

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO



ROCZNIK 23

ORAZ

**WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO**

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 14

BIBLIOTEKA
Instytutów Chemicznych
Uniwersytetu i Politechniki
we WROCŁAWIU

Nr. Inw. 2157
Politechnika Wrocławsk.
Biblioteka Wydziału Chemicznego
Wybrzeże St. Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
Tel. (071) 320-35-15

Pamiętaj o Pomocy Zimowej!

TREŚĆ:

Sprawozdanie z XV Zwyczajnego Walnego Zgromadzenia Członków Stowarzyszenia „Chemiczny Instytut Badawczy”	57
T. DOMAŃSKI i S. DZIACZKOWSKI. O szelaku syntetycznym	58
W. DOMINIK i J. WOJCIECHOWSKA. O pewnych własnościach wodnych roztworów jednoetylowego eteru glikolu	61
Dr Inż. T. PERKITNY i Mgr. H. KRACHÓWNA. Badania nad przydatnością kazeiny do celów klejarskich w przemyśle dyktowym	65
STANISŁAW PLEŚNIEWICZ. Dyfuzja a ruchliwość jonów	72
EDWARD JÓZEFOWICZ. O solwatacji jonów	77
Wiadomości bieżące	83
Książki i czasopisma nadesłane do redakcji	87

SOMMAIRE:

Compte-rendu de la XV Assemblée Générale de l'Institut de Recherches Chimiques	57
T. DOMAŃSKI i S. DZIACZKOWSKI. La laque en écailles synthétique	58
W. DOMINIK i J. WOJCIECHOWSKA. Sur quelques propriétés caractéristiques des solutions aqueuses de l'éther monoéthylique du glycol	61
Dr Ing. T. PERKITNY i Mgr. H. KRACHÓWNA. Etudes sur l'utilisation de la caséine d'origine polonaise dans l'industrie des contre-plaques	65
STANISŁAW PLEŚNIEWICZ. La diffusion et la mobilité des ions	72
EDWARD JÓZEFOWICZ. Sur la solvatacion des ions	77
Nouvelles du jour	83
Livres et journaux reçus par la rédaction	87

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

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

ROCZNIK XXIII

MARZEC

3

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK

Sprawozdanie z XV Zwyczajnego Walnego Zgromadzenia Członków Stowarzyszenia „Chemiczny Instytut Badawczy”

Compte-rendu de la XV Assemblée Générale de l'Institut de Recherches Chimiques

Zgromadzenie odbyło się w gmachu Ch. I. B. w Warszawie dnia 10 grudnia 1938.

Obecni byli Członkowie Stowarzyszenia: dr inż. Stanisław Bąkowski, inż. Kazimierz Cybulski, gen. Józef Czikel, prof. Walenty Dominik, min. Kazimierz Górski, prof. dr Kazimierz Kling, inż. Jerzy Pfanhauser, dyr. Witold Sągajłło, prof. Kazimierz Smoleński, inż. Halina Starczewska-Chorażyna, inż. Jakub Zdzisław Zaleski. Przez pełnomocnictwa było zastąpionych 53 członków. Ponadto obecni byli inż. Stanisław Gąsiorowski imgr. Wacław Jaworski, kierownik biura Instytutu.

Dyrektor prof. dr Kazimierz Kling stwierdził prawomocność zebrania i zaproponował na Przewodniczącego inż. Witolda Sągajłłę, co Zebrani jednomyślnie uchwalili. Na sekretarza Przewodniczący zaprosił inż. J. Z. Zaleskiego.

Na wstępie Zebrani uczcili przez powstanie pamięć zmarłych w 1938 r. Członków Stowarzyszenia ś.p. Michała Nikła i Adama Podoskiego.

Następnie Przewodniczący odczytał następujący porządek dzienny: 1) Zagajenie, 2) Odczytanie protokołu ostatniego Walnego Zgromadzenia, 3) Sprawozdanie Dyrektora i Kierowników Działów z działalności Instytutu, 4) Sprawozdanie Kuratorium, 5) Wnioski i Interpelacje.

Po przyjęciu porządku obrad Przewodniczący udzielił głosu Sekretarzowi inż. J. Z. Zaleskiemu, który odczytał protokół ostatniego XIV Walnego Zgromadzenia. Protokół przyjęto bez dyskusji.

W punkcie trzecim porządku obrad, na zaproszenie Przewodniczącego, Dyrektor Instytutu prof. dr Kazimierz Kling złożył sprawozdanie z działalności Instytutu, zaznajamiając Walne Zgromadzenie z wynikami prac oraz ważniejszymi wydarzeniami na terenie Instytutu.

Po sprawozdaniu Dyrektora składali sprawozdania z prac badawczych Instytutu: inż. J. Z. Zaleski z prac Działu Nieorganicznego, inż. St. Gąsiorowski, z prac Działu Węglowego, inż. H. Starczewska-Chorażyna z prac Działu Węgla Aktywnego, inż. K. Cybulski z prac Działu Syntezy Kauczuku, dr. St. Bąkowski z prac Działu Organicznego, inż. J. Z. Zaleski w zastępstwie prof. Dr. J. Czochrańskiego z prac Działu Metalurgicznego, inż. J. Pfanhauser z prac Działu Analitycznego.

Po sprawozdaniu z prac badawczych Działu Węgla Aktywnego wywiązała się dyskusja, w której zabierali głos prof. K. Smoleński i inż. H. Starczewska-Chorażyna.

W punkcie czwartym porządku dziennego gen. Józef Czikel przedłożył Walnemu Zgromadzeniu następujące Sprawozdanie Kuratorium:

Kuratorium Chemicznego Instytutu Badawczego na posiedzeniu odbytym w dniu 6 kwietnia 1938 r. w obecności Pana Prezydenta Rzeczypospolitej, Prof. Dr. Ignacego Mościckiego, i Ministra Wyznań Religijnych i Oświecenia Publicznego, prof. dr. Wojciecha Świątowskiego, pod przewodnictwem Prezesa Kuratorium pana Wicepremiera inż. Eugeniusza Kwiatkowskiego, wysłuchało sprawozdania z ogólnej działalności Instytutu, złożonego przez dyrektora prof. dr. Kazimierza Klinga, oraz zapoznało się ze sprawozdaniem finansowym Zarządu za okres od 1 kwietnia 1936 r. do 31 marca 1937 r. i Komisji Rewizyjnej za powyższy okres.

W dyskusji Pan Wicepremier podniósł, że jedna część postulatów Instytutu, a mianowicie zabiegi o stabilizację, została pomyślnie załatwiona. Również pomyślnie zapowiada się sprawa rozbudowy pawilonów specjalnych. Pan Wicepremier sądzi, że także chemiczny przemysł prywatny weźmie udział w rozbudowie Instytutu.

Pan Prezes Ciszewski oświadczył, że Przemysł Węglowy, dla którego Chemiczny Instytut Badawczy jest autorytetem naukowo-badawczym, nadal utrzyma najściślejszy kontakt z Instytutem. Wykonywane przez Instytut prace koksownicze, prace nad samozapalaniem się węgla, analizy węglowe, są niezmiernie ważne dla Przemysłu Węglowego.

Po wyczerpaniu dyskusji Przewodniczący poddał pod głosowanie następujący wniosek, który został przyjęty jednomyślnie: „Kuratorium Chemicznego Instytutu Badawczego na posiedzeniu w dniu 6 kwietnia 1938 r., po przyjęciu do wiadomości sprawozdania finansowego Zarządu Instytutu za czas od 1 kwietnia 1936 r. do 31 marca 1937 r., oraz sprawozdania Komisji Rewizyjnej Instytutu, uchwała udzielić Zarządowi Instytutu a b s o l u t o r i u m za powyższy okres sprawozdawczy”.

Wniosek Prezesa Ciszewskiego o koordynacji prac nad polskim węglem uchwalono przekazać Zarządowi Instytutu.

Sprawozdania z prac Instytutu złożyli kierownicy Działów.

Po wysłuchaniu sprawozdań z prac badawczych Kuratorium uchwalilo następujący wniosek: „Kuratorium po rozpatrzeniu sprawozdań za rok 1936/37 wyraża pełne uznanie za dokonaną pracę przede wszystkim p. prof. dr Klingowi oraz wszystkim pp. Kierownikom Działów Ch. I. B.”

Przewodniczący poddał głosowaniu wniosek Dyrektora Instytutu następującej tre-

ści: „Kuratorium Chemicznego Instytutu Badawczego uchwała serdeczne podziękowanie Towarzystem Węglowym, które zadeklarowały pomoc finansową na cele budowy pawilonu węglowego Instytutu”. Kuratorium powyższy wniosek uchwalilo jednomyślnie.

Preliminarz budżetowy Instytutu na okres od 1. IV. 1938 r. do 31 marca 1939 r. według układu rzeczowego oraz działowego, zamykający się w wpływach i wydatkach ogólną sumą 1 532 000 zł, referował Dyrektor Instytutu, który zwrócił uwagę Kuratorium na przewidywany niedobór w wysokości 69 000 zł, o ile Instytut nie otrzyma odpowiednich subwencji na rozszerzone prace.

Preliminarz budżetowy na rok 1938/39 Kuratorium przyjęło jednomyślnie.

Kuratorium uchwalilo zaprosić do Komisji Rewizyjnej Instytutu:

1. B. Wiceministra inż. Kazimierz Górskiego,
2. Inspektora Banku Gosp. Krajowego, Gustawa Scholtza.

Powyższe Sprawozdanie Kuratorium Zebrani przyjęli bez dyskusji po czym Przewodniczący złożył w imieniu Walnego Zgromadzenia podziękowanie Dyrektorowi i Członkom Zarządu za wyczerpujące i zadowolające Walnego Zgromadzenia z pomyślnymi wynikami prac Instytutu.

Wobec nie zgłoszenia wolnych wniosków i interpelacji Przewodniczący zamknął zebranie.

O szelaku syntetycznym¹⁾

La laque en écaillés synthétique

T. DOMAŃSKI i S. DZIACZKOWSKI

Lignoza S. A. Katowice, Wytwórnia Krywałd, Laboratorium

Nadeszło 8 listopada 1938

Zagadnienie zastąpienia szelaku naturalnego produktami syntetycznymi wydaje się interesujące zarówno ze względu na samowystarczalność, jak również ze względu na stale wzrastające użycie tych środków syntetycznych do celów lakierniczych, co przemawia za opłacalnością dobrego rozwiązania tej kwestii. O ważności tego zagadnienia świadczy również fakt istnienia całego szeregu takich środków zastępczych oraz dążność do opracowywania coraz to nowszych i dostosowania ich do różnorodnych wymagań, jakie im stawia technika lakiernicza.

Dotychczas używane środki syntetyczne zastępcze dla szelaku naturalnego należą przeważnie do grupy żywie sztucznych, produktów kondensacji fenolowo-formaldehadowej. Czynnikiem hamującymi przez czas dłuższy zastosowanie tych produktów były: kruchość filmu, jego wrażliwość na światło oraz przykry zapach. Trudności te w dużej mierze usunięto z produktów obecnie stosowanych, a znanych pod różnymi nazwami jak np. *Laccain*, *Celoresen* itp. Zwłaszcza duże zastosowanie znalazł cały szereg albertoli jak *Albertol 110 K*, *Albertol K 6 S*, *Albertol 35 K* i wiele innych.

Druga grupa tych środków zastępczych oparta jest na znanym od dawna zjawisku polikondensacji aldehydów pod wpływem al-

¹⁾ Referat wygłoszony na IV Zjeździe Chemików Polskich w Wilnie 29/VI — 2/VII 1938

kaliów. O ile nam wiadomo, zagadnienie to zostało praktycznie dobrze rozwiązane, jedynie przez firmę dr Aleks. Wacker w Monachium, która wprowadziła na rynek produkty oparte na tej reakcji pod nazwą *Syntellack* lub *Wackerkunstschellack*.

Rozwijający się obecnie przemysł acetyleny i jego pochodnych, a więc i aldehydów, skłonił nas do zbadania przydatności aldehydu octowego do syntezy szelaku sztucznego.

Literatura omawia to zagadnienie ogólnikowo i nie dostarcza wskazówek odnoszących się do przebiegu tej syntezy. Wśród patentów będących własnością firmy Aleks. Wacker jedynie niem. pat. 639624 odnosi się do wyżej omawianych produktów, przy czym chroni on zastosowanie do tego celu tylko aldehydów wyższych, to jest krotonowego, butylowego i kapronowego.

Początkowo przeprowadziliśmy doświadczenia w myśl cytowanego patentu, przy czym okazało się, że reakcje przebiegają na ogół zgodnie z opisem, produkty otrzymane są dobre, jednak wysoka cena stosowanych tu wyższych aldehydów wyklucza praktyczne zastosowanie tych metod w naszych warunkach.

Z kolei stosowaliśmy aldehyd octowy i wodorotlenek sodowy. Reakcja zachodziła wprawdzie dobrze, jednakże produkt wykazywał początkowo szereg wad, które utrudniały jego zastosowanie lakiernicze. Zadaniem więc naszym było produkt ten uszlachetnić w tym stopniu, by w użyciu wykazywał wszelkie cechy szelaku naturalnego. Najważniejszą z wad była zbyt ciemna barwa surowego produktu. Roztwór bowiem alkoholowy barwy ciemno-wiśniowej, dawał film o niemal tym samym odcieniu, w przeciwieństwie do filmów szelaku naturalnego, które cechują się barwą żółtą lub jasno-brunatną, mimo również ciemnej barwy roztworów alkoholowych. Również niski punkt topnienia, oraz mała wytrzymałość powodowały bezużyteczność w omawianym przez nas zastosowaniu.

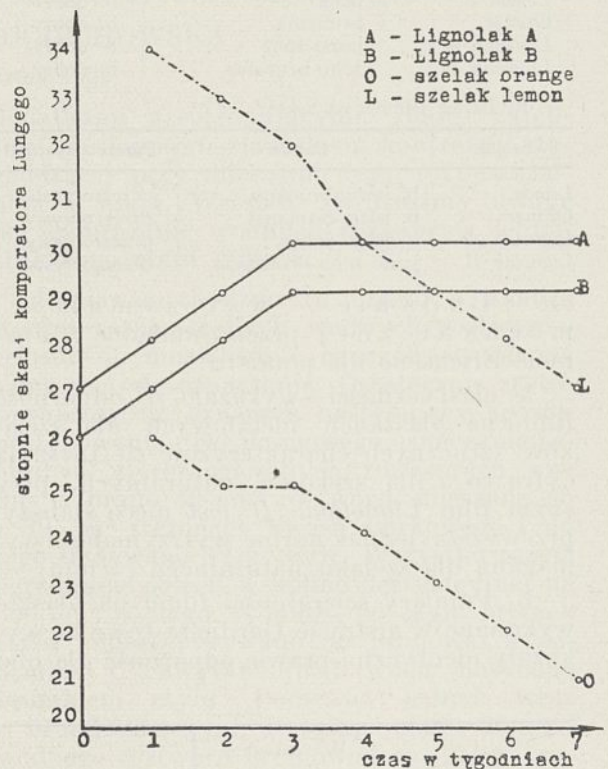
Trudności te udało się przewyciężyć i ostatecznie przyrządzić żywicę dwoma metodami, opartymi na polikondensacji aldehydu octowego pod wpływem wodorotlenku sodowego z zastosowaniem dodatku kwasu salicylowego oraz odpowiedniej obróbki cieplnej.

Badania porównawcze pomiędzy produktami naszymi, z których jaśniejszy nazwaliśmy *Lignolakiem A*, zaś ciemniejszy *Lignolakiem B*, a szelakami naturalnymi gatunku *Lemon* i *Orange* polegały na porównaniu; 1) rozpuszczalności, 2) barwy, 3) połysku, 4) wytrzymałości mechanicznej i chemicznej.

1) **Rozpuszczalność** badano w kilku rozpuszczalnikach organicznych. Próby prowadzono jedynie do koncentracji maksymalnej 50%-ej wyrażonej liczbą 100.

Szelak	Rozpuszczalnik				
	Me-tanol	Eta-nol	Pen-tanol	Ace-ton	Kw. octowy
<i>Lemon</i>	93	93	97	62	90
<i>Orange</i>	93	93	97	62	90
<i>Lignolak A</i>	100	100	100	55	100
<i>Lignolak B</i>	100	100	100	60	100

2) **Barwa.** Trwałość barwy a) sproszkowanych szelaków naturalnych i sztucznych, badano w komparatorze odblaskowym *Hellige*. Wykazano, co uwidoczni wykres, że szelaki naturalne wystawione na działanie światła i powietrza, ciemnieją (krzywe



Rycina 1.

opadające *L* i *O*), podczas gdy szelaki sztuczne w słabym stopniu jaśnieją (wzrost krzywych *A* i *B*) co, jak stwierdzono nie wpływa na pogorszenie filmu. b) Badanie nad trwałością barwy 50%-owych roztworów szelaku w alkoholu wykonywano w kolorymetrze

Barwa 50%-owych roztworów alkoholowych

Szelak	Barwa	Roztwór
<i>Lemon</i>	brunatna	mętny
<i>Orange</i>	ciemno-brunatna	mętny
<i>Lignolak A</i>	czerwona	klarowny
<i>Lignolak B</i>	ciemno-czerwona	klarowny

Lungego. Pomiary przez cały czas obserwacji wykazały niezmienną adsorpcję światła, wyrażającą dla *Lignolaku A*—78,5%, zaś dla *Lignolaku B*—88,5%.

3) Badanie połysku i barwy filmu przeprowadzono przez porównanie ze sobą filmów szelaków naturalnych i sztucznych wykonanych a) na drzewie i b) na szkle. Połysk obu par produktów jest identyczny: różnica w barwie między szelakiem *Lemon* i *Lignolakiem A* początkowo nie istniejąca, po pewnym czasie pojawiła się w postaci ściemnienia szelaku naturalnego. Porównanie szelaku *Orange* i *Lignolaku B* również wykazało zmianę w kierunku ściemnienia *Orange'u*.

a) Barwa i połysk na drzewie.

Szelak	Barwa	Roztwór
<i>Lemon</i>	żółta	b. dobry
<i>Orange</i>	brunatna	b. dobry
<i>Lignolak A</i>	jasno-żółta	b. dobry
<i>Lignolak B</i>	żółto-brunatna	b. dobry

b) Barwa filmów na szkle.

Szelak	Barwa	Przezroczystość
<i>Lemon</i>	b. jasno-brunatna	przezroczysty
<i>Orange</i>	b. jasno-brunatna	przezroczysty
<i>Lignolak A</i>	b. jasno-żółta	przezroczysty
<i>Lignolak B</i>	jasno-żółto-brunatna	przezroczysty

4) Badanie wytrzymałości mechanicznej przeprowadzone w aparacie Erichsena dla pomiaru:

a) elastyczności—wykazało, że odporność filmu na blaszkach metalowych dla szelaków sztucznych charakteryzuje się tą samą cyfrą co i dla szelaków naturalnych, przy czym film *Lignolaku B* jest nieco słabszy, przewyższa jednak normę wytrzymałości wymaganej dla szelaku naturalnego (4 mm).

b) Pomiary ścieralności filmu na blaszce wykonane w aparacie Gardnera również wykazały identyczną prawie odporność dla obu

naturalnych szelaków i *Lignolaku A*, oraz nieco mniejszą dla *Lignolaku B*, co pokrywa się z oceną wyników osiągniętych na aparacie Erichsena.

Wytrzymałość filmu na blaszkach:

a) w aparacie Erichsena.

Szelak	Wytrzymałość w mm ugięcia blaszki
<i>Lemon</i>	7,0
<i>Orange</i>	7,0
<i>Lignolak A</i>	7,0
<i>Lignolak B</i>	5,2

b) w aparacie Gardnera.

Szelak	Wytrzymałość w kg przesypanego karborundu
<i>Lemon</i>	wytrzymuje 2,5 kg
<i>Orange</i>	wytrzymuje 3,0 kg
<i>Lignolak A</i>	wytrzymuje 3,0 kg
<i>Lignolak B</i>	wytrzymuje 1,75 kg

Badania wpływu rozcieńczonych kwasów i zasad na filmy przeprowadzono przez zanurzenie w odpowiednich roztworach deszczek pociągniętych szelakiem. Po dwóch tygodniach stwierdzono podobne na ogół zachowanie się szelaków sztucznych i naturalnych wobec tych roztworów, co ujęto w zestawieniu na tablicy 1.

Wnioski.

Jak z powyższych zestawień wynika, *Lignolaki* nasze odpowiadają na ogół wymaganiom stawianym szelakom naturalnym, a nawet przewyższają te ostatnie pod względem trwałości barwy. Praktyczne znaczenie opisanej metody ich otrzymywania wydaje się być jednak ograniczone, ze względu na wysoką cenę surowców wyjściowych na rynku krajowym. Możliwość konkurencji tych produktów z szelakami naturalnymi zjawiałaby się dopiero przy znacznym potaniu aldehydu octowego, co może być wynikiem rozwoju przemysłu acetylenowego w Polsce.

TABLICA 1.

Szelak	W roztworze 5 %					
	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	Na ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ CO ₃	NaOH
<i>Lemon, Orange, Lignolak A, Lignolak B</i>	nie ulega zmianie	nie ulega zmianie	słabo rozpuszczalny	słabo rozpuszczalny	silniej rozpuszczalny	b. silnie rozpuszczalny
Wygląd filmu po wysuszeniu:						
<i>Lemon</i>	słabo zmatowany	bez zmian	słabo zmatowany	silnie zmatowany	silnie zmatowany	film zupełnie zeszedł
<i>Orange</i>	zmatowany	słabo zmatowany	słabo zmatowany	silnie zmatowany	silnie zmatowany	film zupełnie zeszedł
<i>Lignolak A</i>	słabo zmatowany	bez zmian	słabo zmatowany	zmatowany	b. silnie zmatowany	zmatowany
<i>Lignolak B</i>	słabo zmatowany	słabo zmatowany	słabo zmatowany	silnie zmatowany	b. silnie zmatowany	silnie zmatowany

Streszczenie.

Podano sposób otrzymywania 2-ch szelaków syntetycznych, opartych na podstawie polikondensacji aldehydu octowego pod wpływem stałego wodorotlenku sodowego oraz omówiono własności tych produktów pod względem: barwy i jej trwałości, polysku, wytrzymałości mechanicznej i chemicznej, przy czym stwierdzono, że te produkty sztuczne odpowiadają wymaganiom dla szelaków naturalnych i nadają się do ich zastąpienia.

ZUSAMMENFASSUNG

Ueber Synthetische Schellacke.

Verfasser berichten über zwei, auf der Polykondensation von Azetaldehyd unter dem Einfluss von festem Natriumhydroxyd beruhende Verfahren der Darstellung von synthetischen Schellacken. Die Eigenschaften der so erhaltenen Produkte, wie Farbe, Glanz, mechanischer Widerstand, werden im Vergleich mit natürlichen Schellacken besprochen. Es wird festgestellt, dass diese künstlichen Produkte den an die natürlichen Schellacke gestellten Anforderungen entsprechen und die natürlichen Stoffe ersetzen können.

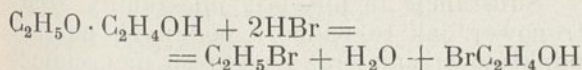
O pewnych własnościach wodnych roztworów jednoetylowego eteru glikolu

Sur quelques propriétés caractéristiques des solutions aqueuses de l'éther monoéthylique du glycol

W. DOMINIK i J. WOJCIECHOWSKA

Nadeszło 16 stycznia 1939

W pracy jednego z nas, wykonanej wspólnie z M. Hausem¹⁾ zwrócono uwagę na szczególną przydatność eteru jednoetylowego glikolu, zwanego także celosolwem, do ekstrakcji drewna, przy czym jako pozostałość stałą dostaje się mniej lub więcej czystą celulozę, podczas gdy w roztworze znajduje się obok drobnej ilości kwasu reszta, która przy odpowiednich warunkach gotowania przedstawia 50—55% pierwotnej masy drewna. W wymienionej pracy stwierdzono, że eter jednoetylowy glikolu nie łączy się na trwałe związki ani z celulozą ani ze składnikami ekstraktu, gdyż daje się i z jednego i z drugiego z tych materiałów wypędzić za pomocą pary wodnej. Wypędzanie to uskuteczniało w temperaturze 130°. Do oznaczania rozpuszczalnika posługiwano się przeprowadzaniem go na bromek etylu, który zbierano w probówce z podziałką i przeliczano na eter etylowy glikolu według równania:



Jeśli szukaną ilość celosolwu w gramach oznaczymy przez X zaś odczytaną ilość bromku etylu w cm^3 nazwiemy a , wtedy mamy $X = 1,18 a$.

