

A 12 55

Politechnika Wroclawska  
Biblioteka Wydziału Chemicznego  
Wybrzeze St. Wyspianskiego 27  
50-370 Wroclaw  
Tel. (071) 320-35-15

1939

MAJ

5

# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO  
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

ROCZNIK 23

ORAZ

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU  
CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO  
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 14

TREŚĆ:

MIECZYSLAW WOJCIECHOWSKI. Pomiary niektórych stałych fizycznych kilku węglowodorów i ich izomerów strukturalnych . . . . .	129
W. KRASZEWSKI i S. GINSBURG. Słoma i wólkno lnu . . . . .	136
WALDEMAR LEEG. Termiczny rozpad metanu oraz warunki pirogenetycznej jego kondensacji na węglowodory wyższe . . . . .	138
TADEUSZ JERZY KALIŃSKI i CZESLAW FIJAŁKOWSKI. O pomiarach kalorymetrycznych. Sposoby spalania ciał stałych i cieczy . . . . .	147
TADEUSZ KUCZYŃSKI. O odwracalnych parach soli . . . . .	152
Mgr JERZY SZNAJDER. Torf azotowany . . . . .	153
MIECZYSLAW MICHALSKI. Postępy w chemii analitycznej. Analiza polarograficzna . . . . .	155
Ze Sprawozdań Polskiej Akademii Umiejętności . . . . .	158
Wiadomości bieżące . . . . .	159
Książki i czasopisma nadesłane do redakcji . . . . .	160

SOMMAIRE:

MIECZYSLAW WOJCIECHOWSKI. Les mesures de certaines constantes physiques de quelques hydrocarbures et de leurs isomères géométriques . . . . .	129
W. KRASZESKI et S. GINSBURG. Sur la chaume et la fibre de lin . . . . .	136
WALDEMAR LEEG. La décomposition thermique du méthane et le régime nécessaire à la condensation en hydrocarbures plus lourds . . . . .	138
TADEUSZ JERZY KALIŃSKI i CZESLAW FIJAŁKOWSKI. Mesures calorimétriques. Les méthodes de combustions des substances solides et des liquides . . . . .	147
TADEUSZ KUCZYŃSKI. Sur les paires réversibles de sels . . . . .	152
Mgr JERZY SZNAJDER. Sur la tourbe azotée . . . . .	153
MIECZYSLAW MICHALSKI. Les progrès de la chimie analytique. Analyse polarographique . . . . .	155
Comptes-rendus de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres . . . . .	158
Nouvelles du jour . . . . .	159
Livres et journaux reçus par la rédaction . . . . .	160

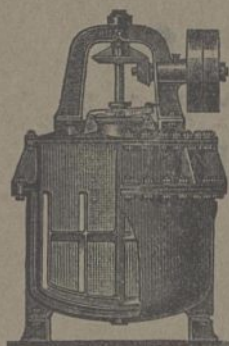
# PRZEMYSŁ CHEMICZNY

(INDUSTRIE CHIMIQUE)

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTU  
BADAWCZEGO W WARSZAWIE I POL-  
SKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

L'ORGANE DE L'INSTITUT DES RECHER-  
CHES CHIMIQUES A VARSOVIE ET  
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE

Adres Redakcji: „Przemysł Chemiczny” Warszawa 32, ul. Łączności 8. Tel. 12-63-93. Konto czekowe P.K.O. 149581



Wysokokwasoodporne i wytrzymałe na gorąco  
emaliowane naczynia i aparaty

ze specjalnego żeliwa o dużej mocy i ze spawanych blach S. M.

Każdej używanej wielkości i konstrukcji dla fabryk chemi-  
cznych, farmaceutycznych, kosmetycznych, mydła, lakierów,  
dla przemysłu tłuszczowego i spożywczego.

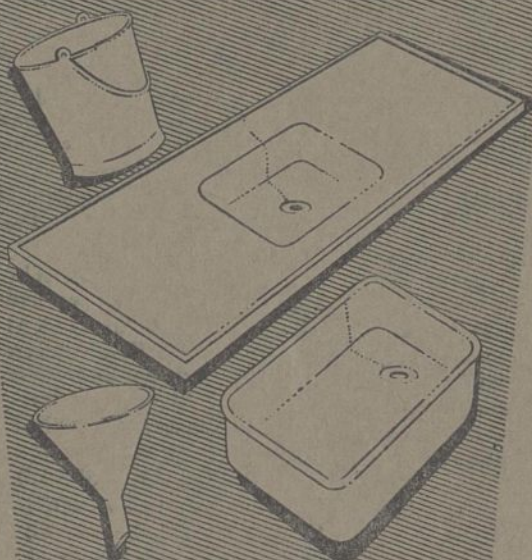
**GEBLER-WERKE AKT.-GES. RADEBEUL-DRESDEN**

Przedstawicielstwo: Inż. Michał Hertz, Warszawa, Wierzbowa 11.

## ŻÓŁTKO

plynne, konserwowane, do celów techn. oraz ew. suszone w łuskach, skorupki z jaj surowe lub sproszkowane, sprzedam w partiach. Dostawa z początkiem maja b. r. Zgłoszenia pod „WK 323” składać do Administracji pisma.

## NACZYNIA



Z NIERDZEWNEJ KWASOOD-  
PORNEJ STALI, NIEZASTĄPIONE  
W KAŻDYM PRZEDSIĘBIORSTWIE.

TOW. **ALFA-LAYAL** S.200  
WARSZAWA - TAMKA 3.

## Pomiary niektórych stałych fizycznych kilku węglowodorów i ich izomerów strukturalnych<sup>1)</sup>

Les mesures de certaines constantes physiques de quelques hydrocarbures et de leurs isomères géométriques

Mieczysław WOJCIECHOWSKI

National Bureau of Standards, Washington, D. C. — Politechnika Warszawska.

Nadeszło 4 marca 1939

### I. Wstęp.

W poprzednich artykułach wykazałem że w serii homologicznej normalnych węglowodorów nasyconych (22), normalnych alkoholi alifatycznych (23) i octanów normalnych alkoholi alifatycznych (24), począwszy od przedstawiciela serii zawierającego co najmniej kilka atomów węgla (w przypadku octanów począwszy od pierwszego członka) dodanie grupy  $\text{CH}_2$  do normalnej grupy alkilowej, w wyniku którego powstaje następna wyższa grupa normalna alkilowa, wywołuje wzrost współczynnika  $dt/dp$  dla ciśnienia normalnego w przybliżeniu o  $0,0029^\circ\text{C}$  na milimetr słupa rtęci. Ponieważ wielkość tego wzrostu okazała się niezależna od natury chemicznej związku, upoważniło to autora do postulowania addytywności efektu grupy  $\text{CH}_2$  na współczynnik  $dt/dp$ . Jedynie n-nonan, który posiada temperaturę wrzenia  $150,81^\circ\text{C}$ . i współczynnik  $dt/dp$  równy  $0,0497^\circ\text{C}$  na milimetr słupa rtęci, wykazuje pewne odchylenie od tego prawa.

Dla dalszego potwierdzenia wyżej postulowanego prawa, bardzo ważne jest zbadanie szeregu izomerów strukturalnych.

W artykule niniejszym opisane są pomiary współczynnika  $dt/dp$  pięciu izomerycznych heksanów: n-heksanu, 2-metylopentanu, 3-metylopentanu, 2,3-dwumetylobutanu, i 2,2-dwumetylobutanu; sześciu izomerycznych heptanów n-heptanu, 2,3-dwumetylopentanu, 2,2-dwumetylopentanu, 3-etylopentanu, 3-metyloheksanu i 2,2,3-trójmetylobutanu; dwu izomerycznych oktanów: n-oktanu i 2,2,4-trójmetylopentanu;

dwu izomerycznych nonanów: n-nonanu i 2,5-dwumetyloheptanu, oraz trzech izomerycznych ksylenów. Poza tym dla porównania podane są dane uzyskane przy użyciu tej samej metody pomiarów przez E. R. Smitha w National Bureau of Standards w Waszyngtonie dla izomerycznych nonanów 2-metylooktanu, 3-metylooktanu, 4-metylooktanu i 2,6-dwumetyloheptanu. W pracy niniejszej podane są również wyniki uzyskane na temperatury wrzenia wyżej wymienionych związków oraz temperatury krzepnięcia izomerycznych heksanów.

### II. Metody pomiarów.

Do oznaczania temperatur wrzenia zastosowano technikę ebulliometryczną W. Świątosławskiego (15) i porównawczą metodę z użyciem wody jako substancji wzorcowej. Szczegóły dotyczące wykonania oznaczenia temperatury wrzenia i współczynnika  $dt/dp$  podane były zwięźle w poprzednich publikacjach (22;2). Do obliczania normalnej temperatury wrzenia stosowano równanie (22).

$$t_s = t'_s + \frac{\Delta t_s}{\Delta t_w} (100 - t_w') \quad \dots (1)$$

W równaniu tym  $t_s$  oznacza normalną temperaturę wrzenia badanej substancji,  $t'_s$  temperaturę wrzenia substancji uzyskaną bezpośrednio w pomiarze,  $t'_w$  temperaturę wrzenia wody uzyskaną przez pomiar pod tym samym ciśnieniem pod jakim wykonany był pomiar substancji badanej. Stosunek  $\Delta t_s / \Delta t_w$  dla ciśnienia normalnego obliczono z temperatury wrzenia substancji badanej i temperatury wrzenia wody pod tym samym ciśnieniem, trochę poniżej i trochę powyżej ciśnienia 1 atmosfery.

<sup>1)</sup> Praca przedstawiona przez National Bureau of Standards, Department of Commerce, Washington, D. C., amerykańskiej Akademii Nauk.

Temperatury wrzenia otrzymane przez bezpośredni pomiar korygowano przy pomocy ekstrapolacji, aby zmniejszyć wpływ zanieczyszczeń stosowano metody ekstrapolacji uprzednio opisane (22;25).

Wszystkie pomiary temperatury wykonałem przy pomocy termometru oporowego platynowego i mostka Muellera, kalibrowanych w National Bureau of Standards w Waszyngtonie.

### III. Substancje użyte.

Izomeryczne heksany użyte w niniejszej pracy były to preparaty otrzymane na drodze syntetycznej. Preparatów tych łaskawie użyczyli mi pp. L. Cramer i M. J. Mulligan (6) z General Motors Corporation. Każdy z preparatów zbadany był na czystość w ebuliometrze znormalizowanym typu W. Świątostawskiego (15). Próba ebuliometryczna, która oparta jest na pomiarze różnicy  $\Delta t$  pomiędzy temperaturą wrzenia cieczy i skraplania się pary badanej substancji wykazała wysoką czystość użytych preparatów. Wszystkie substancje były piątego lub czwartego stopnia czystości według skali czystości wprowadzonej przez W. Świątostawskiego.

Izomeryczne heptany otrzymałem od p. G. Calingaerta z Ethyl Gasoline Corporation. Chociaż preparaty te nie były najwyższego stopnia czystości, były jednak dość dobre do precyzyjnych pomiarów współczynnika  $dt/dp$  gdyż stała ta jest mało wrażliwa na wpływ niewielkich ilości zanieczyszczeń. Próbkę 2,2-dwumetylopentanu użyczona łaskawie przez p. F. W. Rose, Jr., z American Petroleum Institute, Research Project 6, była preparatem piątego a więc najwyższego stopnia czystości.

Próbkę n-nonanu, otrzymałem od p. S. T. Schickta z a, a izomeryczne ksyleny od pp. J. D. Whitea i F. W. Rosego, Jr., pracowników badawczych American Petroleum Institute (A. P. I.). Dane przytoczone w niniejszej pracy dla 2,2,4-trójmetylopentanu zaczerpnięte są z niedawnej publikacji E. R. Smitha i H. Mathesona (14).

### IV. Wyniki pomiarów i wnioski.

I. Izomeryczne heksany. Dane uzyskane dla izomerycznych heksanów podane są w tablicy 1, w której dla każdej substancji podałem różnicę między temperaturą wrzenia cieczy i skraplania się pary, normalną temperaturę wrzenia, wartość współczynnika  $dt/dp$  czyli wzrost temperatury wrzenia badanej cieczy odpowiadający zmianie ciśnienia o 1 mm słupa rtęci przy ciśnieniu 1 atm. oraz wartość współ-

czynnika  $dt_s/dt_w$  to jest stosunek zmiany temperatury wrzenia substancji badanej do temperatury wrzenia wody wywołanych przez niewielkie zwiększenie lub zmniejszenie ciśnienia; stosunek  $dt_s/dt_w$  otrzymuje się bezpośrednio w wyniku pomiaru porównawczego.

Wartość  $dt/dp$  dla n-heksanu obliczono ze stosunku  $dt_s/dp_w$  podanego w poprzednim artykule (21) przy założeniu wartości 0,036858°C na mm słupa rtęci na współczynnik  $dt/dp$  wody, podanej przez Beattie i Blaisdell (1). Liczba ta używana była do obliczania współczynnika  $dt/dp$  wszystkich zbadanych w niniejszej pracy węglowodorów.

TABLICA 1  
Dane dotyczące izomerycznych heksanów

Substancja		$dt_s/dt_w$	Temp. wrzenia wody	$dt/dp$ $p=760$
$\Delta t$	normalna temp. wrzenia			
°C	°C		°C	°C/mm
<b>2-Metylopentan</b>				
		1,1261	100,888	
0,002	60,26 <sub>7</sub>	1,1236	100,000	0,0414
		1,1182	98,022	
<b>3-Metylopentan</b>				
		1,1374	100,961	
0,005	63,25 <sub>8</sub>	1,1354	100,000	0,0418
		1,1319	98,334	
<b>2,3-Dwumetylobutan</b>				
		1,1346	101,091	
0,004	58,02 <sub>2</sub>	1,1311	100,000	0,0417
		1,1286	98,428	
<b>2,2-Dwumetylobutan</b>				
		1,1188	101,137	
0,009	49,80 <sub>4</sub>	1,1163	100,000	0,0411
		1,1129	98,503	
<b>n-Heksan</b>				
		1,1383	101,075	
0,005	68,73 <sub>3</sub>	1,1363	100,000	0,0419
		1,1324	97,948	
			Średnio	0,0416

Dane na stosunek  $dt_s/dp_w$  pozwalają obliczyć poprawkę na normalną temperaturę wrzenia substancji przy pomocy równania 1, w granicach ciśnień wyrażonych przez temperaturę wrzenia wody, lub nawet przy zastosowaniu ekstrapolacji dla cokolwiek większych różnic ciśnień. W przypadku stosowania ekstrapolacji dokładność wyników maleje ze wzrostem różnicy ciśnień. Liczby uzyskane na stosunek  $dt_s/dt_w$  mogą być również użyte do obliczenia wartości współczynnika  $dt/dp$  odpowiadającego dowolnemu ciśnieniu w podanych granicach ciśnień. Do tego celu służy następujące równanie (15):

$$\left(\frac{dt}{dp}\right)_s = \frac{dt_s}{dt_w} \cdot \left(\frac{dt}{dp}\right)_w \dots (2)$$

Czystość preparatów izomerycznych heksanów użytych w niniejszej pracy potwierdziło badanie krzywych krzepnięcia.

Krzywa krzepnięcia 2-metylopentanu była praktycznie płaska. Wzrost krzywej krzepnięcia obserwowano jedynie na samym początku pomiaru, po zaszczepieniu cieczy kryształami, a bardzo słaby spadek temperatury zanotowano jedynie przy końcu pomiaru, gdy mieszanina cieczy z kryształami była tak lepka, że mieszanie substancji było niemal niemożliwe. Oczywiście w tych warunkach wymiana ciepła nie była dość dobra aby równowaga cieplna mogła się ustalić. Kształt krzywej krzepnięcia 2-metylopentanu wskazuje na wysoką czystość badanego preparatu. Więcej niż dwie trzecie próbek krystalizowało w stałej temperaturze ok.  $0,003^{\circ}\text{C}$ . Wynik ten jest w całkowitej zgodności z próbą ebuliometryczną która wykazała różnicę między temperaturą wrzenia cieczy i skraplania pary wynoszącą zaledwie  $0,002^{\circ}\text{C}$ , co również pozwala zaklasyfikować badany preparat jako bardzo czysty.

Płaski kształt krzywej krzepnięcia dowodzi, że badana substancja zawiera jedynie drobne ilości zanieczyszczeń, które mogą być usunięte drogą frakcjonowanej krystalizacji. Mała różnica pomiędzy temperaturami wrzenia cieczy i skraplania się pary mierzona w ebuliometrze różnicowym wskazuje, że preparat badany zawiera jedynie drobne ilości zanieczyszczeń, które mogą być usunięte przez destylację. Ponieważ bardzo małe jest prawdopodobieństwo istnienia zanieczyszczeń mających zarówno temperatury wrzenia jak i temperatury krzepnięcia niemal takie same jak i substancja badana, przeto można twierdzić, że preparat 2-metylopentanu użyty do pomiarów był istotnie bardzo czysty, a wartość  $-153,7^{\circ}\text{C}$  znaleziona na temperaturę krzepnięcia zdaje się być pewna.

Temperatury krzepnięcia 3-metylopentenu nie można było oznaczyć ze względu na przechładzanie się substancji do takiego stanu, że ciecz stawała się bardzo lepka, co uniemożliwiało mieszanie. Wszystkie wysiłki wywołania krystalizacji przez zaszczepienie lub przez miejscowe silne oziębienie pozostały bez pożądanego wyniku.

U 2,3-dwumetylobutanu i 2,2-dwumetylobutanu zaszczepienie krystalizacji było również bardzo trudne, z tego powodu temperatury krzepnięcia tych związków  $-132,7 \pm 1^{\circ}\text{C}$  i  $-102,0 \pm 1^{\circ}\text{C}$  nie mogą być podane z większą dokładnością jak  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Biorąc pod uwagę wysoką czystość badanych substancji, z wyjątkiem 2,2-dwumetylobutanu, należy przypuszczać, że podane temperatury wrzenia nie powinny odbiegać więcej niż o  $0,01^{\circ}\text{C}$  od rzeczywistych temperatur wrzenia tych związków.

Wartości na  $dt/dp$  mogą być bardzo

nieznacznie zmienione przez zanieczyszczenia, a możliwe jest że jedynie dane dla 2,2-dwumetylobutanu z tego powodu mogą być obarczone błędem przekraczającym błąd samego oznaczenia.

Dane tablicy 1 wskazują na to, że wartość współczynnika  $dt/dp$  dla izomerycznych heksanów znajdują się w pobliżu wartości średniej  $0,0416^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$ , przytem odchylenia spowodowane prawdopodobnie przegrupowaniem łańcucha nie przekraczają  $\pm 1\%$ .

Dane autora uzyskane dla izomerycznych heksanów porównane są w tablicy 2 z danymi z literatury.

