

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XV

5 i 20 SIERPIEŃ 1931

ZESZYT 15 i 16

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

## Charakterystyka fizyko-chemiczna węgla kamiennych na podstawie zdolności chłonięcia par pirydyny

Caractéristique physico-chimique de la houille, basée sur sa faculté d'absorber la vapeur de la pyridine

Michał CHORAŻY

Z działu Węglowego Chemicznego Instytutu Badawczego

(Komunikat 41. Dokończenie).

### c) Badanie fuzytów.

Wybrano wreszcie z poszczególnych węgla trzecią charakterystyczną odmianę petrograficzną: fuzyty.

Występują one w ilościach znacznie mniejszych, niż wityryty i duryty, towarzysząc przeważnie odmianie błyszczącej.

Problem powstania fuzytu nie został dotychczas należyście wyjaśniony. Podobnie, jak węgiel błyszczący, fuzyt powstał w głównej masie z drzewa, obie jednak odmiany uległy odmiennemu procesowi zwęglania.

D a u b r é e<sup>1)</sup> sądzi, że fuzyt jest węglem drzewnym powstałym w pożarach lasów, który następnie w ciągu wieków geologicznych uległ tylko nieznacznym zmianom, infiltracji części mineralnych, przesiąkaniu bituminów, pochłanianiu gazów.

Przeciwnikami tej teorii są Dawson<sup>2)</sup> i Stevenson, którzy twierdzą, że ilości fuzytów, w stosunku do mogącego powstać w czasie pożarów węgla drzewnego, są o wiele za duże.

Stützer, G ü m b e l, W. Petrascheck<sup>3)</sup> objaśniają powstawanie fuzytu w ten sposób, że w okresach czasu o wyższej temperaturze, mógł opaść poziom wody i wówczas następował rozkład substancji przy dopływie

powietrza, przyczem wytwarzały się specjalne warunki butwienia i zwęglania reszt roślinnych.

Normalnie torf jest pokryty wodą i dostęp powietrza jest zamknięty. Przy tym chwilowym wydobyciu się z wody, części roślinne pokrywały się osłonką huminów, która je chroniła od rozkładu i niszczenia przez bakterje. Dlatego te reszty drzewne zachowały tak wyraźnie strukturę, podczas gdy w wityrycie zaginęła ona zupełnie.

Ponieważ powierzchnia torfu tylko miejscami wystawała z wody, przeto równocześnie obok wityrytu i durytu powstawały w mniejszych i większych warstwach złoża fuzytu. Naskutek łatwej zdolności utleniania, większa część zawartych w resztach roślinnych lotnych substancji została stracona. Tak przygotowany materiał, zanurzony w wodzie, ulegał zupełnie innym przemianom, niż cała masa torfu.

Thumaczenie to wydaje się słusznym w wielu punktach, należy jednak przyjąć, że pewna część fuzytu powstała także przez uprzednie zwęglanie (w czasie pożarów).

H. B o d e<sup>1)</sup> znalazł fuzyt w dolomitowych złożach z węgla kamiennych. Ponieważ taki dolomitowy kawałek powstał ze skamieniałego torfu, przeto fuzyt jako taki musiał być w nim zawarty jeszcze wtedy, gdy węgiel znajdował się w stanie torfu.

Fuzyt odznacza się matowym jedwabistym połyskiem, jest łatwo ścieralny, silnie czerni

<sup>1)</sup> A. Daubrée. Bull. soc. geol. France 3, 153, (1846).

<sup>2)</sup> J. W. Dawson. Quart. J. Geol. Soc. 15, 626, (1859).

<sup>3)</sup> W. Petrascheck, Zentralblatt für Min., 450. (1926).

<sup>1)</sup> H. Bode. Mitt. Abt. f. Gesteins-, Erz-, Kohle- und Salzuntersuchungen. Pr. Geol. Landesanstalt z 3. 12—22 (1927).



TABLICA XI.  
Charakterystyka fuzytów.

Nr. węgla	Zagłębie Węglowe	Typ węgla	Analiza bezpośrednia				Liczba spiekania
			Wilgoć	Popiół <sup>1)</sup>	Próba koksowania		
					Koks <sup>2)</sup>	Części lotne <sup>2)</sup>	
1	Ruhr	W. chudy antracytowy	1,98	6,52	95,86	4,14	0,0
2	„	W. koksowniczy	0,77	7,26	90,63	9,37	0,0
3	Durham	„	0,82	4,35	89,09	1,36	0,0
4	Górny Śląsk	W. gazowy	1,26	5,36	82,78	10,91	0,0
5	Northumberland	„	2,01	12,77	67,05	17,22	0,0
6	Zagłębie krakowskie	W. gazowo-płomienny	3,15	7,11	82,78	32,95	0,0

palce. Posiada on wyraźne komórki, w których osadza się piryt. O ile idzie o chemiczną stronę, różni się on od swoich poprzedników większym stopniem zwęglenia, w miarę bowiem postępującego zwęglania, uwalniało się coraz więcej wodoru i tlenu w postaci lotnych połączeń, przyczem równocześnie rosła zawartość węgla i popiołu.

Fuzyt nie nadaje się ani do koksowania, ani do uwodorniania. W pirydynie i w innych rozpuszczalnikach rozpuszcza się bardzo nieznacznie. W tablicy XI podano liczby, charakteryzujące poszczególne węgle fuzytowe.

Stwierdziliśmy, że skład fuzytów dla różnych węgli nie jest jednakowy. Zależy on w znacznej mierze od stopnia zwęglenia towarzyszących mu dwu innych składników petrograficznych węgla. Najwidoczniej istnieje jakiś prawidłowy związek między fuzytem a witytem tego samego węgla. W większej liczbie przypadków można stwierdzić, że im węgiel ma więcej lotnych części, tem więcej ich będzie posiadał fuzyt z tego węgla. Wyjątek stanowi w naszym przypadku fuzyt z węgla tłustego 2, który posiada 9% lotnych części. Fuzyty poddane spiekaniu dały koks piaskowy.

Próby fuzytu wybrane i wysuszone w 105°, poddano działaniu par pirydyny, oznaczając

w przeciągu 10 dni przyrosty wagi węgla co 24 godz. Podana poniżej tablica przedstawia przebieg chłonięcia par pirydyny przez poszczególne węgle.

TABLICA XII.

Przebieg szybkości pochłaniania par pirydyny przez fuzyty.

Czas trwania w dniach	F u z y t y					
	Antracyt	Węgiel koksowniczy	Węgiel koksowniczy	Węgiel gazowy	Węgiel gazowy	Węgiel gazowo-płom.
1	5,00 <sup>1)</sup>	1,60	2,34	4,42	11,13	25,98
2	5,71	1,95	3,89	4,91	12,62	32,51
3	5,92	2,30	4,21	5,62	13,11	34,49
4	6,33	2,57	5,25	5,83	13,45	36,15
5	6,72	2,71	5,82	5,94	13,71	37,51
6	6,91	2,95	6,42	6,10	14,00	38,62
7	7,12	2,96	7,60	6,21	14,19	39,41
8	7,33	3,00	7,81	6,27	14,21	40,43
9	7,34	3,06	7,92	6,32	14,30	40,81
10	7,41	3,06	8,64	6,33	14,35	41,03

Należy sobie zdać sprawę, że liczba pochłoniętej pirydyny będzie sumą przebiegu właściwej chłonności (sorbcji) i powierzchniowej

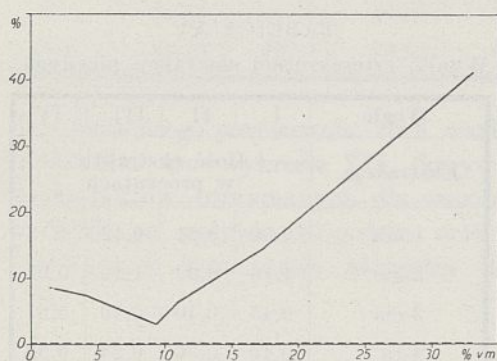
<sup>1)</sup> Liczony na substancję suszoną w 105°.

<sup>2)</sup> Liczone na substancję suszoną w 105° i bezpopiołą.

<sup>1)</sup> Liczby oznaczają ilość pochłoniętej pirydyny, wyrażoną w % na wagę węgla.

adsorbacji. To drugie zjawisko, zależne od stopnia rozwinięcia powierzchni, będzie w przypadku fuzytu odgrywać olbrzymią rolę, zwłaszcza z powodu małej chłonności fuzytu wogóle. Rozwinięcie powierzchni będzie tutaj tem większe, że fuzyt rozdrabniany daje ziarna bardzo drobne z powodu swojej miękkiej struktury.

Dla ilustracji wykreślono krzywą zależności ilości pochłoniętych przez fuzyty par pirydyny od ilości lotnych części. Zjawisko chłonięcia jest tu niewyraźne zwłaszcza dla tych węgli, które z natury rzeczy absorbują bardzo nieznaczne ilości pirydyny. Pewną jednak zależność od ilości lotnych części można zauważyć.



Wykres VI.

Ciekawą jest bardzo wysoka liczba chłonięcia węgla 6 (tab. XI) Wiemy z innych badań, przeprowadzonych przez inż. H. Starcewską w Chemicznym Instytucie Badawczym, że węgiel ten okazuje dużą zdolność adsorbacyjną wobec barwników i t. p. czyli stanowi wogóle indywidualum bardzo aktywne.

Tablica XIII podaje liczby chłonięcia par pirydyny dla wszystkich trzech odmian tych tylko niestety węgli, z których dały się wybrać wszystkie składniki petrograficzne. Węgłe ułożono według stopnia zwęglenia od węgla tłustego do gazowo-płomiennego.

Stwierdzono, że u węgli starszych niema różnicy w chłonięciu, czy to dla wityrytu, czy durytu lub fuzytu. Owszem u tej ostatniej odmiany, nasutek rozwiniętej powierzchni, zjawisko adsorbacji występuje tak silnie, że w sumie ilość pochłoniętej pirydyny jest najwyższa. U węgli młodszych, a więc gazowych spiekających i niespiekających, oraz gazowo-

płomiennych, zdolność chłonięcia jest cechą charakterystyczną dla odmian petrograficznych zarówno górnośląskich, jakoteż innych zagłębi. U wszystkich tych węgli badanych, koloid wityrytu chłonie najintensywniej, duryt w mniejszym stopniu, zdolność absorbacyjna fuzytu jest

TABLICA XIII.

Ilość pochłoniętych par pirydyny przez odmiany petrograficzne węgli o postępującym stopniu zwęglenia.

Nr. węgla	Rodzaj węgla	Odmiana petrograficzna		
		Wityryt	Duryt	Fuzyt
1	W. koksowniczy, Durham . . . . .	3,05	3,65	3,06
2	W. koksowniczy, Ruhr . . . . .	4,24	4,00	8,64
3	W. gazowy, Górny Śląsk . . . . .	42,49	40,00	9,21
4	W. gazowy, Northumberland . . . . .	43,87	42,93	14,35
5	W. gazowy, Górny Śląsk . . . . .	51,86	36,75	15,33
6	W. gazowo - płomienny, Zagłębie Krakowskie . . . . .	84,12	52,90	41,03

najmniejsza. Wprawdzie różnice między wityrytem a durytem, jak to widać z tablicy XIII-ej, nie są po 10 dniach wybitnie duże, jednak już w pierwszej części naszej pracy zwracaliśmy uwagę na to, że początkowo proces ten u durytów idzie bardzo szybko, po krótkim czasie węgle te zostają wysyczone, podczas gdy wityryty chłoną intensywnie w dalszym ciągu.

Tylko wityryty mogą dać zatem liczby chłonięcia charakteryzujące dany pokład węglowy. Najmniej do tego celu nadają się fuzyty z podanych powyżej przyczyn dużej adsorbacji powierzchniowej.

#### 4. Chłonięcie, a ekstrakcja.

Wydaźność ekstraktów pirydynowych dla różnych węgli jest bardzo rozmaita i waha się od zera dla antracytu do trzydziestu kilku procentów dla dobrego węgla gazowego. Między ilością lotnych części, a ilością ekstraktu pirydynowego nie można było wyprowadzić ścisłej prawidłowości. Węgłe o tej samej ilości lotnych części dawały różne ilości ekstraktów: ilość ekstraktu dla kilku badanych węgli „cannel” wahała się od 4—29%.

Postanowiliśmy zbadać, czy istnieje jakaś zależność między dwoma procesami opartymi na koloidalnej naturze węgla, ekstrakcją, a więc dyspersją koloidu z jednej strony, a chłoniem par pirydyny (chłonnością gelu) z drugiej.

Wybrano 4 węgle, których charakterystykę: analizę bezpośrednią, stosunek  $C/H$ , liczby spiekania, podaje tablica XIV. Jak widać, są to trzy węgle gazowe spiekające, oraz węgiel tłusty z zagłębia Ruhr. Węgle powyższe poddano 4-o krotnej ekstrakcji w  $70^{\circ}C$  w atmosferze azotu.

Ekstrakcje prowadzono z 250 g węgla o wielkości ziarna 1—2 mm, w kolbach 2-litrowych z chłodnicą zwrotną, ogrzewając je na łaźni wodnej w przeciągu 10 godz. Po skończonej ekstrakcji odsączono na lejku Büchnera roztwór ekstraktu w pirydynie od węgla, który przemywano czystą pirydyną, aż do słomkowego zabarwienia. Następnie poddawano węgiel powtórnej ekstrakcji w podanych wyżej warunkach. Operację tę powtarzano czterokrotnie.

TABLICA XIV.

Własności węgla użytych do ekstrakcji.

Nr. węgla	Popiół	Wilgoć	Analiza bezpośrednia		Liczba spiekania <sup>2)</sup>	Stosunek $C/H$
			koks <sup>1)</sup>	części lotne <sup>1)</sup>		
I	3,6	2,5	62,6	37,4	37,5	15,7
II	4,5	2,8	63,8	36,2	36,7	15,8
III	3,2	2,9	66,0	34,0	42,3	16,9
IV	3,31	0,50	74,1	25,9	59,7	21,7

Dla otrzymania czystych ekstraktów używano metody opracowanej przez F. Hofmanna i P. Damm<sup>3)</sup>. Roztwór pirydynowy podgęszczano przez dystalację w takim wakuum, aby temperatura wrzenia pirydyny nie przekraczała  $80^{\circ}$ , tak długo, aż pirydyna przechodziła tylko kroplami. Roztwór ten na gorąco przedstawiał ciemno-brunatną maź, na zimno zastygł na elastyczną, błyszczącą masę. Aby usunąć resztki zasad pirydynowych, wlewano tę pozostałość jeszcze w stanie gorącym, wśród

silnego mieszania, do rozcieńczonego kwasu solnego (1 część  $HCl$  na 2 części wody). Wydzielony brunatny osad po 12 godzinnym staniu, odsączano i przemywano wielokrotnie wodą.

Ponieważ tak stracony osad tworzy większe skupienia, które mogą okłudować pirydynę, przeto po odsączeniu osad rozcierano silnie w moździerzu agatowym z 10% kwasem solnym. Następnie przemywano go 10—15 razy wodą. Otrzymany w ten sposób osad suszono w suszarce próżniowej przy 20 mm Hg i  $70^{\circ}$ . Zawiera on ślady chlorowodoru pirydyny, a w niektórych przypadkach nawet pirydynę.

Otrzymane wyniki ekstrakcji zestawiono w tablicy XV.

TABLICA XV.

Wyniki czterokrotnej ekstrakcji pirydyną.