Celem niniejszej pracy było szczegółowe zbadanie tych własności celosolwu, które mogą mieć znaczenie przy jego regeneracji. Należało więc przede wszystkim zbadać temperatury wrzenia różnych mieszanin omawianego związku z wodą i z ewentualnymi

dotatkami azeotropującymi. Nadto zajęliśmy się ilościowo zjawiskiem kontrakcji, zachodzącej przy mieszaniu tego rozpuszczalnika z wodą. Wreszcie zwróciliśmy uwagę na wymrażanie wodnych roztworów jednoetylowego eteru glikolu.

Ponieważ chodziło tu często o analizę bardzo rozcieńczonych wodnych roztworów celosolwu, musieliśmy naprzód usprawnić samą metodę oznaczania. Ostatecznie zastosowaliśmy do oznaczeń następujący sposób postępowania. Do ilościowego oznaczania celosolwu w rozcieńczonych roztworach wodnych brano 40 cm^3 roztworu, mieszano go z 39 cm^3 stężonego kwasu siarkowego i do tego dodawano 32 g KBr. Wszystko razem ogrzewano powoli w kolbie destylacyjnej na 500 cm^3 w ciągu 1/2 godz., po czym bromek etylu oddestylowywano do próbówki z podziałką i chwytało pod wodą nasyconą bromkiem etylu. Ponieważ jednak wraz z bromkiem etylu destyluje około 25 cm^3 wodnego roztworu bromowodoru, który także rozpuszcza bromek etylu, należało ustalić poprawkę, jaką trzeba wprowadzić na rozpuszczalność bromku etylu w tymże roztworze. Poprawkę tę należy dodać do odczytanej objętości bromku. Wartość tę znaleziono przez kilkakrotne oznaczenie bromku etylu w wodnych roztworach celosolwu o znanym stężeniu, przy czym posługiwano się 2%-owym roztworem celosolwu. Średnio poprawka wynosiła 0,13 cm^3 . Wobec tego posługiwaliśmy się w przeliczeniach wzorem: $X = 1,18 (0,13 + a)$

Po usprawnieniu metody oznaczania przystąpiliśmy do badań właściwych, które po kolei opiszemy.

¹⁾ W. Dominik i M. Haus. *Ekstrakcja drewna za pomocą jednoetylowego eteru glikolu*. *Przem. chem.* 22, 97—107. (1938).

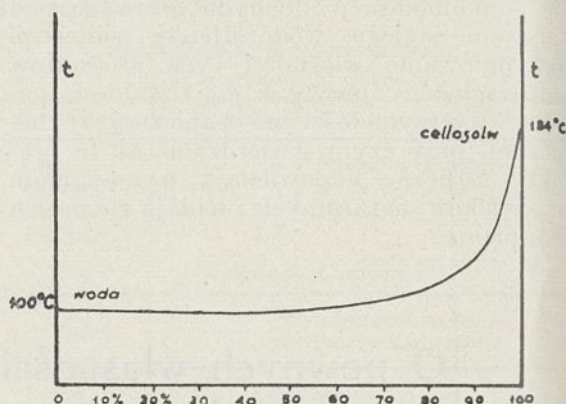
I. Krzywa wrzenia mieszanin eteru jednoetylowego glikolu z wodą.

Do oznaczeń punktów wrzenia różnych mieszanin posługiwano się ebulioskopem W. Świątosławskiego²⁾.

Zastosowano następujący sposób postępowania: Do suchego ebuliometru dano 25 cm³ destylowanej wody i oznaczono jej temperaturę wrzenia. Następnie wprowadzano porcjami celosolv i oznaczano temperaturę wrzenia poszczególnych mieszanin, powiększając za każdym razem stężenie celosolwu w roztworze w przybliżeniu o 1%. Postępowano tak dotąd, aż objętość cieczy w ebuliometrze wyniosła 50 cm³. Następnie znowu do suchego ebuliometru dano 25 cm³ celosolwu i dodawano stopniowo wodę podnosząc stężenie wody w roztworze za każdym pomiarem w przybliżeniu o 1%. Równocześnie notowano temperatury wrzenia otrzymanych mieszanin.

% zawartość cell. w roztworze	Temp. wrzenia °	Ciśnienie w mm Hg	% zawartość cell. w roztworze	Temp. wrzenia °	Ciśnienie w mm Hg
0,	100°	760	46,03	99,247	760,5 mm
0,76	99,974	..	47,03	99,264	..
1,88	99,944	..	48,00	99,274	..
2,87	99,870	..	49,05	99,293	..
3,80	99,822	..	50,06	99,313	..
4,69	99,800	..	51,04	99,335	..
5,55	99,740	..	52,00	99,349	..
6,36	99,710	..	53,01	99,385	..
7,27	99,660	..	54,00	99,413	..
8,12	99,600	..	55,03	99,447	..
8,92	99,610	..	56,04	99,481	..
9,71	99,573	..	57,00	99,515	..
10,49	99,560	762	58,00	99,560	755,5 mm
11,25	99,540	..	59,01	99,622	..
12,28	99,532	..	60,06	99,674	..
12,74	99,478	..	61,00	99,726	..
13,46	99,498	..	62,01	99,781	..
14,18	99,485	..	62,91	99,851	..
14,88	99,453	..	63,94	99,940	..
15,57	99,480	..	65,00	100,020	..
16,25	99,470	..	66,02	100,110	..
16,92	99,456	..	67,00	100,210	..
17,57	99,446	764	67,99	100,320	..
18,22	99,419	..	68,98	100,470	..
18,86	99,409	..	70,00	100,620	..
19,49	99,384	..	70,96	100,780	..
20,10	99,352	..	71,95	100,940	..
20,74	99,368	..	72,84	101,120	..
21,36	99,359	..	73,77	101,320	..
21,95	99,331	..	74,85	101,590	..
22,53	99,314	..	75,97	101,870	758 mm
23,10	99,305	..	77,09	102,150	..
23,64	99,292	..	78,04	102,350	..
24,25	99,284	..	78,99	102,850	..
24,84	99,282	758	79,94	103,130	..
26,03	99,279	..	80,91	103,450	..
27,04	99,275	..	81,90	104,010	..
28,02	99,270	763	82,92	104,630	..
28,98	99,267	..	83,99	105,150	759 mm
30,04	99,265	..	85,00	105,710	..
31,06	99,266	..	85,95	106,520	..
32,06	99,261	..	86,92	107,430	..
33,03	99,255	..	87,90	108,320	..
33,98	99,258	..	88,93	109,200	..
35,01	99,254	..	89,94	110,425	..
36,00	99,225	..	91,00	111,609	..
36,98	99,217	..	92,00	113,230	..
38,01	99,213	..	92,96	114,520	..
39,02	99,224	..	93,94	116,410	760,5 mm
40,00	99,124	..	94,90	118,500	..
41,04	99,199	..	95,96	120,805	..
42,04	99,204	..	97,00	123,300	..
43,00	99,210	..	98,00	126,350	..
44,03	99,219	..	99,00	129,450	..
45,01	99,230	..	100,00	133,930	..

Podana powyżej tablica zawiera punkty wrzenia różnych mieszanin pod ciśnieniem zbliżonym do 1 atmosfery.



Rycina 1.

W rezultacie dochodzi się do krzywej, przedstawionej na rycinie 1. Minimum temperatury wrzenia przypada dla tych mieszanin na 99,2° co odpowiada zawartości około 40% eteru w wodzie. Jednak w granicach od 20%—50% eteru temperatury wrzenia niewiele się różnią między sobą.

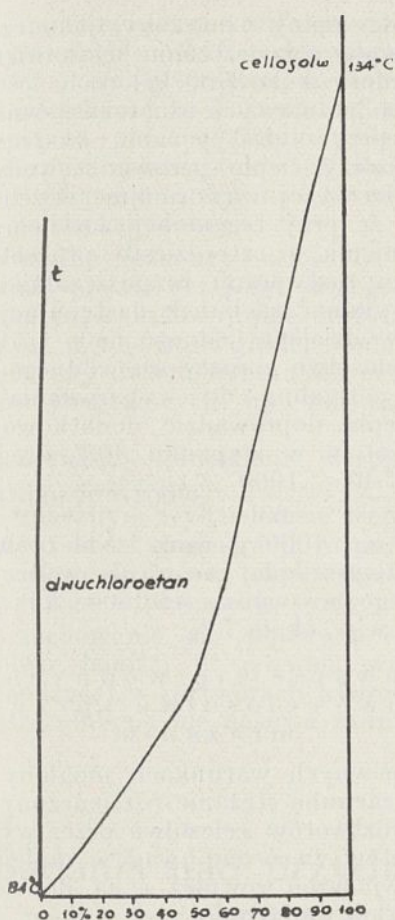
Z krzywej 1 widać, że rozdzielenie eteru jednoetylowego glikolu od wody przez zwyczajną destylację nie jest możliwe. Należało pomyśleć o usuwaniu wody z takich roztworów przy pomocy mieszaniny azeotropowej trójskładnikowej. Jako dodatek wybraliśmy naprzód symetryczny dwuchloroetan, który może być produktem ubocznym przy fabrykacji eterów glikolu. W związku z tym przystąpiliśmy do ustalenia, jak zachowują się podczas wrzenia mieszaniny tej substancji z cellosolwem.

II. Krzywa wrzenia mieszanin eteru jednoetylowego glikolu i symetrycznego dwuchloroetanu

Substancje te nie dają mieszaniny azeotropowej, jak to widać z podanych poniżej punktów wrzenia oraz z wykresu na rycinie 2 otrzymanego przy ich pomocy.

% zawartość eteru w chlorku etylenu	Temp. wrzenia
0	83,2
9,71	85,6
20,2	88,4
30,7	91,4
39,98	94,0
49,6	97,5
52,6	98,8
63,2	104,8
74,2	112,0
90,2	127,7
100,0	134,0

¹⁾ Prof. dr W. Świątosławski, *Ebuliometria*, Warszawa 1935 str. 12.



Rycina 2.

Destylacja azeotropowa.

Symetryczny dwuchloroetan daje się więc oddzielić przez zwyczajną destylację od cellosolwu. Z wodą natomiast daje ten związek mieszaninę azeotropową o p. wrz. 72° pod ciśnieniem 1 atm. W kilku oznaczeniach stwierdzono, że z wodnymi roztworami cellosolwu daje nasz dwuchloroetan mieszaniny wrzące około 72—73° jak to widać z następujących przykładów:

Zawartość cellosolwu w wodnym roztworze destylowanym z $C_2H_4Cl_2$	25%	36%
Temperatura wrzenia w °	72,5—73	73—73,5
Zawartość cellosolwu w wodnej warstwie destylatu	7,67%	8,4%
Stosunek obj. warstwy $C_2H_4Cl_2 : H_2O$	435 : 55	405 : 51

Z danych tych wynika, że można przy pomocy $C_2H_4Cl_2$ osiągnąć przy jednorazowej destylacji wodnego roztworu cellosolwu znaczne zagęszczenie wody w destylacie. Dla przekonania się o rezultacie wielokrotnego powtórzenia tej czynności wykonano próbę destylacji 6%-owego wodnego roztworu cellosolwu z symetrycznym dwuchloroetanem z kolumną wzmacniającą dwudziestopółkową. Rezultat był następujący:

Zawartość cellosolwu w wodnym roztworze destylowanym z $C_2H_4Cl_2$.6%
 Zawartość cellosolwu w wodnej warstwie destylatu0,38%
 Stosunek obj. warstwy $C_2H_4Cl_2$ do warstwy H_2O 900:100

W próbie powyższej oddestylowano 20% obj. pierwotnego wodnego roztworu. Doświadczenie to wskazuje, że symetryczny dwuchloroetan nadaje się wcale dobrze do stężania wodnych roztworów cellosolwu na drodze destylacji azeotropowej. Wadą jego jest dość duże zużycie ciepła na oddestylowanie wody. Z jedną objętością wody przechodzi bowiem 9 objętości dwuchloroetanu o c. wł. 1,265. Na 1 kg. wody wypada więc 11,4 kg $C_2H_4Cl_2$. Regnault podaje całkowite ciepło parowania dwuchloroetanu na 97,7 kal. skąd na 1 kg destylującej równocześnie wody mamy 1114 kal. Zaletą $C_2H_4Cl_2$ jest natomiast duża różnica p. wrz. między nim a cellosolwem.

Dla zbadania, jakby się oddzielanie wody układało przy użyciu wyżej wrzącego dodatku, zrobiono kilka oznaczeń punktu wrzenia oraz próbnych destylacji wodnych roztworów eteru etylowego glikolu z mrówczanem amilowym. Wybrano mrówczan amilowy jako jeden z estrów, które mogłyby wchodzić w rachubę przy usuwaniu wody. Związek ten pod względem temp. wrzenia zbliża się do stosowanego przy odwadnianiu octanu butylu, ale dla naszych celów był on wygodniejszy w użyciu ze względu na stosowaną metodę oznaczania cellosolwu w destylacie. Z octanu butylu mogła bowiem większa ilość alkoholu butylowego przedostać się do roztworu wodnego i wpływać w postaci bromku butylu na wyniki oznaczeń cellosolwu. Ester alkoholu amilowego, jako trudno w wodzie rozpuszczalnego, dawał większą pewność uniknięcia błędów.

Wyniki destylacji z mrówczanem amilu są następujące:

Zawartość cellosolwu w wodnym roztworze destylowanym z mrówczanem amilowym	25%	40%
Temp. wrzenia	90°	90°
Zawartość cellosolwu w wodnej warstwie destylatu	16,59%	16,69%
Stosunek warstwy estru do warstwy wody	170 : 54	173 : 55

Destylacja 16 %-owego roztworu wodnego cellosolwu z nadmiarem mrówczanu amilu z zastosowaniem kolumny wzmacniającej dwudziestopółkowej doprowadziła do następującego wyniku:

Zawartość cellosolwu w wodnym roztworze destylowanym z mrówczanem amilu	16%
Zawartość cellosolwu w wodnej warstwie destylatu	0,38%
Stosunek obj. warstwy mrówczanu amilu do warstwy wody	340 : 108

Wyniki te są znacznie korzystniejsze od uzyskanych przy pomocy dwuchloroetanu,

gdyż ilość porywacza na 1 kg wody jest mniejsza, a efekt pod względem rozdzielania raczej lepszy.

Fakt ten był do przewidzenia, gdyż podobne zjawisko można obserwować przy stężaniu wodnych roztworów kwasu octowego, na co jeden z nas już dawniej zwrócił uwagę^{3, 4)}.

Użycie wyżej wrzącego dodatku azeotropowego redukuje w tym wypadku ilość potrzebnego dodatku do 2,74 kg mrówczanu amilu (c.wł. 0,871) na 1 kg wody, co przy całkowitym cieple parowania tego związku wynoszącym 130 kal/kg pozwala obliczyć zapotrzebowanie ciepła w wysokości 356 Kal na 1 kg destylującej równocześnie wody tj. przeszło trzy razy mniej niż przy zastosowaniu dwuchloroetanu.

Przedstawione tu wyniki wskazują, że usuwanie wody z celosolwu daje się zrealizować na drodze destylacji azeotropowej bez szczególnie trudności i przy stosunkowo małym zużyciu ciepła. W dążeniu do zredukowania rozchodu ciepła do minimum należy raczej poświęcić korzyści, wynikające z dużej różnicy punktów wrzenia między celosolwem a dodatkiem azeotropującym, poszukując najwłaściwszych rozwiązań przez odpowiednią konstrukcję aparatury, uwzględniającą krzywą destylacji mieszanin wody i celosolwu.

Kontrakcja w roztworach wodnych celosolwu.

Zjawisko kontrakcji w wodnych roztworach celosolwu połączone jest ze znacznym efektem kalorycznym, o którym przy stężaniu takich roztworów nie należy zapominać.

Samą kontrakcję znaleziono, mierząc objętość mieszanin znanych objętości wody i celosolwu przy stałej temperaturze 20°. Oto wyniki pomiarów:

Wody cm ³	celosolwu cm ³	mieszani- niny cm ³	Kontrakcja w %-ch		
			ogólnej obj.	objekt. eteru.	objekt. wody
45,0	5	49,6	0,8	8	0,9
42,5	7,5	49,4	1,2	8	1,4
40,0	10	49,2	1,6	8	2,0
37,5	12,5	49,0	2,0	8	2,66
25,0	25,0	48,3	3,4	6,8	6,8
12,5	37,5	48,6	2,8	3,79	11,2
7,5	42,5	49,15	1,7	2,00	11,3
5	45,0	49,44	1,12	1,24	11,2

Należy podkreślić, że celosolw w nadmiarze wody zmniejsza swą objętość stale o 8% Woda zaś w nadmiarze celosolwu o 11,2%.

³⁾ W. Dominik *Metody przeróbki destylatów drewna*, Przegląd chem. II. 4 (1938)

⁴⁾ W. Dominik. *Sposób otrzymywania stężonego kwasu octowego z surowego octu drzewnego*. Pat. pol. 26172. 1938.

Efekt cieplny oznaczony, jako cząsteczkowe ciepło rozpuszczania celosolwu w wodzie wynosi około 3700 kalorii.

Na podstawie tych oznaczeń można przyjąć, że przy oddestylowaniu wody z celosolwu należy ciepło parowania wody obliczać nieco wyżej niż normalnie. Jeżeli przyjmujemy, że przy regeneracji będziemy mieć do czynienia z czterdziesto procentowymi wodnymi roztworami rozpuszczalnika, możemy wykonać rachunek następujący:

Na wydzielenie jednego mola tj. 90 gramów celosolwu z roztworu wodnego trzeba ponad potrzebną do wyparowania wody ilość ciepła doprowadzić dodatkowo 3700 kal a zatem w wypadku 40%-owego roztworu $\frac{40}{90} \cdot \frac{1000}{60} \cdot 3700 = 27400$ małych kaloryj na 1000 g wody. Należy więc do całkowitego ciepła parowania wody, przyjmowanego w wysokości 600 kal. dodać 27,4, a więc około 5%.

Zachowanie się wodnych roztworów celosolwu przy wymrażaniu.

W pewnych warunkach mogłoby wchodzić w rachubę stężanie rozcieńczonych wodnych roztworów celosolwu przez wymrażanie. Dlatego zwrócono uwagę w niniejszej serii doświadczeń również i na obniżenie p. zamarzania wody przez eter etylowy glikolu. Okazało się przy tym, że znalezione obniżenia są znacznie większe od teoretycznie przewidzianych przy założeniu, że eter etylowy glikolu rozpuszcza się bez hydratacji. Gdy natomiast założymy, że na jedną cząsteczkę eteru ulega związaniu 4—5 cząsteczek wody, zgodność z teorią jest wystarczająca, jak to widać z zestawienia.

Rozpuszczono na 1000 g wody	Znaleziono obniżenie p. zam.	Obniżenie temperatury obliczone dla C ₄ H ₁₀ O ₂	Obniżenie temperatury obliczone dla C ₂ H ₁₀ O ₂ ·5H ₂ O
0,5275 mola eteru	1,006°	0,950°	1,024°
1,0000 „ „	2,040°	1,850°	2,040°
2,4400 „ „	5,706°	4,514°	5,790°

Zachodzące tu zjawisko uwodnienia celosolwu nie wpływa zresztą w niekorzystny sposób na możliwości stężania rozcieńczonych roztworów przez wymrażanie, które mogłoby być aktualne wtedy, gdyby z jakichkolwiek powodów w trakcie przeróbki wystąpiły takie roztwory w większej ilości i gdyby ich stężanie na drodze gotowania wypadło za drogo.

Streszczając uzyskane w powyższej pracy wyniki możemy powiedzieć, że:

1) jednoetylowy eter glikolu daje z wodą mieszaninę o temp. wrzenia niższej od

wody, mianowicie pod ciśnieniem atmosferycznym około 99,2^o, odpowiadającą zawartości około 40% eteru w wodzie.

2) właściwość ta pozwala na łatwe wypędzenie za pomocą pary wodnej resztek tego rozpuszczalnika tak z celulozy jak też i z otrzymanego z drewna ekstraktu ligninowo-polisacharydowego.

3) wodne roztwory celosolwu dają się odwodnić prawie bez strat samego rozpuszczalnika przez zastosowanie destylacji azeotropowej w obecności takich dodatków jak symetryczny dwuchloroetan lub pewne estry kwasów tłuszczowych, np. mrówczan amilowy.

4) Zjawisko kontrakcji występujące w wodnych roztworach celosolwu i związane ze znacznym wydzieleniem ciepła zwiększa nieco koszt regeneracji rozpuszczalnika ale zwiększenie to nie przekracza 5% kosztu zwykłego odparowania wody.

5) zachowanie się wodnych roztworów celosolwu poniżej 0^o pozwala wnioskować o zachodzącej w roztworach hydratacji tego rozpuszczalnika i nie nasuwa żadnych trud-

ności przy ewentualnym stężeniu rozcieńczonych wodnych roztworów przez wymrażanie wody.

ZUSAMMENFASSUNG

Über einige Eigenschaften wässriger Lösungen von Glykolmonoäthyläther.

Die Verfasser besprechen ihre Versuche über die Ebulliometrie und Kryometrie wässriger Lösungen von Glykolmonoäthyläther. Sie finden, dass solche Lösungen leicht durch Destillation mit Äthylenchlorid oder mit leicht siedenden Fettsäureestern entwässert werden können.

Die mit Wärmeentwicklung stattfindende Kontraktion beim Vermischen von Glykolmonoäthyläther mit Wasser beeinträchtigt den Wärmearaufwand bei der Entwässerung des Äthers nur in einem zu vernachlässigenden Grade. Das Minimum der Siedekurve der Gemische von Glykolmonoäthyläther und Wasser befindet sich bei ca 99,2^o (760 mm Hg) und ca 60% von Wasser.

Aus dem Institut
für Anorganische Chemie der Landwirtschaftlichen
Hochschule in Warszawa.

Badania nad przydatnością kazeiny krajowej do celów klejarskich w przemyśle dyktowym

Etudes sur l'utilisation de la caséine d'origine polonaise dans l'industrie des contre-plaqué

Dr. Inż. T. PERKITNY i Mgr. H. KRACHÓWNA.

Z laboratorium Państwowych Zakładów Przemysłu Dyktowego i Forniowego w Bydgoszczy

Nadeszło 17 stycznia 1939

Do produkcji kazeiny, zapoczątkowanej w roku 1920 przez Stany Zjednoczone Ameryki Północnej, przystąpiły w latach 1921—1925 liczne inne kraje, jak Argentyna, Australia, Anglia, Holandia i Francja, a w roku 1929 również i Polska.

Rozwój produkcji kazeiny w Polsce charakteryzują niżej podane liczby, zaczerpnięte z okólników Związku Gospodarczego Spółdzielni Mleczarskich w Poznaniu.

TABLICA 1.
Produkcja kazeiny w Polsce.

Rok	Ilość wyprod. kazeiny w tonach	Rok	Ilość wyprod. kazeiny w tonach	Rok	Ilość wyprod. kazeiny w tonach
1929	222	1932	37	1935	298
1930	444	1933	82	1936	430
1931	91	1934	141	1937	442

Na skutek chwilowego braku fachowców i odpowiednich urządzeń technicznych ka-

zeina wyrabiana w Polsce nie dorównywała początkowo pod wieloma względami kazeinie zagranicznej, co wpływało ujemnie na jej konsumpcję i poza ogólnym kryzysem gospodarczym przyczyniło się prawdopodobnie do przejściowego spadku produkcji w latach 1931 do 1934.

Do głównych wad ówczesnej kazeiny zaliczano wysoki stopień zanieczyszczeń, dużą zawartość tłuszczu, słabą kleistość, nadmierną kwasowość i wygórowaną cenę, która mimo wprowadzenia ceł protekcyjnych przewyższała cenę towaru obcego.

Dopiero od roku 1935 mniej więcej, dzięki stałemu udoskonalaniu metod fabrykacji i obniżeniu kosztów produkcji zarysowuje się znaczniejsza poprawa zarówno jakości kazeiny krajowej, jak i jej popytu na krajowym rynku. Obecny przemysł kazeinowy w Polsce, koncentrujący się głównie w kilkunastu nowoczesnych mleczarniach Województwa Poznańskiego i Pomorskiego, nastawiony jest już na roczną produkcję

około 1250 ton kazeiny włókienniczej, podpuszczkowej i kwasowej, mimo że wszystkie zainteresowane gałęzie przemysłu, jak przemysł włókienniczy, galalitowy, papierniczy, spożywczy i drzewny, zaopatrują się nadal w znaczne ilości surowca na rynkach zagranicznych.

Do głównych odbiorców kazeiny kwasowej, bo użytkujących ją w ilościach do tysiąca ton rocznie, należą liczne fabryki dykt w Polsce, to też ustosunkowanie się tych właśnie fabryk do kwestii zakupu surowca na rynku krajowym lub też zagranicznym posiada doniosłe znaczenie dla dalszego rozwoju krajowej produkcji kazeiny i stanowi tym samym ważne zagadnienie ogólnie gospodarcze.