TABLICA 2  
Porównanie danych dla izometrycznych heksanów

A u t o r	normalna temp. wrzenia $^{\circ}\text{C}$	temp. krzepn. $^{\circ}\text{C}$	$dt/dp$ $p=760$ $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$
<b>2-Metylopentan</b>			
Chavanne (5) . . . . .	60,2	—	—
Maman (12) . . . . .	60,5	—	—
Bruun i Hicks-Bruun (4) . . . . .	60,4	$-143 \pm 0,5$	—
Edgar i Calingaert (8) . . . . .	60,2	—	—
Crammer i Mulligan (6) . . . . .	60,22 do 60,26	—	—
Wojciechowski . . . . .	60,26 <sub>7</sub>	$-153,7_1$	0,0414
<b>3-Metylopentan</b>			
Chavanne (5) . . . . .	63,2	—	—
Maman (12) . . . . .	62,7	—	—
Bruun i Hicks-Bruun (4) . . . . .	63,3	$-118 \pm 0,5$	—
Edgar i Calingaert (8) . . . . .	63,2	—	—
Cramer i Mulligan (6) . . . . .	63,16 do 63,21	—	—
Wojciechowski . . . . .	63,25 <sub>6</sub>	—	0,0418
<b>2,2-Dwumetylobutan</b>			
Chavanne (5) . . . . .	49,7	—	—
Maman (12) . . . . .	52,9	—	—
Cramer i Mulligan (6) . . . . .	49,80 do 49,82	—	—
Wojciechowski . . . . .	49,80 <sub>4</sub>	$-102,0$	0,0411
<b>2,2-Dwumetylobutan</b>			
Chavanne (5) . . . . .	58,1	—	—
Maman (12) . . . . .	58,2	—	—
Bruun i Hicks-Bruun (4) . . . . .	58,0	$-135_1$	—
Edgar i Calingaert (8) . . . . .	58,1	—	—
Cramer i Mulligan (6) . . . . .	57,82 do 58,02	—	—
Wojciechowski . . . . .	58,02 <sub>2</sub>	$-132,7$	0,0417

2. I z o m e r y c z n e h e p t a n y. Dane uzyskane dla pięciu izomerycznych heptanów podane są w tablicy 3.

Dane na temperatury wrzenia zawarte w tablicy 3 są wynikami uzyskanymi w pomiarach przeprowadzonych z precyzją do  $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$ , jednak dokładność przytoczonych liczb jest znacznie niższa ze względu na dość duży wpływ znacznych ilości zanieczyszczeń jakie znajdowały się w badanych próbkach. Zanieczyszczenia te spowodowały względnie duże wartości na  $\Delta t$ , różnicę między

TABLICA 3  
Dane dla izometrycznych heptanów

$\Delta t$ °C	Normalna temp. wrzenia °C	$dt_s/dt_w$	Temperatura wrzenia wody °C	$dt/dp$ $p=760$ °C/mm
<b>2,2-Dwumetylopentan</b>				
0,002	79,21 <sub>0</sub>	1,1951	100,759	0,0439
		1,1920	100,000	
		1,1875	97,755	
<b>2,3-Dwumetylopentan</b>				
0,127	89,94 <sub>2</sub>	1,2198	100,670	0,0449
		1,2170	100,000	
		1,2130	97,972	
<b>3-Etylopentan</b>				
0,040	93,36 <sub>8</sub>	1,2179	100,726	0,0448
		1,2156	100,000	
		1,2123	97,884	
<b>3-Metyloheksan</b>				
0,029	91,87 <sub>0</sub>	1,2105	100,746	0,0445
		1,2078	100,000	
		1,2040	97,838	
<b>2,2,3-Trójmetylobutan</b>				
0,090	80,96 <sub>1</sub>	1,2174	100,041	0,0448
		1,2154	100,000	
		1,2126	97,948	
<b>n-Heptan (14)</b>				
0,001	98,41 <sub>3</sub>	1,2179	100,034	0,0448
		1,2168	100,000	
		1,2128	98,018	
Średnio				0,0446

temperaturami wrzenia cieczy i skraplania pary, jak np. 0,127°C w przypadku 2,3-dwumetylopentanu. Z tego też powodu przytoczone dane na temperatury wrzenia mogą się różnić od rzeczywistych temperatur wrzenia badanych substancji o kilka setnych stopnia lub więcej. Jedynym wyjątkiem jest preparat 2,2-dwumetylopentanu, którego  $\Delta t$  wynosiło zaledwie 0,002°C, a to wskazuje na jego wysoką czystość, i dlatego podana liczba na jego temperaturę wrzenia 79,210°C może się różnić od rzeczywistej temperatury wrzenia 2,2-dwumetylopentanu nie więcej jak o kilka tysięcznych stopnia. F. W. Rose, Jr. użył mi łaskawie drugiego preparatu 2,2-dwumetylopentanu, który wykazał  $\Delta t$  równe 0,003°C, a który miał temperaturę wrzenia 79,208°C. Zgodność danych uzyskanych na temperatury wrzenia dwu preparatów o różnym pochodzeniu jest również dowodem ich wysokiej czystości.

Najprawdopodobniej preparaty zanieczyszczone są izomerycznymi węglowodorami a w tym przypadku zanieczyszczenia mają jedynie nieznaczny wpływ na współczynnik  $dt_s/dt_w$ , a tym samym i na współczynnik  $dt/dp$ , aczkolwiek mogą znacznie

wpływać na temperaturę wrzenia badanej substancji. Oczywiście jest, że badane preparaty izomerycznych heptanów są dość czyste, aby można było przeprowadzić na nich precyzyjne pomiary współczynnika  $dt/dp_x$ .

Wyniki pomiarów umieszczone w tablicy 3 dowodzą że w przypadku izoheksanów, podobnie jak i w przypadku izoheptanów, współczynnik  $dt/dp$  różni się stosunkowo niewiele od wartości średniej wynoszącej w tym przypadku 0,0446°C/mmHg. Różnica pomiędzy średnimi wartościami na współczynnik  $dt/dp$  dla heptanów i heksanów równa jest 0,0030°C/mm, przy tym wartość ta jest charakterystyczna w porównaniu z różnicami spotykanymi w poszczególnych grupach izomerów.

W tablicy 4 porównane są wyniki autora z danymi uzyskanymi przez innych.

TABLICA 4  
Porównanie danych dla izomerycznych heptanów

A u t o r	Normalna temperatura wrzenia	$dt/dp$ $p=760$
<b>2,2-Dwumetylopentan</b>		
Edgar i Calingaert (8) . . . . .	78,9	—
Brooks, Cleaton i Carter (3)	79,23	0,0445
Wojciechowski . . . . .	79,21 <sub>0</sub>	0,0439
<b>2,3-Dwumetylopentan</b>		
Edgar i Calingaert (8) . . . . .	89,7	—
Wojciechowski . . . . .	89,9	0,0449
<b>3-Etylopentan</b>		
Edgar i Calingaert (8) . . . . .	93,3	—
Wojciechowski . . . . .	93,3 <sub>7</sub>	0,0448
<b>3-Metyloheksan</b>		
Edgar i Calingaert (8) . . . . .	91,8	—
Wojciechowski . . . . .	91,8 <sub>8</sub>	0,0445
<b>2,2,3-Trójmetylobutan</b>		
Edgar i Calingaert (8) . . . . .	80,9	—
Wojciechowski . . . . .	80,9 <sub>6</sub>	0,0448

3. I z o m e r y c z n e o k t a n y. Wyniki pomiarów temperatur wrzenia i współczynników  $dt/dp$  dla n-oktanu i 2,2,4-trójmetylopentanu ogłoszone były w poprzednich publikacjach (22;14). Dane dotyczące ich temperatur wrzenia i współczynnika  $dt/dp$  dla porównania przytoczone są w tablicy 5. Różnica między współczynnikami  $dt/dp$  oktanów i heptanów wynosi 0,0024°C/mmHg, jest więc charakterystyczna w porównaniu z odchyleniami od wartości średniej spotykanymi w ramach poszczególnych grup izomerów.

4. I z o m e r y c z n e n o n a n y. Przeprowadzone zostały pomiary temperatur wrzenia i współczynnika  $dt/dp$  dla n-nonanu i 2,5-dwumetyloheptanu. Do pomiarów

TABLICA 5

Dane na temperatury wrzenia i współczynniki  $dt/dp$  dla 2,2,4-trójmetylopentanu i n-oktanu

$\Delta t$	Normalna temperatura wrzenia	$dt_s/dt_w$	$dt/dp$ $p=760$
2,2,4-Trójmetylopentan (14)			
0,001	99,23 <sub>4</sub>	1,2619	0,0465
n-Oktan (22)			
0,008	125,65 <sub>8</sub>	1,2887	0,0475
Średnio			0,0470

użyto dwu preparatów n-nonanu o różnej czystości, co umożliwiło obliczenie przy pomocy ekstrapolacji temperatury wrzenia czystego n-nonanu. Preparat 2,5-dwumetyloheptanu użyzony był łaskawie przez p. J. D. White'a, który oddzielnie ogłosił dane na jego temperaturę wrzenia (21).

Dane dotyczące izomerycznych nonanów podane są w tablicy 6. Wartości liczbowe podane dla 2,6-dwumetyloheptanu, 2-metylooktanu, 3-metylooktanu i 4-metylooktanu uzyskane zostały przez E. R. Smitha<sup>2)</sup>.

TABLICA 6

Dane dotyczące izomerycznych nonanów

$\Delta t$	Normalna temp. wrzenia	$d_s/d_w$	Temperatura wrzenia wody	$dt/dp$ $p=760$
n-Nonan				
0,016	150,81 <sup>3)</sup>	1,3515	100,924	0,0497
		1,3498	100,000	
		1,3460	97,902	
2,5-Dwumetyloheptan				
0,033	135,208	1,3276	100,623	0,0489
		1,3265	100,000	
		1,3238	98,445	
2,6-Dwumetyloheptan				
0,024	135,21	1,329	100,000	0,0490
2-Metylooktan				
0,044	143,26	1,342	100,000	0,0495
3-Metylooktan				
0,028	144,18	1,346	100,000	0,0496
4-Metylooktan				
0,013	142,49	1,334	100,000	0,0492
Średnio				0,0493

Aczkolwiek preparatów n-nonanu nie można zaklasyfikować jako substancji o wysokim stopniu czystości, gdyż według skali Świątowskiego należały do czwartego lub trzeciego stopnia czystości, jednak moż-

liwe było i w tym przypadku ekstrapolowanie temperatur wrzenia w sposób poprzednio opisany (25). Tą drogą otrzymana wartość 150,81°C na temperaturę wrzenia n-nonanu niepewna jest w drugim znaku dziesiętnym; różni się ona stosunkowo nieznacznie od liczby 150,6°C podanej przez Edgara i Calingaerta (8). Niepewność co do temperatury wrzenia 2,5-dwumetyloheptanu 135,21°C znajduje się w granicach kilku setnych stopnia.

Współczynniki  $dt/dp$  prawdopodobnie są lekko zmienione przez zanieczyszczenia, ale bezwątpienia nie w takim stopniu, aby różnica pomiędzy danymi na tę stałą dla obu izomerycznych nonanów poddanych badaniu mogła wynosić 0,0008°C/mmHg. Różnicę tę należy przede wszystkim przypisać wpływowi konstytucyjnym. Pomimo to, w przybliżeniu charakterystyczna wartość współczynnika  $dt/dp$  tak jak w przypadku serii izomerycznych heksanów, heptanów lub oktanów, obserwowana jest i w przypadku nonanów. Różnica 0,0023°C/mmHg pomiędzy średnimi wartościami dla nonanów i oktanów jest charakterystyczna w porównaniu do indywidualnych odchyleń od wartości średniej obserwowanych dla poszczególnych izomerów. Różnica pomiędzy najmniejszą wartością 0,0489 dla nonanów i większą daną 0,0475 z liczb uzyskanych dla oktanów jest równa 0,0014, a więc jest dostatecznie duża, w porównaniu do odchyleń w poszczególnych seriach, aby uznać ją za charakterystyczną.

5. Izomeryczne ksyleny. Przeprowadzone również pomiary temperatur wrzenia i współczynników  $dt/dp$  dla trzech izomerycznych ksylenów. Sposób preparowania i oczyszczania tych związków opisał J. D. White i F. W. Rose, Jr. (20). Preparaty użyte w niniejszej pracy były czwartego i trzeciego stopnia czystości według skali Świątowskiego. Dane na temperaturę wrzenia skorygowano na wpływ zanieczyszczeń.

W tablicy 7 zawarte są dane dla trzech izomerycznych ksylenów.

Ze względu na to, że temperatury wrzenia korygowane były przez ekstrapolację, aby zmniejszyć wpływ zanieczyszczeń znajdujących się w badanych preparatach na uzyskane wyniki, przytoczone dane na temperatury wrzenia prawdopodobnie nie różnią się więcej jak o jedną setną stopnia od rzeczywistych temperatur wrzenia ksylenów. Dane liczbowe odnoszące się do m-ksylenów m-ksyleny są oznaczone dokładniej niż dla pozostałych gdyż preparat użyty do pomiarów był czwartego stopnia czystości.

Współczynnik  $dt/dp$  w przypadku ksylenów ma również charakterystyczną war-

<sup>2)</sup> Dane te ogłoszone są w artykule: J. D. White i A. R. Glasgow, Jr. (19).

<sup>3)</sup> Liczba otrzymana przez ekstrapolację

TABLICA 7

Dane odnoszące się do trzech izomerycznych ksyleń

$\Delta t$	Normalna temp. wrzenia	Temp. wrzenia skorygowana	$dt_s/dt_w$	Temp. wrzenia wody	$dt/dp$ $p=760$
<b>o-Ksylen</b>					
0,034	144,466	144,5 <sub>o</sub>	1,3510	101,001	0,0497
			1,3499	100,000	
			1,3483	98,503	
<b>m-Ksylen</b>					
0,009	139,091	139,1 <sub>o</sub>	1,3344	100,633	0,0491
			1,3331	100,000	
			1,3304	98,821	
			1,3267	96,757	
<b>p-Ksylen</b>					
0,036	138,402	138,4 <sub>4</sub>	1,3349	101,979	0,0491
			1,3328	100,806	
			1,3316	100,000	
			1,3297	98,793	
Średnio					0,0493

tość. Dane dla m- i p-ksyleń są takie same i równe 0,0491°C/mmHg, podczas gdy liczba dla o-ksylenu jest cokolwiek wyższa. Warto jest podkreślić, że średnia z wartości stosunku  $dt/dp$  dla ksyleń, wynosząca 0,0493°C/mmHg, jest większa od danej dla toluenu a równej 0,0463°C/mmHg, o tę samą wielkość, która wydaje się być charakterystyczną różnicą między sąsiednimi grupami izomerów w szeregu alifatycznym.

W tabelicy 8 porównane są dane autora z danymi zaczerpniętymi z literatury.

W tabelicy 9 zestawione są dane na temperatury wrzenia i współczynniki  $dt/dp$  uzyskane i przedyskutowane w niniejszej pracy. Analiza danych na współczynnik  $dt/dp$  dla serii izomerycznych węglowodorów zestawionych w tabelicy 9 prowadzi do wniosku że przegrupowaniu cząsteczki towarzyszy zmiana wartości współczynnika  $dt/dp$ , jednak bardzo mała w porównaniu z charakterystyczną różnicą ob-

TABLICA 9

Zestawienie uzyskanych temperatur wrzenia i współczynników  $dt/dp$ 

Substancja	Temperatura wrzenia °C	$dt/dp$ °C/mm
<b>Izomeryczne heksany</b>		
n-Heksan . . . . .	68,73	0,0419
2-Metylopentan . . . . .	60,26 <sub>7</sub>	0,0414
3-Metylopentan . . . . .	63,25 <sub>6</sub>	0,0418
2,2-Dwumetylobutan . . . . .	49,80 <sub>4</sub>	0,0411
2,3-Dwumetylobutan . . . . .	58,02 <sub>2</sub>	0,0417
<b>Izomeryczne heptany</b>		
n-Heptan . . . . .	98,41 <sub>3</sub>	0,0448
2,2-Dwumetylopentan . . . . .	79,21	0,0439
2,3-Dwumetylopentan . . . . .	89,9	0,0449
3-Etylopentan . . . . .	93,3 <sub>7</sub>	0,0448
3-Metyloheksan . . . . .	91,8 <sub>8</sub>	0,0445
2,2,3-Trójmetylobutan . . . . .	80,9 <sub>6</sub>	0,0448
<b>Izomeryczne oktany</b>		
n-Oktan . . . . .	125,65 <sub>8</sub>	0,0475
2,2,4-Trójmetylopentan . . . . .	99,23 <sub>4</sub>	,0465
<b>Izomeryczne nonany</b>		
n-Nonan . . . . .	150,8 <sub>1</sub>	0,0497
2-Metylooktan . . . . .	143,2 <sub>6</sub>	0,0495
3-Metylooktan . . . . .	144,1 <sub>8</sub>	0,0495
4-Metylooktan . . . . .	142,4 <sub>9</sub>	0,0492
2,5-Dwumetyloheptan . . . . .	135,2 <sub>1</sub>	0,0489
2,6-Dwumetyloheptan . . . . .	135,2 <sub>9</sub>	0,0490
<b>Izomeryczne ksyleny</b>		
o-Ksylen . . . . .	144,50	0,0497
m-Ksylen . . . . .	139,10	0,0491
p-Ksylen . . . . .	138,44	0,0491

serwowaną między  $dt/dp$  dla jednej grupy izomerów oraz następnej, wyższej. Niewielkie odchylenia od wartości uzyskanych dla odpowiednich związków normalnych spowodowane są wpływami konstytucyjnymi. Wniosek powyższy jest również słuszny i w przypadku trzech izomerycznych ksyleń, które traktowane były

TABLICA 8

Porównanie danych dla ksyleń

Autor	o-Ksylen		m-Ksylen		p-Ksylen	
	normalna temperatura wrzenia °C	$dt/dp$ °C/mm	normalna temperatura wrzenia °C	$dt/dp$ °C/mm	normalna temperatura wrzenia °C	$dt/dp$ °C/mm
Mathews (13) . . . . .	142,6 do 142,8		139,3 do 139,4		138,4	
Int. Crit. Tables (10) . . . . .	144					
Huffman, Parks i Daniels (9) . . . . .	144,5		139,0			
White i Rose (20) . . . . .	144,4		139,15		138,4	
Timmermans i Martin (17) . . . . .					138,40	0,041 do 0,042
Timmermans i Henaut-Roland (16) . . . . .			139,30	0,049		
Wojciechowski . . . . .	144,50	0,0497	139,10	0,0491	138,44	0,0491



jako przedstawiciele węglowodorów aromatycznych.

Wyniki niniejszej pracy w dalszym ciągu potwierdzają w pierwszym przybliżeniu a d d y w n o ś ć w s p ó ł c z y n n i k a  $dt/dp$ , postulowaną już w poprzednich pracach (22;23).

Powyższe dane pozwalają wyciągnąć dalsze wnioski. Wiadomo, że reguła Troutona (18) nie jest słuszna. Odchylenia dla różnych związków są tak duże, że trudno jest uważać za wielkość stałą stosunek  $L_m/T$ , molowego ciepła parowania do temperatury bezwzględnej, nawet w pierwszym przybliżeniu. Rezultaty przytoczone w niniejszej pracy wskazują, że stosunek ten, przedstawiający entropię parowania, ma niemal stałą wartość w przypadku izomerów strukturalnych. Istotnie w równaniu

$$\frac{L_m}{T} = \frac{V_p - V_{cz}}{dt/dp}$$

prawa strona ma tę samą wartość dla związków izomerycznych, gdyż ich współczynniki  $dt/dp$  są niemal takie same a objętości molowe pary i cieczy dla izomerów są również niemal identyczne. Na tej podstawie można twierdzić, że entropia parowania izomerów strukturalnych ma wartość stałą.