Węgle	I	II	III	IV
Ekstrakcja.	Ilość ekstraktu w procentach			
1-sza	9,50	9,21	6,42	1,13
2-ga	1,16	0,92	1,40	0,92
3-cia	0,45	0,40	0,40	0,51
4-ta	0,40	0,36	0,24	0,52

Z tablicy XV (str. 45) widzimy, że szybkość ekstrakcji węgla gazowych I, II i III znaczna w początkach ekstrakcji, dość szybko maleje, później zaś spada sukcesywnie. Węgiel IV tłusty daje wogóle bardzo małą ilość ekstraktu, węgiel ten o znacznym stosunku  $C/H$ , nie ulega bezpośrednio działaniu depolimeryzacyjnemu pirydyny.

Opisane węgle, po odpowiednim rozdrobnieniu ( $860 \text{ oczek/cm}^2$ ) i wysuszeniu w  $105^{\circ}$ , poddano równocześnie działaniu par pirydyny w przeciągu 10 dni. Tablica XVI wskazuje przyrosty pirydyny u poszczególnych węgla wyrażone w procentach.

Z pobieżnych obserwacji wynika duża analogia między ekstrakcją, a chłoniem par pirydyny dla poszczególnych węgla. Węgle I, II dają te same ilości ekstraktu, mają też jednakową liczbę chłoniem. Z kolei węgiel, III ma chłonność nieco mniejszą. Początkowa szybkość chłoniem dla węgla IV jest znikoma, w miarę czasu niespada, ale pozostaje stałą, podobnie, jak to miało miejsce z szybkością rozpuszczania się tego węgla w pirydynie.

<sup>1)</sup> Liczone na substancję bezwodną i bezpopiołową.

<sup>2)</sup> Liczba spiekania oznaczona metodą B. Rogi.

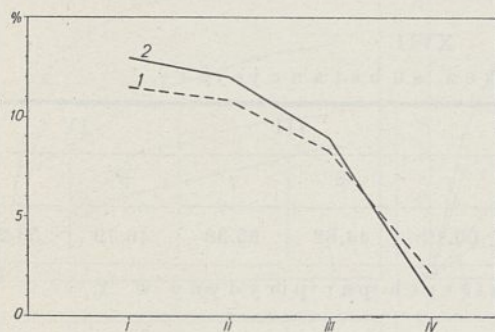
<sup>3)</sup> F. Hofmann i P. Damm l. e.

TABLICA XVI.

Przebieg chłonięcia par pirydyny przez węgle:  
I, II, III, IV.

Dnie	I	II	III	IV
1	6,71	6,52	4,56	0,98
2	13,60	12,31	8,71	1,00
3	19,10	17,54	13,40	1,55
4	22,12	20,78	14,52	1,73
5	23,98	22,61	16,92	1,85
6	26,03	24,78	17,63	1,95
7	28,21	26,91	19,00	2,00
8	30,42	28,93	20,49	2,20
9	32,70	31,50	22,35	2,34
10	33,61	32,13	22,97	2,39

Dla ściślejszego porównania tych wartości, przedstawiam na wykresie VII (krzywa 1) ilości ekstraktów, otrzymanych dla wspomnianych węgli po upływie 40 godzin, oraz ilość pochłoniętej w tym czasie pirydyny (krzywa 2).



Wykres VII.

Przebieg tych obydwu krzywych jest bardzo do siebie zbliżony. Dla węgla IV punkt ekstrakcji leży nieco wyżej, prawdopodobnie z powodu energiczniejszego działania dyspersyjnego pirydyny na ten węgiel przy zwilżaniu, aniżeli tylko przy działaniu par pirydyny, jak to ma miejsce przy chłonięciu.

Istnieje zatem możliwość określenia z góry przypuszczalnej ilości ekstraktu dla danego węgla na podstawie jego liczby chłonięcia. Jak widzimy, liczba chłonięcia par pirydyny daje nam także możliwość znalezienia najlepszych warunków ekstrakcji różnych węgli, pozwalając na ominięcie przed ekstrakcją szeregu

wstępnych badań, połączonych z kłopotliwymi operacjami sączenia, wytrącania ekstraktów, usuwania z nich pirydyny i t. p.

## 5. Chłonięcie par pirydyny przez ekstrakty pirydynowe i pozostałość poekstrakcyjną.

W opisaney powyżej ekstrakcji otrzymano z jednej strony pozostałość poekstrakcyjną, czyli część węgla złożoną z humusów nierozpuszczalnych w pirydynie, według podziału Wheelera i Clarka<sup>1)</sup> t. zw. substancję  $\alpha$ , z drugiej zaś strony ekstrakt pirydynowy, t. j. substancję w pirydynie rozpuszczalną.

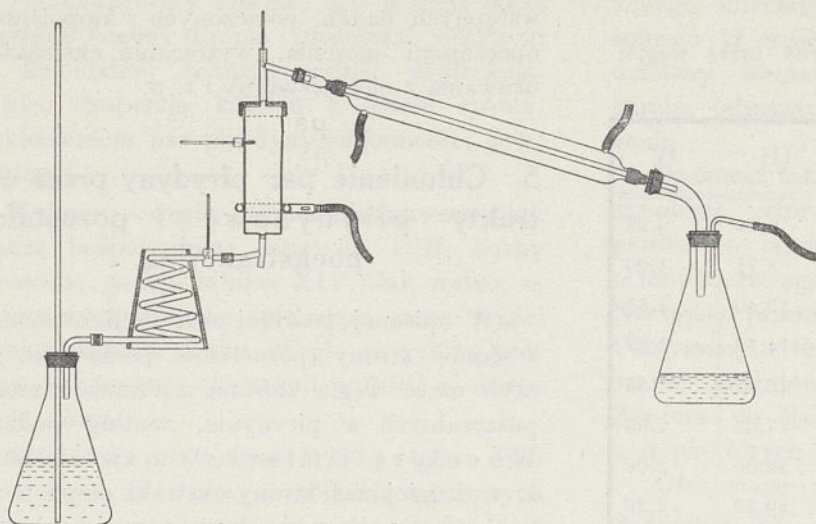
Pozostałość poekstrakcyjną uwolniono od pirydyny zapomocą przegrzanej pary wodnej w specjalnej aparaturze (rys. III), następnie wysuszono w suszarce próżniowej w 80° w 12 mm Hg.

Ekstrakt pirydynowy rozłożono na substancje „ $\beta$ ” i „ $\gamma$ ” według metody Wheelera i Clarka: przez traktowanie chloroformem w temperaturze wrzenia w aparacie Soxhleta przez czas dłuższy około 300 godz. Po odpędzeniu chloroformu z części nierozpuszczalnej i odparowaniu roztworu chloroformowego, otrzymano humusowe substancje „ $\beta$ ”, zdyspersowane w pirydynie, nierozpuszczalne w chloroformie, oraz części żywiczne „ $\gamma$ ” rozpuszczalne w pirydynie i chloroformie.

W tablicy XVII (str. 262) podano procentową zawartość w ekstrakcie pirydynowym substancyj  $\beta$  i  $\gamma$  dla 4 badanych węgli.

Zarówno pozostałości poekstrakcyjne, jako też substancje  $\beta$  i  $\gamma$  poddano działaniu par pirydyny w wyżej opisany sposób. Tablica XVIII (str. 263) podaje przebieg szybkości chłonięcia dla pozostałości poekstrakcyjnych. Tablica XVII (str. 262) przedstawia przebieg chłonięcia substancyj  $\beta$  i  $\gamma$ . Ponieważ początkowa szybkość chłonięcia tych substancyj jest dość znaczna, przeto pomiarów przyrostu dokonywano co 2 godz. Gdy proces pochłaniania ujednostajnił się, co nastąpiło mniej więcej po 6—8 godz, badano przyrosty wagi co 24 godz przez 10 dni.

<sup>1)</sup> R. V. Wheeler i A. H. Clark. l. c.



Rysunek III.

Należy zauważyć, że substancja „ $\gamma$ ” już po kilku godzinach zwilgotniała, po 24 godz. zmieniła się w półpłynną masę, która w dal szym ciągu pochłaniała pirydynę. W substancji „ $\beta$ ” zaszły mniej więcej te same zmiany, tylko w czasie znacznie dłuższym 3—4 dni.

Wykres VIII przedstawia przebieg szybkości chłonięcia dla węgla I, II, III, IV

przed ekstrakcją (krzywe nieoznaczone), pozostałości poekstrakcyjnej  $\alpha$  tych węgli, oraz substancji  $\beta$  i  $\gamma$  otrzymanych z odpowiednich ekstraktów.

Widzimy z wykresów, że pozostałości poekstrakcyjne, a więc substancje  $\alpha$  chłoną znacznie większe ilości par pirydyny, aniżeli węgiel nieekstrahowany. Chłonięcie to jest jednak sukcesywne, zachodzi w ciągu długiego czasu, co wskazywałoby, że nie jest ono wynikiem tylko bardziej roz-

winiętej powierzchni w trakcie procesu ekstrakcji, natomiast że pod wpływem pirydyny zaszły opisane wyżej zjawiska depolimeryzacji pewnych substancji, zawartych w węglu, które w tej zmienionej postaci są bardziej wobec pirydyny aktywne.

Substancje  $\beta$  okazują ze wszystkich węgli największą szybkość i intensywność chłoni-

T A B L I C A XVII.

Chłonięcie par pirydyny przez substancje  $\beta$  i  $\gamma$ .

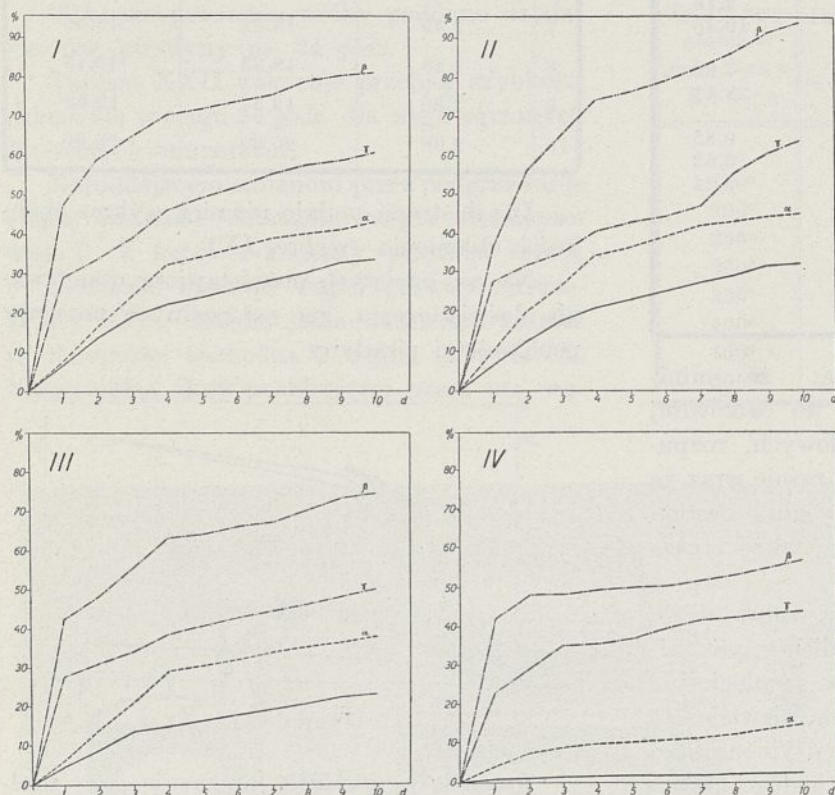
Ekstrakt z węgla	I		II		III		IV	
	$\beta$	$\gamma$	$\beta$	$\gamma$	$\beta$	$\gamma$	$\beta$	$\gamma$
Ilość subst. $\beta$ i $\gamma$ w ekstrakcie pirydynowym w %	40,25	59,75	39,88	60,12	44,62	55,38	46,79	53,21
Czas trwania chłonięcia	Ilość pochłoniętych par pirydyny w %							
2h	12,54	6,10	9,22	8,28	11,08	7,24	19,38	6,42
4h	19,02	9,26	19,66	14,80	18,52	13,42	28,04	11,84
6h	23,30	13,88	26,02	18,22	25,84	15,15	32,00	13,80
8h	26,06	17,16	27,76	19,06	26,28	17,74	35,29	17,23
1d	47,26	28,90	36,32	27,66	42,42	27,32	41,90	22,74
2d	59,12	33,50	56,24	31,96	48,10	30,96	47,98	29,00
3d	64,82	39,01	65,31	34,89	55,52	34,00	48,00	35,04
4d	70,66	45,82	74,24	40,40	63,16	38,46	49,18	35,22
5d	71,94	49,32	76,44	42,84	64,08	40,70	49,67	36,70
6d	73,81	52,03	79,06	44,25	65,97	42,73	50,00	39,16
7d	75,64	55,36	82,42	46,70	66,92	44,42	51,23	41,32
8d	79,03	57,76	86,31	55,25	69,99	45,92	52,68	42,00
9d	80,46	59,02	91,02	60,50	72,90	47,90	54,31	42,96
10d	81,26	61,00	93,72	64,01	73,95	49,86	56,28	43,40

TABLICA XVIII.

Chłonięcie par pirydyny przez pozostałości poekstrakcyjne (substancje „ $\alpha$ ”).

Czas trwania chłonięcia w dniach	Ilość pochłoniętej pirydyny przez pozostałości poekstrakcyjne:			
	I	II	III	IV
1	7,54	10,05	6,00	4,79
2	16,02	20,06	13,56	7,81
3	24,17	26,54	20,78	8,53
4	32,13	34,24	28,97	9,47
5	34,25	36,21	30,21	10,00
6	36,54	39,10	32,12	10,01
7	38,85	41,76	33,87	11,11
8	40,05	42,81	35,24	12,23
9	41,12	44,00	36,35	12,75
10	43,01	44,86	37,89	13,62

nia, substancje  $\gamma$  znacznie niższą. Zjawiska te przebiegają w większym lub mniejszym przybliżeniu jednakowo dla 4 typów węgla.



Wykres VIII.

Należy zaznaczyć, że końcowy efekt chłonięcia substancyj  $\beta$  i  $\gamma$  z węgla III i IV jest nieco niższy od tychże substancyj z węgla I i II. Różnice są jednak bez porównania mniejsze, niż

to miało miejsce w przebiegu chłonięcia dla tych samych węgla (Tablica XVI, str. 256).

## 6. Chłonięcie par pirydyny przez węgle uprzednio ogrzewane.

Jednym ze środków, prowadzących do zwiększenia ilości ekstraktu otrzymanego z węgla, jest ogrzanie tego węgla przez czas dłuższy przed ekstrakcją, bez dostępu powietrza do takich temperatur, w których zachodzi daleko posunięta depolimeryzacja węgla. Pierwsze próby w tym kierunku przeprowadzał Harger<sup>1)</sup>. Ogrzewał on węgiel o zawartości 36,7% lotnych części (liczone na substancję bezwodną i bez popiołu) w atmosferze obojętnego gazu w temp. 230°. Po ekstrakcji chloroformem otrzymał 8,5% ekstraktu, podczas gdy węgiel surowy przed ogrzewaniem dawał zaledwie 1,2%. Podobne badania przeprowadzili F. Fischer i H. Gröppel<sup>2)</sup>, którzy proces ten nazwali odpuszczaniem węgla, analogicznie

do procesu odpuszczania stali. Stosowali temperatury dość wysokie, dochodzące do 600°, przyczem otrzymywali znaczne ilości ekstraktu benzolowego nawet dla węgla tłustych.