Zagadnienie to zawiera w sobie dwa oddzielne problemy:

1) Problem kalkulacyjno-handlowy, który, o ile autorom wiadomo nie został, dotąd definitywnie rozwiązany przez miarodajne czynniki gospodarcze i zmusił fabryki dykt do przejściowego zwiększenia przywozu kazeiny zagranicznej.

2) Problem techniczny, dotyczący wyłącznie jakości kazeiny, bez uwzględnienia jej ceny.

Abstrahując w zupełności od problemu pierwszego, tj. od strony kalkulacyjno-handlowej zagadnienia, stwierdzić należy, że zarzuty techniczne, stawiane przez fabrykantów dykt kazeinie krajowej, wypływają raczej z domysłów i majsterskich przesądów, niż z szczegółowych obserwacji i konkretnych danych.

Ponieważ zaś dla rozstrzygnięcia tak ważnej gospodarczej kwestii, jaką jest techniczna przydatność krajowej kazeiny do celów klejarskich, miarodajne mogą być, zdaniem autorów, jedynie ściśle dane cyfrowe, przystąpiło laboratorium Państwowych Zakładów Przemysłu Dyktowego i Fornirowego w Bydgoszczy z początkiem roku 1937 do odnośnych badań na skalę zarówno laboratoryjną jak i fabryczną. Dotychczasowe wyniki tych badań zestawione są w pracy niniejszej.

Własności chemiczne kazeiny

Badaniom chemicznym poddano 26 różnych rodzajów kazeiny krajowej i 2 rodzaje kazeiny zagranicznej. Próbki pobrane do analiz pochodziły z 10% ilości worków, dostarczanych bieżąco do fabryki, tak że materiał objęty badaniami wynosił w sumie 231 ton kazeiny polskiej, 30 ton kazeiny holenderskiej i 30 ton kazeiny argentyńskiej.

Analizy chemiczne przeprowadzono w myśl Norm Niemieckich o Badaniu i Do-

stawie Kazeiny R. A. L. nr. 093 B z lutego 1932, oznaczając:

1) zawartość wody z różnicy wagi przed i po wysuszeniu około 3 g kazeiny w temperaturze 105°

2) zawartość popiołu przez spopielenie około 3 g kazeiny w tyglu porcelanowym

3) zawartość białka drogą oznaczenia azotu metodą Kjeldahla i przemnożenia procentów azotu przez współczynnik kazeinowy 6,39

4) kwasowość przez oznaczenie ilości $\text{cm}^3 0,1n$ ługu sodowego, użytego do zobojętnienia 1 g kazeiny.

Wyniki powyższych analiz, wyrażone w procentach wagi kazeiny bezwodnej oraz dla porównania odnośne normy niemieckie zawiera tablica 2.

TABLICA 2.

Dane analityczne kazeiny polskiej, argentyńskiej i holenderskiej

Pochodzenie kazeiny	Nr próbki	Zawartość w % wagi kazeiny bezwodnej			Kwasowość w cm^3 1,0 n NaOH
		wody	popiołu	białka	
Polska	1	14,94	3,59	88,30	10,10
Polska	2	12,76	3,55	86,76	11,67
Polska	3	11,38	3,79	84,11	10,64
Polska	4	11,46	3,78	88,62	10,23
Polska	5	9,70	2,19	86,98	12,37
Polska	6	9,96	2,87	87,09	12,85
Polska	7	10,70	4,11	85,75	14,30
Polska	8	8,59	3,69	85,09	11,87
Polska	9	8,41	4,11	84,13	12,55
Polska	10	8,48	4,10	86,37	9,96
Polska	11	10,33	3,32	87,32	10,31
Polska	12	9,76	3,55	86,17	10,79
Polska	13	10,83	4,39	85,96	14,04
Polska	14	10,79	3,38	87,80	10,79
Polska	15	10,44	3,82	86,25	10,29
Polska	16	9,19	3,37	85,52	12,62
Polska	17	10,54	4,03	85,98	11,87
Polska	18	10,86	3,29	88,34	11,65
Polska	19	7,22	3,68	85,41	12,72
Polska	20	8,58	4,22	85,24	13,04
Polska	21	8,74	3,73	85,26	12,22
Polska	22	8,61	4,23	85,38	12,10
Polska	23	10,89	4,46	86,44	10,88
Polska	24	8,63	3,21	83,05	13,45
Polska	25	10,72	4,42	86,39	11,04
Polska	26	13,57	4,10	87,08	11,84
Średnio dla kazeiny polskiej		10,2	3,7	86,2	11,8
Argentyna	27	10,72	3,91	89,44	9,03
Holandia	28	12,11	4,38	85,53	10,93
Normy niem. R. A. L. 093 B		maks. 13,6	maks. 4,4	min. 86,7	maks. 13,9

Jak wynika z tablicy 2, dane analityczne kazeiny krajowej nie we wszystkich wypadkach odpowiadają podanym normom niemieckim. Z ogólnej ilości z' adanych pró-

bek około 4% wykazuje nadmierną wilgotność, około 8% nadmierną zawartość popiołu, około 65% niedostateczną zawartość białka i około 8% nadmierną kwasowość. Stwierdzone odchylenia in minus zrównoważone są jednak odchyleniami in plus, tak że przy uwzględnieniu wartości przeciętnych dla całego zbadanego materiału, jedynie średnia zawartość białka, wynosząca 86,2% odbiega o 0,5% od obowiązującej normy 86,7%. Pozostałe zaś średnie wartości przewyższają wymagania norm, przy czym odchylenia na korzyść kazeiny krajowej wynoszą dla wilgotności 3,4%, dla zawartości popiołu 0,7% i dla kwasowości 2,1 cm³ 0,1n NaOH.

Dane analityczne kazeiny argentyńskiej przedstawiają się, jak wynika z tablicy 2, mniej korzystnie od średnich danych kazeiny krajowej pod względem wilgotności i zawartości popiołu, korzystniej natomiast pod względem zawartości białka i kwasowości. Na uwagę zasługuje głównie wysoka zawartość białka (89,4%) u kazeiny argentyńskiej, przewyższająca wymagania norm o 2,7%.

Kazeina holenderska przedstawia się jedynie pod względem kwasowości korzystniej od kazeiny krajowej, ustępuje jej natomiast pod względem zawartości tak wody i popiołu, jak zwłaszcza białka, które stwierdzono w nieoczekiwanie niskiej ilości 85,5%, tj. o 1,2% poniżej obowiązującej normy.

Dla ostatecznego porównania własności chemicznych kazeiny pochodzenia krajowego i zagranicznego, przeciwstawiono wreszcie w tablicy 3 średnim danym analitycznym kazeiny krajowej również i średnie dane kazeiny zagranicznej, tj. średnie wartości dla 30 ton towaru argentyńskiego i 30 ton towaru holenderskiego.

TABLICA 3.

Średnie dane analityczne kazeiny krajowej i zagranicznej.

Pochodzenie kazeiny	Sposób obliczenia danych analitycznych	Zawartość w %			Kwasowość w cm ³ 0,1 n NaOH
		wody	popiołu	białka	
Krajowa	w stosunku do wagi kazeiny bezwodnej	10,2	3,7	86,2	11,8
Zagraniczna		11,4	4,1	87,4	9,9
Krajowa	w stosunku do wagi kazeiny handlowej	—	3,3	77,5	10,6
Zagraniczna		—	3,6	77,5	8,8

Z tablicy 3 wynika, że kazeina krajowa przewyższała jakościowo kazeinę zagraniczną pod względem zawartości wody i popiołu, a ustępowała jej pod względem zawartości białka i kwasowości.

Wyższa kwasowość kazeiny krajowej tłumaczy się prawdopodobnie mniej dokład-

nym przepłukiwaniem twarogu, choć jest ona jeszcze, jak już zaznaczono o 2,1 cm³ 0,1 n NaOH niższa od dopuszczalnego maksimum i tym samym odpowiada w zupełności wymaganiom, stawianym kazeinie klejarskiej.

Niższą zawartość białka u kazeiny krajowej przypisać należy natomiast prawdopodobnie gorszym warunkom pastwiskowym w Polsce w stosunku do pastwisk argentyńskich, a więc czynnikiem od producentów kazeiny niezależnym. Większa średnia zasobność w białko stanowi z punktu widzenia chemicznego niezaprzeczną zaletę kazeiny zagranicznej, gdyż jest teoretycznie równoznaczna z większą wydajnością kleju, niemniej jednak należy stwierdzić, że dla badanego materiału zaleta ta została z punktu widzenia kalkulacyjnego całkowicie zanulowana przez wyższą wilgotność kazeiny zagranicznej. Przy uwzględnieniu bowiem średniej wilgotności kazeiny krajowej (10,2%) i kazeiny zagranicznej (11,4%) znajdowało się, jak wynika z drugiej części tablicy 3, w 100 kg wilgotnej kazeiny handlowej zarówno w jednym jak i w drugim wypadku 77,5 kg białka, tak że dla nabywcy obydwu rodzajów towaru posiadały przypadkowo identyczną zasobność w białko i były tym samym teoretycznie tak samo wydajne.

Własności fizyczne kazeiny.

Z pośród własności fizycznych kazeiny interesuje producenta kleju głównie jej mechaniczna spoistość w stanie grudkowatym, od której zależy szybkość i temperatura przemiału surowca. Z braku ściślejszych metod ograniczono się w tej dziedzinie badań do próby na skalę fabryczną, polegającej na przepuszczeniu przez młynek zainstalowany w fabryce, w identycznych warunkach 15 rodzajów kazeiny i odnotowaniu ilości kazeiny, zmielonej w ciągu jednej minuty oraz jej temperatury w chwili opuszczenia młynka. Wyniki zestawione w tablicy 4 ograniczają się niestety tylko do kazeiny krajowej, gdyż kazeinę zarówno argentyńską jak i holenderską otrzymano w stanie już zmielonym przez producenta.

Szybkość przemiału kazeiny, wahająca się w obszernych granicach od 703 g/min. do 3912 g/min. rozłożono w tablicy 4 ponadto na cztery klasy: poniżej 1000 g/min., 1000 do 2000 g/min., 2000 do 3000 g/min. i powyżej 3000 g/min., przyjmując w podstawie praktyki fabrycznej, że przy wydajności posiadanego młynka o sile 7,5 KM poszczególne klasy charakteryzują kazeinę: bardzo trudną, trudną, łatwą i bardzo łatwą do przemiału.

TABLICA 4.

Dane o przemiele kazeiny grudkowatej.

Nr próbki	Ilość kazeiny przemielennej w g/min	Temperatura przemiału	Klasa trudności przemiału kazeiny	Charakterystyka przemiału kazeiny	% całkowitej ilości zbadanych próbek	Średnia temp. przemiału surowca
4	703	56°	poniżej 1000 g/min	b. trudny	20	52°
1	801	65°				
12	895	34°				
11	1000	33°	1000 do 2000 g/min	trudny	34	44°
9	1028	32°				
3	1044	54°				
14	1337	60°				
2	1545	39°				
7	2082	32°	2000 do 3000 g/min	łatwy	26	32°
5	2273	32°				
8	2326	30°				
13	2454	32°				
15	3230	27°	wyżej 3000 g/min	b. łatwy	20	29°
10	3240	27°				
6	3912	33°				

Przemiał „b. trudny” względnie „trudny”, który, jak wskazuje tablica 4, zaobserwowano u 54% zbadanych próbek należy poczytać jako dość poważną wadę kazeiny klejarzkiej, tak że względu na pomniejszenie się wydajności pracy przy produkcji kleju, jak i ze względu na niebezpieczeństwo nadmiernego nagrzania kazeiny w młynku. Z wzrostem trudności przemiału wzrasta bowiem, choć w grubszych zarysach, również i temperatura kazeiny. Z tablicy 4 wynika mianowicie, że temperatura kazeiny w chwili wysypywania się z młynka wynosi niekiedy 65° a w samym młynku osiąga prawdopodobnie wartości jeszcze wyższe, działające destrukcyjnie na związki białkowe.

Lepkość kleju z kazeiny.

Lepkość kleju wapienno-kazeinowego zależna jest, jak wykazano¹⁾ od stopnia rozcieńczenia wodą, zawartości wapna, czasu mieszania, temperatury i własności samej kazeiny. Przy zrównaniu czterech pierwszych czynników, tj. przy zastosowaniu jednakowej recepty i jednakowych warunków wyrobu, lepkość kleju zależy więc wyłącznie od pewnych właściwości kazeiny, które są charakterystyczne dla jej poszczególnych rodzajów i mogą być dla skrótu określone jako ich „lepkości właściwe”.

Mimo, że ta lepkość właściwa posiada doniosłe znaczenie dla produkcji kleju, brak niestety dotąd w literaturze ściśle określonych norm jej oznaczania, gdyż objęta nor-

mami tzw. „próba boraksowa” może być siłą faktu miarodajna jedynie dla roztworów boraksowych kazeiny, nie zaś dla wapienno-wapniowych, stosowanych w klejarstwie. W związku z powyższym określono lepkości właściwe w warunkach obranych we własnym zakresie, zachowując metodę tę samą, jak w pracy: *Przyczynek do badań nad lepkością kleju wapienno-kazeinowego*.¹⁾

W tym celu sporządzono z 17 rodzajów kazeiny krajowej i dwóch rodzajów kazeiny zagranicznej kleje wapienno-kazeinowe w myśl identycznej recepty:

Kazeina	100	części	wagowych
Ca(OH) ₂	7,5	„	„
H ₂ O	690	„	„

przy czym temperatura kleju w mieszadle wynosiła 20° a czas mieszania 30 minut.

Sporządzone w ten sposób kleje poddano badaniom na lepkość przy temperaturze 20° metodą Höpplera^{2,3)} polegającą na pomiarze szybkości, z jaką opada w kleju kulka metalowa o znanej średnicy i znanym ciężarze właściwym. Dynamiczną lepkość kleju obliczono z wzoru:

$$\eta = F (sk - sf) k$$

gdzie η oznacza absolutną, dynamiczną lepkość w centipoise'ach, F —czas opadania kulki w sekundach na przestrzeni między dwoma markami rurki wiskozymetru, sk —ciężar właściwy kulki, sf —ciężar właściwy badanego kleju i k —spółczynnik stały kulki. Otrzymane w ten sposób lepkości właściwe dla poszczególnych rodzajów kazeiny w centipoise'ach i dla porównania w stopniach Englera (obliczonych według tabel zamiennych Höpplera) zestawiono w tablicy 5.

Z tablicy 5 wynika, że lepkość badanych 19 klejów waha się w nieoczekiwanie obszernych granicach od 34,6 do 3937,6 cP przy czym jednak u 17 klejów lepkość nie przekracza 314,5 cP, a tylko u dwóch osiąga anormalnie wysokie wartości 2703,0 i 3937,6 cP.

Jeśli chodzi o jakościowe zakwalifikowanie poszczególnych rodzajów kazeiny na podstawie ich lepkości właściwych, to stwierdzić należy, że i pod tym względem brak ściśle określonych danych w literaturze klejarzkiej. Tu i ówdzie napotykaćne wzmianki^{4,5)} są nawet niekiedy sprzeczne ze sobą, poczytując wysoką lepkość właściwą kazeiny, jako jej zaletę lub wadę. Polega to prawdopodobnie na tym, że przy

¹⁾ F Höppler. Z. tech. Physik 14, 165 (1933).

²⁾ F. Höppler. Chem. Ztg. 7. 62 (1933).

³⁾ E. Sutermeister. Das Kasein, Berlin (1932).

⁴⁾ H. Hadert. Kaseinleim u. Kaseinfarbenbindemittel, Berlin (1937).

¹⁾ T Perkitny i H. Krachówna. Przegląd chem. 2, 594 (1938).

TABLICA 5.
Lepkość kleju z kazeiny.

Pochodzenie kazeiny	Nr próbki	Lepkość kleju	
		w centi-poise'a'ch	w stopniach Englera
Polska	2	34,6	4,44
Polska	4	35,9	4,60
Polska	3	36,1	4,63
Polska	1	41,1	5,24
Polska	12	42,9	5,46
Polska	5	47,0	5,94
Polska	11	50,1	6,32
Holandia	28	53,6	6,75
Polska	14	55,3	6,95
Polska	9	64,1	8,06
Polska	6	73,1	9,19
Polska	8	74,6	9,38
Polska	15	88,4	11,10
Polska	16	93,5	11,73
Argentyna	27	148,9	18,71
Polska	13	258,4	32,50
Polska	10	314,5	39,50
Polska	17	2703,0	340,10
Polska	7	3937,6	495,00

produkcji kleju wapienno-kazeinowego występują obok siebie równocześnie dwa czynniki, z których jeden wymaga dużej, drugi zaś małej lepkości właściwej surowca. Pod względem wydajności kleju mianowicie korzystniejsza jest kazeina o wyższej lepkości właściwej, gdyż wydaje klej o pożądanej konsystencji przy mniejszym zużyciu surowca. Pod względem mocy natomiast korzystniejsza jest kazeina o niższej lepkości właściwej, gdyż pozwala na sporządzenie kleju bogatszego w kazeinę, a więc mocniejszego, bez zbyteń jego zagęszczania, które, jak wiadomo, jest niepożądane z uwagi na wzmożone pienienie, rozrzutne nakładanie na fornier i szybkie puszczenie się kleju.

Jako najkorzystniejszą lepkość właściwą kazeiny należałoby zatem, zdaniem autorów, uważać lepkość średnią, wahającą się przy zastosowanej receptce między 40 a 100 centipoise'ami względnie 5,10 a 12,57 stopni Englera. Z pośród całkowitej ilości zbadanych próbek wykazuje wówczas 16% próbek lepkość cokolwiek za niską, 58% próbek lepkość średnią i 26% próbek lepkość nadmierną, przy czym kazeina holenderska przypada do grupy drugiej a kazeina argentyńska do trzeciej grupy lepkości.

Zaznaczyć jednak należy, że wzrost lepkości właściwej do 314,5 cP, zanotowanej dla próbki kazeiny krajowej nr 10, nie pociągał za sobą żadnych poważniejszych trudności w fabrycznej produkcji kleju. Do-

piero lepkości takie, jak 2703,0 i 3937,6 cP, zaobserwowane u kazeiny krajowej nr 17 i 7, stanowią zdecydowaną wadę kazeiny i zmusiły zarząd fabryki do wyeliminowania jej z produkcji. Dla uzyskania kleju o lepkości stosowanej przy wyrobie dykt, należałoby bowiem, jak już wykazano¹⁾, zwiększyć niewspółmiernie rozcieńczenie kleju lub też, jak wykazują bieżące doświadczenia tutejszego laboratorium, skompensować wysoką lepkość właściwą kazeiny większymi dawkami wapna, co wpłynęłoby nader ujemnie na moc względnie na trwałość kleju.

Moc kleju z kazeiny.

Wychodząc z założenia, że moc kleju, sporządzonego z różnych rodzajów kazeiny, wykazać mogą najdokładniej badania, zakrojone na skalę fabryczną, a więc obejmujące nie drobne partie, lecz całe wagonowe transporty kazeiny, pobierano próbki kleju do badań dwa razy na dobę wprost z mieszadeł fabrycznych, obsługiwanych bieżąco przez dyżurnych klejarzy. W ten sposób zorganizowane badania szły zatem równoległe z zużyciem kazeiny w fabryce i w ciągu kilku miesięcy objęły 114 próbek kleju sporządzonego z kazeiny krajowej nr 10, 15 i 16 oraz 116 próbek kleju sporządzonego z kazeiny zagranicznej nr 27 i 28, tak że ilość surowca, dla którego bieżąco pobierano próbki kleju, wyniosła w sumie 46 ton kazeiny krajowej i 30 ton kazeiny zagranicznej. Kleje pobierane do badań sporządzane były zasadniczo według jednej recepty. W związku z koniecznością kompensowania różnych lepkości właściwych surowca wahała się jedynie cokolwiek procentowa zawartość kazeiny w klejach, przy czym jednak wahania te były znikome i wynosiły zaledwie $\pm 0,3\%$.

Przy pomocy każdej z wspomnianych próbek wyklejono na prasie laboratoryjnej jedną dyktę brzożową o wymiarach 25·25 cm, składającą się z trzech równoległych ułożonych warstw bezsęcznego fornieru grubości 4 mm i to tak, że warstwa wewnętrzna była w pośrodku poprzecznie przecięta i rozdzielona szparą szerokości około 4 mm. Wytrzymałość na rozzerwanie użytego drewna brzożowego wynosiła średnio 1300 kg/cm² przy wilgotności około 8%. Ilość nałożonego kleju wahała się między 200 a 250 g/m². Klejenie odbywało się w temperaturze 100 do 110° pod ciśnieniem 18 kg/cm² i trwało 10 minut.

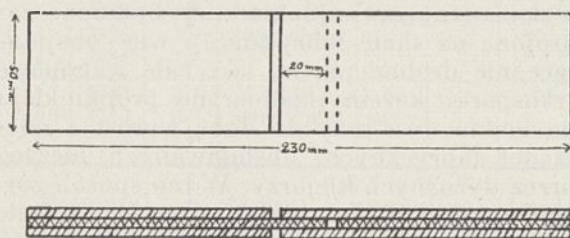
Po przecięciu każdej w ten sposób wyklejonej dykty na cztery pasma długości 23 cm i szerokości 5 cm oraz zaopatrzeniu w odpowiednie nacięcia na okładzinach, otrzymano właściwe próbki do badań mocy kleju, uwidocznione na rycinie 1.

Próbka powyższa o powierzchni ścięcia

spoiny klejowej $2 \cdot 10 = 20 \text{ cm}^2$ należy do typu próbek „bez-momentowych”, zalecanych przez Möratha⁶⁾, nie wymaga jednak stosowanego przez tegoż autora, kłopotliwego przewiercania świdrem warstwy środkowej, co ułatwia znacznie masowy jej wyrób.

Każdą próbką kleju, pobraną z mieszadła fabrycznego, wyklejono jedną dyktę o wymiarach $25 \cdot 25 \text{ cm}$. Łączna ilość próbek o wymiarach $5 \cdot 23 \text{ cm}$ wynosiła zatem 920 sztuk, z czego 456 sztuk zawierało kleje z kazeiny krajowej a 464 sztuk kleje z kazeiny zagranicznej.

Podaną ilość próbek należy zdaniem autorów uważać za całkiem wystarczającą, zwłaszcza jeśli się zważy, że szereg poważ-



Rycina 1.

nych autorów niemieckich^{7,8)} ogranicza się przy porównywaniu mocy klejów do podawania wartości średnich, wyliczonych na podstawie zbadania 10, a nawet tylko 6 próbek.

Próbki ścinano na uniwersalnej maszynie probierczej typu *Losenhausenwerk U.N.P.* 3 tony, obciążając je na rozerwanie, to jest w tym wypadku na ścięcie spoin klejowych, z przyrostem siły około 100 kg/cm^2 na minutę.

Przeliczone na kg/cm^2 średnie moce poszczególnych klejów zestawiono w tabelicy 6.

TABLICA 6.
Średnia moc kleju z kazeiny.

	Kazeina krajowa			Kazeina zagraniczna	
	Nr 10	Nr 15	Nr 16	argentyń- ska Nr 27	holender- ska Nr 28
Ilość próbek	116	236	104	268	196
Średnia moc kleju w kg/cm^2	61	60	63	58	54
	Średnio: 61 kg/cm^2			Średnio: 56 kg/cm^2	

⁶⁾ E. Mörath u. H. Mertz. *Untersuchungen über die günstigsten Bedingungen bei Leimverbindungen*. Mitteilung des Ausschusses f. Holzfragen. 4. 10. (1936).

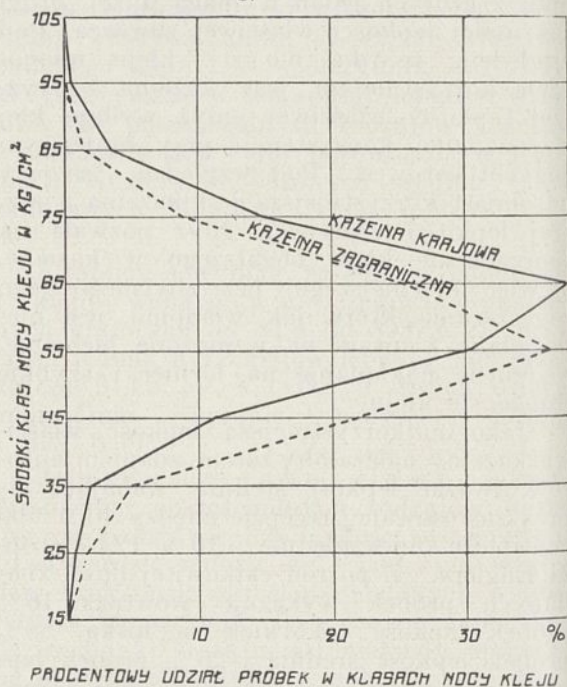
⁷⁾ E. Mörath. *Eigenschaften u. Verwendung von Kunstharzleimen*. *Holz als Roh- u. Werkstoff* str. 21 (1937).