Autor pragnie podziękować Dr. E. R. Smithowi za łaskawe interesowanie się niniejszą pracą, oraz Funduszowi Kultury Narodowej w Warszawie za pomoc finansową.

#### Streszczenie.

Zmierzono temperatury wrzenia i współczynniki  $dt/dp$  dla serii izomerycznych węglowodorów, oraz temperatury krzepnięcia dla izomerycznych heksanów. Uzyskane dane potwierdzają postulowane w poprzednich artykułach prawo addytywności współczynnika  $dt/dp$ . W niniejszej pracy wykazane jest, że przegrupowanie cząsteczki ma jedynie niewielki wpływ na współczynnik  $dt/dp$ , a to upoważnia do twierdzenia, że entropia parowania izomerów strukturalnych ma tę samą wartość.

#### SUMMARY.

Some Physical Constants of a Few Hydrocarbons and Their Structural Isomers.

Boiling points and rates of change of boiling points with pressure of a series of isomeric hydrocarbons and the freezing points of some isomeric hexanes were measured. The data confirm the rule postulated in a previous paper

that the coefficient  $dt/dp$  is approximately an additive property and show that the rearrangement of a molecule does not greatly affect the magnitude of the  $dt/dp$  coefficient. From this latter fact, the entropies of vaporization of structural isomers have substantially the same value.

#### LITERATURA.

1. J. A. Beattie i B. E. Blaisdell, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **71**, 361 (1937);
2. N. Bekkedahl, L. A. Wood i M. Wojciechowski, J. Research Natl. Bur. Standards **17**, 883 (1936) RP. 951; India-Rubber J. **92**, 648 (1937); Rubber Chem. and Tech. **10**, 451(1937);
3. D. B. Brooks, R. B. Cleaton i F. R. Carter J. Research Natl. Bur. Standards **19**, 324 (1937);
4. J. H. Bruuni M. M. Hicks-Bruun, J. Research Natl. Bur. Standards **5**, 933 (1930) RP 239;
5. G. Chavanne, Bull. Soc. Chim. Belg. **31**, 331 (1922).
6. P. L. Cramer i J. M. Mulligan J. Am. Chem. Soc. **58**, 373 (1936);
7. G. Edgar, Ind. Eng. Chem. **19**, 145 (1927);
8. G. Edgari G. Calingaert, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1546 (1929);
9. H. M. Huffman, G. S. Parks i A. C. Daniels, J. Am. Chem. Soc. **52**, 1548 (1930);
10. Int. Crit. Tables **1**, 219;
11. B. J. Mair, J. Research Natl. Bur. Standards **9**, 457 (1932) RP. 482;
12. A. Maman, Compt. rend. **198**, 1323 (1934);
13. J. H. Mathews, J. Am. Chem. Soc. **48**, 569 (1930);
14. E. R. Smith i H. Matheson, J. Research Natl. Bur. Standards **20**, 641 (1938) RP 1097;
15. W. Świętosławski, Ebulliometry, Chemical Publishing Co., New York, 1937; polskie wydanie: Kasa im. Mianowskiego Warszawa, 1935;
16. J. Timmermans i Hennaut-Roland, J. chim. phys. **27**, 402 (1930);
17. J. Timmermans i F. Martin, J. chim. phys. **23**, 747 (1926);
18. F. T. Trouton, Phil. Mag. **5**, 18 (1884);
19. J. D. White i A. R. Glasgow, J. Research Natl. Bur. Standards **19**, 423 (1937) RP 1033;
20. J. D. White i F. W. Rose, J. Research Natl. Bur. Standards **9**, 711, (1932) RP 501;
21. J. D. White i F. W. Rose, J. Research Natl. Bur. Standards **17**, 943 (1936) RP 955;
22. M. Wojciechowski, J. Research Natl. Bur. Standards **17**, 453 (1936) RP. 921;
23. M. Wojciechowski, J. Research Natl. Bur. Standards **17**, 721 (1936) RP 940;
24. M. Wojciechowski i E. R. Smith, J. Research Natl. Bur. Standards **18**, 499 (1937) RP 989; Roczniki Chem. **17**, 118 (1937);
25. M. Wojciechowski i E. R. Smith, Nature **138**, 30 (1936);

# Słoma i włókno lnu

Sur le chaume et la fibre de lin

W. KRASZEWSKI i S. GINSBURG

Zakład Chemii Technicznej Uniwersytetu Stefana Batorego w Wilnie

Nadeszło 14 stycznia 1939

Obszar uprawy lnu w pięcioleciu 1931—1935 wynosił 106 000 ha. Średnie zbiory w tym okresie czasu dały siemienia 52 000 i włókna 32 000 ton, a Polska zajmowała pod względem produkcji piąte miejsce.

Uprawa lnu, zwłaszcza na kresach wschodnich pozostawia jeszcze dużo do życzenia, zarówno wydajność z ha jak również i jakość lnu polskiego nie może współzawodniczyć na razie naprzykład z lnem belgijskim, którego cena jest dwu, a niekiedy nawet czterokrotnie większa, niż polskiego. Można mieć nadzieję, że dzięki pracy Wileńskiego Towarzystwa Lniarskiego zarówno wydajność jak i jakość polskiego lnu wkrótce się podniesie.

Przygotowanie słomy lnianej do wyosobniania włókien odbywa się przeważnie na drodze fermentacyjnej, znanej już w czasach starożytnych. Fermentację przeprowadzają w różny sposób: przez roszenie, moczenie białe—w wodzie bieżącej, żółte—w dołach, niebieskie—w szlamie ze zmianą wody i czarne—w szlamie bez zmiany wody. Główną ujemną stroną procesu fermentacyjnego jest długi okres trwania i wobec tego starano się go zastąpić sposobami, które by przyspieszyły rozpad związków zlepiających w łyku poszczególne włókna. W tym celu zastosowano przede wszystkim wyższą temperaturę, a następnie różne związki chemiczne jak: nadmanganian potasowy, siarczan amonowy, wodorotlenki, szczawian sodowy, mydło itp. Ale i związki chemiczne mają swoje ujemne strony, ponieważ w większym lub mniejszym stopniu osłabiają wytrzymałość mechaniczną włókna.

Zbadane przez nas próby słomy, łyka i włókien otrzymaliśmy z Lniarskiej Centralnej Stacji Doświadczalnej w Wilnie.

Nr 1. Słoma gat. I, plon z 1936 r. z maj. Budy. Gleba zbielicowana glina, przedplon owies, nawożenie: superfosfat azotniakowany 150 kg, soli potasowej 200 kg na ha.

Nr 2. Słoma gat II, plon z 1935 r. z Zakł. doświadczalnego Topola—Błonie. Gleba średnio związła, bielica spiaszczona, przedplon marchew pastewna na oborniku, nawożenie: 40 kg  $P_2O_5$  w supertomasynie 30%-owej, 60 kg  $K_2O$  w kainicie 10%-owym i 20 kg N w azotniaku 21%-owym na ha.

Nr 3. Słoma gat. III, len wołożyński, plon z 1935 r. Zakład doświadczalny Hanusowszczyzna. Gleba bielica nadrzeczna, przed-

plon ziemniaki, nawożenie: 30 kg  $P_2O_5$  w 30%-owej supertomasynie, 30 kg  $K_2O$  w 10%-owym kainicie i 15 kg N w 20%-owym azotniaku.

Nr 4. Słoma gat. IV, len wołożyński, plon z 1935 r. Zakład doświadczalny Kończewice. Gleba gliniasto-piaszczysta, przedplon buraki cukrowe na oborniku 1 q, superfosfatu 16%-owego 6 q, kainitu 10%-owego 90 kg, siarczanu amonowego 21%-owego, 1 q saletrzaku 15,5%-owego i saletry wapniowej 15,5%-owej 50 kg. Nawożenie na ha: 80 kg 27%-owej supertomasyny, 400 kg 10%-owego kainitu, 100 kg azotniaku i 150 q wapnia defekacyjnego.

Nr 9. Łyko lniane, dekortykowane, plon z 1936 r, maj. Budy. Gleba zbielicowana glina, przedplon owies, nawożenie na ha: 150 kg superfosfatu azotniakowanego, 200 kg soli potasowej.

Nr 24. Wyczeski moczone, plon z r. 1935, materiał mieszany z działu przeróbki L. C. S. D. Słoma moczona w basenach z ciepłą wodą o temperaturze 26—28° międlona na międlarce na sześć par walców, trzepana na trzepakach mechanicznych, czesana na grzebieniach angielskich.

Nr 25. Wyczeski słane, plon z 1935 r. materiał mieszany z działu przeróbki L. C. S. D. Słoma moczona w basenach z ciepłą wodą o temperaturze 26—28°, międlona na międlarce na sześć par walców, trzepana na trzepakach mechanicznych, czesana na grzebieniach angielskich.

Nr 26. Włókno lniane czesane, plon z 1935 r. materiał mieszany z działu przeróbki L. C. S. D., słoma moczona w basenach z ciepłą wodą o temp. 26—28°, międlona na międlarce na sześć par walców, trzepana na trzepakach mechanicznych, czesana na grzebieniach angielskich.

Nr 21. Włókno lniane syrec, plon z 1936 r. pole doświadczalne w Berezwezu. Gleba szczerk mocny, przedplon ziemniaki, nawożenie na ha: 40 kg  $K_2O$  w soli potasowej 23%-owej, 30 kg  $P_2O_5$  w 16%-owej supertomasynie i 15 kg N w saletrzaku. Słane na łące od 8/VII do 25/VII, międlone na międlarce na sześć par walców.

Nr 22. Włókno lniane—targan moczony, pole doświadczalne Berezwezc, plon z 1936 r. Gleba szczerk, przedplon ziemniaki, nawożenie na ha: 40 kg  $K_2O$ , 30 kg  $P_2O_5$  i 25 kg N z saletrzaku.

Nr. 23. Targan słany, pole doświadczalne Berezweż. Gleba szczerk mocny, przedplon pszenica, nawożenie na ha: 40 kg  $K_2O$ , 30 kg  $P_2O_5$  i 25 kg N. Słany na łące od 8/VII do 25/VII.

Wszystkie próby były badane w sposób jednakowy. Pentozany oznaczaliśmy metodą Tollensa, ligninę metodą Königa, celulozę metodą Cross-Bevana. Po oznaczeniu wyciągu benzenowo-alkoholowego, pozostałość była dzielona na dwie części i suszona w temperaturze pokojowej. W jednej był oznaczony wyciąg wodny przez ługowanie w ciągu 45 minut na łaźni wodnej 200 cm<sup>3</sup> wody, w drugiej wyciąg 1%-owym ługiem w taki sam sposób. Wyniki przeliczono w stosunku do pierwotnego produktu.

Jeżeli rozpatrzemy zestawienie składu chemicznego słomy lnianej nr 1, 2 i 3, które były ocenione jako I, II, i III gatunek, to przede wszystkim rzuca się w oczy fakt, że ze wzrostem zawartości celulozy spada ilość wyciągu benzenowo-alkoholowego, natomiast wzrasta ilość wyciągu wodnego, ługowego i ligniny. Jeżeli by to spostrzeżenie zostało potwierdzone na obszerniejszym materiale, to można by wysnuć wniosek, że lepsze gatunki słomy lnianej zawierają

więcej związków zlepiających włókna i ligniny, która odgrywa rolę środka usztywniającego. Ale już nr 4 stanowi wyjątek, na podstawie składu chemicznego należało by go zaliczyć do gatunku trzeciego.

Prócz lnu przeznaczonego do wyrobu włókna, którego nasienie, jako nie dojrzałe, nadaje się tylko do wyrobu oleju, jest uprawiany len nasienny, który zbiera się dopiero po zupełnym dojrzeniu nasion. Łodygi takiego lnu są rozwidłone, dają krótsze i grubsze włókno i nie nadają się do przetworzenia sposobem fermentacyjnym, ponieważ proces rozkładu związków zlepiających odbywa się nierównomiernie. Słoma lnu nasiennego nie jest wyzyskiwana, chociaż przedstawia wartościowy surowiec. W krajach produkujących len nasienny słoma jego jest uważana jako bezwartościowy odpadek i przeważnie spalana. W 1923 r. spalono w Stanach Zjedn. milion ton.

Angielska firma M. Gibb, posiadająca fabrykę wyrobów lnianych, zainteresowała się słomą lnu nasiennego i po pięcioletnich próbach opracowała sposób wyosobniania włókien, nadających się do przędzenia. Według A. H. Kridela<sup>1)</sup> przerób słomy metodą

<sup>1)</sup> A. H. Kridel, *Chimie & Industrie* 37, 224 (1937).

#### ZESTAWIENIE WYNIKÓW.

Słoma i łyko	Nr 1 gat. I	Nr 2 gat. II	Nr 3 gat. III	Nr 4 gat. IV	Nr 9 —
Wilgoć . . . . .	8,36%	8,65%	9,13%	9,44%	8,34%
Popiół . . . . .	2,46 „	2,75 „	2,30 „	3,85 „	2,77 „
Wyciąg benzenowo-alkoholowy . . . . .	2,97 „	3,64 „	4,32 „	4,79 „	7,15 „
Wyciąg wodny . . . . .	12,67 „	10,57 „	8,86 „	9,02 „	7,93 „
Wyciąg 1%-owym ługiem . . . . .	24,19 „	23,02 „	18,89 „	23,96 „	16,05 „
Pentozany . . . . .	18,68 „	18,66 „	18,23 „	19,61 „	15,49 „
Lignina . . . . .	24,04 „	22,52 „	19,21 „	18,71 „	14,45 „
Celuloza czysta . . . . .	45,26 „	40,57 „	38,83 „	40,15 „	51,42 „
Pentozanów w celulozie . . . . .	13,02%	14,64%	15,10%	15,10%	7,85%
Popiołu „ . . . . .	0,76 „	0,40 „	0,87 „	0,74 „	0,55 „

Włókno i wyczeski	Nr 21	Nr 22	Nr 23	Nr 24	Nr 25	Nr 26
Wilgoć . . . . .	8,36%	8,40%	8,25%	7,83%	7,87%	7,54%
Popiół . . . . .	1,31 „	1,12 „	1,60 „	0,95 „	1,33 „	1,00 „
Wyciąg benzenowo-alkoholowy . . . . .	3,81 „	5,31 „	4,40 „	3,94 „	4,43 „	3,19 „
Wyciąg wodny . . . . .	3,17 „	2,59 „	2,48 „	1,40 „	2,93 „	6,18 „
Wyciąg 1%-owym ługiem . . . . .	14,57 „	16,46 „	16,02 „	9,02 „	12,78 „	10,49 „
Pentozany . . . . .	14,32 „	16,57 „	11,68 „	4,07 „	4,03 „	4,57 „
Lignina . . . . .	13,88 „	18,46 „	17,77 „	3,98 „	8,09 „	5,43 „
Celuloza szysta . . . . .	51,72 „	53,22 „	51,34 „	85,77 „	75,18 „	82,08 „
Pentozanów w celulozie . . . . .	8,12%	8,88%	9,79%	0,00 „	0,00 „	2,39%
Popiołu „ . . . . .	0,34%	0,18 „	0,34 „	0,49 „	0,36 „	0,50%

Gibba odbywa się w sposób następujący: suchą słomę lnu nasienego, albo innego wprowadza się między dwa walce gładkie, które spłaszczają łądygi. Następnie spłaszczona słoma dostaje się między system walców z miękkiej stali, żłobkowanych, których żłobkowanie jest stopniowane w taki sposób, że części zdrewniałe łądyg łamią się na krótkie kawałki.

Z tej części maszyny łądygi przesuwają się między walce, pokryte kauczukiem i zaopatrzone w zaczepek i sprężynę przeciwdziałającą. Urządzenie takie powoduje miarowy ruch boczny, niezależnie od ruchu obrotowego. Dzięki takiemu urządzeniu skruszone zdrewniałe cząsteczki słomy zostają usunięte. Następnie łądygi dostają się pod szczotkę spiralną z drutu stalowego, obracającą się z większą szybkością, niż cylindry przed i za nią. Szczotka ta wyczesuje rozdrobnione cząstki zdrewniałych części i przenosi włókna na grzebień, z którego dostają się na gręplarkę.

Oczyszczone od części zdrewniałych włókna przechodzą następnie do zbiorników zamkniętych, zaopatrzonych w przewody parowe; w zbiornikach tych włókno znajduje się pod ciśnieniem. W pierwszym zbiorniku znajduje się specjalny środek emulgujący, stanowiący sekret wynalazcy. Z tego zbiornika, w którym zostaje usunięta większa część związków zlepiających, włókno przechodzi do następnego, w którym zostaje usunięta reszta tych związków. W trzecim zbiorniku odbywa się mycie włókna, a w czwartym nasycanie specjalną emulsją, która zastępuje wosk usunięty podczas poprzednich zabiegów z włókien.

Nasycone emulsją włókno dostaje się następnie między dwa cylindry, pokryte płótnem, które wyciskają nadmiar wody. Z cylindrów tych włókno spada na przesyłacz, który doprowadza je do suszarni, zaopatrzonej w pasy bez końca. Jednocześnie włącza się do suszarni powietrze, które porywa wysuszone włókno i kieruje na powierzchnię cylindra, na której włókno rozpada się na oddzielne fibryle. Jeżeli włókno ma służyć do wyrobu papieru, to w zbiorniku trzecim umieszcza się płyn bielący, a w czwartym kwas. Włókno, otrzymane tym sposobem, nie jest osłabione i może służyć do wyrobu przędzy.

Kora i naskórek słomy lnianej zawierają do 10% wosku, łyko od 0,5 do 2,5%. W pyłe odpadającym przy czesaniu włókna zawartość wosku dochodzi do 6% i przy ilości 100 ton rocznie opłaca się jego wyosobnienie<sup>2)</sup>. Wosk ten jest zbliżony do wosku pszczelnego, topi się w 67,3—70°, posiada liczbę kwasowości 17,5 do 23,8 i związków niezmydlających się powyżej 20%.

W handlu spotyka się wosk z lnu: irlandzki, holenderski, rosyjski i kanadyjski.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Verfasser geben eine Zusammenstellung der Resultate von Untersuchungen an Stroh, Bast und Fasern verschiedener Flachsproben und weisen darauf hin, dass eine Isolierung des Wachses aus grösseren Mengen des beim Hecheln der Flachsfasern abfallendes Staubes lohnend sein könne.

Wilno. Institut für technische Chemie der Stefan Batory Universität

<sup>2)</sup> J. Wiertelak Arch. Chem. Farm. II, 27 (1934).

## Termiczny rozpad metanu oraz warunki pirogenetycznej jego kondensacji na węglowodory wyższe<sup>1)</sup>

La décomposition thermique du méthane et le régime nécessaire à la condensation en hydrocarbures plus lourds

WALDEMAR LEEG

Zakład Chemii Fizycznej U. J. K. we Lwowie

Nadeszło 31 stycznia 1939

Już w dawnej literaturze chemicznej znajdujemy wzmianki, że przy termicznym rozpadzie metanu na węgiel i wodór występują małe ilości węglowodorów nienasyconych.