Według Illingwortha<sup>3)</sup> zwiększenie ilości wyekstrahowanych z węgla substancyj zapomocą pirydyny przez uprzednie ogrzanie tego węgla, zależy: 1) od natury węgla, 2) od temperatury, do jakiej węgiel był ogrzewany.

Dla węgla, o stosunku C/H mniejszym od 17, nie zauważono zwiększenia się ilości ekstraktu po całkowitej ekstrakcji, natomiast wzrosła znacznie szybkość rozpuszczania. Np. węgiel I nieogrzewany dał po 30 godz. 14,6 ekstraktu, ogrzewany bez

<sup>1)</sup> Harger. l. c.

<sup>2)</sup> F. Fischer i H. Gröppel. G. A. zur Kenntnis der Kohle Berlin 1917.

<sup>3)</sup> S. R. Illingworth. Fuel 1, 213, (1922).

dostępu powietrza do 200—210° przez 24 godz., dał w czasie 36 godzinnej ekstrakcji 27,1% ekstraktu.

Obydwie próby po całkowitej ekstrakcji (300 godz) dały następujące wyniki:

węgiel surowy — 31,12% ekstraktu  
 „ ogrzany — 32,01% „

W przypadku węgla o wyższym stosunku C/H istnieje, jak to widzimy z załączonej tabeli, pewne minimum temperatury, powyżej której następuje dopiero zupełna depolimeryzacja i związana z tem większa rozpuszczalność.

TABLICA XIX.

Węgiel	Temp. w °	Czas ogrzewania w godz.	Strata na wadze	Ilość ekstraktu w %
4	—	—	—	13,88
	300	48	2,52	30,20
450	1	36,17		
5	—	—	—	0,64
	300	24	0,20	2,16
450	2	1,20	10,46	
6	—	—	—	7,62
	450	1½	1,86	28,41
7	—	—	—	0,82
	300	24	0,10	0,62
400	4	0,70	9,24	
8	—	—	—	—
	400	24	0,21	—
	500	56	2,14	—
600	84	5,26	—	

Z tablicy XIX wynika, że minimum temperatury, potrzebne do całkowitej depolimeryzacji substancji węglowych, rozpuszczalnych później w pirydynie, rośnie wraz ze wzrostem stosunku C/H w węglu. Pewien wpływ na ilość ekstraktu ma także i czas ogrzewania węgla.

Temperatura wywiera duży wpływ także i na zwiększenie zdolności chłonięcia par pirydyny zwłaszcza u pokładów geologicznie starszych, które normalnie chłoną niewiele.

Do zbadania tego zjawiska użyliśmy jako materiału wyjściowego węgla tłustego. Przygotowano trzy próby: jedną suszoną przez 1 godz na powietrzu, drugą ogrzaną w piecu elektrycznym do 300° w atmosferze azotu, trzecia próba była pozostałością po ekstrakcji benzolowej, prowadzonej według Fischera pod ciśnieniem 55 atm w 285°. Po oddzieleniu

od benzolu, przemyciu i wysuszeniu, roz-tarto grubsze ziarno (do 5 mm) i przesiano przez sito (860 oczek/cm<sup>2</sup>).

Wszystkie trzy próby poddano działaniu par pirydyny na przeciąg 10 dni. Tablica XX przedstawia przebieg szybkości chłonięcia par pirydyny przez poszczególne próby.

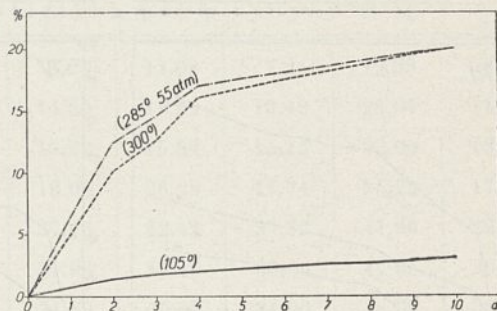
TABLICA XX.

Przebieg szybkości chłonięcia par pirydyny przez węgle uprzednio ogrzane.

Dnie	Węgiel suszo- ny na powie- trzu	Węgiel ogrza- ny do 300°	Pozostałość po ekstrakcji ben- zolowej w 285° 55 atm
	Ilość pochłoniętych par pirydyny w %		
1	0,75	5,00	6,51
2	1,37	10,01	12,42
3	1,75	12,63	14,60
4	2,03	16,11	17,02
5	2,24	16,78	17,59
6	2,40	17,51	18,03
7	2,59	18,22	18,59
8	2,65	18,83	19,15
9	2,80	19,57	19,62
10	2,96	20,00	20,00

Dla ilustracji podaję również wykres szybkości chłonięcia (wykres IX).

Na osi odciętych przedstawiono czas trwania doświadczenia, na osi rzędnych procenty pochłoniętej pirydyny.



Wykres IX.

Przebieg krzywych wskazuje, że zdolność pochłaniania par pirydyny, znikoma dla węgla tylko wysuszonego, wzrasta prawie 10-cioкратно dla tegoż węgla ogrzanego do 300°.

Krzywa chłonięcia dla pozostałości po ekstrakcyjnej po benzolu odpowiada swoim przebiegiem krzywej 300°.



Po tych ogólnych próbach zbadano systematycznie wpływ ogrzewania węgla w różnych temperaturach na zdolność pochłaniania par pirydyny.

Wybrano 3 witytry: 1) z antracytu, 2) z węgla tłustego i 3) z węgla gazowego, niespiekającego się. Własności tych trzech węgla wskazuje tablica VI, (str. 247).

Próbki tych witytrytów ogrzewano w atmosferze azotu w piecyku elektrycznym *Gray Kinga* (Fot. IV) kolejno w 150°, 200°, 250°, 300°, 350°, 400°, 450° w ten sposób, że dochodzono szybko do właściwej temperatury, poczem węgiel pozostawał w tej temperaturze 1 godz. Po ostygnięciu, próby ważono, a ponieważ w tych warunkach węgle się zlepiają, tworząc grudki, przeto rozcierano je i przesiewano przez sito 860 oczek/cm<sup>2</sup>. Tablica XXI podaje straty na wadze przy ogrzewaniu węgla w różnych temperaturach w piecu *Gray Kinga*. Dla antracytu oznaczono straty tylko w temperaturach końcowych.

Tak przygotowane próby poddano działaniu par pirydyny na 24 godz.

Tablica XXII wskazuje przebieg szybkości chłonicenia w ciągu 24 godz dla węgla ogrzanych do różnych temperatur.

Najmniejszym zmianom przez podgrzewanie uległa zdolność chłonicenia węgla antracytowego I. Z kolei nieznaczny przyrost 6,44% w chłonicności okazuje węgiel gazowy niespiekający XIV. Bardzo duże natomiast różnice w chłonicności zachodzą w węglu tłustym IX. Maksymalna ilość pochłoniętej przez ten wę-

TABLICA XXI.

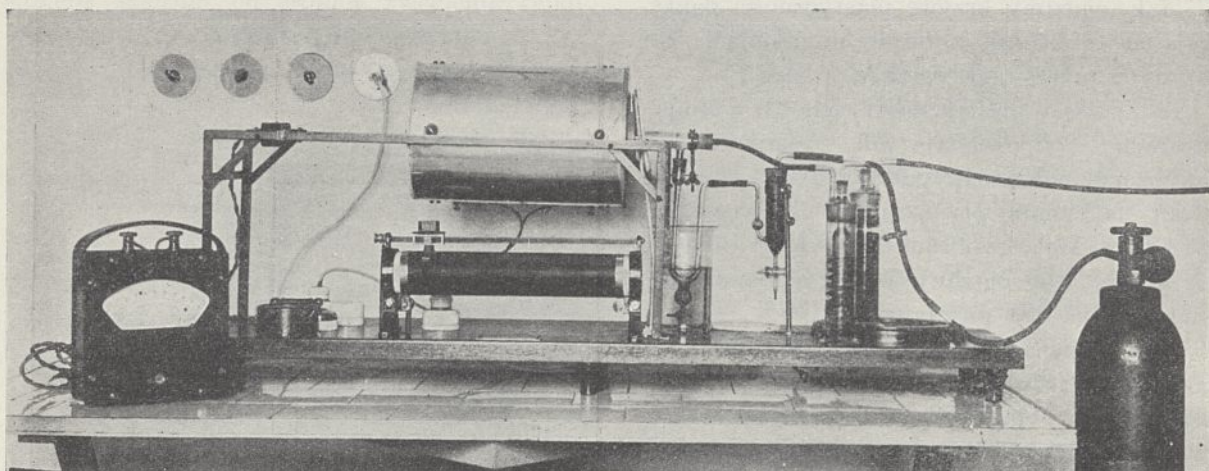
Temperatura w °	Straty lotnych części w % dla węgla:		
	IX	XIV	I
150	0,80	4,69	
200	0,85	5,24	
250	—	5,84	
300	0,95	5,09	
350	1,65	7,11	
400	3,95	7,87	2,4
450	9,37	16,50	2,5
500	11,05		2,8

giel pirydyny wyniosła 33,03% (400°), w porównaniu do 4,01% dla węgla surowego.

TABLICA XXII.

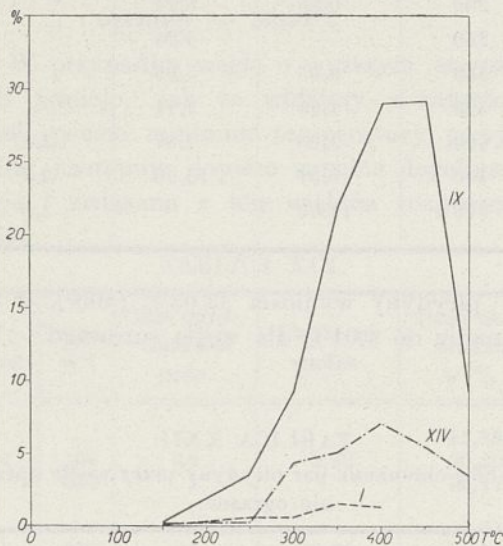
Przebieg chłonicenia par pirydyny przez węgle uprzednio ogrzane.

Temp. zwęglania w piecu <i>Gray Kinga</i>	Ilość pochłoniętych par pirydyny przez węgle w %		
	I	XIV	IX
—	3,27	22,78	3,81
150°	3,31	22,93	4,01
200°	3,55	23,01	5,68
250°	3,80	23,01	7,33
300°	3,86	27,20	13,00
350°	4,84	27,90	25,86
400°	4,51	30,06	32,97
450°	—	29,37	33,03
500°	—	23,91	10,61



Fotografia IV.

Następnie sporządzono wykres X, odcinając na osi odciętych temperatury, na osi rzędnych przyrosty pochłoniętej pirydyny, wzięte jako różnice między liczbą pochłaniania pirydyny węgla tylko suszonych i węgla ogrzanych do różnych temperatur.



Wykres X.

Zwróciliśmy uwagę, że krzywe te mają charakterystyczny przebieg, analogiczny do krzywych plastyczności węgla, oznaczonych metodą Foxwella.

Wobec tego dla porównania oznaczono dla wityrów wspomnianych węgla plastyczność według metody Foxwella, zmodyfikowanej nieco w Chemicznym Instytucie Badawczym. Metodą tą nie można wykazać dla antracytu zdolności przechodzenia w stan plastyczny. Krzywe plastyczności dla dwu innych węgla przedstawia wykres XI.

Jak widzimy krzywe plastyczności pokrywają się dokładnie z krzywami chłonięcia par pirydyny przez węgle ogrzane, a więc:

1) Zjawisko plastyczności zachodzi w temperaturach, odpowiadających temperaturom wzmózonej chłonności par pirydyny.

2) Maksimum plastyczności dla węgla IX utrzymuje się w granicach 400—455°; do tych też temperatur ogrzany węgiel chłonie największą ilość par pirydyny.

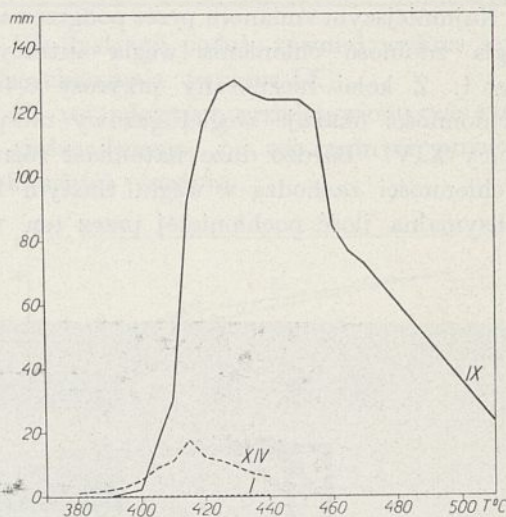
Dla węgla XIV zarówno zjawisko plastyczności, jak i własność chłonięcia par pirydyny przebiega w stopniu znacznie słabszym. Maksimum plastyczności i najwyższa liczba chłonięcia leżą w wąskich granicach temperatury około 400°.

W temperaturach wyższych, dla węgla IX powyżej 455°, dla węgla XIV powyżej 400°, zarówno plastyczność węgla, jakoteż zdolność pochłaniania par pirydyny gwałtownie spada.

Badanie chłonięcia par pirydyny może służyć do dokładnego oznaczania stanu plastycznego, a zatem stanu, w którym koloid węgla przechodzi przejściowo w półpłynny gel.

Według A. Gilleta<sup>1)</sup> węgiel ogrzewany zachowuje się, jak skrzeplony koloid, którego pewne składniki topią się przed innymi. Od 200°—250° jest to galareta o reakcjach wewnętrznych szybko przebiegających.

Powyżej 350° można nawet bez pomocy rozpuszczalników zewnętrznych doprowadzić węgiel do stopienia w strefie plastycznej. W okresie plastycznym zachodzą szybkie mniej lub więcej egzotermiczne reakcje wewnętrzne, które nawet bez podwyższenia temperatury zmieniają węgiel stopiony w ciało stałe, odtąd już bez własności topnienia. Jest to dobrze znany przypadek topnienia przechodniego. Na podstawie nielicznych wiadomości, jakie posiadamy dzisiaj o koloidach, możemy powiedzieć, że tworzenie się fazy ciekłej jest wynikiem dysocjacji chemicznej. Faza ciekła jest utwo-



Wykres XI.

rzona z produktów nietrwałych, które natychmiast łączą się ze sobą przez kondensację podobną do tej, jaka daje bakelity C, ciała nietopliwe i wogóle nierozpuszczalne.

<sup>1)</sup> A. Gillet. La Théorie des Colloïdes et la Houille. Conférence donnée à la Section de Liège. Avril 1929.

Jeżeli ogrzewanie (termoliza) odbywa się w obecności rozczynników bardzo aktywnych, przebieg dysocjacji zachodzi w tempie przyspieszonym, zaś repolimeryzacji zwolnionym. Następuje wówczas rozpad skondensowanych łańcuchów cząsteczkowych węgla. Obserwujemy to podczas ekstrakcji węgla w punkcie wrzenia benzolem pod ciśnieniem, cykloheksanem pod ciśnieniem w 350°. W tych wszystkich przypadkach możemy otrzymać znaczne ilości substancji rozpuszczonych.

Jeżeli rozkład węgla prowadzić będziemy w 450° bez rozczynników, ale pod ciśnieniem, wówczas produkty rozkładów pierwszych porcyj działać będą na pozostałą masę, jak rozczynniki. Otrzymamy w tym przypadku także zwiększoną ilość ekstraktu.