⁸⁾ H. Klemm. *Neue Leimuntersuchungen München* (1938).

Z tabelicy 6 wynika, że średnia moc klejów sporządzonych z kazeiny zagranicznej wynosiła 56 kg/cm^2 , średnia moc klejów sporządzonych z kazeiny krajowej natomiast 61 kg/cm^2 , co stanowi przewagę w jakości sklepania próbek o blisko 9%.

Przewagę tę uwidocznią jeszcze wyraźniej wykres na rycinie 2, gdzie na osi rzędnych przedstawiono środki poszczególnych klas mocy kleju, odstopniowanych co 10 kg/cm^2 na osi odciętych zaś procentową liczebność próbek w poszczególnych klasach i to sumaryczną dla trzech zbadanych rodzajów kazeiny krajowej i również sumaryczną dla dwóch rodzajów kazeiny zagranicznej.

Abstrahując od stosunkowo dużego rozrzutu wartości, który przy wyklejaniu materiału tak niejednorodnego jak drewno, jest zjawiskiem normalnym, ogólnie znanym i nieuniknionym nawet przynajlepszych dotąd znanych klejach, stwierdzić można na podstawie wykresu, że krzywa liczebności dla kazeiny zagranicznej z wierzchołkiem przy 55 kg/cm^2 , tj. przy najliczniej obsadzonej klasie 50 do 60 kg/cm^2 jest wyraźnie przesunięta w dół w stosunku do krzywej liczebności dla kazeiny krajowej, której wierzchołek leży przy wartości 65 kg/cm^2 , tj. przy klasie 60 do 70 kg/cm^2 .



Rycina 2.

Dodać należy, że doświadczenia czysto laboratoryjne, polegające na wyklejeniu po 20 próbek klejami całkowicie identycznymi, sporządzonymi z poszczególnych rodzajów kazeiny w laboratorium potwierdzi-

ty wyniki doświadczeń fabrycznych, wykazując w sumie przewagę mocy kleju krajowego nad zagranicznym ok. 8%.

Wnioski końcowe

Reasumując wyniki opisane w rozdziałach poprzednich, stwierdzić należy, że kazeina krajowa jakościowo tylko nieznacznie różni się od kazeiny zagranicznej, wykazując częściowo lepsze, częściowo gorsze własności.

Z pośród danych analitycznych niższa wilgotność stanowi niezaprzeczalną, kalkulatoryjno-handlową zaletę kazeiny krajowej, gdyż dla odbiorcy jest równoznaczna z niższą ceną jednostkową towaru. Zalety tej, jako zależnej od wielu zmiennych czynników, nie wolno oczywiście uogólniać po za obręb zbadanych 231 ton kazeiny krajowej i 60 ton kazeiny zagranicznej, nie mniej jednak wyrazić można przekonanie, że dalekomorskie transporty towaru tak higroskopijnego, jakim jest kazeina sprzyjają więcej wtórnemu podwyższeniu się jego wilgotności, aniżeli krótkie, kolejowe transporty wewnątrz kraju.

Pozostałe różnice w danych analitycznych, a więc korzystniejsza zawartość popiołu, a mniej korzystna zawartość białka i kwasowość kazeiny krajowej w stosunku do analogicznych danych kazeiny zagranicznej, posiadają raczej znaczenie teoretyczne i są tym samym mniej istotne dla praktyki klejarskiej. Biorąc bowiem pod uwagę, że dotąd nie stwierdzono i prawdopodobnie też nie stwierdzi się ścisłej zależności między danymi analitycznymi kazeiny a wydajnością, lepkością i przede wszystkim mocą sporządzonego z niej kleju, należy wyniki analiz traktować jedynie jako orientacyjną podstawę do eliminowania towaru wybitnie anormalnego, nigdy zaś do subtelnego klasyfikowania i porównywania towarów w przybliżeniu normalnych, do których, jeśli chodzi o dane analityczne, zaliczają się wszystkie zbadane rodzaje surowca, (przykład: kazeina argentyńska nr 27 wykazywała w stosunku do w przybliżeniu tak samo wilgotnej kazeiny krajowej nr 15 zawartość białka o 3,6% wyższą, moc natomiast o 3,3% niższą.)

Z pośród własności fizycznych trudność przemiału kazeiny stanowi znów ważny czynnik praktyczny w przemyśle klejarsko-dyktowym. Nieoczekiwany wzrost trudności przemiału surowca zakłóca bowiem, zwłaszcza w większych, dokładnie zorganizowanych przedsiębiorstwach, synchronizację poszczególnych czynności przy wyrobie kleju, tak że stwierdzone w tej dziedzinie dość częste niedomagania kazeiny krajowej należałoby polecić baczniejszej,

niż dotąd, uwadze wytwórców. Dodać warto, że rozwiązanie wspomnianych trudności, nie polega, zdaniem autorów, bynajmniej na przesunięciu kłopotów związanych z przemiałem z odbiorcy na dostawcę, tj. na dostarczaniu kazeiny już zmielonej, lecz na usunięciu wadliwej struktury fizycznej towaru przez ulepszenie metod jego fabrykacji, tym bardziej, że dostarczanie kazeiny miało trudnia odbiorcy stwierdzenie zanieczyszczeń i pozbawia go możliwości bardzo ważnej oceny surowca na podstawie makroskopowego wyglądu w stanie grudkowatym.

Z dalszych zbadanych własności posiada lepkość właściwa kazeiny także, doniosłe znaczenie dla praktyki klejarskiej. Dla kazeiny krajowej i zagranicznej stwierdzono przy tym podobne, choć szeroko rozrzucone wartości, które świadczą o tym, że zarówno u jednej jak i drugiej, lepkość właściwa jest własnością niestałą, zależną od bliżej niezbadanych czynników i tym samym dotąd nie opanowaną w metodach fabrykacji. Jedynie dwie nieoczekiwane wysokie lepkości, stwierdzone u kazeiny krajowej nr 17 i 7 wydają się świadczyć o wyraźnych błędach w sposobie produkcji, co należałoby również polecić uwadze wytwórców.

Z wszystkich zbadanych własności posiada oczywiście moc kleju najważniejszą i wprost decydującą znaczenie praktyczne. Obok ceny jest ona bowiem w przemyśle jedynym i ostatecznym wykładnikiem jakości surowca.

Fakt więc, że na podstawie przeprowadzonych badań mechanicznych klej sporządzony z kazeiny krajowej przewyższał właśnie pod względem mocy analogicznie sporządzony klej zagraniczny przeciętnie o 9%, należy poczytać, zdaniem autorów, jako dominującą zaletę kazeiny krajowej, która kompensuje w dużym stopniu pozostałe jej wady i upoważnia poniekąd do ogólnego, wyższego jej zakwalifikowania. Nie chcąc jednak narażać się na zarzut pochopności, postanowiono zreasumować wynik badań w ostatecznym wniosku, że zbadana kazeina krajowa jako surowiec klejarski dla przemysłu dyktowego nie ustępowała pod względem technicznym zbadanej kazeinie zagranicznej i mogła ją zastąpić bez uszczerbku dla jakości wyprodukowanej dykty.

Zestawienie wyników

Badaniom poddano 231 ton kazeiny krajowej i 60 ton kazeiny zagranicznej. Na

podstawie analiz chemicznych stwierdzono u kazeiny krajowej korzystniejszą zawartość wody i popiołu, a mniej korzystną zawartość białka i kwasowość w stosunku do analogicznych danych kazeiny zagranicznej.

Z pośród 15 zbadanych rodzajów kazeiny krajowej zanotowano dla trzech rodzajów nieodpowiednią strukturę fizyczną, utrudniającą nadmiernie przemiał surowca.

W lepkości kleju sporządzonego z kazeiny krajowej i zagranicznej nie zaobserwowano istotnych różnic. Jedynie dwa rodzaje kazeiny krajowej wyróżniały się lepkością nadmiernie wysoką.

Moc kleju sporządzonego z kazeiny krajowej przewyższała moc kleju sporządzonego z kazeiny zagranicznej.

W rezultacie ostatecznym stwierdzono, że zbadana kazeina krajowa jako surowiec klejarski dla przemysłu dyktowego nie ustępowała pod względem technicznym zbadanej kazeinie zagranicznej.

ZUSAMMENFASSUNG.

Über die Verwendbarkeit von inländischem Kasein als Leimrohstoff in der Sperrholzindustrie.

Zur Untersuchung gelangten 231 t inländisches und 60 t ausländisches Kasein. Anhand von chemischen Analysen wurde bei dem inländischen Kasein ein günstigerer Wasser- und Aschegehalt, dagegen ein weniger günstiger Eiweiß- und Säuregehalt festgestellt.

Von 15 untersuchten inländischen Kaseinsorten wurde bei drei Sorten eine anormale physikalische Struktur verzeichnet, die sich in einer unzulässigen Erhöhung des Mahlwerstandes auswirkte.

In der Viskosität der aus in- und ausländischem Kasein hergestellten Leimlösungen wurden keine nennenswerten Unterschiede beobachtet. Zwei inländische Kaseinsorten zeichneten sich lediglich durch anormal hohe Viskosität aus.

Die Bindekraft der aus inländischem Kasein hergestellten Leime übertraf die Bindekraft der ausländischen Leime.

Im allgemeinen wird festgestellt, dass das inländische Kasein als Leimrohstoff in der Sperrholzindustrie dem ausländischen völlig ebenbürtig ist.

Labolatorium der Staatlichen Sperrholzwerte zu Bydgoszcz

Dyfuzja a ruchliwość jonów*)

La diffusion et la mobilité des ions.

STANISŁAW PLEŚNIEWICZ

Nadeszło 21 czerwca 1938

Dyfuzja jako samorzutne wyrównywanie się stężeń, samorzutne rozpraszanie się cząstek materialnych jest procesem dobrze ilustrującym drugą zasadę termodynamiki.

Możemy pobierając ciepło od ciała o niższej temperaturze ogrzać nim ciało o temperaturze wyższej. Jednak tego rodzaju przeniesienie ciepła możliwe jest jedynie pod warunkiem zaczerpnięcia dodatkowej energii z zewnątrz, z poza układu. Samorzutnie odbywa się tylko odwrotna przemiana: przejście ciepła od ciała cieplejszego do zimniejszego, wyrównywanie, niwelowanie temperatur. Podobnie możemy przemienić słup roztworu o jednostajnym stężeniu w układ stężeń malejących ku górze. Możemy na przykład, jak w doświadczeniu Hittorfa, zróżnicować początkowo jednostajne stężenie słupa roztworu azotanu srebra wyzyskując niejednakową ruchliwość jonu srebra i azotanowego. Jednak na tego rodzaju zróżnicowanie stężenia musimy zużyć dostarczoną z zewnątrz układu energię elektryczną. Jeśli chodzi o zjawisko w ujęciu statystycznym (nie indywidualizującym poszczególnych cząstek materialnych), to samorzutnie biec będzie jedynie wędrówka cząstek z miejsc o większym ku miejscom o mniejszym stężeniu czyli wyrównywanie stężenia. Szybkość, z jaką odbywa się wyrównywanie stężenia, szybkość dyfuzji, jest w każdej chwili proporcjonalna do gradientu stężenia $\frac{dc}{dx}$, podobnie jak szybkość wyrównywania się temperatur jest proporcjonalna do

gradientu temperatury $\frac{d\theta}{dx}$. Ilość substancji dm , która na skutek dyfuzji przenosi się w czasie dt wzdłuż cylindrycznego naczynia o przekroju q z poziomu x na poziom $x+dx$ jest równa

$$dm = Dq \frac{dc}{dx} dt \quad (1)$$

dm uważamy za dodatnie, gdy za dodatni kierunek osi x oberzemy kierunek, w którym stężenie maleje. Równanie (1) zawiera dwie zmienne zależne, masę i stężenie i dwie niezależne, długość i czas. Gdy mamy do czynienia z naczyniem cylindrycznym lub prostopadłościennym, q jest wielkością stałą. Wielkość D charakteryzuje substancję dyfundującą. Wielkość tę, w pierwszym przybliżeniu stałą, nazywamy współczynnikiem dyfuzji.

Jedną ze zmiennych zależnych możemy eliminować. Równanie (1) przekształca się wtedy w równanie

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

Oba równania (1) i (2) wyrażają prawo Ficka¹⁾.

Ze względu na analogię pomiędzy dyfuzją a przewodzeniem ciepła zastosowano do interpretacji zjawiska dyfuzji aparat matematyczny, którym oddawna posiłkowano się w teorii przewodnictwa cieplnego, przytem współczynnik dyfuzji odpowiada we wzorach współczynnikowi przewodnictwa cieplnego, stężenie temperaturze.

*) Odczyt wygłoszony dnia 27 maja 1938 r. w Kole Chemików Uniwersytetu Józefa Piłsudskiego.

¹⁾ A. Fick. Pogg. Ann. 94, 59 (1855).

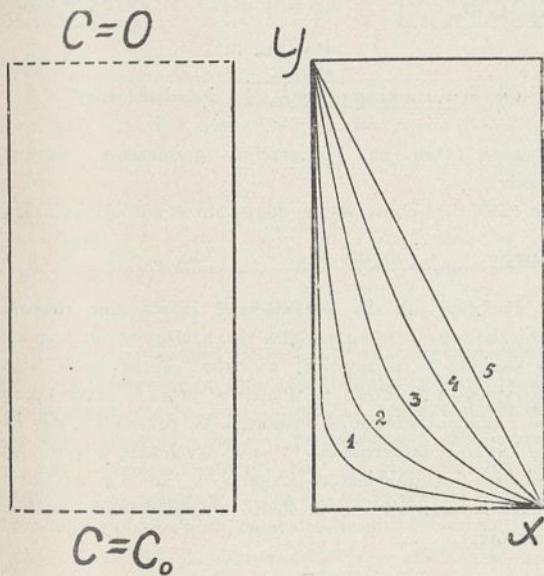
Wyrażając m w gramach, molach lub równoważnikach gramowych, c w tychże odpowiednio jednostkach na 1 cm^2 , q w cm^2 , x w cm , t w sekundach, mamy z równania (1) wymiar wielkości D

$$[D] = [\text{cm}^2 \text{ sek}^{-1}]$$

W zastosowaniu do roztworów stosujemy zwykle jednostkę $0,864 \cdot 10^6$ razy mniejszą: $\text{cm}^2 \text{ d}^{-1}$ (1 doba = 86400 sekundom).

W roku 1888 W. Nernst²⁾ rozszerza na zjawiska dyfuzji teorię osmotyczną. podaje dla elektrolitów temperaturowy współczynnik wielkości D (jest ona funkcją liniową temperatury). Dla elektrolitów znajduje Nernst zależność pomiędzy współczynnikiem dyfuzji a ruchliwością jonów. Nim jednak przejdziemy do tego trzeciego zagadnienia, poświęćmy trochę czasu rozpatrzeniu w jak najkrótszym zarysie metodyki pomiaru współczynnika dyfuzji. Zatrzymamy się na trzech przykładach.

1. Wyobraźmy sobie pionową rurkę o wysokości h i przekroju q . Podstawa jej styka się z roztworem o stałym stężeniu c_0 . Rurka jest napełniona wodą. Niech powolny strumień wody opłukuje w ciągu doświadczenia górny wylot rurki. Stężenie substancji równa się tu stale zero. Jeśliśmy po zapoczątkowaniu dyfuzji mogli zbadać rozkład stężeń wzdłuż rurki a wartości stężenia w ściśle oznaczonym czasie na różnych poziomach słupa odkładali jako odcinki poziome, poczynając od osi wysokości, otrzymalibyśmy dla różnych czasów pęk krzywych o malejącej krzywiznie, pęk izochron stężenia. (rycina 1).



Rycina 1.

Gdybyśmy doczekali się chwili, gdy spadek stężenia w rurce stał się liniowy, spełnilibyśmy warunek

$$\frac{dc}{dx} = \frac{\Delta c}{\Delta x} = \frac{c_0 - 0}{h} = \frac{c_0}{h}$$

i zamiast równania (1) mielibyśmy nowe równanie

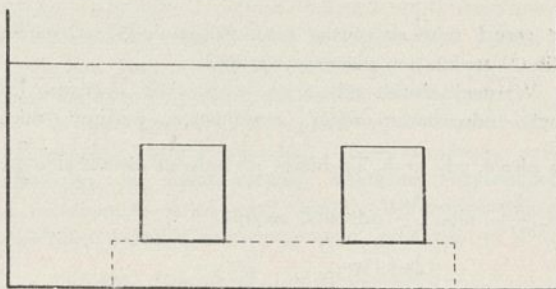
$$m = \frac{Dq c_0 t}{h}$$

skąd bardzo łatwo mogliśmy oznaczyć współczynnik D wziętej do badania substancji. Pomiar wartości D mogli-

byśmy rozpocząć z chwilą, gdy w dwóch równych okresach czasu znaleźlibyśmy powyżej poziomu h równe wartości m dostarczonej w drodze dyfuzji substancji. Mielibyśmy w doświadczeniu tak pomyślanym warunki jak najbardziej upraszczające obliczenie współczynnika dyfuzji. Jednak przeprowadzenie doświadczenia byłoby nad wyraz trudne. Podkreślamy ważny warunek doświadczenia $c_0 = \text{const}$ i $c_h = 0 = \text{const}$ w ciągu całego biegu doświadczenia.

2. W roku 1881 S. Wróblewski³⁾ badał dyfuzję elektrolitów ustawiając w dużym zbiorniku cylindryczne naczynka po brzegi napełnione badanym roztworem (rycina 2). Nalanie wody do zbiornika a właściwie podniesienie jej poziomu powyżej poziomu roztworu w cylinderkach zapoczątkowywało dyfuzję, która biegła nieprzerwanie i bez wstrząsów do chwili, aż usuwając wodę ze zbiornika eksperymentator obniżył poziom jej poniżej powierzchni roztworu w naczyniach. Wróblewski badał następnie zaszłą stratę substancji w każdym naczyniu, ze straty zaś obliczał współczynnik dyfuzji.

O ile wzór ostateczny pozwalający na obliczenie D nie przedstawia się tu zbyt zawile, wywód wzoru daleki jest od prostoty. Wskażę tu tylko kierunek drogi, którą iść należy, aby zadanie rozwiązać, nie będąc się jedną wdwą w szczegóły rozwiązania.



Rycina 2.

Opieramy się na różniczkowym równaniu

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_x = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)_t \dots \dots \dots (2)$$

Równanie to może mieć nieskończenie wielką liczbę rozwiązań. Jedno rozwiązanie jedyne możemy otrzymać ustalivszy fizyczne warunki doświadczenia, czyli tak zwane warunki graniczne.

Na początku doświadczenia ($t=0$) mamy w cylindrze jednostajne stężenie ($c=c_0$) w granicach od $x=0$ (u podstawy cylindra) do $x=h$ (warunek 3). U podstawy cylindra w ciągu trwania dyfuzji iloraz różnicowy $\frac{dc}{dx}$ jest stale równy zero, to znaczy, że przez ten poziom substancja nie przepływa wcale (warunek 1). Na wysokości $x=h$, stężenie przez cały czas doświadczenia równe jest zero $c=\text{const}=0$ (warunek 2): substancja bowiem, która się znajduje powyżej wylotu cylindra, tworząc roztwór zawsze cięższy od wody sphywać będzie po jego ścianach. W miarę biegu dyfuzji maleć będzie stężenie w cylindrze ($c \neq \text{const}$), rozcieńczenie postępować będzie od górnych warstw ku dolnym.

Przypuśćmy, iż $c = e^{\alpha x + \beta t}$ (3) jest rozwiązaniem równania (2) w założeniu, że α i β są to wielkości stałe. Podstawiając wartość c do równania (2) mamy

$$\beta = D \alpha^2 \dots \dots \dots (4)$$

²⁾ W. Nernst. Z. physik. Chem. 2, 613 (1888).

³⁾ S. Wróblewski. Wied. ann. 13, 606 (1881).

Jeśli równanie (4) jest istotnie rozwiązaniem równania (2) będzie ono słuszne, jakkolwiek wartość nadamy stałej α , zatem słuszne gdy $\alpha = \mu$: (liczba urojona)

$$c = e^{\alpha x + \beta t} = e^{\mu x + D\alpha^2 t} = e^{\mu x - D\mu^2 t}$$

stąd zarówno $c = e^{-D\mu^2 t}$ jak $c = e^{-D\mu^2 t} \cdot e^{-\mu x}$ są to dwa możliwe rozwiązania równania (2) a w konsekwencji suma równie dobrze jak różnica

$$c = \frac{1}{2} e^{-D\mu^2 t} (e^{\mu x} \pm e^{-\mu x})$$

jest rozwiązaniem tegoż równania. Zastosowanie szeregu Eulera daje nam

$$c = (a \cos \mu x + b \sin \mu x) e^{-D\mu^2 t} \quad (5)$$

gdzie a i b są to liczby stałe.

Chodzi teraz o dostosowanie stałych a i b do granicznych warunków doświadczenia.

Warunek pierwszy: gdy $x=0$, $\frac{dc}{dx} = 0$. Zróżniczkujmy równanie (5) względem x

$$\frac{dc}{dx} = (-\mu a \sin \mu x + \mu b \cos \mu x) e^{-D\mu^2 t} \quad (5a)$$

Jeśli $x=0$, $\sin \mu x=0$ i $\cos \mu x=1$ i aby $\frac{dc}{dx}$ mogło się równać zero b musi się równać zero. Równanie (5) i co zatem idzie (3) spełnia ten pierwszy warunek.

Warunek drugi: gdy $x=h$, $c=0$. Aby równanie (5) mogło odpowiadać temu warunkowi, musimy mieć $\cos \mu h=0$, gdy $x=h$. To znaczy μh musi się równać albo $\frac{\pi}{2}$, albo $\frac{3\pi}{2}$, albo $\frac{5\pi}{2}$ itd. albo ogólnie

$$\frac{(2n-1)\pi}{2} \quad (n=1, 2, 3, \dots, \infty), \text{ zaś}$$

$$\mu = \frac{\pi}{2h}, \frac{3\pi}{2h}, \frac{5\pi}{2h}, \dots, \frac{(2n-1)\pi}{2h}$$

Wstawmy kolejno wartości μ do równania (5) i wyniki wyrazy dodajmy:

$$c = a_1 e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 Dt} \cos \frac{\pi x}{2h} + a_2 e^{-\left(\frac{3\pi}{2h}\right)^2 Dt} \cos \frac{3\pi x}{2h} + \dots$$

do nieskończoności (6).

Równanie (6) istotnie czyni zadość warunkowi 1 i 2.

Warunek trzeci: gdy $t=0$, $c=c_0$. Współczynniki a_1, a_2, \dots zwane współczynnikami Fourierskimi wyznaczamy metodą Eulera.

Otrzymujemy w końcu dla stężenia na dowolnym poziomie słupa dyfuzyjnego

$$c = \frac{4c_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n-1} e^{-\left(\frac{2n-1}{2h}\pi\right)^2 Dt} \cos \frac{2n-1}{2h} \pi x \quad (7)$$

i dla ilości substancji, która wywędrowała z naczynia:

$$m = c_0 q h \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n-1)^2} e^{-\left(\frac{2n-1}{2h}\pi\right)^2 Dt} \right) \quad (8)$$

Gdy $h=\infty$, albo co praktycznie na jedno wychodzi, gdy czas t jest dostatecznie mały i rozcieńczenie nie dosięgło poziomu $x=0$ mamy rozwiązanie:

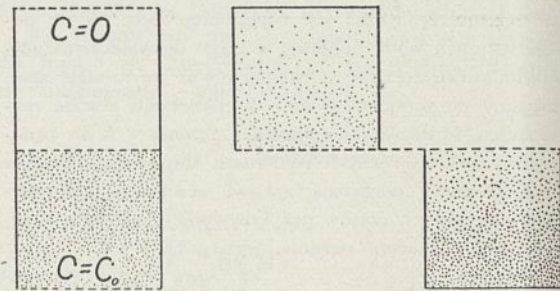
$$c = c_0 \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \quad (9)$$

zaś dla ogólnej ilości substancji, która wydyfundowała z cylindra

$$m = 2q c_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (10)$$

Należy nadmienić, że założenie, iż $c=0$ na wysokości $x=h$ nie może być w doświadczeniach Wróblewskiego przyjęte bez zastrzeżeń.

3. Weźmy teraz przykład eksperymentu dyfuzyjnego łatwiejszego do urzeczywistnienia. Dla zapoczątkowania dyfuzji podsuńmy cylindryczny słup roztworu o jednostajnym stężeniu c_0 pod takąż słup wody o tym samym przekroju. Przerwiemy po pewnym czasie dyfuzję usuwając dolną część słupa dyfuzyjnego z pod górnej. Schemat dyfuzjometru podany jest na rycinie 3.