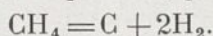
Berthelot<sup>2)</sup> w r. 1862 podaje, że

<sup>1)</sup> Referat wygłoszony na III Zjeździe Chemików we Lwowie 24 — 26 czerwca 1933.

<sup>2)</sup> Berthelot. Compt rend. 54. 515 (1862).

w rurze kwarcowej dopiero w temperaturze 1300 — 1350° metan rozkłada się w 98,39% na węgiel C i wodór H i że powstają przy tym małe ilości węglowodorów nienasyconych. Tenże autor podaje, że przy powolnym przepływie metanu przez rury ogrzane do czerwonego żaru powstają małe ilości benzenu i naftalenu. Przypuszczał on, że benzen i naftalen powstały z acetyleny, a ten ostatni powstał z metanu.

Zachowanie się metanu w podwyższonej temperaturze było badane przez Mayera i Altmayera<sup>3)</sup>. Stwierdzili oni, że metan przepuszczany przez ogrzane rury z prędkością  $v = 0,2-0,3 \text{ cm}^3/\text{min}$ , w szczególności przy użyciu takich katalizatorów jak Ni, Co, Fe, rozpada się podług równania



Wyniki doświadczeń Mayera i Altmayera:

t°C	300	400	500	600	700	800	850	1000
% CH <sub>4</sub>	96,9	86,2	62,5	31,7	11,9	4,4	1,6	0,38
% H <sub>2</sub>	3,1	13,8	37,5	68,3	88,9	95,6	98,4	99,62

Autorzy ci dochodzą do następującego doświadczalnie stwierdzonego równania na stałą równowagi;

$$\log K = \log \frac{p(\text{CH}_4)}{p^2(\text{H}_2)} = \frac{4050}{T} - 3,027 \log T - 0,0006424 T + 4,617$$

Zastosowanie twierdzenia Nernsta prowadzi, jak później zobaczymy do zbliżonych rezultatów.

Bone i Covard<sup>4)</sup> ogrzewali metan, w czasie od 1—60 minut. Stwierdzili oni, że nienasycone węglowodory tworzyły się w tych warunkach tylko wtedy, gdy końcowe stężenie metanu przekraczało 60%. Stąd wnioskowano, że przez odpowiednie skrócenie czasu ogrzewania można niedopuszczyć do całkowitego rozpadu metanu a zatem doprowadzić do możliwego łączenia się grup CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>, CH ze sobą. Z grup tych drogą kondensacji powstałyby produkty złożone z wyższych węglowodorów.

Reasumując to widzimy, że prędkość przepływu gazu, a zatem czas działania podwyższonej temperatury oraz jej wysokość stanowiąc mogą o wydajności i jakości pirogenetycznie skondensowanych drobin.

Fischer<sup>5)</sup> wspólnie z H. Pichlerem, K. Mayerem i H. Kochem, w r. 1928 prowadzili podobne doświadczenia w różnych temperaturach i z różnymi prędkościami przepływu. Przy prędkości przepływu od 4—70 litrów na godzinę w temperaturze 900—1160° otrzymywali oni produkty ciekłe, których skład w procentach ciężarowych przedstawiał się następująco: W temp.  $t = 1100^\circ$  i prędkości przepływu  $v = 68$  litrów/godz. ciekły produkt powstały składa się z 7,8% połączeń nienasyconych reagują-

cych z Br 61,1% benzenu, 12,6% toluenu 3,9% ksylenu i 14,6% naftalenu.

W produktach fazy gazowej stwierdzono obecność acetylenu zaś węgiel C wydzielony w rurze okazywał cechy grafitu. W pracy tej zauważono też, że rozcieńczenie metanu innymi gazami jak CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> wymagało wyższej temperatury ażeby doprowadzić metan do tego samego stopnia rozkładu. Stwierdzono nadto, że dostateczna wydajność ciekłych produktów uzależniona jest od stosowania wysokiej temperatury, a mianowicie w granicach 900—1160°. Ze wzrostem temperatury wydzielanie się węgla szybko wzrastało, jednak wydzielanie to można zmniejszyć przez odpowiednie zwiększenie prędkości przyływu gazu.

R. Wheeler i W. Wood<sup>6)</sup> 1928 stwierdzili, że rozpad metanu w danej temperaturze postępuje z początku bardzo prędko, potem coraz to wolniej. Przy metodzie cyrkulacyjnej zauważono to samo. Ciekłe produkty powstawały tylko w początkowych minutach. Przy doświadczeniach z przepływającym metanem były warunki pracy podobne jak u Fischera. Prędkość przepływu była tutaj znacznie mniejsza. Przebywanie metanu w rurze reakcyjnej waha się między 1,3 do 20 sekund. Poniżej 875° nie występowały żadne ciekłe produkty. Najlepsze wyniki otrzymano w temp.  $t = 1050^\circ$ , z 1 m<sup>3</sup> metanu powstało 50 g ciekłych produktów co wynosi 7%. Różnicy przy użyciu rur kwarcowych i porcelanowych nie zauważono. Rury miedziane wywierały bardzo mały wpływ na rozpad metanu w kierunku reakcji  $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$ , rury żelazne miały tak wielki wpływ na rozpad metanu na węgiel C i wodór H, że produkty ciekłe wogóle nie tworzyły się. Rozcieńczenie metanu azotem nie przeszkadzało w tworzeniu się produktów ciekłych, rozcieńczenie natomiast wodorem zmniejszało ich ilość. Przy zawartości 30% wodoru otrzymano tylko czwartą część ciekłych produktów, z tej samej ilości metanu przy 50% wodoru ilość tychże spada do 0,05. Doświadczenie powyższe zgadza się z doświadczeniem Fischera. Autor zaznacza, że przy rozcieńczeniu metanu wodorem powstają małe ilości kondensatu ciekłego, ale można je zwiększyć przez podniesienie temperatury.

Kurt Peters i Karol Mayer<sup>7)</sup> zastosowali jeszcze wyższe temperatury i krótsze czasy ogrzewania. Czysty metan w temperaturze od 1110—1550° przy czasie ogrzewania  $\tau =$  od 0,25 do 0,004 sek. zamienia się na acetylen C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> w ilości 11—36% me-

<sup>3)</sup> Ber. 40. 2134 (1907).

<sup>4)</sup> J. Chem. Soc. 93. 1197. (1908).

<sup>5)</sup> Brennstoff-Chem. 9. 309 (1928).

<sup>6)</sup> Chem. Zentr. I. 1559 (1929).

<sup>7)</sup> Brennstoff. Chem. 10. 324 (1929).

tanu. Przy wyższych temperaturach sięgających do 3 000° i jeszcze krótszych czasach ogrzewania  $\tau = 0,0001$  sek. wzrasta procent wytworzonego acetyleny do maksymalnej wartości 66,5%. Zastosowanie zmniejszonego ciśnienia nie ma specjalnego znaczenia, jedynie przy czystym metanie zapobiega osadzeniu się węgla na rozgrzanych częściach aparatury.

Literatura termicznego rozpadu metanu jest więc bardzo rozległa. Co do wyników ostatecznych—niema tu zgodności. Pochodzi to stąd, że tak prędkość rozpadu jak i równowaga pomiędzy metanem i wodorem w wysokiej mierze zależne są od rodzaju aparatury w której przeprowadza się reakcje oraz od warunków przepływu gazu przez przestrzeń reakcyjną.

Ostatecznie jednak można przyjąć, że wyjściowymi stadiami następczych kondensacji są produkty pierwotnej pirolizy metanu według czterech głównych przypadków jego rozpadu:

1.  $2\text{CH}_4 = 2\text{C} + 4\text{H}_2 - 42000$  gkal
2.  $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_2 + 3\text{H}_2 - 91000$  gkal
3.  $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2 - 56000$  gkal
4.  $2\text{CH}_4 = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2 - 14000$  gkal

Każda reakcja chemiczna jest zależna z dwóch względów od temperatury; 1) zarówno co do przesunięcia stanu równowagi wyrażającej się wartością stałej

$$K = \frac{[A'_1]^{n'_1} [A'_2]^{n'_2}}{[A_1]^{n_1} [A_2]^{n_2}}$$

która jest funkcją temperatury określoną równaniem izochory  $q = -RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$  oraz

2) ze względu na prędkość, z jaką równowaga w danej temperaturze się ustala, tj. współczynników obustronnych szybkości reakcji  $k_1$  i  $k_2$ .

Ażeby zorientować się, która z wymienionych powyżej reakcji endotermicznych ma w danej temperaturze największe szanse przesunięcia się na stronę prawą równania chemicznego porównajmy wartości liczbowe stałych  $K$  w różnych temperaturach, obliczone teoretycznie z ciepła reakcji za pomocą twierdzenia Nernsta<sup>8)</sup>. Z twierdzenia tego mamy do obrachowania powyższych reakcji następujące wyrażenia:

$$\log K_{1p} = \log \frac{[\text{CH}_4]^2}{[\text{H}_2]^4} = \frac{9190}{T} - 3,5 \log T - 1,4$$

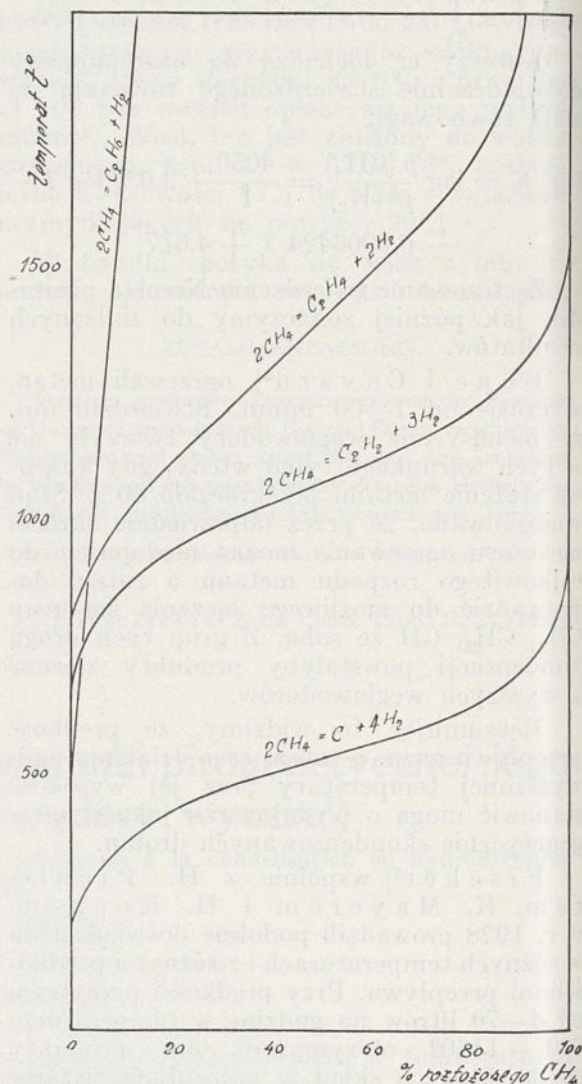
$$\log K_{2p} = \log \frac{[\text{CH}_4]^2}{[\text{C}_2\text{H}_2] \cdot [\text{H}_2]^3} = \frac{19912,5}{T} - 3,5 \log T - 3$$

<sup>8)</sup> Nernst. *Theoretische Chemie*. 12—15 Wyd. Stuttgart 1926 str. 813.

$$\log K_{3p} = \log \frac{[\text{CH}_4]^2}{[\text{C}_2\text{H}_4] \cdot [\text{H}_2]^2} = \frac{12253,7}{T} - 1,75 \log T - 1$$

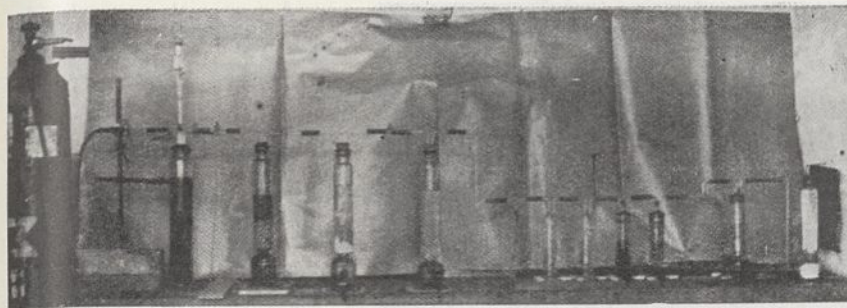
$$\log K_{4p} = \log \frac{[\text{CH}_4]^2}{[\text{C}_2\text{H}_6] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{3063}{T} + 0,9$$

Z zestawienia na tablicy widać, że przede wszystkim będą zachodziły te reakcje, których stałe równowagi  $K$  mają wartości najmniejsze. A zatem w temperaturze 300—900° będzie metan rozpadał się na węgiel C i wodór H, w temperaturze 700—1500° powstaje acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$ , od 800—2600° powstaje etylen  $\text{C}_2\text{H}_4$ , w temperaturach najwyższych mogłyby powstawać etan  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

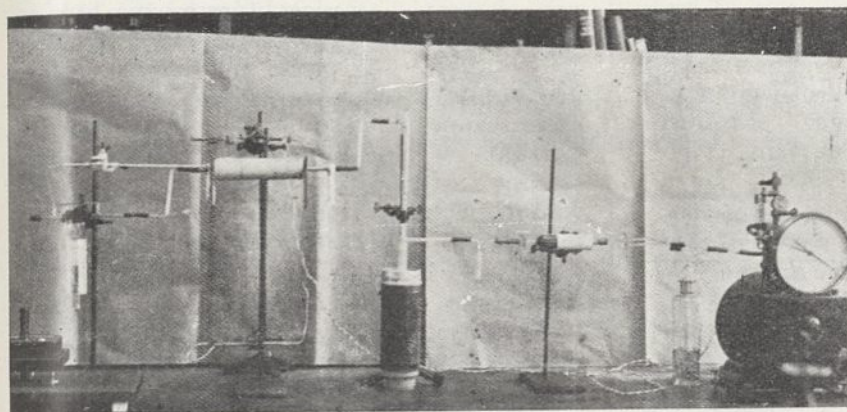


Rycina 1.  
Zależność stopnia dysocjacji metanu od temperatury.

Na umieszczonym powyżej wykresie widzimy związek jaki zachodzi pomiędzy stopniem dysocjacji termicznej metanu a temperaturą dla wyżej wymienionych reakcji.



Rycina 2. Oczyszczanie metanu do doświadczeń w temperaturze 400–900°.



Rycina 3. Aparatura I. do doświadczeń w temperaturze 400–900°.

TABLICA 1

Zestawienie stałych równowagi  $K$  w temperaturze =  
= 300 — 3000°

Temperatura	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$
300°	96942			1762000
400°	227,47			
500°	2,401			72945
600°	0,06742		616140000	25620
700°	0,003864	33200000		
800°	0,0003612	91300	130760	5675,5
900°	0,0000492	1706		
1000°	0,0000089	60,98	1557	2023
1100°	0,00000205			1352
1200°		0,2701	59,52	952,8
1400°		0,00417	4,822	538,3
1509°		0,0006951		
1600°		0,0001506	0,6536	343,2
1800°		0,00004027	0,1280	238,6
2000°		0,00000105	0,03288	175,7
2200°			0,0104	137,6
2400°			0,00386	111,2
2600°			0,001633	92,47
2800°			0,0007661	78,84
3000°				68,525

Część doświadczalna.

1). Opis aparatury do doświadczeń w temp.  $t = 400 - 900^\circ$  metodą jednorazowego przepływu.

Pierwsze doświadczenia wykonałem w temperaturach niskich i średnich tzn. 400—900° metodą jednorazowego przepływu. Me-

tan używany do doświadczeń oczyszczano przepuszczając przez baterię płuczek z wodą bromową, ługiem potasowym, pirogallem i osuszano w wieży z chlorkiem wapnia jak widać na rycinie 2.

Metan do doświadczeń pobierano z bomby, regulując przepływ wentylem redukcyjnym. Gaz przechodził przez ciągomierz (Strömmungsmesser) i wchodził do rury reakcyjnej (z masy Phytagorasa) o średnicy otworu 5 mm. Rura ta była ogrzewana na długości 180 mm. za pomocą elektrycznego piecyka oporowego. Temperaturę przestrzeni reakcyjnej mierzono termoelementem umieszczając styk termoelementu w środku tej przestrzeni. Z rury reakcyjnej gaz wcho-

dził do aparatu elektrostatycznego dla chwytania kondensatów, poczem przechodząc przez naczynie z węglem aktywnym, wchodził do zegara mierzącego ilość przepuszczonego gazu w litrach. (Rycina 3).

Prędkość przepływu  $v$  wynosiła 5 litrów na godz. Tworzenia się produktów ciekłych w tych temperaturach nie zauważono. Analizy gazów wykonano na aparacie zestawionym przez W. Kemulę w jego pracy nad fotochemiczną kondensacją węglowodorów<sup>9)</sup>.

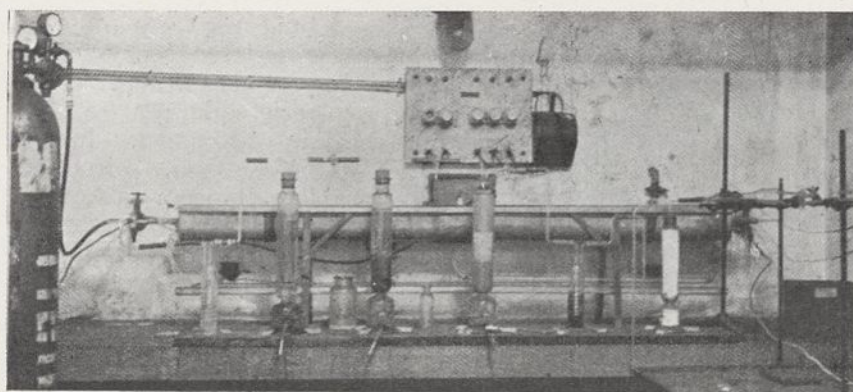
Wyniki pomiarów z doświadczeń w temperaturze 400—900° metodą jednorazowego przepływu zestawiono w tablicy 2.

TABLICA 2

Warunki doświadczenia	Skład procentowy uchodzącego gazu								
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CO	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	
Gaz nieograny	0,00	1,42	0,00	0,95	0,00	0,95	95,24	1,42	
Gaz ograny do	400°	0,00	0,83	0,00	6,25	0,00	0,00	92,09	0,83
	600°	0,00	1,34	0,00	11,61	0,00	0,00	86,61	0,44
	800°	0,39	1,56	0,00	17,58	0,00	0,00	80,08	0,39
	900°	0,88	1,75	0,00	28,51	0,00	0,00	69,2	0,88

Doświadczenia w wyższych temperaturach (1000° — 1300°) wykonałem metodą

<sup>9)</sup> Roczniki chem. 10. 275. (1920).



Rycina 4. Aparatura do oczyszczania metanu do doświadczeń w temperaturze 1000–1300°.

nie jednorazowego, lecz wielokrotnego przepływu w ten sposób, że gaz okresowo przepływał przestrzeń reakcyjną tam i z powrotem.