Nakoniec w obecności ciężkich frakcyj smoły koksowej można w 300—350° otrzymać całkowitą dyspersję węgla w ciągu 10 minut (S k o p n i k). Taki roztwór koloidalny węgla oglądany pod mikroskopem, (powiększenie 600-krotne) jest jednorodną masą, w której pływają gdzieśdelikatne cząstki węgla, należące prawdopodobnie do fuzytu.

## V. OGÓLNE WNIOSKI

W dotychczasowych pracach nad stanem koloidalnym węgla, których charakterystykę podano na wstępie, przyjęto za podstawę badań układ koloidalny węgiel-woda. Opierając się na tem założeniu, stwierdzono, że węgiel jest gelem nieelastycznym, który oddając przy suszeniu wilgoć, zmniejsza swoją objętość tylko do pewnej granicy, w atmosferze pary wodnej nabiera zależnie od stopnia zwęglania tylko tyle wody, ile potrzeba do wypełnienia kapilarnych przestrzeni. Jako kserogel daje się węgiel przepajać różnymi odczynnikami organicznymi jak np. benzol, eter, alkohol, chinolina, pirydyna.

Z badań szeregu autorów i moich wynika, że wśród tych odczynników pirydyna zajmuje całkiem wyjątkowe miejsce.

Przy działaniu pirydyny na węgiel zachodzi wiele zjawisk, które nie dadzą się objąć pojęciem kserogelu. Prócz adsorpcji mamy tutaj do czynienia z wnikającą w głąb ciała absorpcją połączoną z szeregiem powolnie zachodzących procesów chemicznych z pewnymi grupami ciał, zawartymi w węglu.

U pewnych typów węgla gazowych i gazowo-plamiennych zachodzi przy zanurzeniu w pirydynie zjawisko wybitnego pęcznienia gelu.

Węgiel nasycony pirydyną, następnie ogrzany, zatrzymuje tylko nieznaczną część pirydyny, prawdopodobnie związaną chemicznie, później chłonie ponownie sukcesywnie nowe ilości pirydyny, większe niż uprzednio.

Ekstrakt pirydynowy, uwolniony od pirydyny i wysuszony, poddany działaniu par pirydyny, chłonie po 10 dniach znaczne, do 100 % dochodzące, ilości pirydyny, tworząc początkowo elastyczną masę, która stopniowo przechodzi w gęsto-płynny roztwór. I w tym stanie chłonie jeszcze pewne ilości pirydyny.

Wynikałoby stąd, że węgiel, a raczej jego część ( $\beta$  i  $\gamma$ ) rozpuszczalna w pirydynie zachowuje się raczej jako gel elastyczny.

Koloid węgla z biegiem czasu, liczonego okresami geologicznymi, w różnych warunkach fizycznych i tektonicznych, ulega znacznym odkształceniom. O ile przyjąć analogję do opisanych poprzednio zjawisk, to cząsteczki koloidalne stawały się z biegiem czasu coraz trwalsze i mniej elastyczne, międzyprzestrzenie coraz mniejsze, o czem świadczy zresztą zmniejszenie się zawartości wody hygroskopijnej u różnych typów węgla w miarę stopnia zwęglania.

Ta nieodwracalna przemiana uzewnętrznia się zmniejszoną możliwością peptyzacji i rozpuszczania tych węgla, utratą zdolności pęcznienia gelu i chłonięcia par pirydyny.

Mając możność oznaczania liczbowego chłonięcia par pirydyny, możemy te stany przejścia węgla w koloid nieelastyczny dokładnie oznaczyć.

Podziału i klasyfikacji węgla dokonywa się zarówno do celów praktycznych, jak też i teoretycznych poza analizą elementarną najczęściej przez koksowanie w tygielkach średniej próby zmielonego węgla, określenie następnie ilości lotnych części i wyglądu otrzymanego koksu. Od czasu, gdy M. C. Stopes wprowadziła klasyfikację węgla według makroskopowego wyglądu na 4 odmiany petrograficzne: witryt, klaryt, duryt i fuzyt, różniące się między sobą zarówno własnościami fizycznymi, jak też i chemicznymi, okazało się, że badanie średniej próby nie daje dokładnej charakterystyki węgla, a tylko przeciętną własność

składników petrograficznych, których skład ilościowy zmienia się bardzo często nawet w małym kawałku węgla

Dla należytego poznania danego pokładu, należy wydzielić z węgla wszystkie składniki petrograficzne i scharakteryzować je na podstawie jakiejś właściwej cechy.

Prowadzone w Chemicznym Instytucie Badawczym badania nad własnościami fizyko-chemicznymi odmian petrograficznych węgla różnych złóż węglowych, doprowadziły nas do wniosku, że charakterystyka taka może mieć wartość tylko w tym przypadku, o ile będzie porównaną z własnościami odmian całej skali geologicznej węgla kamiennych od antracytu do najmłodszych węgla gazowo-plomiennych różnych złóż węglowych. Z przywiezionych zatem przez p. inż. Rogę prób pokładów węglowych zachodniej Europy wybrano czyste wityryty, duryty i fuzyty, które stanowią bodaj pierwszą tak obszerną i pełną skalę odmian petrograficznych i dają wartościowy materiał podstawowy do badań różnych cech fizyko-chemicznych węgla.

Okazało się, że liczby chłonięcia par pirydyny wityrytów, otrzymane bardzo prostym sposobem przez określenie przyrostu wagi węgla, przebywającego przez czas pewien w atmosferze pary pirydyny w określonej temperaturze, stanowią charakterystyczną cechę dającą podstawę do klasyfikacji węgla na poszczególne grupy.

Jak wynika z moich badań, wityryt nadaje się z wielu przyczyn jako odpowiedniejszy od innych odmian, podstawowy materiał do charakterystyki danego pokładu, mianowicie:

- 1) znajduje się we wszystkich typach węgla od gazowo-plomiennych do antracytu włącznie,
- 2) jest najczystszym materiałem węglowym, zawiera bowiem najmniejszą ilość wody i popiołu,
- 3) dla swej dużej kruchości, łupliwości i błyszczącego wyglądu daje się łatwo odróżnić i wydzielić w stanie możliwie czystym.

Duryty, wydzielone z poszczególnych węgla, dają wprawdzie także charakterystyczne liczby chłonięcia dla poszczególnych typów węgla, odmiana ta bywa jednak najczęściej prze-rośnięta drobnymi warstwami wityrytu i co najważniejsze, trudno ją wydzielić makroskopowo z pokładów starszych od węgla tłustego.

W tych bowiem węglach duryt przybiera wygląd błyszczący.

Fuzyty, o wybitnej strukturze drzewnej, jakkolwiek występują prawie w każdym pokładzie, posiadają bardzo rozwiniętą powierzchnię tak, że zjawisko adsorpcji gra tutaj główną rolę, o czym świadczy szybki przebieg początkowy chłonięcia par pirydyny.

Bardzo praktyczne zastosowanie znajdują liczby chłonięcia par pirydyny przy ekstrakcji. Oba procesy, oparte na koloidalnym charakterze węgla, stoją ze sobą w ścisłym związku tak, że na podstawie ilości pochłoniętej pirydyny możemy w krótkim czasie i bez skomplikowanych operacji, związanych z ekstrakcją, określić ilość substancji danego węgla rozpuszczalnych w pirydynie, szybkość rozpuszczania, oraz znaleźć najlepsze warunki ekstrakcji. Zwiększenie ilości ekstraktu w pirydynie można uzyskać przez działanie depolimeryzacyjne temperatury, względnie różnych odczynników chemicznych np. fenolu.

Wreszcie liczba chłonięcia daje nam możliwość zbadania i scharakteryzowania bez specjalnej aparatury (Foxwell, Layng-Hathorne) jeszcze jednej własności, wynikłej z koloidalnego charakteru węgla, tworzenia się przejściowej ciekłej fazy z produktów nietrwałych, które natychmiast, naskutek kondensacji, tworzą produkt stały, odtąd już nie-topliwy. Jest to tak zwany stan plastyczny węgla. Poznanie jego przebiegu ma ogromne znaczenie zarówno dla procesu koksowania, jak też i brykietowania bez użycia lepiszcza.

## VI. STRESZCZENIE.

1) Zbadano zdolność chłonięcia par pirydyny przez rozmaite węgle typowych złóż europejskich.

2) Wydzielono odmiany petrograficzne węgla, pochodzących z poszczególnych złóż i zbadano zdolność chłonięcia par pirydyny przez te odmiany.

3) Wykazano, że własność chłonięcia par pirydyny przez węgle jest w pierwszym rzędzie zależna od ich stopnia zwęglenia. Własność ta najsilniej występuje w węglu brunatnym i w młodszych węglach kamiennych, zmniejsza się szybko w miarę przejścia do antracytu, co wskazuje na zmianę koloidalnej natury ma-

terjału wyjściowego w miarę postępującego procesu zwęglania.

4) Stwierdzono, że istnieje ścisła zależność między własnością chłonięcia par pirydyny przez dany węgiel, a stopniem jego spolimeryzowania, wyrażonym według *Illingworth* a stosunkiem  $C/H$  w węglu. Węgle o stosunku  $C/H$  wyższym od 20 chłoną już tylko bardzo nieznaczne ilości par pirydyny.

5) Badając chłonięcie par pirydyny przez odmiany petrograficzne witytryty, duryty i fuzyty węgla z poszczególnych złóż, od antracytu do węgla gazowo-płomiennych, stwierdzono:

a) że liczby chłonięcia par pirydyny witytrytów mogą stanowić nową cechę charakterystyczną, pozwalającą na odróżnienie typów węgla o różnym wieku geologicznym, względnie różnym stopniu spolimeryzowania. Dla badanych witytrytów liczby te oznaczone w  $15^0$  przedstawiają się następująco: dla antracytu 8,5, dla węgla chudych antracytowych 5—5,4, dla węgla chudych i tłustych 3—4, dla węgla gazowych spiekających od 24—44, niespiekających 50—67, dla węgla gazowo-płomiennych 70—77.

b) liczby chłonięcia par pirydyny durytów dają wprawdzie także wyraźny podział węgla na grupy, duryt nie nadaje się jednak do charakterystyki węgla, ponieważ trudno jest wydzielić tę odmianę z węgla chudych, antracytowych i antracytu.

Liczby chłonięcia dla durytu z poszczególnych grup węgla wynoszą w  $15^0$ :

duryt z węgla tłustego około 4,  
 „ „ gazowego około 40,  
 „ „ gazowo-płomiennego 50,

c) liczby chłonięcia fuzytów do celu charakterystyki węgla znaczenia nie mają, z przyczyny dużej adsorpcji powierzchniowej, zaciemniającej zjawisko chłonięcia.

6) Stwierdzono, że zdolność chłonięcia jest cechą, charakteryzującą odmiany petrograficzne, wydzielone z węgla młodszych gazowych i gazowo-płomiennych. Witytryt chłonie pary pirydyny najintensywniej, z kolei idzie duryt, najmniejsze liczby chłonięcia wykazuje fuzyt.

U odmian petrograficznych węgla starszych tej prawidłowości niema.

7) Wykazano, że istnieje ścisła zależność między ilością ekstraktu pirydynowego, otrzymaną z węgla, a ilością pirydyny pochłoniętej przez ten węgiel, oraz szybkością przebiegu tych obydwu procesów. Liczba chłonięcia daje nam zatem możliwość określenia z góry ilości ekstraktu, oraz znalezienia najlepszych warunków ekstrakcji.

8) Zbadano zdolność chłonięcia par pirydyny przez pozostałości poekstrakcyjne po pirydynie, czyli t. zw. substancje  $\alpha$ , przy czem stwierdzono, że substancje  $\alpha$  chłoną znacznie większe ilości par pirydyny, aniżeli węgle przed ekstrakcją.

9) Zbadano zdolność chłonięcia przez ekstrakty pirydynowe t. zw. substancje  $\beta$  i  $\gamma$ , a więc części ekstraktu pirydynowego rozpuszczalne i nierozpuszczalne w chloroformie, przy czem stwierdzono, że substancje  $\beta$  okazują największą szybkość i intensywność chłonięcia, substancje  $\gamma$  znacznie niższą. Zjawiska te przebiegają dla 4 typów węgla prawie jednakowo.

10) Stwierdzono, że ogrzanie węgla do temperatur wyższych, w atmosferze gazu obojętnego, wpływa wybitnie na zwiększenie ilości pochłoniętej pirydyny przez ten węgiel w temp. normalnej.

Przebieg szybkości chłonięcia dla węgla antracytowego, tłustego i gazowego niespiekającego, ogrzanych uprzednio w atmosferze azotu do odpowiednich wyższych temp. jest identyczny z przebiegiem stanu plastycznego tych węgla, oznaczonego według metody *Foxwella*, zarówno co do maksimum plastyczności, które wypada w granicach temperatury, odpowiadających wzmożonej chłonności par pirydyny, jakoteż co do intensywności i końcowego stadium zjawiska dla trzech różnych typów węgla badanych.

Własność chłonięcia oznaczona liczbowo, może zatem służyć do prostego i dokładnego zbadania stanu, w którym koloid węgla przechodzi w przejściowy półpłynny gel.

W zakończeniu pragnę wyrazić Panu Profesorowi Dr. W. Świątosławskiemu serdeczne podziękowanie za inicjatywę podjęcia niniejszej pracy, oraz za cenne rady i wskazówki, których mi udzielił.

## S U M M A R Y.

The power of absorption of pyridine vapours as a basis of physico-chemical characteristics of various kinds of coal.

The research carried out at the Chemical Research Institute Warsaw on physico-chemical properties of the petrographic varieties of coal mined from various coal deposits, results in a conclusion that the characteristic of this kind may be of value only when comparison is made with properties of a whole geological series of coal, from anthracite to the youngest gas-flaming coal mined from various coal deposits. Pure vitrain, durain and fusain samples selected by ourselves from the Western Europe coal deposits are rather the first ample and full series of petrographic varieties, and present a valuable reference material for the research of different physico-chemical properties of coal.

1. The absorption of pyridine vapour by various samples of coals from typical European deposits has been studied.

2. The petrographic varieties of coal from individual deposits have been segregated, and their capacity for absorption of pyridine vapour has been determined.

3. It has been shown that the absorptive properties of coal for pyridine vapours are in the first place dependent on the degree of carbonification of the given coal. This property is most marked for lignite and for more recent coal formations, and diminishes rapidly in intensity as the type of coal approaches that of anthracite, indicating a change in the colloidal character of the original material with the progress of the process of carbonification.

4. It has been shown that a close relationship exists between the absorption of pyridine vapour by a given coal, and its degree of polymerisation, expressed according to Illingworth by the ratio  $C/H$  in coal. Those coals possessing a  $C/H$  ratio higher than 20 absorb only very insignificant quantities of pyridine vapour.

5. A study of the absorption of pyridine vapour by the petrographic varieties of vitrain, durain, and fusain, from coal from various deposits, from anthracite to gas-flaming coals, shows that: a) the pyridine vapour absorption numbers of vitrains may constitute a new characteristic feature, enabling one to differentiate between types of coal from different geological epochs, or of a different degree of polymerisation. The values found for vitrains at 15° are as follows: for anthracite 8.5, for para-bituminous anthracite coals 5—5.5, for bituminous and para-bituminous coals 3—4, for caking gas-coals 20—44, for noncaking coals 50—67, and for gas-flaming coals 70—77.

b) Whilst the pyridine vapour absorption numbers of durains also give a distinct classification of different coals into certain groups, yet durains do not adapt themselves to the characterisation of coal,

as a result of the difficulty in the isolation of this variety from para-bituminous and anthracite coals and from anthracite.