Rycina 3.

Oto są warunki graniczne tego doświadczenia: gdy $t=0$, $c=c_0$ od $x=-h$ do $x=0$; $c=0$ od $x=0$ do $x=h$ ($x=0$ na powierzchni graniczenia roztworu i wody) gdy $t>0$, $c \neq \text{const}$ ani w dolnej ani w górnej części słupa, wreszcie $\frac{dc}{dx} = 0$ dla $x=-h$ i dla $x=h$.

Podobne jak dla przykładu 2 rozwiązanie równania różniczkowego (2) doprowadza do następujących wyników dla stężenia c na dowolnej wysokości górnej części słupa dyfuzyjnego i dla ilości substancji m , która w czasie t przemieści się z dolnej części słupa do górnej. W przypadku, gdy $h=\infty$, lub co praktycznie na to samo wychodzi, gdy rozcieńczenie nie dosięgnie jeszcze poziomu $-h$, ani t ż na poziomie $x=h$ nie mamy nawet śladu substancji (czas dostatecznie krótki)

$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \quad (11)$$

$$m = q c_0 \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (12)$$

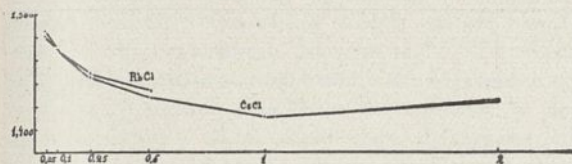
Dla tej samej substancji, w tej samej temperaturze i w cylindrach o tym samym przekroju szybkość dyfuzji jest dwa razy mniej za w doświadczeniu trzecim niż w drugim. Dyfuzja biegnie w trzecim wolniej oczywiście, nie dlatego aby się zmieniła wielkość D , a jedynie dzięki zmienionym warunkom granicznym. Jeżeli bieg dyfuzji w doświadczeniu typu trzeciego uważać będziemy za normalny jej bieg,

proces w doświadczeniu typu drugiego (a tymbardziej pierwszego) możemy nazwać dyfuzją przyspieszoną.

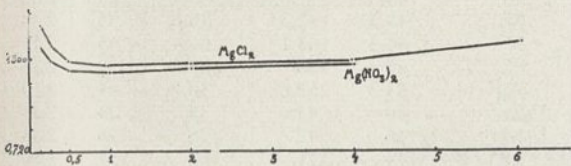
Matematyczne opracowanie teorii dyfuzji, którego szczerze fragmenty podaliśmy wyżej, oparte jest na założeniu

$$D = \text{const}$$

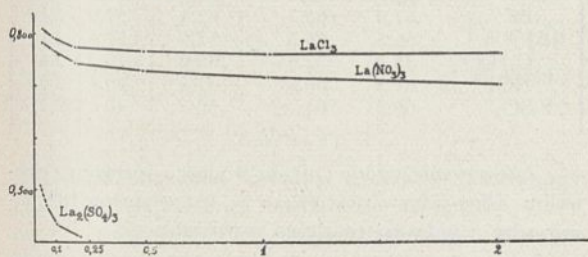
Założenie to słuszne jest jedynie w pierwszym przybliżeniu. Jeśli chodzi o elektrolity, stwierdzamy, że wielkość D zależy od wyjściowego stężenia substancji. Na rysunkach 4, 5 i 6 widzimy krzywe zależności współczynnika dyfuzji od stężenia dla dwóch elektrolitów jedno-jednowartościowych, dwóch elektrolitów dwu-jednowartościowych i dwóch trój-jednowartościowych. Ryciny zostały zaczerpnięte z prac L. W. Öhorma⁴⁾ ogłoszonych w roku 1936.



Rycina 4.



Rycina 5.



Rycina 6.

Po to, aby wyniki liczbowe uzyskane przez różnych autorów i dotyczące tej samej substancji mogły być ze sobą porównywane, muszą one odpowiadać temu samemu wyjściowemu stężeniu. Sprawa niejednakowej temperatury, w jakiej wykonane zostały dwa pomiary nie ma przy porównywaniu wyników wielkiego znaczenia; w granicach temperatur pokojowych zastosowanie wzoru Nernsta

$$D_{\theta} = D_{18} [1 + 0,026 (\theta - 18)] \text{ dla soli i}$$

$$D_{\theta} = D_{18} [1 + 0,024 (\theta - 18)] \text{ dla kwasów i zasad}$$

w żadnym razie nie powoduje błędów, któreby przewyższały normalne błędy doświadczeń.

Wiadomo nam, iż wszelka teoria elektrolitów napotyka trudności coraz większe, gdy od rozcieńczonych roztworów przechodzimy ku większym stężeniom. Ograniczmy nasze rozważania do tej części krzywej współczynnika dyfuzji, która po przebyciu minimum (patrz ryc. 4 i 5) wznosi się w miarę wzrostu rozcieńczenia.

Już dawno zauważył Ka w a l k i⁵⁾, że rozcieńczone roz-

twory elektrolitów znacznie wrażliwsze są niż stężone na mechaniczne i konwekcyjne (termiczne) zakłócenie słupa dyfuzyjnego. Mniejszą wrażliwość stężonych roztworów na zakłócenia tłumaczymy sobie większą bezwładnością układu o dużym gradiencie gęstości. Można więc przypuszczać, iż wzrost współczynnika dyfuzji z rozcieńczeniem jest jedynie odbiciem wzrastających dla roztworów rozcieńczonych trudności eksperymentalnych.

W dzisiejszym stanie techniki doświadczalnej, znacznie od czasów Kawalkiego ulepszonej, wydaje się rzeczą wskazaną równoległe z dalszym jej doskonaleniem poddać systematycznemu badaniu błędy metody pomiaru. Dla przykładu: nawarstwienie cieczy w chwili rozpoczęcia doświadczenia (3) powoduje nieuniknione, acz drobne zaburzenia. Równoległe z polepszaniem mechanicznych i termicznych warunków tej czynności należy w drodze prób znaleźć średnią wartość zaburzenia odpowiadające normalnemu przebiegowi nałożenia warstw, innymi słowy oznaczyć ilość substancji uniesionej do górnej części słupa dyfuzyjnego podczas normalnego nasunięcia i następującego natychmiast po nim rozłączenia obu części słupa, wreszcie wprowadzić do obliczeń odpowiednią poprawkę. Uwolnione od nieuniknionych systematycznych błędów pomiaru niechybnie dostarczą izotermi współczynnika dyfuzji bardzo ciekawych z punktu widzenia teorii roztworów.

Wydaje się dziś pewnym, iż współczynnik dyfuzji posiada swój bieg stężeniowy niezależny od zaburzeń przygodnych lub systematycznych usterek doświadczenia.

W roku 1888 W. Nernst⁶⁾ wywiódł zależność, jaka powinna istnieć pomiędzy współczynnikiem dyfuzji elektrolitu w nieskończeniu wielkim rozcieńczeniu a ruchliwością jonów obu znaków. W zastosowaniu do elektrolitu jedno-jednowartościowego zależność ta brzmi:

$$D = \frac{RT}{F} \cdot 2 \cdot \frac{U_K \cdot U_A}{U_K + U_A} \quad (13)$$

gdzie pod R rozumiemy stałą gazową = 8,313 Volt. Coulomb, pod T temperaturę bezwzględną, pod F stałą Faradaya pod U_K i U_A ruchliwości odpowiednio kationu i anionu w $\text{cm}^2 \text{ Volt}^{-1} \text{ sek}^{-1}$.

Dla elektrolitu $\nu_K - \nu_A$ wartościowego wzór ten przybiera postać

$$D = \frac{RT}{F} \left(\frac{1}{\nu_K} + \frac{1}{\nu_A} \right) \frac{U_K U_A}{U_K + U_A} \quad (14)$$

lub, jeśli zamiast ruchliwości weźmiemy F razy większą od niej wielkość: przewodnictwo jonowe (u_K, u_A), które mierzymy w $\text{cm}^2 \Omega^{-1}$, postać:

$$D = \frac{RT}{F^2} \left(\frac{1}{\nu_K} + \frac{1}{\nu_A} \right) \frac{u_K \cdot u_A}{u_K + u_A} \quad (15)$$

Wzór Nernsta zgadza się z oznaczeniami współczynnika dyfuzji. Tak więc, gdy obliczona dla chlorku potasu wartość $^{0,1}D_{18}$ równa się $1,687 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$ ekstrapolowana dla $c = 0$ wartość z oznaczeń Öhorma = $1,69 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sek}^{-1}$.

Jak to już wyżej widzieliśmy, współczynnik dyfuzji powoli wzrasta w miarę jak do doświadczenia bierzemy coraz bardziej rozcieńczone roztwory.

Oczywiście ulega również wzrostowi, co prawda jeszcze powolniejszemu, współczynnik dyfuzji w biegu pojedynczego doświadczenia, albowiem w miarę jak się przedłuża

⁴⁾ Finska Kemistsamfundets Medd. N: 0 1, 1936; N: 0 2, 1936; Soc. Sci. Fennica, Commentationes Phys. Math. IX. 2. (1936).

⁵⁾ S. Ka w a l k i. Wied. Ann. 52, 185 (1894).

⁶⁾ W. Nernst. Z. Physik. Chem. 2, 613 (1888).

czas trwania doświadczenia, objętość zajmowana przez ogół cząstek ciała rozpuszczonego zwiększa się. Porównując zatem dane uzyskane z obserwacji dyfuzji normalnej, trzeba uwzględnić czas trwania procesu. Wartość współczynnika niezależną od czasu trwania dyfuzji, dawać nam mogą tylko doświadczenia, w których operujemy jak w przykładzie pierwszym, stałym spadkiem stężenia.

Teoria Arrheniusa tłumaczy powolny wzrost współczynnika dyfuzji zwiększaniem się (w miarę postępującego rozcieńczenia roztworu) stopnia dysocjacji elektrolitu. Zakłada przytem dodatkowo, iż z dyfuzji cząsteczki soli powstają jony ruchliwsze aniżeli cząsteczka niezdysojowana. Podjęte były uświadczania (praca ang. Haskell⁷⁾, obliczenia współczynnika dyfuzji niezdysojowanej i zdysocjowanej na jony cząsteczki soli (siarczanu talu i azotanu baru). Autor wzmiankowanej pracy dochodzi do ciekawego wniosku, że w czasie biegu dyfuzji niema tworzenia się jonów z niezdysojowanych cząstek pomimo iż rośnie rozcieńczenie roztworu. Wniosek ten sprzeczny jest z podstawowym założeniem teorii Arrheniusa.

Przypomnijmy sobie teraz, jakie w ostatnich czasach zaszyły zmiany w zapatrywaniach na istotę przewodnictwa elektrolitów.

Według teorii Arrheniusa przewodnictwo cząsteczkowe elektrolitu wzrasta w miarę jego rozcieńczenia dlatego, iż powiększa się stopień dysocjacji elektrolitu. Ruchliwość jonu według tej teorii posiada wartość stałą niezależną od rozcieńczenia.

Twórcy teorii elektrostatycznej (Bjerrum, Ghosh, Debye, Hückel, Schärer, Onsager i inni) zakładają, iż w elektrolitach mocnych, a do nich ograniczamy w tej chwili nasze rozpatrywania, stopień dysocjacji równa się jedności, czyli że elektrolit mocny niezależnie od stężenia jest całkowicie zdysocjowany na jony, zwiększa się natomiast w miarę wzrostu rozcieńczenia ruchliwość a więc i przewodnictwo jonowe.

Oddawna już cały szereg autorów opierając się z jednej strony na pomiarach liczby Hittorfa, czyli liczby przeniesienia jonów

$$n_K = \frac{U_K}{U_K + U_A} \quad n_A = 1 - n_K \quad (16)$$

z drugiej posiłkując się pomiarami konduktometrycznymi i rozciągając prawo Kohlrauscha ważne dla nieskończenie wielkiego rozcieńczenia na stężenia skończone

$$\mu_c = u'_K + u'_A \quad (17)$$

gdzie pod u' rozumiemy przewodnictwo jonowe w badanym stężeniu c , zebrał dane dotyczące przewodnictwa jonowego w różnych stężeniach. Podajemy odpowiednią tablicę (1) i wykres kilku krzywych (rycina 7).

Warto zauważyć, iż izotermi przewodnictwa jonów wielowartościowych wznoszą się ku osi y bardziej stromo niż odpowiednie krzywe jonów jednowartościowych. Podobną rzecz możemy obserwować porównując ze sobą krzywe współczynników dyfuzji (patrz ryc. 4, 5, 6) soli rubidu, cezu, magnezu, lantanu.

Kohlrausch na podstawie zebranego materiału doświadczalnego wyprowadził następujący wzór na zależność pomiędzy spadkiem przewodnictwa cząsteczkowego elektrolitu ($\mu_\infty - \mu_c$)—(odpowiadającym przejściu od stężenia

nia równego zero do stężenia c)—a stężeniem c tegoż elektrolitu

$$\mu_\infty - \mu_c = A \sqrt{c} \quad (18)$$

W roku 1926 Onsager oblicza stałą A teoretycznie.

Dla elektrolitu, którego jony są jednakowej wartościowości równej z , mamy

$$A = \left[\frac{58,0\sqrt{2}}{(\epsilon T)^2 \eta} z^{\frac{3}{2}} + \frac{0,985 \cdot 10^6}{(\epsilon T)^2} (2\sqrt{2}-2) \mu_\infty z^{\frac{5}{2}} \right] \quad (19)$$

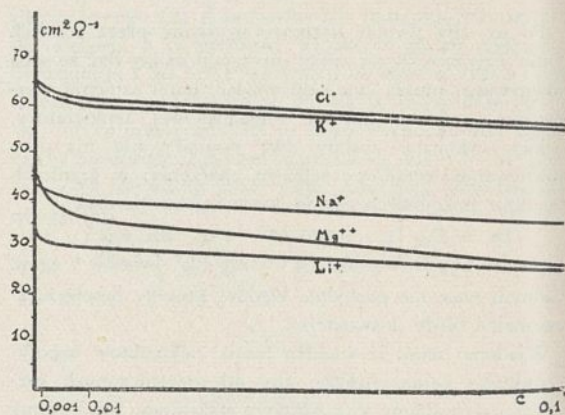
gdzie ϵ oznacza stałą dielektryczną ośrodka, η lepkość tegoż ośrodka, T temperaturę.

TABLICA 1.
Ruchliwość jonów w różnym stężeniu.

Jon	$c = 0$	$c = 0,001$	$c = 0,01$	$c = 0,1$	Współczynnik temperatury
H'	314,5	311,8	307,0	294,4	1,54
Li'	33,3	31,3	30,1	25,8	2,65
Na'	43,5	42,3	40,0	35,4	2,44
K'	64,5	63,1	60,4	55,4	2,17
Cs'	68	66	63,5	58,0	2,12
Ag'	54,3	52,6	50,0	44,9	2,29
$\frac{1}{2}\text{Zn}''$	46	42,0	35	24	2,54
$\frac{1}{2}\text{Mg}''$	46	42	36	26	2,54
OH'	174	171	167	157	1,80
F'	46,6	43,0	40,3	36	2,38
Cl'	65,5	64,2	62,0	56,6	2,16
Br'	67,0	65,7	63,4	57,9	2,15
J'	66,5	65,2	62,9	57,4	2,13
$\text{C}_2\text{H}_3\text{O}'_2$	35,0	32,3	30,6	26,2	2,4
NO_3'	61,8	60,5	57,8	49,4	2,05
$\frac{1}{2}\text{SO}_4''$	68,3	64	56	40	2,3

Zastosowanie wzoru (19) do wodnego roztworu elektrolitu jedno-jednowartościowego w temperaturze 18° doprowadza nas do następującego rozwiązania

$$\mu_\infty - \mu_c = [0,227 \mu_\infty + 50,2] \sqrt{c} \quad (20)$$



Rycina 7.

Gdybyśmy przypuścili, że spadek przewodnictwa jonowego dla jonów podlega temu samemu prawu proporcjonalności do \sqrt{c} co i spadek przewodnictwa cząsteczkowego, wtedy na podstawie równania

$$u_\infty - u_c = A \sqrt{c} \cdot n \quad (21)$$

⁷⁾ R. Haskell. Phys. Rev. 27, 145 (1908).

gdzie n oznacza liczbę przenoszenia rozważanego jonu, moglibyśmy, znając ruchliwość jonu w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, obliczyć jego ruchliwość w dowolnym stężeniu.

Ponieważ w ostatnich czasach mierzymy współczynnik dyfuzji znacznie dokładniej niż przed laty, wydaje się wskazanym zastosować dyfuzjometrię do oznaczania ruchliwości jonów a stąd przewodnictw jonowych. Próbę tę podjąłem w ogłoszonych niedawno dwóch pracach⁸⁾.

Dla przeprowadzenia rozumowań wypada najpierw ustalić to pojęcie ruchliwości i przewodnictwa jonowego, jakim możemy posługiwać się w zjawiskach dyfuzji.

Mierząc konduktometrycznie przewodnictwo jonowe, otrzymujemy (dla ściśle określonej temperatury) pewną wartość przewodnictwa jonowego niezmienną. W pomiarach dyfuzjometrycznych otrzymujemy średnią wartość nieznanego przewodnictwa jonowego, dajmy na to w_K^v . Tu jon posiadać będzie wszelkie wartości ruchliwości w granicach od ruchliwości w stężeniu wyjściowym do ruchliwości w stężeniu panującym w górnej części słupa dyfuzyjnego, na przykład od $c=c_0$ do $c=0$, jeśli w górnej części słupa mamy czystą wodę.

Zmodyfikujmy wzór Nernsta

$$\frac{1}{D} = \frac{F^2}{RT} \cdot \frac{v_K v_A}{v_K + v_A} \cdot \left(\frac{1}{w_K} + \frac{1}{w_A} \right) \quad (22)$$

przez w_K i w_A oznaczając właśnie takie przewodnictwa jonowe średnie.

Wyobraźmy sobie, iż znamy krzywą przewodnictwa jonowego anionu, chcemy zaś otrzymać wykres krzywej niezbadanego dotąd przewodnictwa kationu.

Przeprowadzamy szereg doświadczeń, na przykład dyfuzję 1 normalnego roztworu badanego elektrolitu do 0,5 normalnego roztworu tegoż elektrolitu, 0,5 n do 0,25 n , 0,125 n do 0,0625 n itd. otrzymujemy szereg wartości współczynnika dyfuzji. Podstawiamy do wzoru Nernsta interpolowane wartości średniego przewodnictwa jonowego anionu i znając D rozwiązujemy równanie (22) względem w_K , średniego przewodnictwa jonowego kationu. Krzywa przewodnictw średnich kationu zleje się z krzywą jego przewodnictw.

Dyfuzjometryczna metoda, przyczyniając się w ten sposób do oznaczania przewodnictwa jonowego jako funkcji stężenia, powinna współdziałać z metodami Hittorfa i konduktometryczną w sprawdzaniu założeń elektrostatycznej teorii elektrolitów.

O solwatacji jonów *)

Sur la solvation des ions.

EDWARD JÓZEFOWICZ.

Nadeszło 28 czerwca 1938

I. Wstęp.

Niemal od czasu poznania związków zawierających t.zw. wodę krystalizacyjną interesowało chemików pytanie, czy i w roztworach istnieją związki pomiędzy ciałem rozpuszczonym i wodą lub, mówiąc ogólniej, rozpuszczalnikiem. O ile jednak oznaczenie ilościowego składu wodzianu krystalicznego nie nastroża najczęściej poważniejszych trudności, o tyle sprawa zbadania składu i natury solwatów w roztworze nie została dotąd rozwiązana w sposób zadowalający. Istnieje wprawdzie cały szereg zjawisk przemawiających dosyć przekonująco za solwatacją jonów, a także (aczkolwiek w słabszym stopniu) cząsteczek obojętnych w roztworach. Dotychczasowe jednak próby różnych autorów ilościowego ujęcia zagadnienia doprowadziły do bardzo rozbieżnych, a częściowo nawet sprzecznych ze sobą rezultatów. Literatura tego tematu jest bardzo obszerna, z konieczności więc będę musiał ograniczyć się do omówienia jedynie prac ważniejszych, dotyczących przede wszystkim uwadniania się jonów w roztworach wodnych.¹⁾

2. Metody oznaczania stopnia uwodnienia.

Należy oczekiwać, że bezpośrednim skutkiem tworzenia się związków pomiędzy rozpuszczalnikiem a ciałem roz-

puszczonym będzie obniżenie prężności pary rozpuszczalnika większe, niż odpowiadające prawu Raoult'a. Dlatego też pomiar prężności pary roztworów nasuwał się jako najbardziej bezpośrednia metoda oznaczenia stopnia uwodnienia ciała rozpuszczonego. Pod tym kątem widzenia wykonaną w r. 1908 pomiary prężności pary roztworów Callendar²⁾, nieco później Bousfield³⁾, wreszcie Sidgwick i Ewbank⁴⁾, którzy stwierdzili, że przy jednakowym stężeniu molowym soli rozpuszczonych obniżenie prężności pary roztworu jest tym większe, im większa zdolność soli do tworzenia wodzianów krystalicznych.

Znacznie wcześniej i częściej, niż ta metoda bezpośredniego oznaczania obniżenia prężności pary roztworów, stosowane były, jako bardziej dokładne i wygodniejsze pod względem eksperymentalnym, metody pośrednie, a więc metoda krioskopowa i ebulioskopowa. Już Arrhenius⁵⁾ w r. 1888 zauważył tu pewne odchylenia od wymagań klasycznej teorii dysocjacji elektrolitów. Stwierdził on miano-

1) Bardziej szczerze zestawienie literatury omawianego zagadnienia, zwłaszcza dawniejszej, znajdzie czytelnik w artykułach referatowych N. R. Dhara, Z. Elektrochem. **20** 57 (1914), **31** 261 (1925) oraz R. Fricke, Z. Elektrochem. **28** 161 (1922).

2) Callendar, Z. physik. Chem. **63** 641 (1908).

3) W. R. Bousfield, J. Chem. Soc. **105** 600 (1914), Proc. Roy. Soc. A **90** 544 (1914).

4) N. W. Sidgwick i E. K. Ewbank, J. Chem. Soc. **125** 2273 (1924).

5) S. Arrhenius, Z. physik. Chem. **2** 491 (1888).

*) Odczyt wygłoszony na posiedzeniu naukowym Koła Chemików S. U. J. P. w dniu 24 maja 1938 r.

⁸⁾ S. Pleśniewicz, Roczniki chem. **14**, 764, 1934; **16**, 223, 241 (1936).

wicie, że stała krioskopowa, obliczona z doświadczalnie oznaczonego obniżenia punktu krzepnięcia, zamiast stopniowo opadać ze wzrostem stężenia odpowiednio do malejącego stopnia dysocjacji elektrolitu, opada wprawdzie w mniejszych stężeniach, jednak powolniej, niż to przewiduje teoria; następnie przechodzi przez pewne minimum, (najczęściej w granicach stężeń 0,1—0,5 mol/l), wreszcie ponownie wzrasta. Jeśli ciałem rozpuszczonym jest nieelektrolit, stała krioskopowa nieprzerwanie wzrasta ze wzrostem stężenia. Spostrzeżenia te potwierdzili na bardzo obszernym materiale doświadczalnym Jones ze współpracownikami⁶⁾ oraz W. Biltz⁷⁾. Jako wytłumaczenie tego zjawiska autorzy ci podają uwadnianie się cząsteczek względnie jonów ciała rozpuszczonego. Część wody związana z ciałem rozpuszczonym nie może już działać jako rozpuszczalnik, istotne stężenie roztworu jest większe, niż stężenie obliczone z ilości ciała rozpuszczonego i stąd pozorny wzrost stałej krioskopowej w większych stężeniach. Z wielkości zaobserwowanych odchyłań Jones usiłuje obliczyć przeciętną liczbę cząsteczek wody związanych z jedną cząsteczką ciała rozpuszczonego. Liczba ta jest tym większa, im większe rozcieńczenie, co można było przewidzieć na zasadzie prawa działania mas. Niektóre liczby Jonesa dla stężeń soli ok. 1 norm. podane są w tabl. 1, kol. 1.

Liczby te podają uwodnienie obu jonów soli. Obliczenie liczb uwodnienia poszczególnych jonów wyłącznie na podstawie pomiarów krioskopowych jest oczywiście niemożliwe. Przez porównanie jednak soli różnych kationów o wspólnym anionie lub odwrotnie można uszeregować kationy i aniony podług wzrastającego stopnia uwodnienia. Biltz otrzymał w ten sposób następujące szeregi dla kationów: $Cs' < Rb' < K' < NH_4' < Na' < Li'$ i $Ba'' < Sr'' < Ca'' < Mg''$ oraz dla anionów: $NO_3' < CNS' < CN' < Cl' < Br' < F' < J'$.