Metan  $\text{CH}_4$  używany do tych doświadczeń pobierany był z bomby i oczyszczany metodą, podaną przez W. Kemulę<sup>10)</sup>.

Rycina 4 przedstawia urządzenia do oczyszczania metanu wyżej wskazaną metodą. Składa się ono z pieca elektrycznego oporowego, w którym ogrzewano do temperatury 360° rury z tlenkiem miedzi  $\text{CuO}$  i zredukowaną siatką miedzianą  $\text{Cu}$ . Zanieczyszczenia metanu, węglowodory wyższe i nie-

naczynia  $N$ , do wymrażania kondensatów, umieszczone w naczyniu Dewara celem zanurzenia w mieszaninie oziębiającej. Mieszaninę oziębiającą stanowił stały bezwodnik węglowy z eterem. Temperatura tej mieszaniny wynosiła  $-80^\circ$ . Następnie znajdowały się manometr  $M$ , naczynko z  $\text{P}_2\text{O}_5$  i kurki  $K_1, K_2, K_3$  i  $K_4$ .

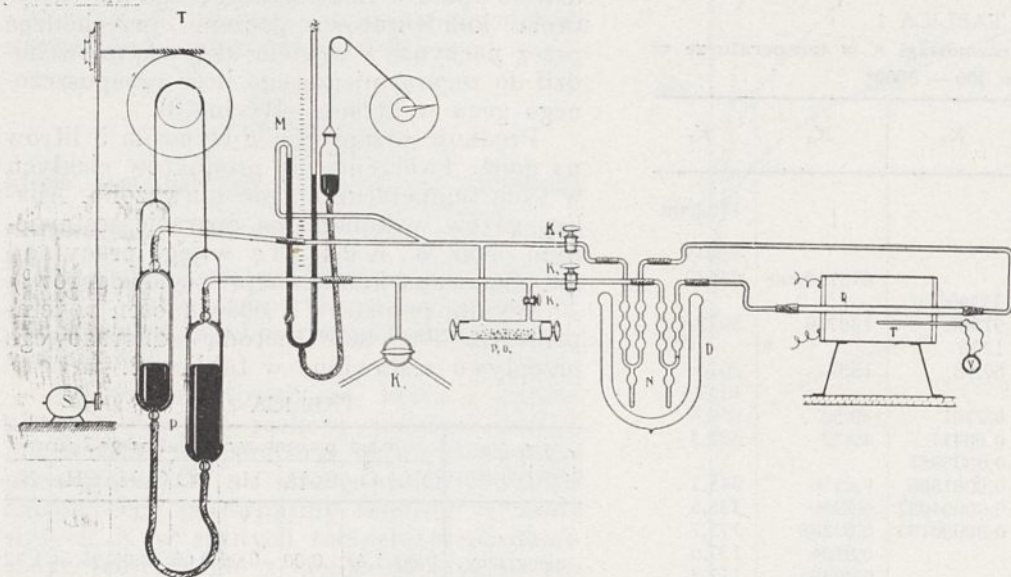
Urządzenie do wielokrotnego zwrotnego przepuszczania gazu przez przestrzeń reakcyjną składało się z dwu pipet  $P$ , jak na rycinie 5, o pojemności 1000  $\text{cm}^3$  każda, zawieszonych na wale poruszonym motorem elektrycznym  $S$ . Jako cieczy zamykającej używaliśmy czystej rtęci.

Średnica otworu rury reakcyjnej wynosiła  $s = 0,5 - 0,57$  cm. długość przestrzeni reakcyjnej = 20 cm. Pojemność objętościowa aparatury wynosiła  $V = 1378 \text{ cm}^3$ .

Pierwsze doświadczenia w wysokich temperaturach robiłem z prędkością przepływu  $v = 30$  l/godz.

Czas ogrzania gazu wynosił  $\tau = 0,47$  sek. Temperatura reakcji wynosiła  $t = 1000 - 1300^\circ$ .

Doświadczenia zestawione są w tablicach 3 i 4. Z tablicy 3 widać, że ze wzrostem temperatury ilość wodoru  $\text{H}_2$  w fazie gazowej rośnie, ilość zaś metanu  $\text{CH}_4$  maleje. Widoczne więc, że coraz to większa ilość metanu dysocjuje.



Rycina 5. Schemat aparatury do doświadczeń. Wydajności kondensatu w granicach temperatur 1000–1300°.

nasycone, spalały się w tych warunkach, tlen chwyciała zredukowana siatka  $\text{Cu}$ . Następnie gaz przechodził przez płuczki z ługiem potasowym, gdzie pozbywał się dwutlenku węgla i był osuszany kwasem siarkowym, chlorkiem wapnia i w końcu  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Tak oczyszczony metan zawierał tylko małe ilości azotu  $\text{N}_2$ .

<sup>10)</sup> W. Kemula: Przemysł Chem. 12. 411 (1928).



T A B L I C A 3

Zestawienie wyników z doświadczeń w temperaturze 1000—1300°C (faza gazowa)

Nr doświadcz.	Czas ogrzania gazu w sek.	Temperatura ogrzania gazu	Ciśnienie początkowe	Ciśnienie końcowe	% wzrostu ciśnienia	Czas trwania doświadczenia w min.	Skład fazy gazow. przed doświadc.		Skład fazy gazowej po doświadczeniu			
							% CH <sub>4</sub>	% N <sub>2</sub>	% C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	% H <sub>2</sub>	% CH <sub>4</sub>	% N <sub>2</sub>
55	0,47	1000	744	895	120,3	2940	97,59	2,41	1,88	47,58	48,39	2,15
49	0,47	1050	690	870	126,1	1260	96,99	3,01	1,39	64,07	32,87	1,68
51	0,47	1100	753	1003	133,7	720	96,17	3,83	0,81	70,32	25,61	3,25
6	0,47	1200	762	1121	147,1	420	97,28	2,72	0,63	77,14	20,00	2,22
46	0,47	1300	787	1292	164,3	180	97,20	2,79	0,32	80,38	17,37	1,93
57	0,47	1000	939	1103	117,4	1890	98,00	2,00	1,46	47,62	49,82	1,10
54	0,47	1100	804	1046	130,0	510	96,52	3,48	1,42	65,25	29,79	3,54
59	0,94	1000	724	855	118,1	1260	97,03	2,97	1,64	45,72	50,00	2,63
65	0,94	1050	739	924	125,0	890	98,23	1,77	1,58	55,56	41,27	1,58
61	0,94	1100	743	975	131,2	540	97,91	2,09	1,96	69,93	28,68	0,32
63	0,94	1100	990	1287	130,0	245	99,02	0,98	1,74	61,32	36,59	0,34

UWAGA: Za azot uważano resztę pozostałą po spaleniu węglowodorów.

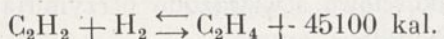
T A B L I C A 4

Zestawienie wyników z doświadczeń w temperaturze 1000—1300° (faza ciekła)

Nr. doświadcz.	Ilość gazu użytego do doświadc. w g.	Destylat w temp. do 170°C część ciekła				Pozostałość stała				% wydajności kondensatu
		Ilość w g.	Skład procentowy		Ciężar drobinowy M	Gęstość d <sub>17</sub>	Ilość w g.	Skład procentowy		
			% C	% H <sub>2</sub>				% C	% H <sub>2</sub>	
55	1,791	0,2807	91,57	8,43	78,26	0,8717	0,0228	92,48	7,53	16,94
49	1,660	0,2958	91,92	8,08	80,20	0,8637	0,0749	92,66	7,34	22,33
51	1,811	0,4590	91,98	8,02	76,46	0,8870	0,0675	93,33	6,67	29,07
46	1,893	0,2843	92,22	7,78	77,64	0,8521	0,0696	93,91	6,09	18,70
57	2,259	0,3489	92,09	7,91	78,37	0,8489	0,0609	92,71	7,29	18,14
54	1,954	0,3066	92,17	7,83	78,25	0,8574	0,1111	93,33	6,67	21,64
59	1,742	0,2095	92,82	7,18	76,66	0,8566	0,0399	93,10	6,90	14,31
65	1,778	0,4323	91,95	8,05	79,40	0,8707	0,0870	93,45	6,55	29,21
61	1,787	0,4628	91,91	8,09	82,63	0,8666	0,0771	93,39	6,61	30,20
63	2,381	0,5094	91,94	8,06	74,76	0,8447	0,1349	93,44	6,56	27,06

W fazie gazowej wykryto też małe ilości etylenu C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Ilość etylenu ze wzrostem temperatury również maleje, z czego można by wnioskować, że powstaje on przez uwodornienie acetylenu: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Reakcja ta jest egzotermiczna a więc należy wnioskować, że równowaga jej w wyższej temperaturze przechyli się na stronę acetylenu.



$$\log \frac{[C_2H_2] \cdot [H_2]}{[C_2H_4]} = \frac{45100}{4,57 T} + 1,75 \log T + 3,2 + 2,2 - 2,8$$

Acetylenu w fazie gazowej nie wykryto, co tłumaczyć należy tym, że skondensował się on na benzen C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (patrz skład fazy ciekłej w tablicy 4).

Postęp reakcji wobec niezmiennie zachowanej objętości aparatury V ujawniał się przyrostem początkowego ciśnienia całkowitego

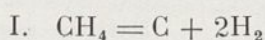
tego p<sub>t</sub> tj. złączonych ze sobą przestrzeni reakcyjnej i reszty aparatury. Im temperatura doświadczenia t<sup>0</sup> była wyższa tym ten przyrost ciśnienia p<sub>t</sub> z postępem reakcji w czasie był większy, czyli ogólnie

$$P_{1000} < P_{1300}$$

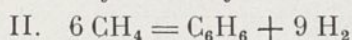
Czas trwania doświadczenia aż do ustalenia się równowagi maleje z temperaturą t<sup>0</sup> bardzo szybko. W temperaturze 1000° wynosił τ = 2940 minut w temperaturze t = 1300° zaledwie 180 minut a więc z 49 godzin na 3. Zauważono też, że ze wzrostem temperatury wzrasta ilość wydzielonego węgla C.

Wybór temperatury reakcji. Ażeby stwierdzić, która temperatura jest najodpowiedniejsza dla otrzymania największej wydajności kondensatu, przy jak najmniejszym wydzielaniu się węgla, uwzględnić należy co następuje:

W grę wchodzi tu dwie rywalizujące ze sobą możliwe reakcje.

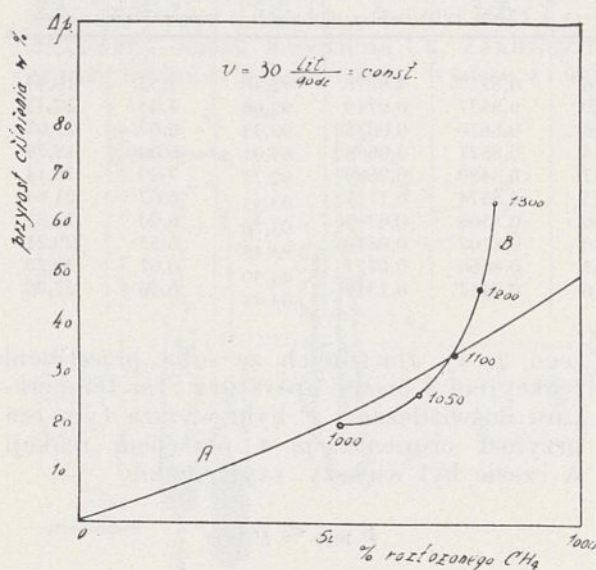


1 obj. — 2 obj.



i obj. — 1,5 obj.

Dla pierwszej reakcji z 1 objętości gazu wytwarza się 2 objętości produktu gazowego, dla drugiej zaś 1 objętość po wykropleniu  $\text{C}_6\text{H}_6$  daje 1,5 objętości. A zatem dla wzmożenia reakcji II, należy dobrać warunki reakcyjne takie przy których dylatacja fazy gazowej jest możliwie najmniejsza. Umieszczony poniżej wykres (rycina 6) wskazuje, że temperatura  $t=1100^\circ$  odpowiada najwydatniejszej ilości kondensatu, przy możliwym jak najmniejszym wydzielaniu się węgla, przy czym prędkość przepływu  $v = 30$  l./godz. Krzywa A przedstawia teoretycznie obliczony związek między procentem rozłożonego metanu według reakcji II, a wzrostem ciśnienia. Krzywa B wykreślona jest z danych tablicy 3. Widoczne stąd, że optimum wydajności kondensatu  $\text{C}_6\text{H}_6$  przypada tu na temperaturę  $1100^\circ$ .

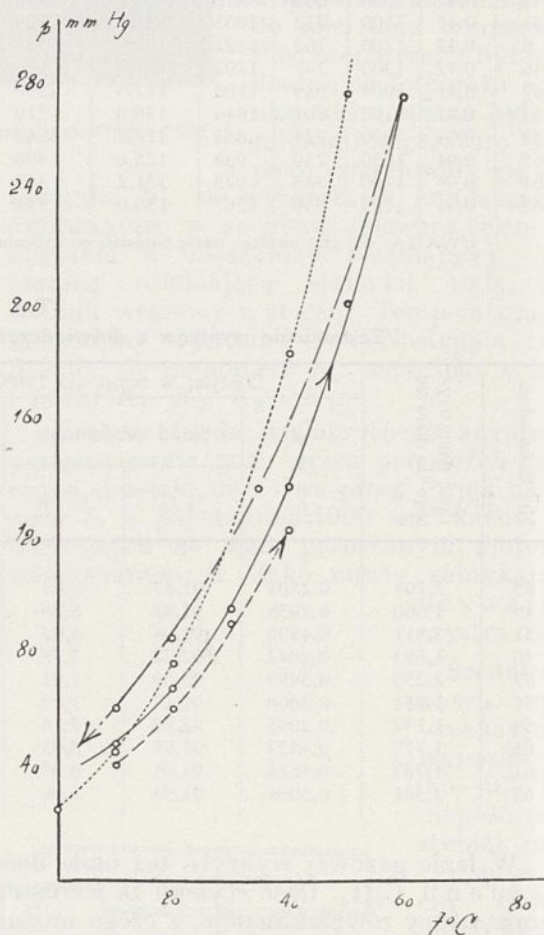


Rycina 6.  
Zestawienie wyników z doświadczeń  
w temperaturze 1000 — 1300° (faza ciekła).

Ciekłe węglowodory wymrażano w U rurkach, zakończonych u dołu zbiornikiem na kondensat, zanurzonych w mieszaninie stałego bezwodnika węglowego z eterem. Po skończonym doświadczeniu zbiorniki z kondensatem odtapiano. Kondensaty rozdystylowano; 1) na produkty ciekłe do temperatury  $170^\circ$  2) i na pozostałość stałą.

Produkty ciekłe powtórnie destylowane przechodziły w temperaturze  $80^\circ$ —

$100^\circ$  do kalibrowanych objętościowo i zwazonych rureczek i oznaczano w ten sposób ich gęstość. Następnie dzielono je na kilka części i oznaczano: 1) skład procentowy % C i % H przez spalanie, 2) ciężar drobinowy  $M$  metodą Wiktora Mayera, 3) prężność pary nasyconej  $p$ , oznaczano w przyrządzie opisanym przez W. Kemulę<sup>11)</sup>. Wyniki pomiaru prężności par nasyconych przedstawiono na rycinach 7, 8, 9 i 10.



Rycina 7.  
Krzywe prężności par nasyconych p kondensatu  
z doświadc. Nr 51.

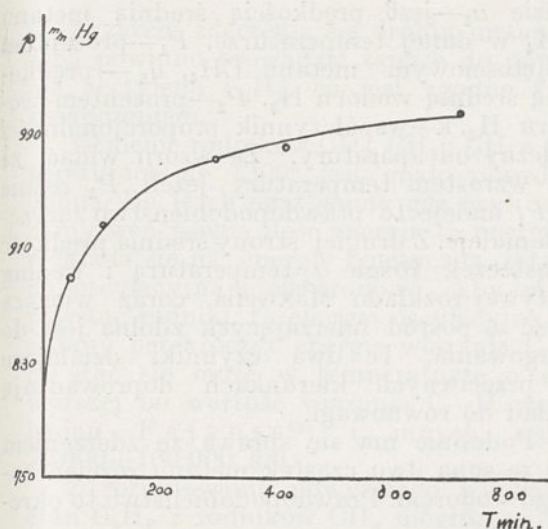
Z danych w tablicy 4 widać, że ciekła część kondensatu odpowiadała benzenowi co też jakościowo stwierdzono otrzymując zeń nitrobenzen.

Pozostałość stałą spalano celem oznaczenia składu procentowego C i H. Odpowiada on naftalenowi  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ .

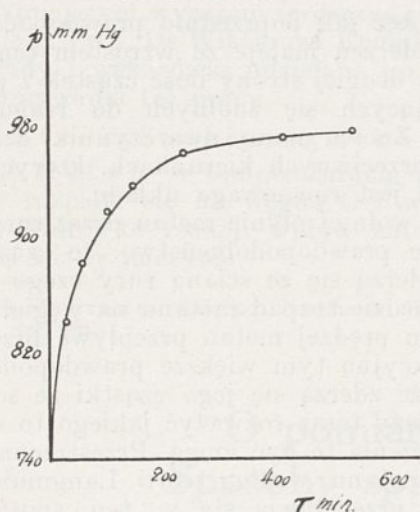
Z tablicy 4 widać, że ilość naftalenu  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  rośnie z temperaturą. Ilość benzenu  $\text{C}_6\text{H}_6$  z początku rośnie przy temperaturze  $1100^\circ$  osiąga optimum wydajności, potem maleje.

Doświadczenia prowadzone z prędkością przepływu  $v = 18,75$  l./godz. czyli czasie

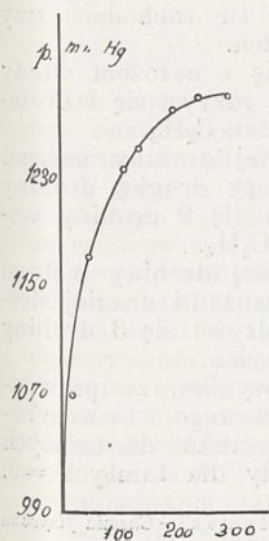
<sup>11)</sup> W. Kemula. patrz: Dysertacja, Lwów, 1927.



Rycina 8.  
Przyrost ciśnienia gazu  $p$  z postępem reakcji  
w doświad. Nr 51.



Rycina 9.  
Przyrost ciśnienia gazu  $p$  z postępem reakcji  
w doświad. Nr 61.



ogrzania gazu  $\tau=0,94$  sek., wykazują, że równowaga ustala się prędzej przy mniejszej prędkości przepływu. Tu daje się też zauważyć, że przy powolnym ruchu gazu tworzy się znacznie więcej naftalenu.

Podwyższenie ciśnienia w temperaturze  $1000^{\circ}$  mało wpływa na ilość zdysocjowanego metanu.

Rycina 10.  
Przyrost ciśnienia gazu  $p$   
z postępem reakcji w doświad. Nr 63.