The values for the absorption of pyridine vapour by durains from various groups of coal are as follows, at 15°:

durain from bituminous coal, about	4,
„ „ gas „ „	40,
„ „ gas-flaming „ „	50,

c) The absorption values for fusains are not of practical value for the characterisation of coal, owing to their large adsorptive surface, as a result of which the results for absorption are rendered uncertain.

6. The absorptive power of a coal is a characteristic feature of petrographic varieties isolated from more recent gas and gas-flaming coals. Vitrain has the greatest absorptive power, then durain, whilst fusain has the least. Petrographic varieties of older formations do not exhibit this regularity.

7. A close relationship exists between the quantity of pyridine extract extracted from coal and the quantity of pyridine vapour absorbed by the same coal, as well as between the velocity with which these two processes proceed. The absorption number thus allows one to predict the amount of extract, and to find the best conditions for extraction.

8. The absorption of pyridine vapour by the residue after pyridine extraction (the so-called  $\alpha$ -substance) has been studied. It is found that  $\alpha$ -substance absorbs considerably greater quantities of pyridine vapour than does the coal before extraction.

9. The absorption of pyridine vapour by pyridine extractives (the so-called  $\beta$ - and  $\gamma$ -substances), soluble and insoluble in chloroform, has been studied. It was found that the  $\beta$ -substance absorbed pyridine vapour with the greatest intensity and velocity of all coals studied, whilst the corresponding properties of  $\gamma$ -substance were considerably less marked. Substantially identical results were obtained in this respect for 4 types of coal.

10. The pre-heating of coal at higher temperatures in an inert atmosphere considerably increases the quantity of pyridine vapour absorbed at the ordinary temperature.

The velocity of absorption curve for bituminous, non-caking gas, and anthracite coals previously heated in an atmosphere of nitrogen at appropriate higher temperatures is identical with that representing the plastic state of the same coals as determined by Foxwell's method, both as regards the point of maximum plasticity, which occurs within the same temperature limits as for maximum absorption of pyridine vapour, and as regards the intensity and final stage of the phenomenon for three different types of coal examined.

The absorptive properties, expressed numerically, may therefore serve as a simple and accurate method of examination of the state in which the colloids of coal pass transiently into semi-liquid gel.

## Magazynowanie azotniaku

L'emmagasinage de la cyanamide calcique

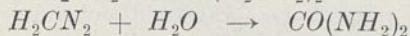
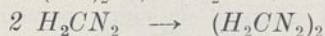
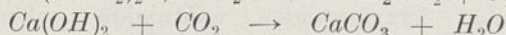
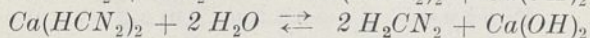
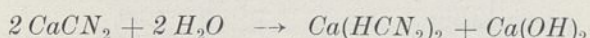
J. Z. ZALESKI

Nadeszło 20 stycznia 1931.

W azotniaku handlowym oprócz cyjanamidu wapnia znajduje się tlenek wapnia, wolny węgiel pod postacią grafitu, azotek wapnia oraz resztki nieprzereagowanego karbidu. Oprócz powyższych zawiera azotniak również zanieczyszczenia ciał obcych jak: żelazo, glin, magnez, krzem, fosfor i siarka, które są obecne pod postacią tlenków lub związków. Składnikiem stanowiącym o wartości azotniaku jest azot. W ilości ponad 90% występuje on pod postacią cyjanamidu wapnia, a nadto t. zw. azotu nierozpuszczalnego, oraz łatwo rozkładających się azotków.

Azotniak magazynowany ulega z biegiem czasu rozkładowi w kierunku tworzenia się, a następnie ulatniania amonjaku, oraz powstawania nowych nielotnych związków, jak np. dwucyjananduamidu, przyczem stopień i szybkość powyższego rozkładu zależy od warunków magazynowania. Pierwszy z powyższych procesów powoduje bezzwrotną stratę azotu, drugi zaś, t. j. tworzenie się nowych związków, na skutek rozkładu azotniaku, nie powoduje wprawdzie uchodzenia azotu, ale z punktu widzenia skuteczności nawozowej czyni go, zależnie od ilości i rodzaju nowopowstałych związków, częściowo lub całkowicie nieużytecznym, a nawet szkodliwym dla roślin.

Z główniejszych procesów chemicznych, spowodowanych hydrolitycznym działaniem wody, absorbcją  $CO_2$  z powietrza, oraz skłonnością do polimeryzacji produktów hydrolizy, należy wymienić tu następujące:



W dotychczasowych badaniach nad trwałością azotniaku wzięto pod uwagę wpływ powietrza, światła, wilgoci,  $CO_2$ , różnych dodatków i temperatury z biegiem czasu na azotniak podczas jego magazynowania. Odnośnie do rodzaju azotniaku, wszystkie dotychczasowe badania stwierdzają większą trwałość azot-

niaku, przy którego produkcji nie stosowano dodatku  $CaCl_2$ , a to naskutek hygroskopijności tegoż. Również lepiej daje się przechowywać azotniak naolejony.

Zasadniczym czynnikiem trwałości azotniaku podczas magazynowania są odpowiednie warunki. Azotniak np. przechowywany we flaszkach szczelnie zamkniętych korkami szklanymi<sup>50)</sup> w ciągu 396 dni nie okazywał w granicach błędów doświadczalnych ani strat azotu całkowitego, ani wzrostu ilości dwucyjananduamidu. Trwałość azotniaku w podobnych warunkach stwierdził również P. Kowaliw<sup>51)</sup>. W innych analogicznych badaniach<sup>27)</sup> znaleziono jedynie w dwóch, z pośród siedmiu próbek, wzrost ilości dwucyjananduamidu\*). Ubytek azotu w próbach wykonywanych przez Popp'a<sup>41)</sup> należy tłumaczyć porowatością korków. Azotniak zatem magazynowany bez dostępu powietrza i wilgoci nie podlega widocznemu rozkładowi.

Wpływ powietrza. Azotniak przechowywany w suchym powietrzu<sup>50)</sup> (nad stężonym kwasem siarkowym w szczelnie zamkniętym eksykatorze) w ciągu 80 dni zachowywał się niemal bez zmiany, nieznaczne wahania w azocie całkowitym i azocie dwucyjananduamidu leżą w granicach błędów doświadczalnych (naskutek sposobu pobierania próbek do analizy: mieszanie całej próbki i odbieranie 1/10 do analizy, a więc nieuniknionych strat, a następnie naskutek błędów analitycznych). Brak również jakiegokolwiek przyrostu na ciężarze, a raczej minimalny spadek naskutek osuszającego działania kwasu siarkowego i sposobu pobierania próbek. Widzimy więc, że w suchym powietrzu, a jeszcze lepiej bez jego dostępu daje się przechowywać azotniak przez dłuższy przeciąg czasu, nie okazując ani strat azotu całkowitego, ani skłonności do tworzenia nowych związków.

Wpływ światła na trwałość azotniaku według Morell'a i Burger'a<sup>31)</sup> jest bez znaczenia, natomiast Dutoit<sup>58)</sup> jest przeciwnego zdania.

\*) Prawdopodobnie błąd analityczny, względnie eksperymentalny.

Wpływ wilgoci: Azotniak przechowywany w eksykatorze nad wodą<sup>50)</sup> już po 10 dniach okazuje wzrost dwucyjandwuamidu z 0,1% azotu całkowitego na 1,3%, po 20 dniach na 4%, a po 80 dniach na 61,4%. Tworzenie się amonjaku wykazano w powyższych warunkach dopiero po 32 dniach w ilości około 2% azotu całkowitego. Po 54 dniach zapach amonjaku daje się odczuć przy otwieraniu eksikatora. Po 80 dniach straty azotu całkowitego wynosiły około 7%. Przyrost ciężaru badanej 12 g próbki naskutek naciągania wilgoci, jest dość znaczny i wzrasta z biegiem czasu; po 10 dniach wyniósł on 10,7%, a po 80 dniach 62,41%.

W azotniaku przechowywanym w otwartych miskach na wolnym powietrzu *N* całkowity z 18,24% spadł po 48 dniach do 16,97% (względnie 17,01), po 299 dniach do 14,05% (14,13), a po 396 dniach do 13,67%, przyczem procent całkowitego *N* pod postacią dwucyjandwuamidu z 0,1% w powyższych interwałach czasu wzrósł do 0,7%, 16,0% (17,3) i 21,2% (19,4). Również i tu nastąpił znaczny przyrost na wadze. Analogiczne, ale w wyższym stopniu, zmiany okazał azotniak przechowywany w otwartych miskach, lecz w atmosferze wilgotnej.

Wilgoć powoduje rozkład azotniaku; z biegiem czasu straty azotu są dwójakiego rodzaju: a) bezzwrotne naskutek tworzenia się, a następnie ulatniania amonjaku, b) nieużyteczne lub szkodliwe naskutek tworzenia się nowych związków (szkodliwy w większych ilościach ponad 6,5%<sup>23)</sup> dwucyjandwuamid). Nadto azotniak skutkiem naciągania wilgoci przybiera na wadze.

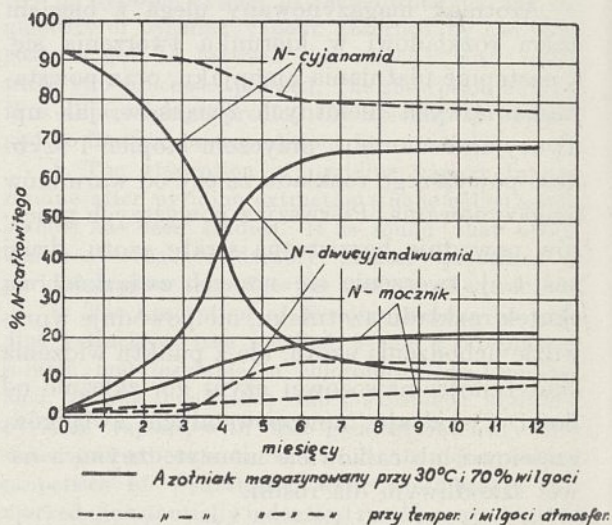
Wpływ  $CO_2$ : Dwutlenek węgla na rozkład azotniaku niema wpływu względnie bardzo mały<sup>27)</sup> i <sup>50)</sup>, jakkolwiek niektórzy autorzy<sup>32)</sup> są odmiennego zdania.

Wpływ różnych substancji:  $CaCl_2$ , jako higroskopijny wywiera wpływ bardzo ujemny: 5% dodatek  $CaCl_2$  powoduje wzrost dwucyjandwuamidu, licząc w procentach całkowitego azotu, po 48 dniach średnio o 1,5%, po 299 dniach o 4,4%, a po 396 dniach również o 4,4%, w stosunku do analogicznej próbki bez dodatku  $CaCl_2$ . Olej wpływa hamująco na rozkład<sup>51)</sup>.  $MnO_2$  nie przeszkadza tworzeniu się dwucyjandwuamidu<sup>55)</sup>.

Wpływ temperatury: W porze letniej rozkład azotniaku jest silniejszy, aniżeli w zimie<sup>48)</sup>. W lecie z 80,8% *N* całkowitego,

obecnego pod postacią *N* cyjanamidu, po 18 tygodniach pozostało 70%, a w innym wypadku z 86,7% tylko 45,7%, podczas, gdy w zimie spadek w tym samym czasie wyniósł z 90,9% na 88,3%. Odnośnie do magazynowania azotniaku w piwnicy, to w lecie po 18 tygodniach analogiczny spadek z 80,8% na 10,5% względnie z 86,7% na 6%, podczas gdy w zimie wyniósł on tylko z 90,9% na 82,6%. Silniejszy rozkład azotniaku w piwnicy należy przypisać większej tam wilgoci. Jak widzimy wyższa temperatura sprzyja rozkładowi azotniaku.

Rysunek 1<sup>56)</sup> przedstawia graficznie rozkład 2,3 kg próbki azotniaku, potraktowanego 6—7% wody (dla rozłożenia  $CaC_2$ , i fosforów) i następnie około 3% oleju, podczas magazynowania w woreczkach w różnych temperaturach i stopniach wilgoci. (rysunek 1).



Rysunek 1.

Wpływ czasu: Jak widzieliśmy w poprzednich przykładach i na rysunku 1, rozkład azotniaku postępuje z czasem, ale nie proporcjonalnie.

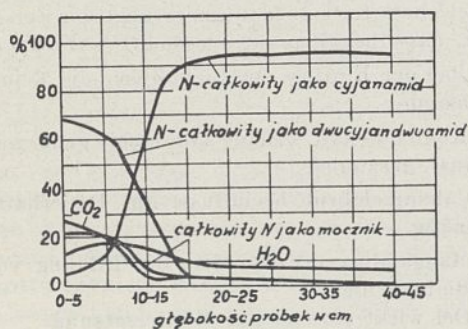
Wpływ sposobu magazynowania: Przykrywanie azotniaku, celem utrudnienia dostępu wilgoci wywiera pewien skutek i tak przy 2 cm warstwie ochronnej z tomasówki, ilość dwucyjandwuamidu po 40 dniach magazynowania zamiast 1,96% (bez osłony) wynosiła średnio 0,55%, a przy piasku w tych samych warunkach 0,54%<sup>22)</sup>. Widzimy stąd, że wszędzie stojący do dyspozycji piasek z powodzeniem zastępuje w tym wypadku tomasówkę, obecne w niej zatem wapno żrące nie przeszkadza azotniakowi w naciąganiu wilgoci.



Reasumując powyższe badania można powiedzieć, że w azotniaku przechowywanym w małych próbkach w niesprzyjających warunkach wilgoci i temperatury po dłuższym czasie, azot cyjanamidu przechodzi całkowicie w inną formę, a mianowicie, licząc na *N* całkowity, w 70—75% w dwucyjandwuamid, w 20—22% w mocznik i niekiedy w 7—8% w amonjak; niektóre inne składniki powstają w tym czasie w bardzo małych ilościach.

Powyższych badań laboratoryjnych odnośnie do procentów naciąganej wilgoci, bezprowrotnych strat *N*, oraz powstawania dwucyjandwuamidu nie można przenosić bezpośrednio na azotniak magazynowany w wielkich ilościach po fabrykach, czy chociażby w gospodarstwach w poszczególnych workach, czy paruset kilowych hałdach, a to ze względu na to, że próby wykonano z bardzo małymi ilościami azotniaku, a więc przy dużej powierzchni, a małej objętości, a jak wykazały badania, rozkład azotniaku w głąb spada gwałtownie. I tak np. azotniak o składzie 18,24% *N* całkowitego i 0,01% *N* dwucyjandwuamidu po 10 miesiącach leżenia w skrzyni, przykrytej<sup>50)</sup> w zewnętrznej 5 cm warstwie zawierał 15,64% *N* całkowitego, 0,37% dwucyjandwuamidu, podczas gdy w głębokości 30 cm 17,41% *N* całkowitego, a 0,04% *N* dwucyjandwuamidu.

Spadek rozkładu od zewnętrznej powierzchni w głąb, oraz absorbcję  $CO_2$ ,  $H_2O$  azotniaku, nietraktowanego wodą i olejem po 21,5 miesięcznym magazynowaniu w silosach o 421 m pojemności podaje rysunek 2<sup>56)</sup>.



Rysunek 2.