Można tu zauważyć następujące prawidłowości. Uwodnienie jest tym większe, im wyższa jest wartościowość jonów, wchodzących w skład soli i im mniejsza ich objętość. W szeregu chlorków alkalicznych stopień uwodnienia wzrasta równoległe do ciepła rozpuszczania soli. Jones zwraca nadto uwagę, że stopień uwodnienia soli rośnie naogół wraz ze zdolnością do tworzenia wodzianów krystalicznych.

Podobne odchylenia jak w pomiarach krioskopowych spotyka się też w pomiarach temperatur wrzenia roztworów np. u Kahlenberga⁸⁾ lub Smitsa⁹⁾. Tu jednak wspomniane minimum stałej ebulioskopowej występuje znacznie mniej wyraźnie, co dowodziłoby, że uwodnienie soli maleje ze wzrostem temperatury.

Wspomnę tu jeszcze o pracach Jabłczyńskiego¹⁰⁾, który oznacza liczby uwodnienia soli w roztworze przy pomocy metody krioskopowej oraz ebulioskopowej. Obliczenia jego tym się jednak różnią od obliczeń innych autorów, że zamiast prawa rozcieńczeń Ostwalda dla elektrolitów, Jabłczyński stosuje równanie nieco zmienione, w którym w liczniku występuje wykładnik

4/3 zamiast 2. Liczby uwodnienia otrzymane przez Jabłczyńskiego dla niektórych soli w 0° i 100° zawiera tabl. 1, kol. 2 i 3. Jak widać, Jabłczyński znajduje, że uwodnienie wzrasta z temperaturą, co tłumaczy on dezasocjacją cząsteczek wody. Wobec tego, że jony K' i Cl' w 0° są według Jabłczyńskiego niewuodnione, można też obliczyć liczby uwodnienia poszczególnych jonów. Liczby te podaje tabl. 2, kol. 1.

Pewna modyfikacja metody krioskopowej i ebulioskopowej polega na tym, że oznacza się ciężar cząsteczkowy jakiegokolwiek nieelektrolitu w roztworze wodnym oraz w roztworach elektrolitu o zmiennym stężeniu. Na skutek wiązania części rozpuszczalnika przez jony elektrolitu obniżenie temperatury krzepnięcia (względnie podwyższenie temperatury wrzenia) wywołane przez nieelektrolit jest tym większe, im większe stężenie elektrolitu, czyli pozorny ciężar cząsteczkowy nieelektrolitu maleje w miarę wzrostu stężenia elektrolitu. Z tego obniżenia ciężaru cząsteczkowego można obliczyć liczbę uwodnienia elektrolitu. Niektóre liczby otrzymane tą metodą przez Bouriona i współpracowników¹¹⁾ dla szeregu soli wobec rezorcyny jako nieelektrolitu podaje w tabl. 1, kol. 4. W podobny sposób, zastępując jedynie rezorcynę przez mannit lub mocznik, Jabłczyński¹²⁾ potwierdził znalezione przez siebie liczby uwodnienia.

Inne metody badania uwodnienia soli polegają na oznaczeniu wpływu tych soli na rozpuszczalność nieelektrolitów. Lecz i tu również można co najwyżej obliczyć liczby uwodnienia soli jako całości, nie zaś poszczególnych jonów. Założenie jest tu podobne, jak w metodach „osmotycznych”: woda związana z jonami soli nie działa jako rozpuszczalnik, dzięki czemu roztwór soli rozpuszcza mniej nieelektrolitu, niż czysta woda (t. zw. „wyalanie”). Z licznych badań nad wysalaniem ciał rozpuszczonych przez elektrolity wymienię tylko niektóre, jak prace Rothmunda i współpracowników¹³⁾ nad wysalaniem wodoru, azotu, tlenku węgla, octanu etylu i fenilotiokarbamidu; Philipa i Bramlaya¹⁴⁾ (octan etylu, fenol, aceton); Glasstone i Pounda¹⁵⁾ (octan etylu), wreszcie Manchota, Jarnstorfera i Zeptera¹⁶⁾ (podtlenek azotu i acetylen). Liczby uwodnienia dla poszczególnych soli różnią się od liczb Jonesa, kolejność ich jest jednak na ogół ta sama (tabl. 1, kol. 5 i 6).

Według nieco odmiennej metody badań zjawisko wysalania Sugdena¹⁷⁾. Oznaczał on mianowicie współczynnik

11) F. Bourion, E. Rouyer i O. Hun, *Compt. rend.* **196** 1015 (1933), **204** 1420 (1937); F. Bourion i E. Rouyer *Compt. rend.* **196** 1111 (1933), **197** 52 (1933), **198** 175 (1934), **198** 1490 (1934) **201** 65 (1935), **204** 1562 (1937); F. Bourion i O. Hun, *Compt. rend.* **196** 1489 (1933), **198** 1921 (1934), **201** 660 (1935), **202** 2149 (1936); O. Hun, *Compt. rend.* **198** 740 (1934), **201** 547 (1935), **202** 1779 (1936); F. Rouyer, *Compt. rend.* **198** 742 i 1156 (1934).

12) K. Jabłczyński, ostatnie 4 prace cytowane pod 10).

13) Rothmund, *Z. physik. Chem.* **33** 401 (1900), Rothmund i Wilsmore, *Z. physik. Chem.* **40** 611 (1902).

14) Philip i Bramlay, *J. Chem. Soc.* **107** 377 (1915).

15) S. Glasstone i A. Pound, *J. Chem. Soc.* **127** 2660 (1925).

16) W. Manchot, M. Jarnstorfer i H. Zep-ter, *Z. anorg. allgem. Chem.* **141** 45 (1924).

17) J. N. Sugden, *J. Chem. Soc.* 1926 174.

6) H. P. Jones, *Z. physik. Chem.* **74** 325 (1910), *Z. Elektrochem.* **20** 552 (1914); tamże podany wykaz dawniejszych prac Jonesa i współpracown.

7) W. Biltz, *Z. physik. Chem.* **40** 185 (1902).

8) Kahlenberg, *J. physik. Chem.* **35** 362 (1901).

9) Smits, *Z. physik. Chem.* **39** 385 (1902).

10) K. Jabłczyński, i współprac. *Roczniki Chem.* **1** 116 (1921), **2** 407 (1922), **3** 206 (1923), **9** 97 i 418 (1929), **12** 880 (1932), **13** 167 (1933), **15** 351 (1925).

Tablica 1.

Autor	1	2	3	4	5	6	7	8
	Jones	Jabłczyński		Bourion i współp.	Glasstone i Pound	Manchot i wsp.	Sugden	Freundlich i Schnell
Metoda	kriosk.	kriosk.	ebul.	kriosk.	wysalanie oct. et.	wysal. N ₂ O	spółcz. podz.	nap. pow.
Stężenie	ok. 1n.	—	—	0,5 m	0	1n.	0,1 — 1n.	1n.
Temperatura	0°	0°	100°	0°	25°	25°	25°	18°
Sól:								
NaCl	—	3	6,5	—	24	12,0	8,0	16
NaBr	4,2	4	9	15,3	19	10,8	6,6	15
NaNO ₃	—	—	—	11,1	—	8,9	1,8	10
KCl	—	0	4	10,2	22	8,7	3,4	14
KBr	—	1	6	9,6	17	7,6	1,9	13
KNO ₃	—	—	—	—	—	6,2	— 2,6	11
CaCl ₂	30,7	—	—	27,0	—	20,0	18,4	—
CaBr ₂	31,0	—	—	—	—	—	16,3	—
Ca(NO ₃) ₂	15,0	—	—	21,3*	—	14,3	6,75	—
BaCl ₂	—	(30)	—	23,8	—	22,2	16,2	—
BaBr ₂	28,0	—	—	—	—	—	13,5	—
Ba(NO ₃) ₂	—	—	—	—	—	—	4,1	—

*) Stężenie soli 0,25 m.

podziału kwasu octowego pomiędzy alkohol amilowy i wodę lub wodne roztwory soli. Jak i w doświadczeniach np. Glasstona i Pounda, dodatek soli zmniejsza (poza nielicznymi wyjątkami) rozpuszczalność kwasu octowego w fazie wodnej. Obliczone z tego zmniejszenia liczby uwodnienia poszczególnych soli są według Sugdena stałe w granicach stężeń 0,1 — 1 n i mają wartości, podane w tabl. 1, kol. 7.

Z liczb tych można odczytać, że różnice liczb uwodnienia soli dwóch różnych kationów o wspólnym anionie (lub odwrotnie) są praktycznie stałe. Np. dla różnicy Na⁺—K⁺ mamy: chlorki 4,6; bromki 4,7; azotany 4,4. Podobnie dla różnicy Cl⁻—NO₃⁻: sole Na⁺ 6,2; K⁺ 6,0; Ca²⁺ 2 × 5,8; Ba²⁺ 2 × 6,05.

Zastanawiająca jest „ujemna liczba uwodnienia” dla azotanu potasu. Oznacza ona, że dodatek tej soli zwiększa rozpuszczalność kwasu octowego w porównaniu z czystą wodą. Ponieważ jednak sól ta nie wyłamuje się z podkreślonej wyżej reguły stałych różnic, przyczyną tego zjawiska nie może być tworzenie się związku chemicznego pomiędzy nią a kwasem octowym. Sugden zakłada więc, że uwodnieniu ulega tylko kation soli, anion zaś wywołuje dezasocjacje zasocjowanych cząsteczek wody, przez co rozpuszczalność kwasu octowego wzrasta. Jeśli wpływ anionu przeważa, będziemy mieli „uwodnienie ujemne”. Sugden znajduje potwierdzenie swej koncepcji we wspomnianych wyżej pomiarach prężności pary roztworów wykonanych przez Sidgwicka i Ewbanka⁴⁾: sole, jak KNO₃, które wykazują według Sugdena „uwodnienie ujemne,” obniżają prężność pary roztworu mniej, niżby to wypadło z prawa Raoult'a.

Na zakończenie przeglądu ważniejszych prac dotyczących oznaczania liczb uwodnienia soli przez pomiar ich zdolności „wysalającej” wspomnę jeszcze o pracy Kozakiewicza i Izmailowa¹⁸⁾ którzy badali wpływ soli na adsorpcję fenolu przez węgiel, wreszcie o pracy Freund-

licha i Schnella¹⁹⁾. Ci ostatni badacze stwierdzili, że zmniejszenie napięcia powierzchniowego wody wywołane przez alkohol izoamilowy wzrasta wskutek dodatku soli do roztworu, tak jakby sól wiązała pewną ilość wody a tym samym zwiększała stężenie alkoholu. Niektóre liczby Freundlicha i Schnella mamy w tabl. 1, kol. 8.

Wszystkie omawiane wyżej metody prowadziły do obliczenia liczb uwodnienia albo cząsteczek nieelektrolitów albo też kationu i anionu elektrolitu łącznie, nie dawały zaś w zasadzie możliwości obliczenia liczb uwodnienia poszczególnych jonów. To samo należy powiedzieć o licznych innych pracach, których autorzy usiłowali wnioskować o stopniu uwodnienia soli, opierając się na pomiarach napięcia powierzchniowego²⁰⁾, zmniejszenia objętości przy rozpuszczaniu²¹⁾, lepkości roztworów²²⁾, wreszcie badaniu widm absorpcyjnych²³⁾ lub widma Ramana²⁴⁾. Wszystkie te metody potwierdzają zgodnie istnienie wodzianów w roztworach, nie dają jednak dostatecznych podstaw do wniosków ilościowych.

Próbowano wreszcie wyciągnąć wnioski co do uwodnienia jonów, badając zmiany, zachodzące w roztworze podczas przepuszczania prądu elektrycznego. Pierwszą taką metodą podał Nernst²⁵⁾. Rozumował on, iż przenoszenie wody przez jony elektrolitu jest, ogólnie biorąc, różne w obu kierunkach, zależy bowiem od stopnia uwodnienia obu jonów oraz ich ruchliwości. Jeżeli więc do roztworu elektrolitu dodać jakiegoś ciała, nie ulegając go

19) H. Freundlich i A. Schnell, Z. physik. Chem. **133** 151 (1928).

20) Padoa i Tabellini, Atti Accad. Lincei (Roma) **5** 23 I 88 (1914).

21) D. Orme Masson, Phil. Mag. [7] **8** 218 (1929); Geffcken, Z. physik. Chem. **49** 287 (1904).

22) Por. R. Fricke, l. c, pod 1., rozdz. II, §5.

23) A. Hantzsch, Z. physik. Chem. **A** **149** 161 (1930); W. Weyl i H. Kreidl, Naturwissenschaften **21** 478 (1933), Chem. Zentr. **1933** II 1132.

24) R. Ananthakrishnan, Current Sci, **5** 421 (1937), Chem. Zentr. **1937** II 527.

25) por. Lotmar, Garrard i Oppermann, Nachr. Kgl. Ges. Wiss. Göttingen **68** (1900).

18) P. P. Kozakiewicz i N. A. Izmailow, Z. physik. Chem. **A** **150** 295 (1930).

działaniu prądu, stężenie jego w pobliżu obu elektrod ulegnie zmianie wskutek przenoszenia wody przez jony. Po paru nieudanych próbach²⁶⁾ Washburn²⁷⁾, używając rafinozy jako ciała obojętnego, zdołał stwierdzić zmianę stężeń tej substancji przy elektrodach podczas przepuszczania prądu i obliczyć liczby względne uwodnienia jonów H^+ , K^+ , Na^+ i Li^+ , przyjmując liczbę uwodnienia anionu (Cl^-) za znaną. Kolejność tych jonów wypadła zupełnie zgodna z wynikami Biltza i in.

Remy²⁸⁾ pracował według metody podobnej, oznaczał jednak przenoszenie wody w kierunku jednej z elektrod, mierząc bezpośrednio przyrost objętości cieczy w przestrzeni elektrodowej i oznaczając stężenie soli (bez dodawania substancji obojętnej); otrzymał wyniki, zgodne z wynikami Washburna. Baborovsky²⁹⁾ wprowadził do metody Remy'ego pewne ulepszenia, dążące głównie do usunięcia wpływu elektroosmozy na uzyskane wyniki (tabl. 20, kol.5).

Jednakże i te pomiary nie dają nam liczb bezwzględnych uwodnienia poszczególnych jonów, mierzymy bowiem jedynie różnicę przenoszenia wody w obu kierunkach. Aby dojść do liczb uwodnienia poszczególnych jonów, należy zrobić jeszcze założenia dodatkowe. Uczynili to Riesenfeld i Reinhold³⁰⁾. Przyjmują oni, że liczba uwodnienia jonu wodorowego jest równa zero i obliczyli liczby uwodnienia jonów z ich ruchliwości w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim oraz ze zmiany liczb przenoszenia Hittorfa z rozcieńczaniem roztworu. Otrzymane przez nich liczby, odnoszące się do uwodnienia w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, podane są w tabl. 2, kol. 3. Liczby te są znacznie większe od liczb innych autorów; kolejność ich jest również nieco odmienna, zwłaszcza w szeregu anionów. (Np. duże uwodnienie jonu NO_3^- i małe—jonu SO_4^{2-}).

Remy³¹⁾ dokonał podobnych obliczeń, biorąc za punkt wyjścia ruchliwości jonów w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim. Z ruchliwości tych za pomocą równania Stokesa da się obliczyć promień jonu uwodnionego. Zakładając, że liczba uwodnienia jonu $H^+ = 0$ i czyniąc jeszcze pewne, dosyć dowolne zresztą, założenia co do objętości jonów nieuwodnionych, Remy znajduje liczby uwodnienia jonów w rozcieńczeniu nieskończenie wielkim, podane w tabl. 2, kol. 4. Liczby te jednak nie mogą być uważane za pewne.

Lorenz³²⁾, a nieco później Ulich i Birr³³⁾ obliczali również objętości jonów z ich ruchliwości za po-

mocą równania Stokesa, a stąd wyciągali niektóre wnioski co do ich uwodnienia. O ile jednak otrzymali zadowalające wyniki dla większych jonów (np. złożonych anionów organicznych), o tyle objętości jonów jednoatomowych, posiadających stosunkowo znaczne ruchliwości (K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , I^-), wypadły znacznie mniejsze od objętości atomowych odpowiednich pierwiastków. Na tle teorii budowy atomu Bohra byłoby to zrozumiałe dla kationów, nigdy zaś dla anionów. Zastosowanie wzoru Cunninghama³⁴⁾ zamiast wzoru Stokesa niewiele tu pomaga, choć promień jonu wypadła według niego nieco większy.

W związku z pracami Lorenza nad wymiarami jonów w roztworach wspomnieć też należy o pracach v. Hevesyego³⁵⁾. Autor ten zwraca uwagę na fakt, że ruchliwości, a więc i przewodnictwa jonowe wszystkich jonów (oprócz wodorowego i wodorotlenowego) leżą w dosyć wąskich granicach ($u_{Li^+} = 33,4$, $u_{Fe(CN)_6^{4-}} = 75$). Wyprowadził on stąd wniosek, że każdy jon przylacza tyle wody, by potencjał jego, równy stosunkowi ładunku do promienia, był w pierwszym przybliżeniu wielkością stałą (przewodnictwo jonowe jest wprost proporcjonalne do potencjału). Dla poparcia tego wniosku v. Hevesy wykonał ciekawe pomiary przewodnictwa jonów, mających różne ładunki, a jednakowy skład chemiczny. Znalazł on istotnie, że przewodnictwa jonowe takich jonów są sobie równe ($u_{Fe^{2+}} = 45$, $u_{Fe^{3+}} = 48$; $u_{Fe(CN)_6^{4-}} = 75$, $u_{Fe(CN)_6^{3-}} = 72$). Stąd wniosek, że promienie ich są wprost proporcjonalne do ładunków. Im większy jednak jest promień jonu, tym mniejsza jego szybkość dyfuzji; v. Hevesy wykazał rzeczywiście, że szybkość dyfuzji jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} ma się do siebie jak 3:2.

Brintzinger i współpracownicy³⁶⁾ usiłowali oznaczyć wielkości jonów, a stąd i liczbę związanych przez nie cząsteczek wody według podobnej metody, polegającej na badaniu szybkości przenikania jonów przez specjalnie preparowane błony.

Na zakończenie przeglądu metod, za pomocą których usiłowano rozwiązać zagadnienie składu jonów uwodnionych, należy powiedzieć parę słów o pracach, w których posługiwano się do tego celu pomiarami siły elektrobodźczej ogniw galwanicznych. Bjerrum³⁷⁾ usiłuje znaleźć liczby uwodnienia jonów przez porównanie „pozornego” współczynnika aktywności, oznaczonego przez pomiar siły elektrobodźczej, z „rzeczywistym” współczynnikiem jonu nieuwodnionego, obliczonym na drodze teoretycznej. Bjerrum otrzymuje dla jonu $H^+ - 8H_2O$, dla $Cl^- - 2H_2O$, dla $K^+ - 0 H_2O$. Podobne wyniki dla niektórych innych jonów otrzymał Schreiner³⁸⁾. (tabl. 2, kol. 9).

3. Istota hydratacji.

Rozpatrzywszy pokrótce najważniejsze metody ilościowego badania uwodnienia jonów, zastanówmy się teraz

34) Cunningham, Proc. Roy. Soc. **83** 357 (1910).

35) G. v. Hevesy, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **11** 419 (1914), **13** 271 (1916).

36) H. Brintzinger i współprac., Z. anorg. allgem. Chem. **220** 172 (1934), **222** 113 (1935), **223** 101 i 106 (1935), **225** 221 (1935), **227** 341 i 351 (1936), **228** 77 (1936); por. także O. Schmitz Dumont, Z. anorg. allgem. Chem. **226** 33 (1935) i **227** 347 (1936).

37) N. Bjerrum, Z. anorg. allgem. Chem. **109** 275 (1920).

38) E. Schreiner, Z. anorg. allgem. Chem. **135** 333 (1924), **166** 219 (1927).

26) C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas **22** 439 (1903); Morgan i Kanolt, J. Amer. Chem. Soc. **28** 572 (1906).

27) E. W. Washburn, Z. physik. Chem. **66** 513 (1909).

28) H. Remy, Z. physik. Chem. **89** 529 (1915).

29) J. Baborovsky i współprac., Chem. Listy **21** 227 (1927), Z. physik. Chem. **129** 129 (1927); J. chim. phys. **25** 452 (1928); Coll. Czechoslov. **1** 315 (1929), **3** 53 (1931), **4** 155 i 200 (1932), **5** 518 (1933); Z. physik. Chem. **A**. **163** 122 (1933); ogólne zestawienie podano w Chem. Listy. **29** 285 (1935).

30) E. H. Riesenfeld i B. [Reinhold, Z. physik. Chem. **66** 672 (1909).

31) H. Remy, Z. physik. Chem. **89** 467 (1915).

32) R. Lorenz, Z. Elektrochem. **26** 424 (1920); Z. anorg. allgem. Chem. **118** 209 (1921); „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit”, Lipsk 1922.

33) H. Ulich, Trans. Faraday Soc. **23** 388 (1927); H. Ulich i Birr, Z. angew. Chem. **41** 443 (1928).

Tablica 2.

Autor	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Jablczyński	Manchot i wsp.*)	Riesenfeld i Reinhold	Remy	Baborovsky i współp.	Ulich ⁴¹⁾ i Birc	Brintzinger i wsp.	Ulich ⁵¹⁾	Bjerrum Schreiner	
Metoda	kriosc.	wysal. N ₂ O	liczby przen. jon.	ruchl. jon.	el. przen. wody	ruchl.	dializa	zmiana entropii	potencjom.
Stężenie	—	1m	0,1n.	0	1m	—	—	—	—
Temperatura	0°	18°	18°	18°	ok. 20°	—	—	—	—
Kationy:									
H ⁺	9	—	0	0	1	—	—	4	8
Li ⁺	11	—	158	<120	13—14	3,5—7	5	5	7
Na ⁺	3	8,7	71	< 66	8—9	2—4	3	3,5	—
K ⁺	0	5,5	22	16	5	—	0	2	0
Mg ⁺⁺	—	13,0	—	52	20	10,5—13	6	9	—
Ca ⁺⁺	—	14,6	—	35	17—16	7,5—10,5	6	7,5	—
Ba ⁺⁺	(30)	16,8	—	27	11	5—9	0	7,5	—
Aniony:									
OH ⁻	—	—	11	1	—	—	—	—	7
Cl ⁻	0	3,1	21	16	4	—	—	2	2
Br ⁻	1	2,2	20	15	3	—	—	1,5	—
I ⁻	2	—	20	15	2	—	—	0,5	—
NO ₃ ⁻	0	0	25	19	—	—	—	—	—
SO ₄ ⁻²	—	—	36	14	—	—	—	—	—

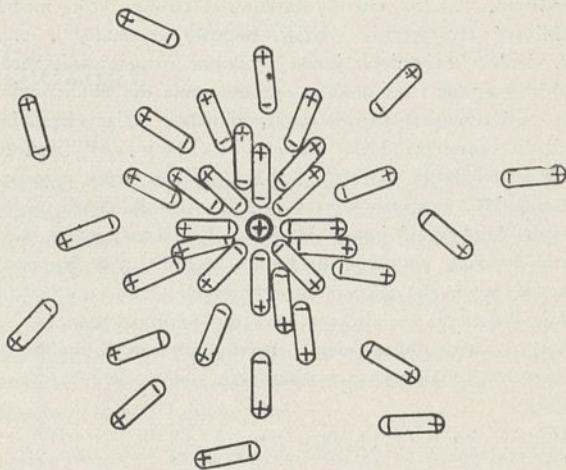
*) Liczby otrzymane przez przyjęcie liczby uwodnienia jonu NO₃⁻ = 0. (Por. tabl. 1, kol. 6).

nad pytaniem, jakiego rodzaju siły wchodzi w grę przy wzajemnym oddziaływaniu na siebie jonów i cząsteczek rozpuszczalnika. Jeszcze w r. 1893 Werner³⁹⁾ w związku ze swoją teorią związków zespolonych wypowiedział zdanie, że woda związana jest za pomocą wartościowości ubocznych przede wszystkim z kationem soli, jako atomem centralnym w ilości, odpowiadającej liczbie koordynacji tego kationu. Werner twierdził nawet, opierając się na swych badaniach licznych soli aminokobaltowych, sześciowodnego chlorku chromowego i in., że takie koordynacyjne związanie wody przez kation soli jest niezbędnym warunkiem dysocjacji elektrolitycznej, ponieważ aniony wtedy tylko mogą odysocjować, gdy wysycenie są wartościowości uboczne jonu centralnego. Wszystkie jednak sole zbadane przez Wernera zawierają jony wielowartościowe stosunkowo silnie uwodnione; nie mówi on zaś nic o jonach potasowców, których uwodnienie jest stosunkowo słabsze i które też naogół nie są zdolne do występowania w charakterze atomu centralnego w związkach zespolonych. Teoria Wernera pomija też sprawę uwodnienia anionów.