Ilość kondensatu pozostaje ta sama. Zwiększa się jednak ilość naftalenu. W wyższych temperaturach jednak gdy koncentracja wodoru przekracza 50% w stosunku do metanu ciśnienie zwiększone przeszkadza dysocjacji i kondensacji metanu.

TABLICA 5

Szczegółowe dane z niektórych doświadczeń wykonanych metodą wielokrotnego przepływu

	Czas w min.	Ciśnienie w mm Hg	U w a g i
Nr 55 temp. $1000^{\circ}$ prędkość prze- pływu 30 l/h	0	744	Kondensat barwy jasno żółtej
	85	751	
	180	769	
	300	792	
	360	801	
	480	817	
	780	838	
	900	847	
	1320	860	
	1860	876	
Nr 49 temp. $1050^{\circ}$ prędkość prze- pływu 30 l/h	0	690	Kondensat barwy żółtej
	15	692	
	90	711	
	210	772	
	330	791	
	385	809	
	510	823	
	750	840	
	1260	870	
	Nr 51 temp. $1100^{\circ}$ prędkość prze- pływu 30 l/h	0	
15		800	
30		847	
60		894	
120		934	
180		949	
240		958	
300		972	
480		987	
660		1001	
780	1003		
Nr 46 temp. $1300^{\circ}$ prędkość prze- pływu 30 l/h	0	787	Kondensat barwy ciem- no czerwonej
	15	989	
	30	1168	
	60	1252	
	90	1281	
	120	1287	
	180	1292	

TABLICA 6.

Prężności par nasyconych  $p_t$  w temperaturze  $10-60^{\circ}$  kondensatu (część ciekła) z doświadczenia Nr 51.

Ogrzewanie		Oziębienie		Ogrzewanie po odpompowaniu	
$t^{\circ}\text{C}$	$p_t$	$t^{\circ}\text{C}$	$p_t$	$t^{\circ}\text{C}$	$p_t$
10	47	10	59	10	41
20	67	20	85	20	60
30	94	35	137	30	90
40	137			40	123
50	201				
60	271				

## Omówienie wyników

1. Pierwszy ogólny wniosek z powyższych doświadczeń jest ten że potwierdzają one w zupełności dane, które dawniejsza literatura przedmiotu podaje co do działania wysokiej temperatury na metan  $\text{CH}_4$ . W szczególności stwierdziłem, że szybkość rozpadu metanu początkowo największa maleje aż do ustalenia się równowagi pomiędzy nierozłożonym a powstałym z niego wodorem. A więc po pewnym czasie metan w danej temperaturze przestaje się rozkładać: rozkład ten jednak można posunąć dalej przez podniesienie temperatury.

2. Z pracy Fischera widzimy, że rozcieńczenie metanu za pomocą obojętnych dłań gazów, jak  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , czy też  $\text{N}_2$  także działa hamująco na rozpad i kondensację metanu.

Dalej widzimy z prac Mayera i Altmayera, że metan przepuszczany bardzo powoli przez ogrzane rury, wtedy kiedy to cząsteczki metanu mają jak największą możliwość zetknięcia się ze ścianami rury, rozpada się na węgiel  $\text{C}$  i wodór  $\text{H}_2$ . Metan przepuszczany przez ogrzane rury szybko, wtedy gdy zderzenia drobin metanu ze ścianami rury są znacznie rzadsze, daje acetylen  $\text{C}_2\text{H}_2$  (praca Kurt-Petersa i Karla Mayera), względnie przy powolniejszym przepływie ten ostatni kondensuje się na benzen  $\text{C}_6\text{H}_6$ . Z powyższych danych wynika wniosek, że cząsteczki metanu wtedy ulegają zmianie czyli reagują, gdy zderzają się same ze sobą lub też ze ścianami naczynia i zderzenia te mają odpowiednio wielką energię kinetyczną. Zderzenia cząstek metanu  $\text{CH}_4$  z cząstkami  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ , i  $\text{N}_2$  nie dają w temperaturach do  $1550^\circ$  żadnego rezultatu.

3. Metan zamknięty w naczyniu czy też płynący przez rury w zwyczajnej temperaturze nie ulega zmianie, bo choć cząsteczki jego zderzają się ze sobą i ze ścianami naczynia jednak ich energia kinetyczna jest za mała do ich aktywacji. Jeżeli jednak podniesimy temperaturę, energia kinetyczna cząstek wzrośnie i te z nich, które według krzywej rozkładu prędkości Maxwella mają już dostateczną prędkość czyli odpowiednio wielką energię kinetyczną te mogą ze sobą reagować. Na skutek tej reakcji metan rozcieńcza się wydzielającym się wodorem i prawdopodobieństwo, że cząsteczka metanu zderzy się z drugą cząsteczką metanu lub ze ścianą naczynia, maleje. Prawdopodobieństwo, że cząsteczka metanu rozcieńczonego wodorem zderzy się ze ścianą naczynia określa wzór:

$$W_t = \frac{u_1 P_1}{u_1 P_1 + u_2 P_2} \cdot k_1$$

gdzie  $u_1$ —jest prędkością średnią metanu  $\text{CH}_4$  w danej temperaturze,  $P_1$ —procentem objętościowym metanu  $\text{CH}_4$ ,  $u_2$ —prędkością średnią wodoru  $\text{H}_2$ ,  $P_2$ —procentem wodoru  $\text{H}_2$ ,  $k$ —współczynnik proporcjonalności zależny od aparatury. Ze wzoru widać, że ze wzrostem temperatury jeżeli  $P_2$  rośnie a  $P_1$  maleje to prawdopodobieństwo zderzenia maleje. Z drugiej strony średnia prędkość cząsteczek rośnie z temperaturą i według krzywej rozkładu Maxwella coraz większa ilość z pośród uderzających zdolna jest do reagowania. Te dwa czynniki działające w przeciwnych kierunkach doprowadzają układ do równowagi.

Podobnie ma się sprawa ze zderzeniem się ze sobą dwu cząstek metanu rozcieńczonego wodorem. Prawdopodobieństwo to określa wzór:

$$W_t = \frac{u_1^2 P_1^2}{(u_1 P_1 + u_2 P_2)^2} \cdot k_2$$

Tu też jak poprzednio prawdopodobieństwo zderzeń maleje ze wzrostem temperatury, z drugiej strony ilość cząstek z pośród zderzających się zdolnych do reagowania rośnie. Znowu mamy dwa czynniki działające w przeciwnych kierunkach, których wynikiem jest równowaga układu.

Im wolniej płynie metan przez rury tym większe prawdopodobieństwo, że cząsteczki jego zderzą się ze ścianą rury czego wynikiem będzie rozpad metanu na węgiel i wodór. Im prędzej metan przepływa przez rurę reakcyjną tym większe prawdopodobieństwo, że zderzą się jego cząstki ze sobą.

Należy teraz rozważyć jakiego to rodzaju zderzenia te być mogą. Przestrzenna budowa metanu według teorii Langmuira-Levisa<sup>12)</sup> przedstawia się w ten sposób, że atom węgla znajduje się w środku czworoscianu umiarowego a na jego narożach znajdują się atomy wodoru, które mają pewną sferę działania. Mogą tu zachodzić trzy główne przypadki zderzeń.

1) Naroże zderzy się z narożem wtedy od dwu drobin metanu odrywa się 1 drobina wodoru i powstaje etan  $\text{C}_2\text{H}_6$ .

2) Para naroży jednej drobin metanu zderzy się z parą naroży drugiej drobin metanu; wtedy odrywa się 2 drobiny wodoru i powstaje etylen  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

3) Trzy naroża jednej drobin metanu zderzą się z trzema narożami drugiej drobin metanu; wtedy odrywa się 3 drobiny wodoru i powstaje acetylen.

Z zasad mechaniki wynika, że prawdopodobieństwo zderzenia tego trzeciego rodzaju w stosunku do tamtych dwóch = 1, podczas gdy dla tamtych = 0.

<sup>12)</sup> Patrz: W. Świętosławski—*Chemia fizyczna* Tom IV.

A zatem zderzenia się drobin metanu ze sobą powinno prowadzić zawsze do powstania acetyleny  $C_2H_2$ , co jest zgodne z doświadczeniem.

Istnienie rodników  $CH_3$ ,  $CH_2$  i  $CH$  w temperaturach do  $1300^\circ$  jest mało prawdopodobne. Bo jeżeli ogrzewamy gaz czyli wkładamy weń pewną ilość energii, to energia ta rozkłada się na: energię kinetyczną, rotacyjną, oscylacyjną i elektronową. Aby mogły powstać rodniki, to energia oscylacyjna musiałaby przekroczyć energię wiązania  $C-H$ , co stać się może w temperaturze o wiele wyższej bo wartość wiązania  $C-H$  według badań Fajansa<sup>12)</sup> i innych wynosi  $70\,000-100\,000$  kal.

Z rozumowania powyższego wynika, że etan  $C_2H_6$  z rodników  $CH_3$  mógłby powstawać tylko w bardzo wysokich temperaturach np. ok.  $2000^\circ$  zgodnie z twierdzeniem Nernsta.

Niniejszym wyrażam serdeczne podziękowanie p. Prof. Dr Wiktorowi Kemuli za liczne rady i wskazówki udzielane mi podczas wykonywania tej pracy.

#### Streszczenie wyników.

1) Metan w temperaturach od  $300-900^\circ$  rozpada się na węgiel  $C$  i wodór  $H_2$  przy której to reakcji wpływ katalityczny mają ściany naczynia.

<sup>12)</sup> M. Trauts. *Lehrbuch d. Chemie*, Berlin, 1922 str. 964.

2) W temperaturach od  $900-1300^\circ$  przy szybkim przepływie, kiedy ten wpływ katalityczny ścian jest do pewnego stopnia usunięty, metan kondensuje się w pierwszym rzędzie na acetylen  $C_2H_2$ .

3) Acetylen kondensuje się na benzen  $C_6H_6$  ( $3 C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$ ) lub naftalen  $C_{10}H_8$  zależnie od prędkości przepływu.

4) Małe ilości etylenu  $C_2H_4$  są wynikiem wtórnej reakcji uwodornienia acetyleny ( $C_2H_2 + 2 H \rightarrow C_2H_4$ ).

5) Otrzymanie wyższych węglowodorów alifatycznych w temp. od  $300-1300^\circ$  na drodze ich pirogenyzy z metanu nawet przy użyciu katalizatorów nie jest prawdopodobne.

#### ZUSAMMENFASSUNG.

Die thermische Zersetzung von Methan und die Bedingungen der Rekondensation der Spaltstücke zu höheren Kohlenwasserstoffen.

1) Methan zerfällt bei Temperaturen von  $300-900^\circ$  zu  $C$  und  $H_2$ . Bei dieser Reaktion ist der katalytische Einfluss der Gefäßwände merkbar.

2) Bei Temperaturen von  $900-1300^\circ$  und bei schnellem Durchfluss der Gase, wodurch der katalytische Einfluss der Gefäßwände behindert ist, kondensieren sich die Methan-spaltstücke in erster Linie zu Azetylen.

3) Azetylen kondensiert sich zu Benzen oder Naphtalen je nach der Durchflussgeschwindigkeit.

4) Kleine Mengen Aethylen stammen von der Nebenreaktion  $C_2H_2 + H_2 \rightarrow C_2H_4$ .

5) Die Entstehung von höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei Temperaturen von  $300-1700^\circ$  auf diesem pyrogenetischen Wege ist auch bei Benutzung von Katalysatoren unwahrscheinlich.

## O pomiarach kalorymetrycznych. Sposoby spalania ciał stałych i cieczy.

Mesures calorimétriques. Les méthodes de combustion des substances solides et des liquides.

TADEUSZ JERZY KALIŃSKI i CZESŁAW FIJAŁKOWSKI

Chemiczny Instytut Badawczy. Dział Analityczny.

Komunikat 109.

Nadeszło 5 kwietnia 1939

Do najczęściej wykonywanych oznaczeń przy analizowaniu paliw i materiałów pędnych należy pomiar ciepła spalania. Już nawet niezbyt duża pracownia analityczna prowadząca u siebie ten dział badań wykonywa w ciągu roku tysiące oznaczeń. Tętno zaś życia przemysłowego i handlowego narzuca zawsze każdej pracowni dwa podstawowe warunki: dużą dokładność i szybkość wykonywania pomiarów. Stąd wyłania się dla kalorymetrii w analizie technicznej nieodzowna konieczność gruntownego przemyślenia wszystkich czynności wykonywanych przy pomiarze, usprawnienia i celowego przystosowania urządzeń kalorymetrycznych, by zachodzące procesy fizyko-chemiczne posiadały jaknajbardziej sprzyjające warunki

prawidłowego przebiegu, co w konsekwencji pozwoli na skrócenie czasu trwania pomiaru do istotnej konieczności. Oczywiście, więc że jakość aparatury, gra tu ważną rolę. Szczególnie praktyczne i sprawne w użyciu okazują się nowoczesne precyzyjne bomby kalorymetryczne, całkowicie wykonane ze stali nierdzewnej, ręcznie zakręcane bez użycia kluczy na gwint o dużym skoku. Pozwalają one na mechaniczne przyspieszenie wykonywania oznaczenia, co daje się odczuć zwłaszcza przy analizach seryjnych. Setki pomiarów przeprowadzone w Dziale Analitycznym Ch. I. B. na tym typie bomb wykazały duże ich zalety.

Szybkie wykonywanie pomiarów w żadnym wypadku nie może zmniejszać ich do-

kładności. Nawet przy najszybciej wykonywanej pracy rozbieżność równoległych oznaczeń nie może przekroczyć 30 kal. Przy prawidłowo działającej aparaturze i dobrym opanowaniu przez analityka znaczna większość równoległych pomiarów zgadza się między sobą w granicach do 10 kalorii. Czas wykonywania pojedynczego pomiaru waha się od 30 do 60 minut, z tym jednak zastrzeżeniem, że spalaniu w bombie podlega materiał stały. Ciecze wymagają znacznie dłuższego czasu, średnio dwukrotnie dłuższego, ze względu na żmudne czynności przygotowawcze.

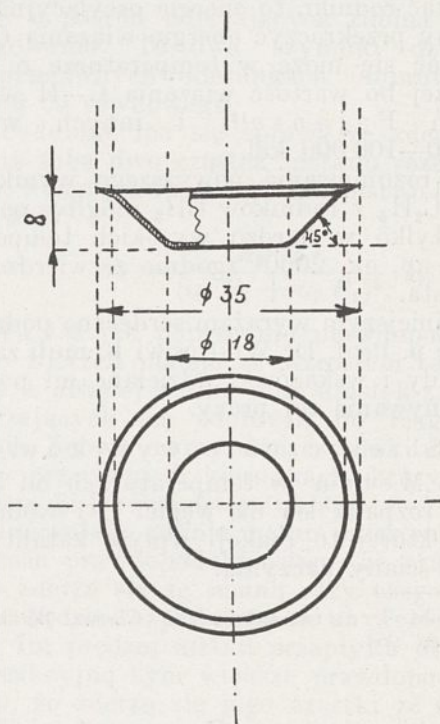
Podane wyżej liczby dotyczące zgodności równoległych oznaczeń i czasu trwania pojedynczego pomiaru nie dają jeszcze pojęcia o sprawności kalorymetrii. Miarą sprawnego działania jest jaknajmniejszy odsetek nieudanych pomiarów. Najczęstszą przyczyną tych niepowodzeń jest nie całkowite spalanie się substancji analizowanej, co łatwo daje się rozpoznać już po specyficznym zapachu spalin, i po pozostałości w bombie.

Dość ważną rolę przy spalaniu odgrywa tygielek, niezależnie czy dokonujemy pomiaru ciepła spalania cieczy czy też ciała stałego. Nie spełnia on wprawdzie funkcji, jakie pełni ruszt w palenisku, jednak forma jego winna być tak dobrana, by nie tamowała dostępu świeżego tlenu w miarę spalania się substancji badanej. Tygłe znajdujące się w handlu najczęściej nie odpowiadają temu zasadniczemu celowi. Ich smukły i głęboki kształt ma zabezpieczać przed ewentualnym rozpryskiwaniem się ciała spalanego; a przecież istotę procesu, zachodzącego na tyglu bomby, stanowi spalanie. Tygiel więc musi być przystosowany przede wszystkim do tego celu.

Rycina 1 podaje w naturalnej wielkości przekrój tygielka; kształt jego jest kolisty. Płaska, możliwie szeroka forma, boki rozchylone pod kątem  $45^{\circ}$  świetnie umożliwiają dopływ tlenu w miarę spalania się ciała. W bombie umieszczony on jest na pierścieniu przymocowanym do jednej z elektrod. Jako materiał na tygielki najbardziej nadają się metale; do spalania ciał stałych stop chromoniklowy; dla cieczy — platyna.

Pomiar ciepła spalania ciał stałych daje się przeprowadzić bez większych trudności, stosunkowo szybko i z dużą dokładnością. Bomba kalorymetryczna — jak wiadomo — szczególnie nadaje się właśnie do tego typu spalań. Najprościej jest spalać substancje odpowiednio rozdrobnione (dla paliw — 1000 oczek/cm<sup>2</sup>) w stanie luźnym — niesprasowanym. Spalanie ciała pod postacią pastylki i to lekko sprasowanej stosujemy z konieczności w tych jedynie wypadkach,

gdy ilość substancji niezbędna do pomiaru wypełnia znaczną część tygla wskutek swego małego ciężaru objętościowego. Pastylkowanie bowiem wszystkich ciał do spalania posiada dużo stron ujemnych, a żadnej prawie zalety. Przede wszystkim wymieścić należy znaczną stratę czasu tak samo na pastylkowanie jak i na czyszczenie pastylkarki, dla każdej nowej substancji. Nawet po bardzo dokładnym wyczyszczeniu



Rycina 1.

istnieje wciąż możliwość wprowadzenia mimo to zanieczyszczeń. Dla uzyskania więc zupełnej pewności wyłania się konieczność żmudnego „oskrobania” całej powierzchni każdej pastylki tuż przed ważeniem, by usunąć ewentualne zanieczyszczenia. Przy codziennych seryjnych pomiarach kalorymetrycznych, pastylkowanie może spowodować daleko groźniejsze następstwa, a mianowicie pomieszanie pastylek różnych prób. Małeńka choćby nieuwaga sporządzającego pastylki wystarczy, by próba X została spalona jako Z. Już ten względ stanowi całkowicie dostateczny powód do zarzucenia pastylkowania ciał. A przecież to nie wszystko. Sprasowanie substancji bynajmniej nie ułatwia spalania. Jak wykazały liczne doświadczenia równoległe, pastylki spalają się znacznie gorzej niż substancja luźna, gdyż posiadają zmniejszoną powierzchnię spalania pozbawione są wskutek sprasowania odpowiedniej przestrzeni między cząstkami paliwa stałego, koniecznej dla dopływu tlenu, ułatwiającego spalanie,

i wreszcie, co najważniejsze, bardzo często pękają w czasie spalania. Jeżeli odprysk pastylki spadnie z tygla, pociąga to za sobą nieuchronne zepsucie pomiaru, o czym dowiadujemy się dopiero po rozkręceniu bomby. Używanie głębokich tygli nie zabezpiecza przed rozrzutem, gdyż pęknięcie zachodzi dość gwałtownie.