Z powyższego wykresu widać, że na głębokości 20 cm rozkład azotniaku jest bardzo nieznaczny, a rośnie gwałtownie ku powierzchni zewnętrznej, jako najbardziej dostępnej na działanie wilgoci. Zewnętrzna więc warstwa samego azotniaku jest doskonałą osłoną dla

utrudnienia dostępu wilgoci, a w następstwie tego i rozkładu azotniaku.

Wskazówki do magazynowania azotniaku: Na podstawie dotychczasowych badań, celem uniknięcia, względnie znacznego zmniejszenia rozkładu azotniaku podczas magazynowania, należy magazynować w zbiornikach suchych bez dostępu powietrza, a zwłaszcza wilgotnego. Magazynowanie w hałdach lepsze aniżeli w workach, a to z tego powodu, że w tych ostatnich jest większa powierzchnia styku z powietrzem. Przy magazynowaniu w hałdach usypywać je należy w ten sposób, by przy maksymalnej pojemności była jaknajmniejsza powierzchnia styku z powietrzem a nadto wskazanem jest przykrycie od zewnątrz (worki, papier najlepiej nieprzepuszczalny, piasek, tomasówka i t. p.) oraz podkład z desek. Przy magazynowaniu w workach należy je układać ciasno obok siebie i nad sobą. Zwyczajny worek papierowy przepuszcza łatwo wilgoć. Lepiej, aniżeli w workach, przechowuje się azotniak w szczelnych skrzyniach drewnianych lub beczkach, co jest ważne dla gospodarstwa wiejskiego. Ubikacje do przechowywania azotniaku winne być suche. Pora zimowa nadaje się lepiej do magazynowania, aniżeli letnia.

#### BIBLIOGRAFJA.

- 1) Erlwein; Z. angew. Chem. 520. (1903).
- 2) Immendorfi i Tielebein; Fühlings Landw. Ztg. 787. (1905).
- 3) De Cillis; Instituto Agr. Siciliano „Valdisavoja” Relaz. 1906—8, 111.
- 4) Perotti; Atti accad. Lincei, 15, I, 48 (1906—8).
- 5) Riecke; Chem. Ztg. 31, 905 (1907).
- 6) von Feilitzen; Chem. Ztg. 31, 385. (1907).
- 7) Wagner, Dorsch, Hals i Popp; Landw. Vers.-Sta., 66, 285. (1907).
- 8) Muntz i Nottin; Ann. Inst. nat. agron. (2) 6, 145. (1907).
- 9) De Grazia; Rendic. Soc. Chem. Roma, 5, 244. (1907).
- 10) Brownlee; J. Agr. Sci., 2, 380 (1907—8).
- 11) von Feilitzen; Chem. Ztg. 32, 542. (1908).
- 12) Hall; J. Board Agr., 14, 652. (1908).
- 13) Popp; Chem. Ztg. 32, 972. (1908).
- 14) Löhnis i Moll; Centr. Bakt. Parasitenk., II, Abt. 22, 254. (1908—9).
- 15) Jakuszkin; Roczn. Inst. Agron. Moskwa. 15, 166, (1909).
- 16) Prianichnikow; Z. angew. Chem. 22, 1256 i Chem. Ztg. 33, 626. (1909).

- 17) Anon; L'Engrais, **24**, 746. (1909).
- 18) Kappen; Landw. Vers.-Sta., **70**, 445. (1909).
- 19) Anon; Deut. Landw. Presse, **37**, 375. (1910).
- 20) Ch. Brioux; Annal. sci. agronom. **5**, 241 (1910).
- 21) Caro; Z. angew. Chem., **23**, 2405. (1910).
- 22) Brioux; Ann. chim. anal., **15**, 341, (1911).
- 23) Anon; L'Engrais, **25**, 441, (1910).
- 24) Milo; Arch. Suikerind., **19**, 983. (1911).
- 25) Liberi; Ann. R. Staz. Chim. Agrar. Sperim. di Roma, **5**, 163 i 180. (1913). J. Soc. Chem. Ind. **31**, 890. (1912).
- 26) Henschel; Central Bakter. Parasitenk., II Abt., **34**, 279 (1912). J. Chem. Soc. **104**, 240. (1913).
- 27) J. C. de Ruijtes de Wildt i A. D. Berkhout; Verslag. Landw. Indersoekongen der Rijkslandbouwproefsta, **13**, 61. (1913).
- 28) Grube i Krüger; Z. physik. Chem. **86**, 65. (1913).
- 29) Liberi; L'Engrais **28**, 1220. (1913).
- 30) Pranke; The Chemical Publishing Co., Easton, Pa; **24** (1913).
- 31) Morreili Burger; Trans. Chem. Soc. **105**, 576. (1914).
- 32) Burgess i Edwardes Ker.; The Journal of the South Easters Agriculture College, Wye, Kent. **22**, 363—367. (1915).
- 33) Hoffmann; Mitt. deut. Landw. ges. **744**.
- 34) Meyer; Illustr. Landw.-Ztg. 1916, Nr. 59 i 84.
- 35) Liechti i Truninger; Chem. Ztg. **40**, 365. (1916).
- 36) D. Meyer i R. Gorkow; Illustr. Landw. Ztg. 1916, Nr. 84.
- 37) Z. B. Hager i Kern; Z. angew. Chem., I, **221**, (1916).
- 38) Milo; Arch. Suikerind., **24**, 709. (1916).
- 39) Hals; Z. angew. Chem. **30**, II, 78. (1917).
- 40) D. Meyer i R. Gorkow; Illustr. Landw. Ztg. 1917, Nr. 53, 347.
- 41) Popp; Mitt. deut. Landw. ges. **32**, 776. (1917).
- 42) Ulpiani; Gazz. chim. Ital. **38**, II, 28.
- 43) J. van Zyl; Z. angew. Chem. I. **203**, (1918).
- 44) Hoffmann; Mitt. deut. Landw.-ges. **220**. (1918).
- 45) Kappen; Z. angew. Chem. I, **32**, (1918).
- 46) M. Popp; Mitt. deut. Landw. ges. **32**, 776—78. (1918).
- 47) L. Mollre; Biochem. Z. **85**, (1918).
- 48) D. Meyer i R. Gorkow; Illustr. Landw. Ztg. **39**, 27—28, (1919).
- 49) Popp; Mitt. deut. Landw. ges. **34**, 169—71. (1919).
- 50) F. Weiske; Landw. Jahrb. **54**, 601—18. (1919—20).
- 51) Harger; J. Ind. Eng. Chem. **12**, 1107 (1920).
- 52) Landis; J. Ind. Eng. Chem. **14**, 143, (1922).
- 53) Hetherington i Braham; J. Am. Chem. Soc. **45**, 824. J. Ind. Eng. Chem. **15**, 1060. (1923).
- 54) Grammont; Bull. Soc. Chim. (4) **33**, 123. (1923).
- 55) F. W. Dafiert R. Miklauz; Landwirtschaftl. Versuchswesen in Deutschösterreich (1924).
- 56) K. D. Jakob, H. J. Krase i J. M. Braham; J. Ind. Eng. Chem. **16**, 684—88. (1924).
- 57) Jacob i Braham; J. Ind. Eng. Chem. **17**, 64. (1925).
- 58) Dutoit; Chimie. & Industrie, **11**, 223. (1924).
- I. F. Muhlert; „Die Ind. der Ammoniak u. Cyanverbb.“ Lipsk. 1915.
- II. Ullmann; „Enzyklop. der techn. Chem.“ III Band. 1929.
- III. Paul Pascal; „Synthésés et catalyses industrielles“ 1925.
- IV. A. Brauer i J. D'Ans.; „Fortschritte in der anorg. chem. Ind.“.
- V. B. Waesser; „Stickstoffindustrie“ 1924.
- VI. Gmelin-Kraut; „Handb. der anorg. Chem.“
- VII. P. Kowaliw; „L'analyse et la décomposition de la cyanamide calcique“, Bellegarde 1926.

## ZUSAMMENFASSUNG

Die Aufbewahrung von Kalkstickstoff.

Auf Grund der bisher ausgeführten Untersuchungen über die Stabilität von Kalkstickstoff während der Lagerung ist bekannt, dass derselbe im Laufe der Zeit einer Zersetzung unterliegt, wobei zunächst nicht flüchtige Stickstoffverbindungen sowie Ammoniak entstehen, welches sich dann verflüchtigt. Grad und Schnelligkeit der Zersetzung hängen von den Lagerungsbedingungen ab.

Der ohne Zutritt von Luft und Feuchtigkeit aufbewahrte Kalkstickstoff unterliegt der Zersetzung nicht, dasselbe gilt praktisch auch bei trockner Luft.

Über den Einfluss von Licht gehen die Meinungen auseinander.

Kohlendioxyd scheint nur einen ganz geringen Einfluss auszuüben.

Calciumchlorid beeinflusst die Dauerhaftigkeit ungünstig.

Mangandioxyd verhindert die Bildung von Di-cyandiamid nicht.

Oel wirkt störend auf die Zersetzung.

Die Zersetzung von Kalkstickstoff steigt mit der Temperatur und Feuchtigkeit, wie auch in Abhängigkeit von der Zeit, jedoch ist eine Proportionalität zu der Zeit nicht vorhanden.

Eine entsprechende Lagerungsweise gestattet den Prozess der Kalkstickstoffzersetzung zu verhindern oder wenigstens bedeutend zu vermindern.

# Obecne wytyczne dla składu rdzochronnych farb olejnych

Indications récentes pour la composition des couleurs à l'huile préservant de la rouille

Dr. Inż. Zygmunt KLONOWSKI.

Nadeszło 30 stycznia 1931.

Ze stanowiska chemii teoretycznej traktuje się farby olejne, jako utwory dwufazowe i polidyspersyjne.

Fazę zewnętrzną, t. zw. materiał wiążący, stanowią koloidalne dyspersje produktów przemiany olejów schnących lub żywic. Zadaniem tej fazy jest początkowo umożliwić nakładanie farby, później zaś służyć za spoiwo cząsteczek ciał stałych, wchodzących w skład farby olejnej.

Druga część składowa farb olejnych, rozpuszczalniki, nadaje farbie olejnej konsystencję, niezbędną dla umożliwienia rozprowadzenia jej pędzlem, lub innym sposobem po powierzchni, która ma zostać pokryta farbą, z uwzględnieniem wymagań techniki malarskiej.

Fazę wewnętrzną stanowią wysoce rozdrobione ciała stałe, które noszą nazwę ogólną pigmentów. Przeznaczeniem ich jest, poza nadawaniem farbie pewnego zabarwienia, stanowić o trwałości farby olejnej, oraz spełniać różne określone ściśle zadania, związane z celem, dla jakiego stosuje się daną farbę.

Poniżej zajmiemy się scharakteryzowaniem cech ważniejszych przedstawicieli trzech wspomnianych grup materiałów, mając na względzie przede wszystkim wymogi, jakim produkty te winny sprostać, aby mogły spełnić zadanie swoje jako część składowa rdzochronnych farb olejnych możliwie najlepiej.

## Materiały wiążące

Pokost lniany zwykły. Znany najdawniej i dotychczas jeszcze najszerzej stosowany jest zwykły pokost lniany. Pomimo wprowadzenia norm dla takiego pokostu we wszystkich krajach, wiadomo, że istnieje tyle odmian zwykłego pokostu lnianego, ile fabryk produkt ten wyrabia. Wspólną cechą tego typu pokostów jest własność ich, wydatniona specjalnie przez A. Eibnera<sup>1)</sup>, która skłoniła tego wybitnego znawcę dziedziny techniki malarskiej do scharakteryzowania pokostu lnianego zwykłego, jako śpichlerza dla wody. Znaczna chłonność w stosunku do wody zwykłego pokostu czyni go zupełnie niewłaściwym materiałem wiążącym dla farb rdzochronnych, a w każdym razie dla wszystkich warstw, z jakich składać się winna racjonalnie zbudowana powłoka z farb olejnych, mająca na celu zabezpieczenie żelaza przeciw rdzewieniu, któremu to zjawisku, jak wiadomo, wilgoć sprzyja specjalnie.

Olej lniany spolimeryzowany.

Wyraz temu dają m. in. przepisy z roku 1928 kolei niemieckich, wymagające, by w skład zewnętrznej warstwy powłoki rdzochronnej, składającej się z paru błon malarskich, wchodził zamiast pokostu zwykłego, olej lniany *zgęszczony* przez nagrzanie bez dostępu powietrza do temperatury bliskiej 300°. Olej lniany spreparowany w ten sposób, a również i inny typ spolimeryzowanego oleju lnianego, znany pod nazwą oleju lnianego *dmuchanego*, wchłaniają wilgoć i pęcznią znacznie słabiej, niż zwykły pokost lniany. Błony malarskie, zawierające olej lniany zgęszczony lub dęty, odznaczają się poza tem wyraźną elastycznością i trwałością, co dla farb rdzochronnych jest również specjalnie pożądane.

Olej drzewny (chiński). Skłonność do łatwej bardzo polimeryzacji, stanowiącej pewnego rodzaju miernik wodoodporności, cechuje przede wszystkim olej drzewny. Znajduje on z tego względu szerokie zastosowanie również i przy wyrobie farb i lakierów (dla statków.<sup>1)</sup> Filmy, dostarczane przez ten olej po wyschnięciu, nie pęcznią prawie wcale nawet po długim przebywaniu w wodzie. Polimeryzacja oleju drzewnego postępuje jednak i w zaschniętej błonie z tego oleju tak szybko, że film taki staje się już po krótkim względnie czasie mało elastyczny i przylega do podłoża coraz słabiej. Powoduje to łatwe i względnie szybkie łuszczenie się i odpadanie błon malarskich, przyrządzonych na tym oleju. Cecha ta stanowi przyczynę, dla której nie używa się do wyrobu farb pokostu z samego tylko oleju drzewnego. Chętnie natomiast bywają stosowane mieszaniny z olejów lnianego i drzewnego, w których dodatnie cechy każdego ze składników występują wyraźnie, wady zaś zostają jakby zatuszowane.<sup>2)</sup> Poza nikłą skłonnością do pęcznienia odznaczają się błony, zawierające olej drzewny, również i wybitną odpornością na działanie składników dymu, co zostaje wykorzystywane, gdy wiadomo, że dana farba rdzochronna będzie musiała przebywać w atmosferze wielkomiejskiej, lub w bliskości toru kolejowego.

Pokosty lniane wulkanizowane. Wśród kół, mających do czynienia z ochroną żelaza przed rdzą, wzbudzają specjalne zainteresowanie pokosty lniane, otrzymywane przez nasiarkowanie oleju lnianego po jego uprzednim spolimeryzowaniu w sposób specjalny. Pokosty te przyjęto nazywać pokostami nasiarkowanymi lub wulkanizowanymi. Z danych, zawartych

<sup>1)</sup> Z. Leppert, *Przegl. Techn.* 67, 348, (1929),

<sup>2)</sup> J. Scheiber, *Farbe u. Lack* 428, (1930),

<sup>1)</sup> Das Oeltrocknen ein kolloider Vorgang aus chemischen Ursachen, str. 115—118.

w nowszych pracach na temat pokostów tego typu<sup>1)</sup>, zestawiona została tablica I w celu dania charakterystyki zachowania się pokostów nasiarkowanych względem wody w porównaniu z pokostami ogólnie znanymi. Liczby, zawarte w wspomnianej tablicy, udowadniają wyraźnie wysoką wodoodporność pokostów nasiarkowanych.

TABLICA I.