Inni badacze, zwłaszcza dawniejsi, aczkolwiek nie wypowiadają się wyraźnie w tej sprawie, skłonni są również przypisywać uwodnienie jonów i cząsteczek obojętnych działaniu sił chemicznych. Jednakże już Jones wypowiada zdanie, że nie może tu być mowy o związkach chemicznych w określonych stosunkach stechiometrycznych, lecz jedynie o nietrwałych połączeniach o niezdefiniowanym składzie. Remy³¹⁾ zaś i Lorenz³²⁾, a za nimi i niektórzy inni, przeprowadzają wyraźną granicę pomiędzy wodą konstytucyjną, związaną chemicznie w myśl teorii Wernera, a wodą „adhezyjną”, pociąganą przez jon podczas ruchu dzięki siłom mechanicznym.

Z całkiem innego punktu widzenia traktuje uwodnie-

nie jonów M. Born⁴⁰⁾. Wychodzi on z teorii Debye'a o dipolowym charakterze cząsteczek dielektryków. Wprowadzenie jonu do takiego dielektryku spowoduje, że cząsteczki ustawiają się w pobliżu jonu w ten sposób, by ich bieguny, posiadające ładunek przeciwny ładunkowi jonu, skierowane były w stronę tegoż jonu. (rycina 1). Ponad to, dzięki elektrostatycznemu przyciąganiu, cząsteczki rozpuszczalnika zostają zagęszczone dookoła jonu. Zewnętrznym objawem tego jest zjawisko elektrostrykcji (zmniejsze-



Rycina 1.

nia objętości podczas rozpuszczania elektrolitów), na które już dawno zwrócili uwagę Drude i Nernst⁴¹⁾. Jony poruszają się swobodnie wśród cząsteczek rozpuszczalnika

40) M. Born, Z. Physik I 221 (1920); Z. Elektrochem. 26 401 (1920).

41) Drude i W. Nernst, Z. physik. Chem. 15 79 (1894).

39) A. Werner, Z. anorg. Chem. 3 294 (1893).

i są na ogół nie uwodnione, możliwym jest jednak w pewnych przypadkach wiązanie kilku cząsteczek wody w myśl teorii Wernera. Podczas ruchu jonu biegunowe cząsteczki rozpuszczalnika obracają się w ten sposób, by ich biegun różnoimienny stale był skierowany ku jonowi. Ruch ten odbiera jonowi część jego energii kinetycznej. Obrót cząsteczek rozpuszczalnika pozostaje nieco w tyle za ruchem jonu, co również wywołuje pewne jego zahamowanie. Przy zastosowaniu równania Stokesa do obliczenia promienia jonu na podstawie jego ruchliwości wszelkie zmniejszenie tej ruchliwości odpowiada pozornemu zwiększeniu promienia jonu. Born wyprowadził następującą zależność pomiędzy promieniem rzeczywistym jonu r a promieniem pozornym r^* , obliczonym z równania Stokesa:

$$r^* = r \left[1 + \frac{1}{3} \left(\frac{r_0}{r} \right)^4 \right]$$

gdzie r_0 , t. zw. przez Born'a promień charakterystyczny oznacza pewną wielkość, zależną od własności indywidualnych rozpuszczalnika oraz od ładunku jonu, lecz nie od innych jego własności. Dla wielkich r $r^* = r$, dla małych zaś r $r^* > r$, przy czym różnica jest tym większa, im r mniejsze. Np. dla jonów metali alkalicznych r^* maleje w kolejności: $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$, a więc odwrotnie niż odpowiednie objętości atomowe. Born obliczył dla tych jonów promienie rzeczywiste r według powyższego równania i otrzymał kolejność zgodną z kolejnością objętości atomowych. Wartości bezwzględne r otrzymane przez Born'a były jednak wyraźnie za małe; to też sam on uważa swoją teorię za słuszną jedynie jako pierwsze przybliżenie.

Dalsze jej rozwinięcie zawdzięczamy pracom Fajansa⁴²⁾ nad ciepłem uwodnienia jonów. Według Fajansa proces rozpuszczania stałego elektrolitu może być, przynajmniej myślowo, rozdzielony na dwa procesy: 1. rozbicie siatki krystalicznej elektrolitu na pojedyncze jony; 2. uwodnienie tych jonów. Ciepło rozpuszczania elektrolitu stałego jest więc równe różnicy pomiędzy dwiema wielkościami: 1. t. zw. energią siatkową elektrolitu, którą można obliczyć teoretycznie, znając budowę kryształu⁴³⁾, oraz 2. ciepłem uwodnienia jonów. Podobne rozumowanie można zastosować i do procesu rozpuszczania np. chlorowodoru, tylko zamiast energii siatkowej należy wziąć ciepło jonizacji cząsteczki HCl . Foote i Mohler⁴⁴⁾ znaleźli dla tej wielkości wartość -323 Kal., że zaś ciepło rozpuszczania HCl w wodzie wynosi 17 Kal., więc dla ciepła uwodnienia (molowego) jonów H^+ i Cl^- Fajans podaje wartość 340 Kal., podobnie dla KCl -170 Kal. i t. d. Na podstawie pewnych założeń teoretycznych Fajans znajduje dla ciepła uwodnienia jonu Cl^- 88 Kal., jonu K^+ 82 Kal., a stąd oblicza ciepło uwodnienia innych jonów potasowców, chlorowców i niektórych jonów dwuwartościowych:

$\text{H}^+ \text{Li}^+ \text{Na}^+ \text{K}^+ \text{Rb}^+ \text{Cs}^+ \text{Mg}^{2+} \text{Ca}^{2+} \text{F}^- \text{Cl}^- \text{Br}^- \text{J}^- \text{OH}^-$ ⁴⁵⁾
252 (118) 98 82 76 72 467 ok. 360 129 88 79 68 94 Kal./mo.

Z tego szeregu liczb widzimy znów, zgodnie z wynikami większości badaczy dawniejszych, że efekt uwodnie-

nia jest tym większy, im mniejszy jest promień jonu. W tej samej kolejności układają się też jony pod względem wielkości elektrostrykcji, wywołanej przez ich sole w roztworach wodnych. Jaskrawym wyjątkiem jest tu jon wodorowy z jego wysokim ciepłem uwodnienia, który wywołuje tylko b. nieznaczną elektrostrykcję. Wyjątek ten tłumaczy Fajans w ten sposób, że większa część ciepła uwodnienia jonu H^+ pochodzi z reakcji tworzenia się jonu H_3O^+ .

Ciepło uwodnienia jonów dwuwartościowych jest niewiele więcej czterokrotnie większe od ciepła uwodnienia jonów jednowartościowych, co wskazuje na dominujące znaczenie ładunku elektrycznego jonu dla zjawiska hydratacji. To też Fajans jeszcze silniej niż Born podkreśla, że uwodnienie jonów należy uważać za zjawisko czysto elektrostatyczne, nie zaś chemiczne: cząsteczki wody (lub ogólnie rozpuszczalnika) zostają spolaryzowane i zgęszczone dookoła jonu. Zjawisko to rozchodzi się od jonów na całą masę roztworu, w miarę jednak oddalania się od jonu natężenie jego szybko maleje. Webb⁴⁶⁾ np. obliczył, że ciśnienie, jakie powstaje w wodzie wskutek zagęszczenia jej cząsteczek dookoła jonu, zmienia się w następujący sposób w zależności od oddalenia od środka jonu:

2	5	4	5	10	10 ⁻⁸ cm
$r = 13000$	1430	224	48	2,5	kg/cm ² .

Ze tak olbrzymie wartości ciśnień są całkiem możliwe, dowodzą tego dawniejsze prace Tammanna⁴⁷⁾, który znalazł, że roztwory zachowują się pod wieloma względami tak, jak czysty rozpuszczalnik, poddany wysokiemu ciśnieniu. Np. 20% -owy roztwór wodny chlorku wapnia ma pod ciśnieniem atmosferycznym taką samą rozszerzalność cieplną, co i czysta woda pod ciśnieniem około 1000 atmosfer.

Rozwijając wywody Fajansa o ciepłe hydratacji jonów, Izgaryszew⁴⁸⁾ uważa, że metale dlatego nie przechodzą w stan jonowy przy zetknięciu się z rozpuszczalnikiem, gdyż ciepło solwatacji jonów nie wystarcza na pokonanie ich energii siatkowej. Skoro jednak potrzebna energia zostanie dostarczona zzewnątrz w postaci energii elektrycznej, jony metalu zaczną przechodzić do roztworu jako jony uwodnione. Stąd można się spodziewać uzyskania danych dotyczących uwodnienia jonów, mierząc napięcia ogniw galwanicznych, jak to czynili Bjerrum oraz Schreiner.

Teoria Born'a i Fajansa, według której uwodnienie jonów jest zjawiskiem czysto elektrostatycznym, stoi więc w zupełnym przeciwieństwie do dawniejszej teorii chemicznej uwodnienia. Zyskuje ona sobie coraz powszechniejsze uznanie i rozwija się nadal⁴⁹⁾. Rozlegają się już jednak głosy⁵⁰⁾, wskazujące na to, że zjawisko solwatacji nie da się całkowicie wyjaśnić przy pomocy samych tylko sił elektrostatycznych pomiędzy jonami i biegunowymi cząsteczkami rozpuszczalnika, i że muszą tu być wzięte pod uwagę także

45) F. J. Garrick, Phil. Mag [7] 8 102 (1929)

46) Webb, J. Amer. Chem. Soc. 48 2589 (1926).

47) G. Tammann, Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, Hamburg 1907.

48) N. Izgaryszew, Z. Elektrochem. 32 281 (1926).

49) P. np. E. Lange i K. P. Miščenko, Z. physik. Chem. A. 149 1 (1930), F. J. Garrick, Phil. Mag. [7] 8 102 (1929), 9 131 (1930).

50) K. P. Miščenko, Żur. fiz. chemii (ros). 7 865 (1936), Chem. Zentr. 1938 I 32.

42) K. Fajans, Naturwissenschaften 9 729 (1921); tamże zestawienie innych prac tegoż autora.

43) M. Born, Verh. D. Physik. Ges. 21 13 i 679 (1919); Naturwissenschaften 8 373 (1920); Z. Physik 1 45 (1920).

44) Foote i Mohler, J. Amer. Chem. Soc. 42 1832 (1920).

inne siły międzycząsteczkowe, których istota na razie bliżej nie jest znana.

Istnieją też próby pogodzenia obu teorii przeciwnych. Ulich⁵¹⁾ omawiając zmianę entropii rozpuszczalnika wskutek rozpuszczania elektrolitów, wypowiada zdanie, że „chemiczną” hydratację (t. j. tworzenie się mniej lub więcej trwałych kompleksów złożonych z jonu i cząsteczek rozpuszczalnika) można uważać za szczególny przypadek hydratacji „elektrostatycznej”. Pod tak wielkimi ciśnieniami, jakie panują w najbliższym sąsiedztwie jonów, niektóre cząsteczki rozpuszczalnika zostają tak mocno z jonem związane, że praktycznie biorąc tworzą z nim trwałą jednostkę. Liczba takich cząsteczek związanych będzie oczywiście zależała od warunków zewnętrznych (ciśnienie, temperatura, stężenie elektrolitu), nie można więc połączeń tych uważać za określone związki chemiczne.

Koch⁵²⁾ natomiast widzi w oddziaływaniu jonów na różne rozpuszczalniki stopniowe przejście od działania czysto elektrostatycznego do tworzenia prawdziwych kompleksów chemicznych. Całkowite ciepło solwatacji można więc rozłożyć na dwie części: 1. elektrostatyczną, t. j. energię wydzielaną podczas przewodzenia jonu o ładunku ϵ z próżni do dielektryku o stałej dielektrycznej D (w myśl koncepcji Fajansa i Borna), oraz 2. ciepła reakcji chemicznej pomiędzy jonami a rozpuszczalnikiem. Pierwsza z tych wielkości da się obliczyć podług Borna⁵³⁾:

$$A_{el} = \frac{\epsilon}{2r} \left(1 - \frac{1}{D} \right)$$

(r = promień jonu). Dla znalezienia drugiej należałoby oznaczyć doświadczalnie całkowite ciepło solwatacji jonu badanego. Koch usiłuje uczynić to dla jonu srebrowego w różnych rozpuszczalnikach przez pomiar siły elektrobodźczej ogniw, złożonych z elektrod srebrowych, zanurzonych w roztworach $AgNO_3$ w tych cieczach. Pomiary te pozwalają mu

znaleźć jedynie różnice ciepła solwatacji jonu Ag^+ w różnych rozpuszczalnikach. Ażeby dojść do wartości pojedynczych Koch zakłada, że ciepło solwatacji jonu srebrowego w acetonie, jako najmniejsze, składa się wyłącznie z części elektrostatycznej A_{el} , obliczonej z równania Borna. Dochodzi się tą drogą do obliczenia całkowitego ciepła solwatacji A jonu Ag^+ w szeregu rozpuszczalników, a odejmując od tych wartości obliczoną dla każdego rozpuszczalnika część elektrostatyczną A_{el} , można otrzymać ciepło reakcji chemicznej A_c , będące miarą dążności jonu badanego do tworzenia kompleksów chemicznych z rozpuszczalnikiem. Koch uszeregował zbadane przez siebie ciecie podług wzrastającego A_c , przy czym stwierdził, że najmniejszą dążność do tworzenia kompleksów z jonem Ag^+ mają aldehydy, ketony i alkohole, większą nitryle, największą wreszcie aminy.

Reasumując wiadomości nasze o solwatacji jonów w roztworach, możemy powiedzieć, że samo zjawisko solwatacji, t. j. wzajemnego oddziaływania na siebie jonów i cząsteczek rozpuszczalnika, zostało stwierdzone ponad wszelką wątpliwość. Ustalona też została dosyć dokładnie kolejność uszeregowania jonów, zwłaszcza kationów pod tym względem. Wartości bezwzględne stopnia uwodnienia poszczególnych jonów podawane przez różnych autorów wykazują natomiast znaczne rozbieżności. Zresztą w świetle teorii elektrostatycznej wartości te tracą swe właściwe znaczenia, gdyż działanie jonów rozciąga się na całą masę rozpuszczalnika w większym lub mniejszym stopniu. Co do natury sił wywołujących zjawisko solwatacji jonów większość badaczy współczesnych skłania się do uznania ładunku jonów za czynnik dominujący, choć nie wyłączny w tym zjawisku. Miejmy nadzieję, że w miarę pogłębiania się wiadomości naszych co do działania sił międzycząsteczkowych w cieczach również i zagadnienie solwatacji jonów znajdzie awoje rozwiązanie.

Wiadomości bieżące

Nouvelles du jour

Wspomnienie pośmiertne o ś. p. Prof. Witoldzie Broniewskim.

Wśród żniwa śmierci, jakie ostatnio daje się zauważyć w polskim świecie naukowym, nie możemy pominąć milczeniem wartości i zasług, jakie dla nauki polskiej położył zmarły w dniu 11 stycznia 1939 ś. p. prof. dr Witold Broniewski.

Charakteryzując sylwetkę Zmarłego musimy przyjąć miarę nieprzeciętną, albowiem ś. p. Witold Broniewski był pod każdym względem człowiekiem wyjątkowym. Urodzony w Pskowie, dnia 15 października 1880 roku, potomek znanego polskiego rodu Firlejów, wychowany w tradycji umiłowania Ojczyzny, przez całe swe życie pozostał wierny Polsce i jej Nauce.

Naukę uniwersytecką, po ukończeniu gimnazjum, rozpoczyna na Uniwersytecie Petersburskim (rok 1900—1901)

wykazując specjalne zainteresowanie dla fizyki, chemii i matematyki. Wroga atmosfera tego miejsca powoduje że już w roku 1901 przenosi się na studia do Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Tu, gdzie w owym czasie najsilniej tętniło polskie życie konspiracyjne, porywają ś. p. Witolda Broniewskiego w swój wir prace niepodległościowe. Oddaje się im całą duszą, pracując czynnie w tajnej organizacji niepodległościowej „Zet”, Towarzystwie Szkoły Ludowej itp.

W roku 1904 przenosi się Zmarły na wyższe studia do Leodium i Nancy, kończąc je w roku 1908 z dyplomem inżyniera elektryka. Na ten okres przypada początek działalności naukowej ś. p. Witolda Broniewskiego, w laboratorium prof. A. Guntza. Podjęta w roku 1908 w laboratorium prof. H. Le Chateliera na Uniwersytecie Paryskim, a ukończona w roku 1911 praca o elektrycznych własnościach stopów glinu przynosi Mu państwowy doktorat nauk fizycznych Sorbony z najwyższym odznaczeniem „mention très honorable”.

51) H. Ulich, Z. Elektrochem. 36 497 (1930).

52) F. K. V. Koch, Phil Mag. [7] 10 539 (1930).

53) M. Born, Z. Physik 1 45 (1920).

Prowadzone równoległe prace naukowe z zakresu zależności pomiędzy budową stopów i ich własnościami elektrycznymi uwieńczone zostają nadaniem ś.p. prof. Witoldowi Broniewskiemu w roku 1910 przez Paryską Akademię Umiejętności nagrody Alhumberta i medalu Berthelota.



W roku 1912 habilituje się ś.p. Witold Broniewski na Politechnice Lwowskiej oraz uzyskuje nostryfikację doktoratu na Uniwersytecie Jagiellońskim.

Następnie wraca do Francji, gdzie rok 1913 upływa Mu na pracy naukowej w laboratorium Marii Skłodowskiej—Curie. W miesiącach styczniu i lutym roku 1914 prowadzi Zmarły wykłady w Sorbonie, a w semestrze letnim tegoż roku wyklada metalografię na Politechnice Lwowskiej.

Wybuch wojny zastaje Go we Francji, gdzie, nie mogąc powrócić do Kraju, poświęca się pracy we francuskich fabrykach amunicji. Na wieść o tworzącym się we Francji wojsku polskim porzuca dotychczasową pracę, aby przywdziać mundur polskiego żołnierza. Pozostaje w szeregach przez okres 18 miesięcy i wraca do Polski z armią Generała J. Hallera w roku 1919. W czasie służby w wojsku polskim we Francji pełni ś.p. Witold Broniewski, powierzoną Mu przez francuskie i działające na tamym terenie polskie władze wojskowe, tajną misję mandatariaza tych władz do ówczesnego Naczelnika Państwa Polskiego Józefa Piłsudskiego.

Następnego dnia po zwolnieniu z wojska obejmuje we wrześniu roku 1919 stanowisko profesora nadzwyczajnego w Politechnice Lwowskiej, wykładając metalografię i encyklopedię maszyn na wydziale chemicznym.

Inwazja bolszewicka w roku 1920 zastaje znów ś.p. Witolda Broniewskiego w szeregach ochotniczej armii polskiej. W październiku 1920 roku, zwolniony z wojska, obejmuje, jako profesor zwyczajny, katedrę Tech-

nologii Metali na Politechnice Warszawskiej. Na tym stanowisku pozostawał do chwili zgonu.

Jako reprezentant polskiej nauki bierze ś.p. Witold Broniewski udział:

w kwietniu 1924 roku, wespół z wieloma Laureatami Nobla: w Conseil de Physique Solvay w Brukseli, gdzie wygłasza pracę o zależności między oporem elektrycznym a rozszerzalnością metali;

w roku 1929: w uroczystości stulecia istnienia Ecole Centrale w Paryżu;

w roku 1930 w Liège: w Międzynarodowym Kongresie Mineralogii, Metalurgii i Geologii Stosowanej;

w jesienią roku 1935: w takim samym Kongresie w Paryżu, gdzie zostaje wybrany jednym z vice-przewodniczących obrad;

w latach 1937 w Londynie i w 1938 w Cambridge (U. S. A.): w Kongresach Międzynarodowych Badania Materiałów—przez zgłoszenie swych prac;

w roku 1938: w Międzynarodowym Kongresie Chemii Czystej i Stosowanej, kiedy to Uniwersytet w Nancy nadał Mu złoty medal za całokształt Jego działalności naukowej;

w kwietniu 1939 r. na zaproszenie Uniwersytetu Paryskiego, Francuskiego Towarzystwa Fizycznego i Francuskiego Towarzystwa Chemicznego miał ś.p. Prof. Witold Broniewski wygłosić szereg referatów z dziedziny metaloznawstwa.

Państwo Polskie za wybitne zasługi ś.p. prof. Witolda Broniewskiego położone na polu polskiej nauki odznaczyło Go Krzyżem Komandorskim z Gwiazdą Orderu Odrodzenia Polski.

Pracując intensywnie naukowo znajduje jednak ś.p. Witold Broniewski również czas na pracę polityczną. W roku 1926 piastuje Zmarły w trzech kolejnych gabinetach prof. K. Bartla tekę Ministra Robót Publicznych. Brak skłonności do kompromisów i prostoliniowość oraz głęboka uczciwość, jak również wielka odwaga cywilna w wypowiedaniu swych poglądów są powodem, że ś.p. Witold Broniewski porzuca arenę polityczną, chroniąc się do zacisza umiłowanego przez siebie laboratorium metalurgicznego.

Pracę społeczną prowadził Zmarły w Akademii Nauk Technicznych, której był członkiem założycielem i długoletnim Sekretarzem Generalnym oraz w Lwowskim i Warszawskim Towarzystwach Naukowych, których był długoletnim czynnym członkiem.

Zbyt wiele miejsca zajęłoby nam wyliczanie wszystkich prac naukowych, jakie przeprowadził ś.p. prof. Witold Broniewski. Dlatego też ograniczymy się tylko do ogólnego ich scharakteryzowania¹⁾.

Wszystkie prace Zmarłego cechuje niezwykła precyzja badań, wielokierunkowość, wszechstronne wyczerpanie tematu. Nie ma prawie podwójnych stopów ulubionego Jego metalu—miedzi—którychby Zmarły nie zbadał w swym laboratorium. Podjęte jeszcze w Paryżu badania fizycznych własności metali i stopów dla ustalenia ich budowy prowadził Zmarły do chwili śmierci; pracował nad ustaleniem własności mechanicznych stopów przemysłowych i własności magnetycznych metali i stopów; badał stopy lekkie

¹⁾ Spis prac ś.p. prof. dr W. Broniewskiego obejmujący 85 prac podał prof. dr A. Krupkowski w zeszycie 1-ym „Hutnika” z r. 1939.

podwójne i potrójne z punktu widzenia teoretycznego i przemysłowego; ostatnimi czasy specjalnie precyzyjnie badane były pod Jego kierownictwem stale manganowe i manganowo-molibdenowe; pracował niestrudzenie, nad otrzymaniem stali bardzo czystych, w których suma zanieczyszczeń nie przekraczała 0,01%.

Do zakresu działalności naukowej ś.p. prof. Witolda Broniewskiego należy zaliczyć również opracowanie i wydanie przez Niego, jednego z pierwszych, tłumaczonego na języki obce, podręcznika z dziedziny metaloznawstwa oraz podręcznika do ćwiczeń metalograficznych, również tłumaczonego na obce języki.

Umiłowana przez Zmarłego Jego placówka naukowa została przez Niego zorganizowana niemal od podstaw, wyposażona znakomicie w aparaturę badawczą, nie żałował pracy, sił i energii, zapobiegał, oszczędzał, wnosił nawet własne fundusze, aby tylko powiększyć stan posiadania Zakładu Metalurgicznego, podwyższyć jego poziom naukowy. Wzorem dla Niego byli zawsze Maria Skłodowska-Curie i Piotr Curie.

Ś.p. prof. Witold Broniewski był chlubą polskiej nauki, metalografem o światowej sławie, Człowiekiem niespotykanego hartu ducha, wielkim Polakiem, nieocenionym Profesorem-Wychowawcą.

Przedstawiciel młodzieży akademickiej stwierdził nad otwartą Mogiłą ś.p. Zmarłego, że „wymagał wiele, bo dał wiele” i w tych lapidarnych słowach można zamknąć charakterystykę Jego jako Nauczyciela.

Postawą swą i poważnym podejściem do zagadnień nakazywał posłuch i szacunek, Jego bezkompromisowość, odwaga cywilna w wypowiedaniu swych opinii, żelazna konsekwencja jednały Mu być może wielu niechętnych, ale wszyscy ci, którzy ze skarbicy Jego umysłu i serca czerpać chcieli, którzy dziś ze złością wspominają Jego imię, wszyscy Jego uczniowie poniosą w swe życie posiew Jego Wielkiej Duszy, aby kiedyś, kiedy chwila obrachunku nadejdzie, mogli śmiało powiedzieć, że nie zaniedbali niczego, nie zmarnowali sił i zdolności, że w miarę swych możliwości pracowali wytrwale dla Polski, dla Jutra, dla tych, którzy przyjdą.