Te wszystkie niedogodności i ewentualne źródła błędów dają się łatwo ominąć przez spalanie ciał w stanie luźnym. W tym wypadku znaczne usługi oddaje możliwie cienki woreczek kolodionowy oczywiście dokładnie uwolniony od resztek eteru, alkoholu i wody. Ciało spalane odważamy wprost w woreczku o znanym ciężarze. Woreczek musi być cały, bez dziur. Ilość ciała do spalania tak dobieramy by przyrost temperatury układu kalorymetrycznego był zbliżony do przyrostu jaki zaszedł w czasie cechowania bomby wzorcowym kwasem benzoesowym (około 1,5°C). Znajomość zawartości wilgoci i popiołu w paliwie ułatwia orientację co do wielkości naważki. Po naważeniu zawiązujemy woreczek drucikiem do zapalania (platynowy, chromoniklowy, żelazny o  $\phi$  0,25 mm) i umieszczamy wraz z tygłem w bombie, końce zaś drucika przymocowujemy do starannie oczyszczonych (każdorazowo) końców elektrod. (Rycina 2.) Sprawdzamy czy woreczek leży na tygłach, gdyż w przeciwnym wypadku następuje rozrzut po zapaleniu. Tuż przed zakręceniem bomby przekuwamy woreczek w górnej części — umożliwia to dostęp tlenu w czasie ładowania.

Podany tu sposób postępowania przy spalaniu ciał stałych został wypróbowany przy doświadczalnym przestudiowaniu wszelkich możliwych w tej dziedzinie metod. Tablica 1 podaje dla ilustracji wyniki szeregu równoległych spalań przeprowadzonych w sposób wyżej opisany.

TABLICA 1.

Rodzaj paliwa	I pomiar Kal/kg	II pomiar Kal/kg	Różnice Kal/kg
Antracyt	8 246	8 217	29
Koks	6 932	6 924	8
"	7 482	7 490	8
"	7 724	7 728	4
Półkoks	6 449	6 461	12
Węgiel	5 923	5 916	7
"	6 472	6 480	8
"	6 595	6 596	1
"	6 624	6 627	3
"	6 951	6 942	9
"	6 948	6 948	0
"	7 168	7 164	4
"	7 694	7 694	0
"	7 772	7 794	22
"	7 804	7 792	12
Torf	4 607	4 608	1
Węgiel brun.	5 365	5 385	20
Łupek	5 780	5 781	1
"	1 721	1 739	18

Oznaczenie ciepła spalania cieczy w bombie kalorymetrycznej połączone jest ze znacznymi trudnościami tak natury technicznej jak i teoretycznej. O ile trudności techniczne w ten lub inny sposób dają się pokonać, to teoretyczne zawsze powodować będą pewną niedokładność pomiaru. Ciecz spalana umieszczona w bombie paruje wolniej lub szybciej zależnie od prężności pary. Wprawdzie ciśnienie wytwarzane tlenem w bombie zmniejsza wydatnie szybkość parowania, to jednak nie uniemożliwia go zupełnie. Już twórca bomby kalorymetrycznej, Berthelot<sup>1)</sup>, zauważył, że pary cieczy spalają się według innych równań stechiometrycznych niż same ciecze. W. Świątowska<sup>2)</sup> wskazuje, że gazy spalają się prawidłowo przy teoretycznej domieszce tlenu bądź nieznacznym jego nadmiarze. Przy dużej domieszce tlenu spalanie gazów nie jest zupełne i tworzyć się mogą również produkty spalania niedające się jasno zdefiniować. W tych warunkach uzyskanie absolutnej dokładności jest wykluczone.

Tworząca się nad cieczą spalaną faza gazowa może być źródłem innej jeszcze niedokładności. Jeżeli zasięg jej wyjdzie poza sferę objętą stożkiem płomienia cieczy spalanej, to spalanie jej nie nastąpi, chyba że utworzy się z niej mieszanka palna. W tym ostatnim wypadku spalanie nastąpi, podobnie jak to zachodzi w cylindrach silnika spalinowego. Badania Zubowa<sup>3)</sup> wykazały, że nawet tak łatwo palne gazy jak wodór w dużym rozcieńczeniu tlenem po za sferą stożka płomienia nie podlegają spalaniu. Mając powyższe na uwadze, różni uczeni dążyli do ograniczenia powstających stąd niedokładności i do opanowania trudności natury technicznej różnymi sposobami. Trudności techniczne sprowadzają się: do opanowania strat przez parowanie od chwili zważenia porcji cieczy; do zmniejszenia możliwości wytwarzania się zbyt obfitej fazy gazowej w bombie wreszcie do umożliwienia zapalenia się i całkowitego spalania cieczy badanej.

Według metody Berthelota<sup>1)</sup>, ulepszonej następnie przez Th. W. Richardsa<sup>4)</sup> ciecz badana podlega spalaniu w szklanej ampułce z zatopioną, możliwie krótką szyjką. Rozsadzenie ampułki przeprowadza się przy pomocy dodatkowej małej pastylki jakiegoś ciała stałego o dokładnie znanym ciepłe spalania (parafiny, cukru i tp.). W momencie pęknięcia ampułki następuje

<sup>1)</sup> *Traité pratique de calorimétrie chimique*. Paris 1905 290.

<sup>2)</sup> *Termochemie* Lipsk 1928, 74

<sup>3)</sup> *Z. rus. fiz.-chem. obszcz.* 38, 1123, (1906).

<sup>4)</sup> *J. Am. Chem. Soc.* 31, 281, (1909)

eksplozja która grozi nie zupełnym spalaniem jeżeli ciecz przysnie na zimne ściany bomby.

Inny sposób spalania również pomysłu *Berthelota*<sup>5)</sup> zmodyfikowany przez *Zubowa*<sup>5)</sup> polega na spalaniu w platynowym tygielku z bocznym tubusem zamykanym szczelnie koreczkiem platynowym. Tubus służy do wprowadzenia cieczy; wierzch tygielka zamyka się uprzednio hermetycznie przyklejną cienką płytką z kolodium, którą się przekłuwa tuż przed skręceniu bomby. Przygotowanie tygielka jest żmudne; całkowite uwolnienie kolodium od eteru, alkoholu i wody trwa kilka dni. W razie nieszczelności wprowadza się poprawkę na ciecz wyparowaną. W przypadku spalania mieszanin oczywiście przede wszystkim ułatwiać się będzie najbardziej lotny składnik.

*Keller*<sup>6)</sup> spala ciecze o wysokiej prężności par w specjalnych rurkach szklanych z wtopionym drucikiem platynowym.

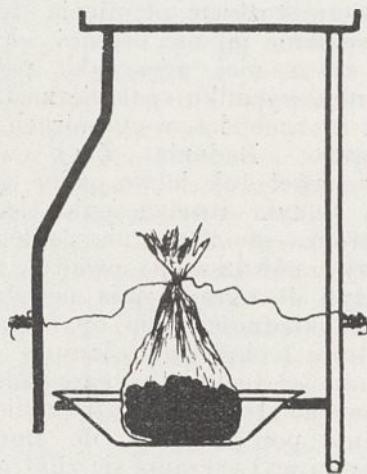
*W. A. Verkade*<sup>7)</sup> a następnie *P. E. Verkade*<sup>8)</sup> przeprowadzają spalanie w szklanych ampulkach o długich włoskowatych niezatopionych szybkach, zamkniętych jedynie kropelką oleju parafinowego.

stygłą parafiną zapobiega uchodzeniu par cieczy.

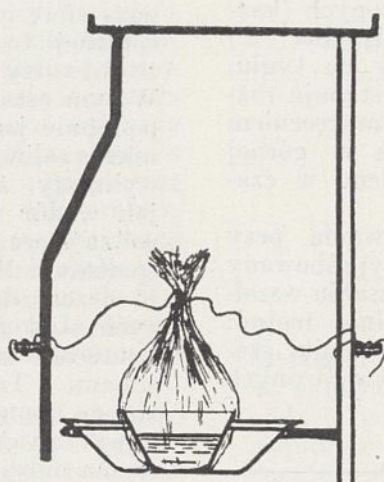
Według *M. Richtera* i *Marg. Jaeschke*<sup>10)</sup> sposób spalania cieczy w kapslach żelatynowych<sup>11)</sup> posiada swe strony ujemne. Obaj ci autorzy podają metodę spalania w tyglu platynowym z wrębem. Po nalaniu cieczy spalanej otwór tygla zamykają cienką błoną kolodionową, przewiazaną i przymocowaną do tygielka, poniżej wrębu drutem do spalań.

Jak widać z tego pobieżnego przeglądu różnych sposobów spalania cieczy, sprawa nie jest tak prosta, jakby to mogło się wydawać.

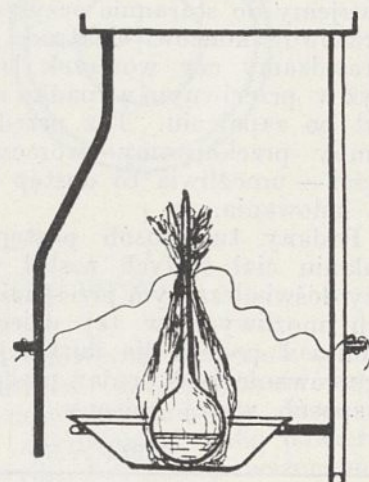
Spalanie cieczy wysokowrzących da się przeprowadzić stosunkowo łatwo w naczynku szklanym lepiej platynowym o stożkowo rozchylających się na zewnątrz pod kątem 45° ściankach. Naczynko kształtem tworzy odwrócony stożek ścięty. Do naczynka nalewamy potrzebną do spalania ilość cieczy i umieszczamy ostrożnie w odważonym, bezwzględnie całym, woreczku kolodionowym. Woreczek po zmarszczeniu u góry, zawiązujemy mocno drucikiem do spalań



Rycina 2.



Rycina 3.



Rycina 4.

*H. Starczewska*<sup>9)</sup> modyfikuje sposób *Verkadego*, stwierdzając, że nadaje się on jedynie do pomiarów ciepła spalania cieczy mało lotnych. Zamiast ampulek z długimi kapilarami używa ampulki z krótkimi (2—4 mm) szybkami, które zamyka kropką roztopionej parafiny absolutnie wolnej od ciał lotnych i o dokładnie znanym cieple spalania. Zamknięcie za-

o znanym ciężarze i zawieszamy całość na haczyku szalki wagi analitycznej. Po zważeniu pozostawiamy woreczek na wadze przez 5—10 minut i ponownie dla kontroli ważymy. Jeżeli ciężar nie uległ zmianie, bądź ewentualna zmiana nie przekracza 0,5 mg to możemy uważać, że woreczek jest szczelny. Zdejmujemy z wagi i szybko, jednak ostrożnie by nie wylać cieczy z naczynka, umieszczamy woreczek z zawartością na tygielku bomby. Dalsze postępowanie analogiczne jak przy spalaniu ciał stałych.

<sup>5)</sup> *Ž. rus. fiz. chim. obszcz.* 30, 926, (1898)

<sup>6)</sup> *Chemiker Ztg.* 49, 677, (1925)

<sup>7)</sup> *Ginsberg i Lasse, Z. Elektrochem.* 30, 417. (1924)

<sup>8)</sup> *P. E. Verkade i J. Coops. Rec. Trav. chim. Pays. Bas.* 45, 545, (1926)

<sup>9)</sup> *Przemysł chem.* 14, 457 (1930)

<sup>10)</sup> *Angew. Chem.* 10, 146 (1938)

<sup>11)</sup> *Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette* 1933 str. 83 i *Lunge Berl, Chemisch-technische Untersuchungs-methoden* 1933, Berlin.



Rycina 3 ilustruje sposób spalania cieczy wysokowrzących. Podany sposób jest bardzo prosty i pozwala na osiągnięcie dobrych wyników, gdyż woreczek chroni przed stratami i uniemożliwia dyfuzję par cieczy do atmosfery tlenu. Przy cieczach trudno zapalnych — tuż przed skręceniem wylewamy nieco cieczy z naczynka do woreczka.

Tablica 2 podaje wyniki szeregu spalań przeprowadzonych opisanym sposobem.

TABLICA 2.  
Ciepło spalania olejów napędowych.

Nr oleju	Pomiar I Kal/kg	Pomiar II Kal/kg	Różnice Kal/kg
1	10 772	10 779	7
2	10 602	10 627	25
3	10 626	10 623	3
4	10 173	10 143	30
5	8 805	8 815	10
6	9 063	9 065	2
7	11 192	11 202	10
8	10 867	10 869	2
9	10 320	10 320	0
10	7 760	7 755	5
11	10 867	10 869	2
12	10 320	10 320	0
13	7 760	7 755	5

Jeżeli przez kilkakrotne zmiany woreczka nie uzyskano szczelności i kontrolne ważenia wykazują stratę na ciężarze, wówczas albo uwzględniamy poprawkę na straty przez wyparowanie w czasie odważenia do skręcenia bomby, albo, co pewniejsze, zmieniamy metodę spalania.

Spalanie takich cieczy daje się skutecznie w cienkościennej kulistej ampułce z włóskowatą szyjką niezbyt długą (1—2 cm). Trudność stanowi tu przygotowanie odpowiedniej ampułki. Pojemność jej winna być 3—4 razy większa od objętości cieczy spalanej; ścianki odpowiednio cienkie; szkło ampułki musi być przejrzyste, wolne od jakichkolwiek wzdęć, chropowatości i skaz, gdyż są to zwykle miejsca uprzywilejowane do tworzenia się mikro-otworków. Ciecz spalaną wprowadzamy ostrożnie do odważonej ampułki, po czym szyjkę wystawioną przez otworek osłonowej płytki azbestowej zatopiamy dokładnie małym płomieniem. Przy bardzo lotnych cieczach czynności te wykonujemy bez dotykania rękami gdyż cienkie ścianki ampułki łatwo mogą pęknąć nawet od tak słabego ogrzania. Zatopioną ampułkę kładziemy wprost na szalce wagi i ważymy (dla kontroli szczelności pozostawiamy przez 10 minut na szalce i znów ważymy). Ampułkę umieszczamy w zważonym woreczku kolodionowym (rycina 4) szyjką ku górze, zawiązujemy woreczek drucikiem do spalań i umieszczamy na ty-

gielku platynowym w bombie. Zależnie od mocy ścianek ampułki pęka ona podczas ładowania tlenem już przy 4—10 atm. Przy zgniataniu ampułki przez ciśnienie tlenem działanie sił jest dośrodkowe; z drugiej strony przed ewentualnym rozpryskiem cieczy zabezpiecza również woreczek kolodionowy. Gdy tylko nastąpi zgniecenie ampułki, co przeważnie daje się słyszeć, możliwie szybko uzupełniamy tlen do 25 atmosfer, by w ten sposób zmniejszyć lotność substancji spalanej co utrudni powstawanie zbyt obfitej fazy gazowej. Dalej postępujemy normalnie.

Tablica 3 podaje szereg spalań.

TABLICA 3.

Ciecz	Pomiar I Kal/kg	Pomiar II Kal/kg	Różnice kal/kg.
Benzyna . .	11 602	11 583	19
Alkohol etyl. .	7 070	7 039	31
Aceton . . .	7 376	7 391	15
Mieszanka lek- ka . . . . .	8 858	8 864	6
Alkohol met.	5 366	5 352	14
Eter etylowy .	8 706	8 719	13
Benzen . . .	10 118	10 131	13

Streszczenie

Po ogólnych uwagach o pomiarach ciepła spalania paliw w bombie kalorymetrycznej przy analizie technicznej, opisano sposoby spalania ciał stałych i ciekłych.

Najlepsze wyniki przy spalaniu ciał stałych osiągnęto przez ważenie i spalanie w woreczku kolodionowym w stanie luźnym — niespastylkowanym (rycina 2).

Spalanie cieczy wysokowrzących przeprowadzono w małym naczynku szklanym lub platynowym umieszczonym w woreczku kolodionowym o całych ściankach. Woreczek zawiązany jest szczelnie (u góry) drucikiem do spalań (Rycina 3).

Ciecze niskowrzące (łatwo lotne) spalane są w cienkiej ampułce szklanej zatopionej, która pęka pod ciśnieniem już przy 4—10 atm. podczas ładowania bomby tlenem. Dośrodkowe działanie sił przy zgniataniu ampułki oraz woreczek, zabezpieczają przed rozpryskiem cieczy (Rycina 4).

ZUSAMMENFASSUNG

Ueber kalorimetrische Messungen.

Nach einigen allgemeinen Bemerkungen über die technische Bestimmung der Verbrennungswärme in der kalorimetrischen Bombe werden einige Verfahren der Verbrennung von festen und flüssigen Stoffen beschrieben.

Die besten Ergebnisse bei festen Stoffen wurden erhalten, wenn Wägung und Verbrennung in einem Kolloidbeutelchen und zwar in Pulverform, nicht in Form von

Pastillen ausgeführt wurden. Die Verbrennung von schwer flüchtigen Stoffen wurde in einem winzigen Glas-oder Platingefäß vorgenommen.

Dieses befand sich in einem ganzwandigen Kollodiumbeutel der oben mit Verbrennungsdraht dicht zugebunden war (Fig. 3).

Leichtflüchtige Stoffe werden in eine sehr dünnwan-

dige und sehr kleine Phiole eingebracht und verschmolzen. In der Bombe brechen diese Phiolen bereits unter einem Aussendruck von 4–10 atü beim Laden der (Bombe mit Sauerstoff) zusammen. Die nach innen gerichteten Kräfte, welche die Phiole zerdrücken, sowie der Kollodiumbeutel, in welchem sie sich befindet, verhüten ein Verspritzen der Flüssigkeit.

## O odwracalnych parach soli

Sur les paires reversibles de sels<sup>1)</sup>

(Komunikat tymczasowy)

TADEUSZ KUCZYŃSKI

Nadeszło 3 kwietnia 1939

W mojej publikacji pod tym samym tytułem<sup>1)</sup> wspomiałem przy końcu o możliwości konwersji azotanu potasowego z siarczanem magnezowym na azotan magnezu i siarczan potasowy, względnie sole podwójne.

Układ powyższy czteroskładnikowy opracował szczegółowo B e n r a t h<sup>2)</sup>.

Z badań B e n r a t h a wynika, że trwałą parą soli w tym układzie jest siarczan magnezu i azotan potasowy, natomiast nie trwałą azotan magnezu i siarczan potasowy.

Eksperymentując w małej skali otrzymałem przed rokiem rezultaty, które wskazywały na wynik przeciwny, że trwałą parą soli jest raczej azotan magnezu obok siarczanu potasu, względnie soli podwójnej.

Powód otrzymanych przeze mnie wyników wynikał z faktu zauważonego już uprzednio przez B e n r a t h a, szczególnej zdolności przesycańia się roztworów soli dwuwartościowych, a specjalnie azotanu magnezu; wreszcie w tym układzie, krzywe współegzystencji azotanu potasu i szenitu przebiegają nieco anormalnie. Wskutek tego przy eksperymentowaniu w małej skali w krótkich przeciągach czasu, uzyskiwano ogromne przesycaenia, powodujące wytrącanie się następnie azotanu magnezu.