Doświadczenia polegały na rozprowadzaniu na płytach szklanych o wymiarach  $9 \times 12$  cm po około 0,2 g. pokostów i zanurzeniu płyt w wodzie na różne okresy czasu po uprzednim wysuszeniu badanych błon w temperaturze pokojowej przez okres pięciodniowy. Wiskozę pokostów wyrównywano mniej więcej przez dodawanie kilku procent benzyny lakowej. Jako sykatywę stosowano 1% linoleanu kobaltu. Płyty suszono po wyjęciu ich z wody papierem filtracyjnym i ważono je niezwłocznie potem.

Rodzaj pokostu	Wygląd błony po 17 godzinach	Przyrost wagi wskutek wchłonięcia wody po 89 godzinach
Zwykły pokost lniany	Silne zmętnienie	186
Olej lniany gotowany	Silne zmętnienie	222
Olej lniany dęty	"	201
Olej lniany silnie dęty	Bardzo małe zmętnienie	57
Olej lniany zgęszczony	Słabe zmętnienie	25
Olej drzewny	Bardzo małe zmętnienie	13
Olej lniany dęty i nasiarkowany		
1% S	Bardzo małe zmętnienie	69
2% S	prawie klarowny	30

Inną swoistą i, jeżeli chodzi o materiał wiążący dla farb rdzochronnych, również cenną własnością olejów nasiarkowanych jest ich względnie niska liczba kwasowa. Fakt ten wynika z zahamowania postępu rozkładu filmów nasiarkowanych z biegiem czasu wskutek ich utlenienia przez zachodzące w nich zjawiska natury koloidalnej. Znamienne jest poza tem, że, gdy dodanie do gotowa-

nego oleju lnianego sykatywy przyspiesza rozkład filmu, otrzymywanego z takiego oleju wskutek przyspieszenia procesu jego „starzenia się”, obecność sykatywy w błonie z pokostu nasiarkowanego zmniejsza szybkość jego rozkładu z biegiem czasu, co stoi również w związku ze zjawiskami natury koloidalnej, a mianowicie szybszym tworzeniem się filmu.<sup>1)</sup> Powolność rozkładu, która cechuje błony, otrzymywane po wyschnięciu olejów nasiarkowanych, tłumaczy między innymi ich znaczną i długotrwałą elastyczność, oraz odporność na czynniki mechaniczne. Własności te ograniczają ilość powstających w zaschniętej błonie z pokostu szczeliny, przez które wilgoć i tlen mogą mieć dostęp do żelaza.

Wodoodporność a przylegalność. W ostatniej swej pracy o wodoodpornych błonach z farb olejnych wywodzi H. Wolff<sup>2)</sup>, że na pojęcie wodoodporności składają się w interesującym nas wypadku cztery czynniki a mianowicie: 1. Przepuszczalność bezpośrednia błony z farby, 2. Jej pęcznienie, t. j. przepuszczalność pośrednia, 3. Odporność samego filmu z farby, czyli brak wyraźniejszych zmian w nim i po dłuższym przebywaniu w wodzie, 4. Przylegalność filmu.

Farbę, któraby dawała film, wykazujący cechy pierwsze w możliwie małym stopniu, a dwie ostatnie w możliwie znacznym, uważać należy za ideał, do którego winno się dążyć przy przygotowywaniu farb olejnych. H. Wolff badał zachowanie się względem wody w warunkach identycznych farb na pokoście zwykłym, na oleju drzewnym i na pokoście wulkanizowanym w jego odmianie, najbardziej znanej<sup>3)</sup>. Najwyraźniejsze spęcznienie wykazała farba na pokoście zwykłym, najmniejsze na oleju drzewnym, w razie, gdy działanie wody trwało nieco dłużej, odpadała od podłoża jednak najszybciej błona zawierająca olej drzewny. Farba na pokoście zwykłym trzymała się nieco dłużej, pomimo, że wykazywała wyraźne cechy rozkładu. W błonie na pokoście wulkanizowanym zauważało się powstawanie pęcherzy dopiero po względnie bardzo długim czasie i rozkład tego filmu następował najpóźniej.

Ze spostrzeżeń tych wynika, że wytrzymałość na wodę błony z farby na oleju drzewnym jest okupiona zmniejszeniem jej przylegalności. Film na pokoście nasiarkowanym posiada znacznie większą odporność na wodę, niż film z pokostu zwykłego, a pomimo to przylegalność jego jest w przeciwieństwie do analogji z filmem na oleju drzewnym znacznie większa, niż tego ostatniego. Inne prace wspomnianego autora wykazały, że omówione wyżej spostrzeżenia dają się uogólnić i że zbyt duża wodoodporność pociąga za sobą stałą małą względnie przylegalność.

<sup>1)</sup> A. Hollaender, Farben-Z. 36, 118, (1930).

<sup>2)</sup> Farben-Chemiker, 1, 21, (1930).

<sup>3)</sup> Seeligmann Ziecke, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie, str. 164, wydanie 1931 r.

<sup>1)</sup> E. Stern, Farbe u. Lack, 56, (1929).  
V. H. Salvaterra i G. H. Suida, Z. angew. Chem. 383, (1930).

### Rozpuszczalniki

Celem stosowania rozpuszczalników jest doprowadzenie farby do właściwej konsystencji. Farba zbyt gęsta nie wsiąka dostatecznie w szczyliny podłoża, daje się tylko z trudem rozprowadzić i powoduje nadmierny rozchód. Farba za nadto rozrzedzona rozpuszczalnikiem wysycha bez należytego polysku, zwłaszcza, jeżeli do rozcieńczenia jej została użyta terpentyna, i kryje malowany przedmiot warstwą zbyt cienką na to, aby błona ta mogła stanowić dostateczne zabezpieczenie przeciw wpływom zewnętrznym różnej natury.

Rozpuszczalnik winien być właściwie dobrany do pozostałych składników farby, a przede wszystkim nie działać na pigment i rozpuszczać należyte oleje i żywice. Ulatnianie się rozpuszczalnika nie powinno trwać zbyt długo, ani też następować raptownie. W pierwszym wypadku proces schnięcia farby hamowałby zbyt postęp robót malarzkich, co zwłaszcza przy wykonaniu robót malarzkich rdzochronnych jest niepożądane, w drugim mogłyby powstać w błonie z farby kanaliki,

ułatwiające komunikację podłoża z atmosferą. Rozpuszczalnik nie powinien pozostawiać po wyparowaniu reszty lepkiej, utrudniałoby to należyte zestalenie się filmu i osłabiałoby jego rdzochronność. Ze względów bezpieczeństwa, punkt zapłnienia rozpuszczalnika nie powinien być niższy niż 21°. Odczyn rozpuszczalnika nie może być kwaśny.

Wobec nieraz bardzo skomplikowanego składu farb nowoczesnych, niema już dziś właściwie rozpuszczalnika uniwersalnego, za jaki uchodziła dawniej terpentyna. Najczęściej stosowane są pewne frakcje ropy naftowej o znacznej zawartości związków cyklicznych ewentualnie z domieszką wyższych gatunków terpentyny. Bezwzględnie zaniechane być winno rozrzedzanie farb olejnych rdzochronnych terpentyną żółtą, lub bezbarwną o anormalnie wysokich granicach wrzenia, lub naftą. Niektóre gatunki benzyny nie rozpuszczają trwale olejów spolimeryzowanych, które wchodzi w skład nowoczesnych farb rdzochronnych, co powoduje późniejsze oddzielanie się tych olejów od rozpuszczalnika. (d. c. n.)

## Książki i czasopisma nadesłane do redakcji

Livres et journaux envoyés à la rédaction

† Prof. Dr Jan Zawidzki. *Kinetyka Chemiczna*. Wydanie pośmiertne pod redakcją prof. Dr. W. Świątosławskiego przy udziale inż. J. G. Zawidzkiego, wydane przez Komitet uczczenia pamięci profesora Jana Zawidzkiego. Warszawa 1931, str. 254 wielkiej ósemki. 62 tablice, 34 wykresy; cena zł. 10.

Wielką jest korzyścią dla nauki, że dzieło to nie zaginęło w papierach pośmiertnych lecz zostało udostępnione ogółowi chemików polskich. Zmarły przedwcześnie profesor Zawidzki był bowiem mistrzem tej dziedziny chemii teoretycznej, a że równo, cześnie miał niezwykle dar jasnego i precyzyjnego wykładu, przeto rzecz dla każdego adepta tego działu wiedzy jest niezmiernie cenna. Dzieło to powstało z wykładów kinetyki chemicznej, wygłoszonych w Krakowie w roku 1917, uzupełnianych potem przez Zmarłego, a po Jego śmierci przez redakcję. Całkowicie należy się zgodzić ze zdaniem profesora Wojciecha Świątosławskiego, który pisze: „Możemy twierdzić śmiało, że w żadnej monografii zagranicznej nie ma czytelnik tak usystematyzowanego i pełnego wykładu podstaw i metodyki badań kinetycznych, jak w dziele tem, które Komitet uczczenia pamięci J. Zawidzkiego oddaje do rąk czytelnika polskiego”. Dzieło powyższe można nabyć w administracji „Przemysłu Chemicznego”.

Dr. Max Boëtius. *Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes nach der Methode von Fritz Pregl*. Verlag Chemie G. m. b. H. Berlin 1931. str. 113; 8<sup>o</sup> cena br. 7 Marek.

Mimo wielkich korzyści, jakie daje mikroanaliza elementarna także i tam gdzie nie chodzi o badanie

ciał, które mamy do dyspozycji w bardzo małych ilościach, metoda ta jak dotąd przeważnej części chemików, szczególnie praktyków pozostała obcą. A przecież bardzo znaczna część ważnych badań i odkryć ostatnich czasów w dziedzinie chemii organicznej dopiero dzięki tej metodzie stała się możliwa. Ze rozpowszechnieniem tej metody natrafia na trudności widzimy i z prób stworzenia metod pośrednich — półmikrometod. Autor nie bez słuszności wskazuje na to, że droga ta zawiera pewnego rodzaju kapitulację i pozabawia nas pełni korzyści, które daje mikroanaliza elementarna. Trudności zdaniem autora, leżą przede wszystkim w nieznanomości źródeł błędów. Kto nie miał okazji nauczyć się tej metody osobiście od samego mistrza lub jego uczniów, ten nieraz, sprowadziwszy potrzebną aparaturę, nie potrafi nawet ocenić, czy przyrządy są w stanie przepisowym. Książka ma być uzupełnieniem do dzieła Pregla; to też autor nie powtarza opisu samej metody i sam fakt, że o operacji, trwającej normalnie 2—3 godzin, można było zebrać samych uwag i dobrych rad na 134 str. druku każe się spodziewać poważnych korzyści z tej broszury. I rzeczywiście z satysfakcją czyta się wnikliwe uwagi i drobiazgowo dyskusje i opisy o każdej części aparatury i materiałów używanych do pracy. Ktokolwiek zajmuje się mikroanalizą elementarną, będzie musiał sięgnąć do tego poradnika, chcąc się uchronić od zewsząd cychających błędów, a co ważniejsza chcąc ocenić i doprowadzić do normalnego ruchu swoją aparaturę.

E. Passendorfer. *Studjum straty graficznej i paleontologiczne nad kredą serji wierchowej w Tatrach*. Prace Polskiego Instytutu Geologicznego Tom II, zeszyt IV, 1929.; w języku polskim i francuskim

Warszawa 1930, stron 330, folio. 6 plansz, 29 rysunków.

**Juljan Tokarski.** *Zagadnienie Fosforytów Niezwiskich.* Lwów. 1931. Odbitka z Kosmosu str. 222, 2 mapy, 10 profili, 16 osobnych tablic, 22 rysunki.

Praca podająca dzieje wyników dookoła uruchomienia eksploatacji niezwiskich złożów fosforytowych, oraz zawierająca wyniki prac Komitetu Wykonawczego przy Komitecie Ekspertów Fosforytów Niezwiskich. Jest to kapitalne źródło wiadomości o tym problemie. Autor, niezmordowany szermierz idei udostępnienia fosforytów niezwiskich, po niezmiernie wyczerpującym opracowaniu całego problemu od strony geologicznej, petrograficznej, chemicznej a nawet górniczej, technologicznej i rolniczej dochodzi do wniosków, z których część interesującą chemików pozwoli sobie tu przytoczyć:

Fosforyty nad Dniestrem zajmują według dotychczasowych stwierdzeń, obszar 150 km<sup>2</sup> w ilości 40 000 000 t surowca (koncentratu) z kulminacją w Niezwiskach o obszarze 30 km<sup>2</sup> z 12 000 000 t. W Niezwiskach można rozróżnić dwa pokłady górną, średniej miąższości 26 cm z ok. 37% konkrety fosforytowych (wielkości pięści, o średnio 25% kwasu fosforowego) i dolny ze skonstruowaną, w obrębie sztolni przeciętną miąższością 120 cm zawierający ok. 13% konkrety natury wtórnej (średnicy 2—3 cm i zawierających około 20% kwasu fosforowego). Przy odbudowie górniczej należy się liczyć ze stratą surowca w ilości 10%. Próby koncentracji fosforytów, na zasadzie różnic w rozmięczeniu się surowca i skały płonnej w wodzie, okazały maksymalną wydajność 86%, a średnią wydajność 68%, a więc 32% strat przy zagęszczaniu. Odliczając obie powyższe pozycje strat otrzymamy 25 000 000 t, które możnaby już obecnie wywieźć jako surowiec handlowy, a to z warstwy górnej o 25% zawartości do wyrobu superfosfatu i o 14—18% zawartości z warstwy dolnej do wyrobu mączki fosforytowej w miejsce tomasyny.

Wyrażono przypuszczenie, że substancja fosforytowa ma wzór:  $[3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2] \cdot 2CaCO_3$ .

Autorowi pracy i wszystkim współpracownikom należy się szczerza wdzięczność za podjęcie tego wiel-

kiego wysiłku i przeprowadzenie tylu rozlicznych i gruntownych prac, jakich rezultaty przedstawia nam omawiana książka.

**Prof. Dr. I. V. Dubsy.** *Selbsttätige Filtrationsapparate.* Geors Thieme. Lipsk 1931, str. 32, 8°, 42 ryciny.

Opis 64 przyrządów laboratoryjnych do samoczynnego sączenia podanych w literaturze od czasów Berzeljusza oraz ostatniego z nich pomysłu autora. Są między nimi najprostsze i bardzo skomplikowane; ostatecznie wracamy do pomysłów najprostszych. Jest w tej małej monografii odblask historii chemii ostatniego wieku; można śledzić w niej rozwój nastawienia psychicznego różnych pokoleń chemików do problemu tak zdałoby się prostego.

**Prof. Dr. Wacław Iwanowski.** *Drożdże i ich znaczenie w odżywianiu człowieka.* Nakładem Związku Właścicieli Drożdżowni w Polsce. Warszawa 1929, str. 24, 8°.

Popularna broszura, wyjaśniająca rolę drożdży w wypieku chleba i ich znaczenie w fizjologii odżywiania. Autor dochodzi do wniosku, że drożdże są nieodzownym warunkiem otrzymywania pieczywa lekko strawnego i o znacznej ilości witamin. Poza tem zaleca autor używanie drożdży (prasowanych) jako przyprawy do zup i sosów.

**Prof. Dr. A. Joszt.** *Action scientifique et technique dans l'appui accordé aux distilleries agricoles par l'institut d'état dénommé „Organisation Scientifique de la Distillerie”* (Naukowa Organizacja Gorzelnictwa) et résultats obtenus par cet institut. Warszawa 1931 str. 38; 8°.