Inż. Kornel Wesolowski

Z Chemicznego Instytutu Badawczego. We wtorek dn. 14 b. m. odbył się, w Bibliotece Ch. I. B., odczyt dr. Mięczysława Michalskiego, kierownika oddziału fizyko-chemicznego Działu Analitycznego Ch. I. B., na temat: *Emisyjna analiza spektralna, jej rozwój i zastosowanie w analizie chemicznej, cz. I.*

W ten sposób Zarząd Chemicznego Instytutu Badawczego pragnie zapoczątkować serię odczytów i referatów, któreby zaznajomiły zaproszonych chemików oraz pracowników Ch. I. B. ze współczesnymi metodami pracy w różnych dziedzinach chemii stosowanej.

II Kongres Inżynierii Chemicznej w Berlinie w dniach 23–29 czerwca 1940 będzie częścią Światowej Konferencji Energetycznej i ma poprowadzić dalej i rozwinąć prace I Kongresu Inżynierii Chemicznej odbytego w Londynie 1936. Taki Kongres międzynarodowy nie powinien zmierzać do objęcia swymi obradami wielokształtnej całości wiedzy Chemiczno-Inżynieryjnej. Program jego ogra-

nacza się z natury rzeczy do szczególnie aktualnych problemów dziedzin.

Poniżej znajdują się prócz zarysów jego zadań także i szczegółowe przykłady, które mają wzbudzić zainteresowanie prelegentów.

Program dzieli się na pięć grup głównych: I Tworzywa, II Urządzenia fabryczne, aparatura i metodyka przeróbki, III źródła i dostawa energii, IV Bezpieczeństwo pracy, V Kierownictwo i szkolenie.

Od Komitetów Narodowych Komitet Organizacyjny nie żąda przyczynków do każdej z grup głównych, a tym mniej do każdego przykładu. Natomiast chodzi o przyczynki z każdego kraju z tych dziedzin, które tam wykazały postępy. Gdyby zaś w dziedzinach omawianych w jakim kraju postępów nie było, natomiast były w dziedzinach tu nie wymienionych, to oczywiście bardzo są pożądane referaty z tych nowych dziedzin, omawiające postępy lub istniejące potrzeby.

Dla skrócenia dyskusji na Kongresie pożądane jest ograniczenie referatów ile możliwości do rzeczy nowych, dojrzałych po pierwszym kongresie 1936 roku, co oczywiście nie wyklucza nowych opracowań podstaw inżynierii chemicznej, ani też ponownej ich dyskusji. Przede wszystkim należy zwrócić uwagę na problemy związane z przeróbką wielkich mas surowców i tworzyw.

Referaty mogą obejmować nie tylko rzeczy skończone, ale także i sprawy których wyjaśnienia można oczekiwać w dyskusji.

Polski Komitet Energetyczny prosi o nadsyłanie tytułów referatów do 1. IV. 1939. Referaty same, opracowane możliwie w jednym z języków światowych należy nadesłać do 15. VIII. 39 pod adresem Polskiego Komitetu Energetycznego, Warszawa, Elekoralna 2 (tel. 624 55).

Program techniczny szczegółowy opracowało biuro zjazdowe. Podział jego jest następujący:

I Tworzywa: A. Tworzywa same. a) Metale. 1. żelazo i stal, 2. metale lekkie. 3. metale kolorowe, 4. metale szlachetne; b) Tworzywa ceramiczne, 1. naturalne, 2. kwarc, szkło, kamionka, porcelana, 3. cementy i kity, c) Tworzywa organiczne, 1. drzewo, 2. sztuczne żywice, materiały termoplastyczne i hartowane. 3. włókna naturalne i sztuczne, papier, 4. kauczuk, sztuczny kauczuk i pochodne, 5. farby, pokosty lakiery, 6. szczeliwa i kleje, 7. smary specjalne dla przemysłu chemicznego.

B. Korozja i ochrona przed nią. a) Platerowanie, tworzenie specjalnej powierzchni na metalach, b) Emaliowanie, c) Powlekanie; d) Powlekanie gumą; e) Malowanie.

II Urządzenia fabryczne; aparatura, operacje podstawowe. A. Podstawy. B. Podstawy fizykalne operacji w technice. a) Metody termiczne; 1. Przenoszenie ciepła, 2. metody rozdzielcze cieplne, 3. kalcynowanie; b) Transport i magazynowanie; c) Sączenie, krystalizacja, flotacja; d) Rozdrabnianie, emulgowanie; e) Mieszanie, rozpuszczanie, absorpcja, ekstrakcja. C. Regulacja aparatury i pomiary kontrolne. D. części składowe aparatury. E. Metody przeróbki; a) Elektroliza; b) Elektrotermia; c) Technika wysokich ciśnień; d) Koksownictwo, gazownictwo; e) woda i ścieki; f) Spalanie; F. Dziedziny specjalne.

III Zaopatrzenie przemysłu chemicznego w energię. 1. Wyrównanie pomiędzy procesem chemicznym a dostarczaną energią. 2. Optymalne rozrządzenie energią w chemicznym przemyśle (wewnętrzny bilans energetyczny).

3. Pobieranie lub dostarczanie energii chemicznych fabryk z sieci ogólnej lub do niej. 4. Udział przemysłu chemicznego w krajowej gospodarce energetycznej.

IV Bezpieczeństwo i higiena

V Kierownictwo i szkolenie.

Synteza parafiny z tlenku węgla i wodoru przy pomocy katalizatorów kobaltowych F. Fischer i H. Pichler Brennstoff—Chem. 20,41 (1939). Autorzy podają wyniki swej pracy nad syntezą parafiny pod średnimi ciśnieniami; praca ta została zgłoszona do opatentowania w lipcu 1936 roku. W pracy Pichlera¹⁾ znajduje się opis doświadczeń nad syntezą parafiny przy pomocy katalizatorów, sporządzonych z metali szlachetnych, a między innymi i z rutenu.

Dotychczasowe prace autorów, a zwłaszcza badania prowadzone z H. Tropschem, utrwaliły przekonanie, że przy pomocy znanych w owym czasie katalizatorów można osiągnąć pod wyższym ciśnieniem wydajność produktów syntezy niewiele tylko różniącą się od wydajności pod ciśnieniem atmosferycznym. Jednakże późniejsze prace dowiodły, że między zakresem temperatury i ciśnienia, w jakim przebiega znana synteza benzyny, i między zakresem wysokich ciśnień syntezy metanolu, istnieje obszar średnich ciśnień, który różni się od pozostałych zarówno kierunkiem reakcji jak i wydajnością.

Do doświadczeń opisanych w ostatniej pracy stosowano czysty gaz zawierający CO i H₂ w stosunku 1:2. Optymalne temperatury dla kontaktu kobaltowego były zawarte w granicach 160—200°, a więc znacznie niższych niż w warunkach syntezy beciśnieniowej. Optymalne ciśnienie wynosiło od 4 do 20 atmosfer. Temperatura optymalna ograniczona jest z jednej strony tym, że w niższych temperaturach reakcja jest niepełna z drugiej natomiast strony w wyższej temperaturze tworzy się więcej węglowodorów lotnych. Podwyższenie ciśnienia ponad 20 atm. nie wpływa korzystnie na wydajność parafiny, a nawet powoduje zmniejszenie się ogólnej ilości otrzymywanych węglowodorów ciekłych i stałych. Przy wyższych ciśnieniach kontakt kobaltowy dezaktywuje się szybciej niż przy ciśnieniach średnich lub bardzo małych.

Jakość produktów, zwłaszcza stałej parafiny, zależy od warunków prowadzenia procesu oraz od rodzaju użytego kontaktu. Otrzymano między innymi nieznaną dotąd materiał, a mianowicie parafinę o punkcie topnienia 132°, której ciężar cząsteczkowy wynosi w przybliżeniu 8000. Na ogół najlepsze wyniki przy syntezie średnio-ciśnieniowej dawały te kontakty kobaltowe, z którymi otrzymywano największą wydajność prowadząc syntezę pod ciśnieniem atmosferycznym.

Ogłoszona obecnie praca Fischera i Pichlera jest interesująca nie tylko ze względu na piękne wyniki w dziedzinie syntezy parafiny, nie jest to bowiem problem budzący szerokie zainteresowanie, lecz w większym stopniu z tego powodu, że rzuca ona nowe światło na szereg zagadnień związanych z beciśnieniową syntezą benzyny, która jest przedmiotem żywego zainteresowania świata technicznego.

Niejednokrotnie już poruszano zagadnienie prowadzenia syntezy benzyny według metody Fischer-Tropscha pod pewnym ciśnieniem, wyższym od atmosferycznego.

Taki sposób prowadzenia procesu dałby szereg korzyści natury technicznej i tylko strona chemiczna procesu stanowiła tu najpoważniejszą przeszkodę. Dopiero ogłoszone obecnie rezultaty badań przemawiają za tym, że nie tylko synteza parafiny może być prowadzona pod większym ciśnieniem, lecz też i syntezę benzyny korzystniej jest tak prowadzić z wielu względów.

Tak więc czas pracy kontaktu przy niezminionej jego wydajności jest dłuższy pod średnim ciśnieniem niż pod atmosferycznym. Spółczynnik temperaturowo-czasowy dla utrzymania stałej wydajności kontaktu kobaltowego jest mniejszy dla średnich ciśnień niż dla atmosferycznego. W ciągu 4 tygodni na kontakcie strąceniowym kobaltowotorowym otrzymywano z 1 m³ gazu (mieszaniny CO:H₂=1:2) przy jednorazowym przepuszczeniu, średnią wydajność produktów ciekłych i stałych 117 g pod ciśnieniem atmosferycznym, 131 g pod ciśn. 1,5 atm., 150 g pod ciśn. 5 atm., 145 g pod ciśn. 15 atm. Jeżeli porównać ilość parafiny stałej, jaką otrzymuje się pod różnymi ciśnieniami, to okazuje się, że największą wydajność uzyskuje się pod ciśnieniem 15 atm. mianowicie 70 g, natomiast pod ciśnieniem 1,5 atm. 15 g, a pod ciśnieniem atmosferycznym 10 g. Ciśnienie 1,5 atm. dla kontaktu kobaltowego jest najkorzystniejsze ze względu na wydajność wszystkich produktów ciekłych i stałych oraz wydajność benzyny wrzącej poniżej 200°. Tak więc przy pomocy tego kontaktu można uzyskać tej benzyny 69 g/m³ a 73 g pod ciśnieniem 1,5 atm. Różnica wydajności jest niewielka, jednakże nie należy jej lekceważyć, gdy weźmie się pod uwagę inne korzyści wynikające ze zmniejszenia objętości gazu reagującego.

Okres czasu aktywności kontaktu przy syntezie pod średnim ciśnieniem jest sześć razy dłuższy niż przy pracy pod ciśnieniem atmosferycznym. Ten fakt wykazuje, że dawny pogląd, jakoby wysoko-cząsteczkowe węglowodory wpływały ujemnie na życie kontaktu, jest mylny. Szybszy spadek aktywności kontaktu przy syntezie pod ciśnieniem atmosferycznym można także i tym tłumaczyć, że tworzy się minimalna reszta ilość związków szkodliwych dla kontaktu, które przy syntezie średnio-ciśnieniowej, dzięki silniejszemu stopniowi uwodornienia, ulegają przemianom na nieszkodliwe produkty.

Z punktu widzenia syntezy benzyny kontakt kobaltowotorowy stosowany pod średnimi ciśnieniami nie jest najkorzystniejszy, gdyż już pod ciśnieniem 1,5 atm. daje on o 50% więcej parafiny niż pod ciśnieniem atmosferycznym (15 g/m³ zamiast 10 g/m³). Autorzy przeprowadzili jednak doświadczenia z kontaktem stopowym kobaltowo-niklowym. Kontakt ten wymagał wyższego ciśnienia, około 20 atm., dawał niewielką stosunkowo ilość produktów około 80 g jednakże stwierdzono, że w tych warunkach powstają prawie wyłącznie węglowodory ciekłe, natomiast parafina tworzyła się w znikomych ilościach, pomimo, że temperatura stosowana była nader niska (początkowa 170°), zaś natura kontaktu zapewniała idealne niemal odprowadzenie ciepła.

Pomimo niskiej stosunkowo wydajności kontakt ten może znaleźć zastosowanie ponieważ posiada on zdolność utrzymywania wydajności początkowej w ciągu długiego czasu.

Stosowanie kontaktów niklowych strąceniowych było niemożliwe ze względu na ich szybką dezaktywację spowodowaną tworzeniem się karbonilku niklu.

¹⁾ Brennstof-Chem. 19,226 (1938)

Należy jeszcze dodać, że parafina syntetyczna na drodze krakowania może być przerobiona na węglowodory nienasycone, które jak wiadomo można wykorzystać do produkcji smarów oraz benzyny o wysokich własnościach przeciwstukowych.

A. Jarzyński.

Siarka z gazów hutniczych. W Trail w Kanadzie wybudowano urządzenie dodatkowe przy hucie pozwalające na wyzyskanie siarki z gazów odlotowych oparte na pomyslowym sposobie koncentracji dwutlenku siarki. Znany proces produkcji siarczanu amonowego przez neutralizację zmieniono w następujący prosty sposób: Najpierw przemycia się w skruberach gazy odlotowe wodnym roztworem amoniaku, otrzymując siarczyn amonowy, który dopiero przerabia się z kwasem siarkowym na siarczan amonowy, otrzymując ubocznie stężony bezwodnik siarkowy. Tak więc koncentracja ta dokonuje się prawie za darmo. Stężony SO_2 idzie do redukcji koksem, przy czym powstaje siarka elementarna.

Badanie materiałów budowlanych i izolacyjnych

Dział Analityczny Chemicznego Instytutu Badawczego już w latach 1927—1928 zorganizował dużym nakładem pracy i kosztów pierwszą w Polsce placówkę badania materiałów izolacji cieplnej ze szczególnym uwzględnieniem oznaczania współczynnika przewodnictwa cieplnego (λ). Początkowo pomiary przewodnictwa przeprowadzano w aparacie systemu inż. Poensgena, który na podstawie długoletniej praktyki poddano daleko idącej modyfikacji, pozwalającej na wyeliminowanie błędów, a zwiększającej dokładność pomiarów.

Istnienie tak ważnej placówki umożliwia z jednej strony budownictwu kontrolę dostarczanych materiałów izolacyjnych, z drugiej zaś daje możliwość wytwórcom oznaczania przewodnictwa cieplnego, zwłaszcza przy opracowywaniu nowych rodzajów izolacji, jak: lekkich porowa-

tych materiałów ceramicznych, betonów, trzciny, różnych kombinacji korkowych i korowych, słomy, torfów, odpadków lnianych itp. pod różnymi nazwami handlowymi (marweit, olgiermarit, heraklit, erolit, mastewal, esterit, su-bex itd.)

Dział Analityczny przeprowadza wszelkiego typu analizy fizyczne i chemiczne materiałów budowlanych.

Bliższe informacje udzielane są telefonicznie 12.63.96, bądź na miejscu: Dział Analityczny Chem. Inst. Badawczego (Inż. Jerzy Pfannhauser lub inż. Tadeusz Kaliński, Żoliborz, ul. Łączności 8).

J. P.

Oszczędność na mydle w gospodarstwie domowym.

Nie chodzi o zmniejszenie potrzeb kulturalnych ludności, lecz o usunięcie twardości wody miejskich wodociągów. W Niemczech np. tylko 1/12 wody wodociągowej pochodzi nie z wody gruntowej lub źródłowej. Gdyby tym wodom wodociągowym udało się zabrać 5° stopni twardości dałoby to roczną oszczędność 6 000 t mydła, które dziś niepotrzebnie zużywa się na zobojętnianie węgla wapnia itd. Nie jest to zadanie niewykonalne ani nieracjonalne; w Stanach Zjednoczonych jest 100 wielkich zakładów wodociągowych, które zmiękczają swą wodę średnio z 25° na 5°.

XIX Kongres Chemii Przemysłowej. Sekcja Analityczna Kongresu prosi za naszym pośrednictwem analityków polskich o możliwie wczesne zgłaszanie referatów na Kongres. Referaty mogą zajmować najwyżej 10—15 minut, całość wraz z dyskusją najwyżej 20—25 minut. Obszerniejsze streszczenia w języku polskim, ile możliwości wraz z ich tłumaczeniem na język francuski, należy w dwóch oddziałach przesać do dnia 15 czerwca b. r. pod adresem opiekuna Sekcji prof. Marceliego Struszyńskiego, Zakład Analizy Technicznej i Towaroznawstwa Politechniki Warszawskiej, Warszawa Noakowskiego 3.

Książki i czasopisma nadesłane do redakcji

Livres et journaux reçus par la rédaction

Prof. inż. Czesław Grabowski: *Podstawy hydromechaniki przemysłu chemicznego.* Str. IX + 86. Nakładem Komitetu Wydawniczego Podręczników Akademickich przy Ministerstwie W. R. i O. P. 1938. Skład główny w Kasie im. Mianowskiego, Warszawa, Pałac Staszica.

Podręcznik ten przeznaczony jest, według określenia autora, dla chemików, inżynierów i studentów politechnik.

Na wstępie podano celowe omówienie jednostek, stosowanych w obliczeniach technicznych, w których, szczególnie początkujący, robią nieraz poważne błędy.

W dalszym ciągu omówione zostało ciśnienie hydrostatyczne i hydrodynamiczne, pojęcie cieczy doskonale i warunki jej równowagi oraz cechy ruchu ustalonego i nieustalonego. Dużo miejsca poświęca autor równaniu D. Bernoulliego dla obu rodzajów ruchów, przy czym np. bardzo pouczające są wykresy na rysunku 30, na których w jasny sposób pokazano, że różniczka zupełna równa się sumie różniczek cząstkowych. Jako jeden z przykładów

zastosowania równania D. Bernoulliego, podano przybliżoną teorię inżektorów wodnych.

Po udowodnieniu na dwu przykładach, że przy ruchu cieczy rzeczywistych muszą pojawiać się opory, wprowadza autor czytelnika w zasady ruchu laminarnego w rurociągach, z uwzględnieniem ruchu cieczy, skroplonej na wewnętrznej lub zewnętrznej powierzchni rur zagrzewaczy parowych.

Należy żałować, że równanie Naviera i Stokesa, teoria prawdopodobieństwa hydrodynamicznego, a w związku z tym znaczenie liczby Reynolds'a, nie zostały potraktowane przez autora obszerniej, z właściwą mu przystępnością i lekkością wykładu, gdyż kwestie te zawsze przedstawiają dla studium trudny do zgryzienia orzech.

Po krótkim omówieniu ruchu burzliwego, podaje autor sposoby uwzględniania w różnych wypadkach oporów hydraulicznych. Przykładami współpracy fazy ciekłej z fazą gazową w aparatach przemysłu chemicznego, oraz

ustępem o zastosowaniu praw hydromechaniki w przemyśle chemicznym' kończy się książka, stanowiąca wartościowy przyczynek do naszej literatury technicznej.

W treści zamieszczono wiele interesujących, nieraz bardzo oryginalnych przykładów stosowania w praktyce wyłożonych zasad, co od razu przekonuje studiującego, że nauka ta nie jest oderwaną od życia teorią. W. W.

Dr Herman Ulich oraz **Dr Kurt Cruse**. *Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie*. Nakł.: Th. Steinkopff Drezno—Lipsk 1938, str. XVI + 315. 8°. cena (zagr.) w opr. 9.— RM.

Bardzo oryginalnie napisana książka. Autorzy podzielili rzecz na cztery rozdziały: I. Stany skupienia (także roztwory i zjawiska powierzchniowe), II. Termochemia (energetyka) i nauka o równowagach (także elektro- i fotochemia), III. Kinetyka (z uwzględnieniem zjawisk elektrochemicznych), IV. Budowa materii: jądra, atomy, drobiny, siły międzydrobinowe.

Nie tyle jednak w podziale ile w ujęciu tkwi oryginalność tej książki. Autorzy nie wywodzą żadnych pojęć, które winny być znane z innych dziedzin nauki (np. obie zasady termodynamiki), zupełnie też nie opisują żadnej aparatury doświadczalnej—uważając, że to należy do podręczników laboratoryjnych. Natomiast końcem wywodów są wykresy, tablice i równania matematyczne—słusznie bowiem sądzą autorzy, że głównym zadaniem chemii fizycznej jest umożliwienie obliczenia efektów zjawisk i do tego należy więc prowadzić czytelnika. To też na końcu każdego paragrafu znajdujemy kilka zadań do obliczenia. Znajdujemy tam również, co jest szczególnie cenne, wskazówki na literaturę obszerniejszą.

Trzeba powiedzieć, że zamiar aby szerokiemu audytorium, zakrojonemu przez autorów od inżynierów, hutników po biologów i fizjologów podać wiedzę wszechstronną, nowoczesną i dającą się zastosować—należy uważać za udany.

Gdy się widzi że już na pierwszej stronie książki mowa jest o entropii, że na trzeciej spotykamy już równanie stanu gazowego w obu postaciach: ogólnej i molowej, z którego dopiero wywodzi autor prawo Boyla i Gay Lussaca można mieć wrażenie, że wywód jest zbyt skoncentrowany i obawiać się, że będzie trudny. Słowa jednak które towarzyszą wzorom matematycznym są proste jasne i obrazowe; entropię np. nazywa autor „miarą nieporządku”. Oczywiście bez poważnej pracy myślowej nie można przyswoić sobie chemii fizycznej, tego cudu żadna książka nie dokona, ale autorzy usunęli wiele trudności, które tradycyjnie na tych drogach zalegiwały. Natomiast przez te, które pozostać muszą, prowadzą czytelnika wypracowując pojęcia sumiennie i dostatecznie ściśle.

Ważny też jest stosunek do literatury anglosaskiej: Autorzy wszędzie podają odpowiedniki angielskie nazw niemieckich, a angielska sympatia idzie nawet tak daleko, że prawo Prousta przypisują (jak anglosasi) Daltonowi.

Wydaje mi się, że mamy przed sobą podręcznik, który może się stać tym dla chemii fizycznej czym od dawna są podręczniki Hollemana dla systematyki i Traedwella dla analityki.

Dr L. Suchowiah.

Inż. Feliks Oczykowski. *Obsługa pędni warsztatowych*. Wyd. Techniczne. Min. Komunikacji. Warszawa 1938 str. 191 ryc. 88—10 tablic. Cena zł 2.50 w oprawie.

Rzecz ujmująca całość zagadnień odnoszących się do opieki nad pędniami w ruchu. Chemika zainteresować mogą: Dział 3: ogólne zasady doboru olejów i smarów. Dział 2 przynosi m. in. pewne dane o łożyskowych stopach i smarach oraz w przypisie o wkaźniku (indykatorze) termicznym, który autor nazywa barwiną (farbą). W dziale 1 znajduje się barwna tablica umownego znakowania olejów, w dziale 7 tablica składu łożyskowych stopów cynowych oraz tablica lepkości olejów smarowych polecanych, jak również opis termometrów do badania nagrzewania się łożysk. Ogółem rzecz przydatna w ruchu warsztatowym.

N. W. Łazariew i P. I. Astrachancew. *Ciała trujące i szkodliwe dla zdrowia*. Część I. Związki nieorganiczne. Tłum. Stanisław Bąkowski. Nakł. Instytutu Spraw Społecznych Warszawa, 1938 str. 379 t. XVI cena zł. 7.50.

Jest to zwięzła mimo prawie czterystu stron druku toksykologia i fizjologia a częściowo i patologia nieorganicznych związków przemysłowych i handlowych. Interesować więc powinno to dzieło zarówno chemików jak i lekarzy. Jest to dzieło katalogowe i przeto oczywiście kompilacyjne jak zresztą wynika z obfitej cytowanej literatury oryginalnej.

Wydanie tej książki jest dużą zasługą I. S. S. oraz dr. Bąkowskiego, który dokonał wzorowego tłumaczenia.

Przepisy bezpieczeństwa podano także i w tłumaczeniu jedynie według ustawodawstwa Z. S. R. R. nie podając polskich ani żadnych innych co należy uważać za zbyt kurtuazję wobec autorów oryginału.

Tak samo odsyłanie czytelnika w dziedzinie metod stwierdzających obecność trucizn do analitycznych podręczników rosyjskich zamiast polskich zmniejsza użyteczność polskiego wydania.

Książka ta powinna się znaleźć w każdej fabryce, lecznicy fabrycznej, powinna być obowiązkowa w aptekach i drogeriach. Z zaciekawieniem oczekujemy ukazania się drugiej części poświęconej związkom organicznym.

L. S

E R R A T A

W zeszytcie 11—12 1938

str.	szpalta	wiersz	zamiast	winno być
450	2	10 od góry	0,0984	0,0994
"	"	12 " "	Wanadu (V)	Molibdenu (Mo)

W zeszytcie 2, 1939

str.	szpalta	wiersz	zamiast	winno być
50	1	9 od dołu	7300	730 ⁰