Jest to napisany w języku francuskim i polskim raport na XV Międzynarodowy Kongres Rolniczy w Pradze.

**Prof. St. Biernacki.** *Roślinne leki sercowe.* Warszawa 1927. Nakł. Mr. farm. Fr. Heroda, str. 82, 8°.

Autor opisuje 19 roślin lekarskich, w układzie podług systematyki botanicznej, podając wszędzie dane historyczne, morfologiczne i chemiczne, t. j. odnoszące się do ciał fizjologicznie czynnych, zawartych w roślinach opisanych.

## Wiadomości bieżące.

Nouvelles du jour.

**Zjazd Naftowy** odbędzie się w połowie października 1931 r. Głównym tematem obrad sekcji rafineryjnej będzie: *Wytwarzanie i zastosowanie polskich asfaltów drogowych.* Zgłoszenia odczytów należy nadsyłać pod adresem Stowarzyszenia Polskich Inżynierów Naftowych Borysław, ul. Kościuszki, lub inż. W. J. Piotrowski Drohobycz „Galicja”.

**Plenarne Zebranie Sekcji Chemicznej I. N. O.** w dniu 11.6. 31. zagał wice-dyrektor Instytutu, proponując na przewodniczącego zebrania inż. J. Wojciechowskiego.

Po odczytaniu i przycięciu protokołu z poprzedniego plenarnego zebrania sekretarz Sekcji, inż. Wieruskowski, odczytał list przewodniczącego p. Holtorpa, w którym, komunikuje, że reprezentował Sekcję Chemiczną Instytutu na Zjeździe Czechosłowackich Aptekarzy i że jest w kontakcie z Komisją dla racjonalizacji i normalizacji w lecznictwie i aptekarstwie w Czechosłowacji. Następnie wygłosił *komunikat sprawozdawczo-informacyjny*, w którym zaznajomił zebranych z działalnością I. N. O. od ostatniego zebrania plenarnego Sekcji.

Dr. Piotr Naciewicz wygłosił referat: *Znaczenie czynnika ludzkiego w przemyśle chemicznym* podając w zwięzłym zarysie całokształt podstawowych zagadnień psychotechniki i zawodoznawstwa w ich znaczeniu dla naszego przemysłu wogóle, pozostawiając rozwinięcie tematu w odniesieniu do przemysłu chemicznego inż. M. Bornsteinowi który mówił n. t. *Psychotechnika w przemyśle chemicznym i farmaceutycznym*.

Podkreśliwszy na wstępie odrębny, w porównaniu z przemysłem mechanicznym, gdzie główną rolę odgrywa maszyna, charakter przemysłu chemicznego, gdzie na plan pierwszy wysuwa się czynnik ludzki, zauważa prelegent, że znaczenie osobistych właściwości charakteru i uzdolnień chemika staje się tem większe, o im wyższych kategorii idzie pracowników, jak np. kierowników poszczególnych działów fabrykacyjnych oraz chemików laboratoryjnych, ponieważ chemik nie jest tylko automatem do wykonywania analiz, ale musi być również doradcą we wszystkich sprawach natury chemicznej. Złożoność zjawisk w przemyśle chemicznym sprawia, że chemik, poza wiedzą fachową powinien odznaczać się wysokimi walorami pedagogicznymi, mającymi decydujące znaczenie w postępowaniu z współpracującym lub podwładnym personelem, wybitnymi zdolnościami w kierunku szybkiej orientacji i decyzji i t. d. To też przy angażowaniu chemika konieczne jest uwzględnienie oceny psychotechnicznej.

Z powyższych względów aktualną dla psychotechniki staje się sprawa wypracowania odpowiednich metod dla określania wzorcowych „profilów” psychotechnicznych dla poszczególnych gałęzi przemysłu chemicznego.

Po tych uwagach ogólnych wymienia prelegent szereg cech, którymi winien odznaczać się chemik (temperament, stan dróg oddechowych, słuch, powonienie, smak i t. p.) i przytacza testy dla stanu poszczególnych organów, przyczem opisuje stosowane w tym celu metody.

Ważną rzeczą byłoby opracowanie metod badania pamięci, uwagi i t. d. W tym celu byłoby pożądane, aby różne instytucje i stowarzyszenia chemiczne, a zwłaszcza Wydziały Chemji i Farmacji wyższych uczelni nawiązały kontakt z instytucjami psychotechnicznymi dla opracowania odpowiednich testów.

Na tle obu referatów wywiązała się dyskusja, w której zabierali głos przewodniczący, p. inż. J. Wojciechowski, obaj referenci, W. Mileski i inni. Wynikiem dyskusji było przyjęcie następującego wniosku p. Mileskiego: „Zebranie uchwała stworzyć przy Sekcji Chemicznej I. N. O. specjalną komisję, złożoną z członków Sekcji, zajmujących się zagadnieniem czynnika ludzkiego w przemyśle chemicznym i fachowych psychotechników w celu opracowania wspólnymi siłami metody badań psychotechnicznych w zastosowaniu do przemysłu chemicznego, tak z punktu widzenia poradnictwa zawodowego, jak i doboru zawodowego”.

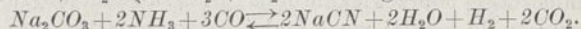
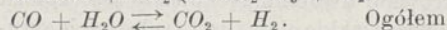
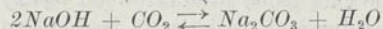
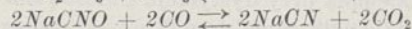
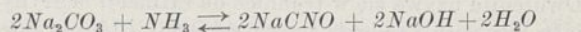
Na tem zebranie zakończono.

**Instytuty naukowo badawcze** opłacają się społeczeństwom. K. W. Inst. f. Züchtungsforsdnung kosztował 1.500.000 M. jego utrzymanie (2 lata) 400.000 M. Obecnie instytut ten oddaje rolnictwu wychodowany u siebie słodki łubin, a więc pozbawiony trujących składników, nadający się na paszę. Zyski jakie z samego tego jednego czynu naukowego odniesie społeczeństwo przewyższają wielokrotnie kosztu zbudowania i utrzymania instytutu przez lat dziesiątki.

**Leucyt**, glinokrzemian potasowy, który Włosi mają do dyspozycji w lawach Wezuwjusza i w górach Albanji, nęcił już od czasów wojny jako możliwe źródło potasu i glinu. Jednak pierwotnie proponowane metody<sup>1)</sup>, polegające głównie na chlorowaniu leucytu nie dały rezultatów. Inaczej ma się rzecz z metodą Blanc'a, który leucyt rozkłada kwasem azotowym, otrzymując glinę oraz azotan potasowy. Na tej podstawie buduje się obecnie wielką fabrykę w Civitavecchia, obliczoną na produkcję soli potasowych tak wielką, że po pokryciu zapotrzebowania włoskiego ma pozostać na eksport rocznie 250000 t. (u 1.397)

**Synteza mocznika na skalę przemysłową** prowadzona dotąd podług wzoru  $CO_2 + 2NH_3 \rightleftharpoons CO(NH_2)_2 + H_2O$  okazuje wydajność około 40%. Podług A. Klement'a o wiele wyższą wydajność, bo dochodzącą przy 100° do około 94% otrzymać można przy zastosowaniu równania  $COS + 2NH_3 \rightleftharpoons CO(NH_2)_2 + H_2S$ , przyczem również prędkość drugiej reakcji jest, bez specjalnych katalizatorów, o wiele wyższa aniżeli reakcji pierwszej. (ci 0.758)

**Ciekawa synteza cyjanków** była ostatnio przedmiotem studjów F. A. Hengleina w Leverkusen. Polega ona na działaniu mieszaniny CO i NH<sub>3</sub> na rozdrobniony węglan sodu w 150—600°, przyczem ilościowo powstaje cyjanek sodowy, a gazy wychodzą wzbogacone w CO<sub>2</sub> oraz H<sub>2</sub>. W niektórych warunkach tworzą się także cyjanjany. Zachodzą tu następujące reakcje:



Reakcja nie okazuje zależności od ciśnienia. (ci 24.758)

**Fermentacja pod ciśnieniem w piwowarstwie** byłaby dość korzystna, jak bowiem dowiedli Stackhameni i Windisch, drożdże rozwijające się pod ciśnieniem bezwodnika są uboższe w tłuszczu i stąd zdrowsze, łatwiej się mnożą i fermentują; pivo jest jaśniejsze, a piana gęstsza i trwalsza. Nie ma jednak zbytu na odpadowy bezwodnik węglowy. Obecnie wobec rozwoju przemysłu „suchego lodu” jest nadzieja, że proces ciśnieniowy uzyska większe rozpowszechnienie. Urządzenia do uzyskiwania stalego bezwodnika węglowego pochodzącego z fermentacji są już wykonywane. (u 1.443)

<sup>1)</sup> Umberto Pomilio. Przemysł Chem. 6. 64. (1922).

**Maizolithe** jest to nowy produkt ze słomy: drobną sieczkę ogrzewa się z roztworem sody żrącej, a otrzymaną papkę przemycza się w odpowiednich aparatach i przeprowadza w żel, który się suszy w formach przy 70°. Przy suszeniu żel kurczy się o  $\frac{3}{4}$  objętości, przyczem powstaje twardy i bardzo odporny materiał właśnie maizolithe. Substancja ta wykazuje opór elektryczny 3 miliardów ohmów na 1  $cm^3$ , odporność na rozerwanie 476 atmosfer na 1  $cm^3$ , a na ściśnienie 1156  $atm$  na 1  $cm^3$ . (ci 24,763)

**Olej Hevea** jest to olej uzyskiwany przez ekstrakcję dwusiarczkiem węgla z nasion hevei kuczukowej, którego produkcja ma zwiększyć rentowność plantacji hevei. Jest to olej schnący jak lniany lub drzewny: ma zastąpić w mydlarstwie olej bawełny i w lakiernictwie oraz fabrykacji linoleum olej lniany. który jest o 20 — 25% droższy. W Indjach Holenderskich buduje się 5 fabryk, które zajmą się ekstrakcją. Makuchy jako trujące nie nadają się na pasze i będą służyły za opał w fabrykach samych. (u 60,32)

**Kauczuk Guayule.** Guayule jest to krzew z rodziny słonecznikowych rosnący dziko wśród kaktusów w pustyniach Meksyku. Jeśli ma pod dostatkiem wody jest to roślina zupełnie bezwartościowa; w kilkumiesięcznych okresach suszy jednak wytwarza moc drobnych kropelek kauczuku w gałęziach i korzeniach, szczególnie w świeżym drzewie. Zawartość kauczuku w roślinie dochodzi do 18% ogólnej wagi. Próbnę hodowle w Salinos w Kalifornji dały kauczuk prawie taksamo trwały po przeróbce na opony jak kauczuk podzwrotnikowy z Hevei. Wydajność kauczuku obliczona na *ha* była ta sama a przy gęstem sadzeniu wyższa aniżeli w plantacjach Hevei. W tym roku oczekiwany jest pierwszy większy zbiór nowego kauczuku w plantacjach kalifornijskich. (u 1,62)

**Arclor** jest to nazwa ogólna na produkty chlorowania dwufenilu, wyrabianych przez Swann Research, Inc. Anniston. Al. w Stanach Zjednoczonych Am. Dwufenilu używa się w technice do rafinacji benzyny jako przenośnika ciepła przy dystylacji. Chlorowanie tego materiału daje całą gamę produktów od cieczy wyglądu wody (sam dwufenil techniczny jest koloru mlecznego) poprzez lekkie oleje i gęstą substancję syropową do lekkiej masy stałej barwy bursztynowej. Substancje te znalazły bardzo wszechstronne zastosowanie jako powłoki ochronne, nieprzepuszczalne, chroniące przed ogniem, do izolatorów elektrycznych, do odlewów, klejów, farb drukarskich, skóry sztucznej, lakierów do skór i tkanin, laków do listów i gumy do żucia a nawet w miejsce balsamu kanadyjskiego do celów optycznych. Do ochrony drzewa przed ogniem okazał się materiał stały doskonałym, lecz jest do tego celu zbyt drogi, chociaż wysoce podnosi wartość samego drzewa i nie czyni go kruchem jak tańsze mineralne, ogniochronne materiały. Przy stosowaniu do odlewów wyższość nowego produktu nad woskami

naturalnymi polega na jego stałym nie zmieniającym się przy wielokrotnem przetapianiu składzie i własnościach. Oleje z tej klasy ciał wykazują w niektórych wypadkach wysoką wiskozę i takąż stałą dielektryczną, co je czyni interesującymi dla fabryk elektrotechnicznych. (ci 24,1022)

**Nowe zastosowania i sposoby obróbki kauczuku.** B. F. Goodrich Co i Easteman Kodak Co oraz Anode, Ltd wypracowały t. zw. proces anodowy pozwalający na otrzymanie elektrolitycznych osadów kauczuku, co jest ważne, gdy się chce wytworzyć błony kauczukowe o skomplikowanym kształcie, które dotąd trzeba było robić ręcznie. J. D. Tew z Goodrich Co donosi o procesie *Vulcalock*, polegającym na stosowaniu odmiany kauczuku otrzymanej przez ogrzanie z odpowiednimi odczynnikami, a której własności w zależności od warunków przeróbki wahają się pomiędzy własnościami produktów twardych i żywicowatych a własnościami balaty (jest to rodzaj gutaperki z lateksu *mimusops globosa*). Te produkty nadają się, użyte jako warstwa pośrednia, do przyklejania kauczuku do metalu tak, że można łatwo otrzymać wyłożone kauczukiem rury, beczki, rezerwuary, cysterny kolejowe n. p. do kwasu solnego, przyczem koszt transportu zmniejszają się o 40%. Taksamo można powlekać kauczukiem drzewo i beton. (ci 0,1022)

**Glycopon XC** jest to wyrabiana przez Glyco-Product Co w Brooklyn syntetyczna żywica na podstawie kondensacji glikolu. Jest ona konsystencji mazistej, bezwonna i bez smaku, nie trująca o barwie żółtobursztynowej i posiada niezwykłą u żywicy własność, że jest całkowicie rozpuszczalna w wodzie, a natomiast zupełnie nierozpuszczalna w ośrodkach organicznych. Nie wykazuje higroskopijności ani wysychania. W związku z żywicami, gumami, klejami lub kazeiną w wodzie rozpuszczalną podnosi ich plastyczność, zdolność przylegania, giętkość i przeszkadza łuszczeniu się. Z racji swej nierozpuszczalności w benzynach, alkoholach, węglowodorach nadaje się do wentyli i armatur. Może być też stosowana do uodporniania wobec ognia drzewa, skóry, tkanin, papieru i t. p. W wysokich temperaturach nie ulega pełnemu rozkładowi; przy 149° traci jedną drobinę wody a w jeszcze wyższej temperaturze twardnieje i daje wreszcie szkliste ciało stałe, które można zastosować do zlepiania części szklanych między sobą lub z innymi materiałami. Może zastąpić glicerynę przy tworzeniu wodnych zawiesin ciał stałych, a także, wobec tego że nie jest trująca, w kosmetyce na skórę, którą chroni od pękania i na którą działa łagodząco, przyczem własności antyseptyczne posiada w znacznie wyższym stopniu aniżeli gliceryna (chroni tkaniny od pleśni). Nadaje się do maści, pomad i brylantyn na włosy którym nadaje połysk i utrwala położenie, skąd nadaje się także do apretury futer. (ci 25,250)