Przy przejściu obecnie do badań ściślejszych w termostacie w większych ilościach okazało się, że stany równowag trudno zresztą osiągalne, odpowiadają przynajmniej jakościowo doświadczeniom B e n r a t h a. Wprawdzie mogłoby się udać pracować w fałszywym stanie równowag, układ nawet „przewrócić”, to jednak wobec powyższego faktu, nie możnaby osiągać w sposób prosty 100 % -owej wydajności konwersji azotanu

potasowego z siarczanem magnezowym, ale wprost przeciwnie pracując w tym układzie możnaby konwertować w sposób ilościowy azotan magnezu z siarczanem potasowym na saletrę potasową i siarczan magnezu, stosując izotermiczną, opanowaną krystalizację.

Sprawa ta wymaga jednak dokładnego zbadania, przede wszystkim na skutek łatwo występujących przesyceń i całego szeregu drobnych trudności eksperymentalnych.

Pomimo trudności eksperymentowania, praca ta przedstawia pewną wartość i podjęto ją dla dokładnego opracowania.

Konwersja ta jest interesująca w technice jak to wynika z licznych patentów<sup>3)</sup>.

Stosunki polskie są nieco inne, nie posiadamy bowiem czystych pokładów magnezytowych. Wprawdzie firma *Tesp* przerabiając langbeinit według pat. pol. 19402 otrzymuje siarczan potasowy i technicznie czysty tlenek magnezu wolny od szkodliwych zanieczyszczeń, nadający się do fabrykacji azotanu magnezu, to jednak produkcja ta mało zresztą rentowna dopiero w przyszłości może dojść do cyfr poważniejszych, uprawniających do myślenia o nowych rynkach zbytu siarczanu potasu i tlenku magnezu.

Siarczan magnezu także nie jest produkowany jeszcze w Polsce według znanych sposobów<sup>4)</sup>, pomimo dość znacznego jego zapotrzebowania do najrozmaitszych celów technicznych.

Opracowanie zatem szczegółowe powyższej konwersji azotanu magnezowego z siarczanem potasowym z uniknięciem kosztów odparowania przy pomocy krystalizacji opanowanej może mieć pewne znaczenie dopiero ewentualnie w dalszej przyszłości.

<sup>1)</sup> Przemysł chem. 22, 425, 1938.

<sup>2)</sup> Z. anorg. allgem. Chem. 184, 4, 1929; 189, 1, 1930; 197, 2, 1931.

<sup>3)</sup> Np. Pat. am. 2024370 z 12.IV. 1932, 17.XII. 1935; Pat. niem. 573429 z r. 1934 Pat. ang. 377131 z r. 1934

<sup>4)</sup> Z. Stanisł, Przemysł chem. 24, 25 (1934)

## TORF AZOTOWANY

Sur la tourbe azotée

MGR JERZY SZNAJDER

Nadeszło 9 lutego 1939

Działanie nawozów organicznych, jak obornik, guano mączka mięsna itp. polega na tym, że poza dostarczeniem glebie składników odżywczych, zmieniają one jej własności fizyczne i fizyko-chemiczne. Cena ich jednak kilkakrotnie przewyższa cenę nawozów azotowych nieorganicznych, co w znacznej mierze ogranicza ich szersze zastosowanie. Względnie dobre wyniki daje stosowanie taniego torfu. Używa się tu torf nizinny, o wysokim stopniu rozkładu, w którym zawartość azotu, szczególnie dla torfowisk polskich dochodzi do 3% i który zawiera poza tym niewielkie ilości innych ważnych dla gleby składników jak K, P i Ca. Torf stosowany łącznie z nawozami mineralnymi, dzięki wielkiej zawartości humusu spulchnia glebę i zwiększa jej chłonność i porowatość.

Skuteczność jednak torfu, jako nawozu azotowego w porównaniu z obornikiem o takiej samej zawartości azotu jest 3 do 4 razy mniejsza. Dzieje się to wskutek tego, że znaczna część azotu zawartego w torfie występuje w postaci związków nierozpuszczalnych w wodzie, a te ulegają daleko trudniej procesowi nityfikacji. Azot zaś związków organicznych staje się przyswajalnym dopiero po nityfikacji, to jest zamianie azotu amonowego i amidowego w azotanowy, naskutek biologicznego działania bakterii nityfikacyjnych. Według S. W. Souci,<sup>1)</sup> w torfie azot rozpuszczalny znajduje się w białku, lub w produktach jego rozkładu hydrolitycznego, jak: alanina, leucyna, asparagina, kwas asparaginowy, kwas glutaminowy, prolina, histydyna, tyrozyna i lizyna; azot zaś nierozpuszczalny, prawdopodobnie w kwasach humusowych pod postacią pięcio-, lub sześćo członowych pierścieni w rodzaju pirydyny lub pirolu, te ostatnie związki są nadzwyczaj odporne na działanie mikroorganizmów; wreszcie pod postacią aminokwasów i amidów.

Skłoniło to instytucje naukowe i wielu badaczy do szukania metod, które pozwoliłyby chemicznie zwiększyć w torfie zawartość azotu przyswajalnego i stworzyć w ten sposób tani i wysokowartościowy nawóz organiczny. Artykuł niniejszy ma na celu właśnie zwrócenie uwagi na badania i wyniki osiągnięte przez autorów zagranicznych; winno to zachęcić do podjęcia podobnych prac na terenie Polski.

Większość opatentowanych metod polegała na bezpośrednim działaniu amoniaku na torf surowy, wysuszony na powietrzu. Różniły się te metody przeważnie warunkami procesu, a więc temperaturą, ciśnieniem i stężeniem amoniaku. Fenstal i Bayers stosowali np. wodny roztwór amoniaku ogrzewając z nim torf w autoklawach. B. Tanzi<sup>2)</sup> mokre bryły torfu poddawał działaniu amoniaku gazowego, względnie na suszony i mielony torf działał wodnym amoniakiem w zamkniętych kotłach zaopatrzonych w mieszadła. Wilgotną masę przechowywano kilka dni w silosach w celu dojrzewania. Następowo wtedy całkowite związanie amoniaku i następnie dopiero produkt suszono. Podobne warunki stosowali S. O. Wolf-

kowitsch, S. S. Dragunow i A. N. Rosnowskaja<sup>3)</sup>, a później S. S. Dragunow i A. N. Sasedatelewa<sup>4)</sup>. Ci ostatni zauważyli, że gdy proces działania amoniaku na torf jest prowadzony pod zwykłym ciśnieniem, to wiąże się trochę więcej amoniaku aniżeli to wypada z zawartości kwasów humusowych. Przy zwiększeniu zaś ciśnienia, ilość związanego amoniaku odpowiada zawartości grup COOH i OH razem. J. J. Susser<sup>5)</sup> stosował ciśnienie 14 atm. i temperaturę 200°. Nie dawało to jednak wymaganej zawartości N. Działaniem NH<sub>3</sub> na torf w piecu elektrycznym w temp. 280—300° bez dopływu powietrza otrzymał on po 3 godz. ogrzewania zawartość 8% azotu. Przy takim samym czasie działania i przy dopływie powietrza, osiągnięta została zawartość 17% N w ostatecznym produkcie. C. Ehrenberg<sup>6)</sup> używał prócz amoniaku kwasu węglowego, względnie kwasu węglowego i gazów, lub roztworów zawierających NH<sub>3</sub>, stosując wysokie temperatury i ciśnienie. Franci Caro<sup>7)</sup> przed działaniem amoniaku poddawali torf utlenianiu. Ehrenberg i Heyman<sup>8)</sup> używali mieszaniny NH<sub>3</sub> z gazami zawierającymi tlen, stosując przy tym ciśnienie 50 atm i temperaturę 200—250°.

Właściwie zagadnienie azotowania torfu dopiero w należyty sposób postawili i przypuszczać należy już całkowicie technologicznie rozwiązali badacze amerykańskiego Laboratorium Gleboznawczego w Waszyngtonie: W. S. Scholl, R. O. E. Dawis, R. R. Miller, L. B. Howard, L. A. Pink, G. E. Hilbert. W badaniach rozpoczętych przez W. S. Scholla i R. O. E. Davisa<sup>9)</sup> stosowano amoniak ciekły. Z różnych stosunków ilościowych NH<sub>3</sub> do torfu, najlepszym okazał się stosunek 1:1. Temperaturą optymalną było 200° ciśnieniem 60 atm, a czas ogrzewania 4 godziny. Zauważono, że większy wpływ na proces azotowania torfu ma temperatura i wilgotność torfu, aniżeli ciśnienie.

W metodzie tej otrzymywano produkt o zawartości 7—20% azotu. Głównym składnikiem części rozpuszczalnej w wodzie był mocznik, gdyż warunki stosowane tutaj podobne były do warunków niezbędnych przy syntezie mocznika<sup>10)</sup>. Mamy tu bowiem działanie powstającego z rozkładu kwasów humusowych CO<sub>2</sub> na NH<sub>3</sub>, co powoduje tworzenie się karbaminianu amonowego—produktu początkowego do syntezy mocznika. Nasunęło to autorom myśl aby zwiększyć procent mocznika w produkcie azoto-

<sup>3)</sup> pat. rosyjski 39783 (1933).

<sup>4)</sup> Narodny Komisariat ciężkiej Promyszlennosti S. S. S. R. Trudy naucz. Inst. Udobrenijam Insektofungisidam 127, 53 (1936).

<sup>5)</sup> Trudy naucz. Inst. Udobrenijam Insektofungisidam 127, 62 (1936).

<sup>6)</sup> Pat. niem. 581558 (1933)

<sup>7)</sup> Pat. niem. 689041, (1930) pat. angielski 347641, 349041, 1931.

<sup>8)</sup> Pat. niem. 507320 (1929)

<sup>9)</sup> Ind. Eng. Chem. 25, 1074 (1933).

<sup>10)</sup> Ind. Eng. Chem. 22, 289 (1930).

<sup>1)</sup> Die Chemie des Moores. 1938. F. Enke, Stuttgart.

<sup>2)</sup> B. Tanzi, pat. włoski 319545 (1933)

wania przez dodatek gotowego karbaminianu do produktów początkowych<sup>11</sup>).

Do mieszaniny torfu z ciekłym  $\text{NH}_3$  dodawano więc karbaminianu amonowego i ogrzewano w autoklawie do temperatury  $179-181^\circ$  w ciągu 4 godzin. Otrzymano wtedy produkt zawierający  $20-38\%$  N na suchą substancję, w czym ilość mocznika dochodziła do  $70\%$ . Większa część związanego azotu powstawała w postaci związków rozpuszczalnych w wodzie. Największą wydajność mocznika otrzymywano w temperaturze wyższej. Podwyższenie temperatury ze  $155^\circ$  do  $180^\circ$  zwiększa wydajność mocznika z  $38\%$  do  $63\%$  przy nadmiarze amoniaku dochodzącym do  $270\%$ . Produkt zawierający mniejszy procent mocznika był syfki, a przy zawartości  $67-70\%$  należało go już przed rozsiewaniem kruszyć i młóć. Już z tak pobieżnego opisu metody widać, że jej technologiczne zastosowanie miałooby znaczne trudności do pokonania.

Skłoniło to L. B. Howarda, L. A. Pinka i G. E. Hilberta<sup>12</sup>) do dalszych prób. Miały one na celu ustalenie warunków, jakie sprzyjają wiązaniu azotu w postaci związków rozpuszczalnych, warunków łatwiejszych do zastosowania w przemyśle od poprzednich. Wielkim ulepszeniem metody było użycie  $29,1\%$ -owego wodnego amoniaku w miejsce uprzednio stosowanego ciekłego, co obniżyło niewiele wydajność. Stosowanie zaś zmiennego czasu ogrzewania, poza ustaleniem najlepszej wydajności, pozwoliło wyjaśnić częściowo przebieg reakcji zachodzących w procesie opisywanym.

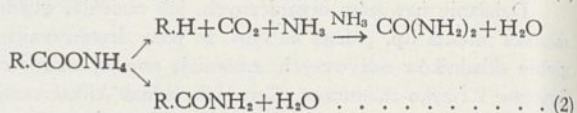
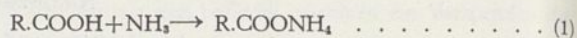
Na torf działano taką samą wagową ilością  $29,1\%$ -owego  $\text{NH}_3$ , ogrzewając w autoklawie 4 godziny w temperaturze  $180^\circ$ . Produkt otrzymany suszono na powietrzu a następnie w próżni. Część produktu poddawano analizie, resztę zaś poddawano ponownemu działaniu  $\text{NH}_3$  w warunkach jak uprzednio, lecz w ciągu 24 godzin. Wyniki otrzymane z obu prób podaje poniższa tablica:

Próba	Ogólny N związany	N roz- pusz- czalny	N soli amon- owych	N moc- znika	N zwią- zów amid- owych oprócz mocznika
	w % na torf				
I	7,9	17,5	9,8	1,2	2,3
II	10,5	17,7	3,7	7,6	3,9

Widzimy więc, że z dłuższym czasem ogrzewania wzrasta trochę procent ogólnej zawartości azotu, lecz głównie dzięki zwiększeniu się ilości azotu nierozpuszczalnego, procent azotu rozpuszczalnego pozostaje prawie bez zmiany. Azot rozpuszczalny w wodzie oznaczano na zimno, aby uniknąć hydrolizy. Jeśli dłuższy czas ogrzewać azotowany torf z  $20\%$ -owym  $\text{HCl}$ , to ilości azotu rozpuszczonego wynoszą odpowiednio  $44,7\%$  i  $38,3\%$  dla obu próbek.

Przy dłuższym czasie ogrzewania wzrasta procent mocznika i N amidowego (poza mocznikiem), wzrost ten jest równoważony spadkiem zawartości N w postaci soli amonowych. Z wyników tych autorzy wnioskuje, że powstawanie mocznika i innych amidów poprzedzane jest przez powstawanie soli amonowych kwasów humusowych według

reakcji (1), które następnie przy dłuższym ogrzewaniu dopiero się rozkładają według reakcji (2) drogą dekarboksylacji z dalszym tworzeniem się mocznika lub przez odszczepianie wody, co prowadzi do amidów innych, niż mocznik. Ta druga reakcja ma większe znaczenie.



Ślusność tego wniosku potwierdza również fakt, że produkt otrzymany z próby I po dłuższym staniu wykazuje mocny zapach  $\text{NH}_3$ , w próbie II zaś zupełnie tego nie zauważono. Wynika to stąd, że sole amonowe kwasów humusowych, jako sole bardzo słabych kwasów, łatwo odszczepiają  $\text{NH}_3$ . Widzimy więc, że chcąc otrzymać większą wydajność mocznika musimy proces prowadzić dłuższy czas, co sprzyja przejściu soli amonowych w amidy; unikamy przez to również strat  $\text{NH}_3$  przy magazynowaniu nawozu. Przedłużony czas ogrzewania prowadzi jednak do zwiększenia procentu azotu nierozpuszczalnego, w wyniku skomplikowanych kondensacji i polimeryzacji prowadzących do złożonych pierścieniowych związków azotowych, lub prawdopodobnie wskutek przyłączania się amoniaku do nienasyconych wiązań.

Torf jest produktem rozkładu głównie ligniny i w części węglowodanów. Proces rozkładu, zwany procesem humifikacji, lub torfienia, zachodzący pod wpływem czynników atmosferycznych, biologicznych lub chemicznych, należy do procesów bardzo skomplikowanych, prowadzi jednak zawsze do ciał o charakterze kwasów (kwasu humusowego). Jak widać z poprzednich wywodów stosowanie torfu z większą ilością grup karboksylowych wpływa dodatnio na dalszy proces podwyższając wydajność azotu rozpuszczalnego. Zrozumiałe więc jest, że torf o większym stopniu rozkładu będzie się nadawał bardziej do azotowania.

Badania waszyngtońskiego Laboratorium Gleboznawczego<sup>13</sup>), wyswietlając charakter chemiczny omawianego procesu, usiłowały wykazać jakie składniki torfu podlegają działaniu  $\text{NH}_3$ . Można było przypuszczać, że pewne wytyczne dać może badanie działania amoniaku na czyste wyodrębnione produkty początkowe procesu torfienia, a więc na ligninę, celulozę, skrobię i glukozę. Produkty działania  $\text{NH}_3$  na te ciała proste udaje się bowiem łatwiej wydzielić w stanie czystym, aniżeli produkty z torfu, który stanowi skomplikowaną mieszaninę wielu ciał.

Dla porównania próbki torfu, ligniny, celulozy, skrobi i glukozy ogrzewano w autoklawie z ciekłym  $\text{NH}_3$  w stosunku 1 : 1 do temperatury  $180^\circ$  w ciągu 24 godzin. Następnie produkty otrzymane ekstrahowano kolejno eterem, wodą, alkoholem,  $2\%$ -owym  $\text{HCl}$ ,  $20\%$ -owym  $\text{HCl}$  i  $10\%$ -owym  $\text{NaOH}$ . Z wyciągów tych odparowywano rozpuszczalnik i w pozostałości oznaczano N.

Okazało się, że produkty działania ciekłego amoniaku na torf, ligninę i skrobię przedstawiały podobne do siebie ciała stałe o barwie ciemno brązowej, zawierające odpowiednio  $12,2\%$ ;  $9,1\%$  i  $5,4\%$  azotu. Również duży procent azotu zawierał produkt azotowania glukozy. Najmniej  $\text{NH}_3$

<sup>11</sup>) R. O. E. Davis, W. S. Scholl, R. R. Miller, Ind. Eng. Chem. **27**, 69 (1935).

<sup>12</sup>) Ind. Eng. Chem. **27**, 1508 (1935).

<sup>13</sup>) L. A. Pink, L. B. Howard, Ind. Eng. Chem. **27**, 440 (1935).

wiąże się z celulozą (0,8—2,2%). Produkt utworzony ma wygląd jasno żółty, co wykazuje, że celuloza zachowuje się ze wszystkich wymienionych ciał względem  $NH_3$  najoporniej. Największą część rozpuszczalnego azotu wydzielala ekstrakcja wodna. Wyciągi wodne zawierały około 65% N (całego N) z torfu azotowanego, 50% z ligniny, 75% z glukozy. Z prostych ciał organicznych wykryto w nich jedynie mocznik, którego procent z produktów azotowania wynosił 15,5% dla torfu, 18,1% dla ligniny i 4,5% dla skrobi (całego N).

Z badań tych wyprowadzono wniosek, że przy azotowaniu torfu czynny udział biorą głównie część ligninowa torfu, a w części też i węglowodany. Najbardziej opornie zaś zachowuje się celuloza.

Torf azotowany otrzymany według wyżej wymienionej metody, pod względem własności fizycznych odpowiada całkowicie wszystkim wymogom, jakie stawiamy nawozom sztucznym. Z wyglądu podobny jest do torfu zwykłego, trochę jednak ciemniejszy i cięższy, od torfu wysuszonego na powietrzu. Jest niehigroskopijny, nie zlepia się, daje się łatwo proszkować, a stosowany w nawozach mieszanych, jako środek rozcieńczający, przeciwdziała zbrylanii się, podtrzymując warunki łatwego rozsiewania.

Miernikiem własności chemicznych jest jego stopień nityfikacji (jakiemu podlega nawóz pod wpływem bakterii gleby). Według R. O. E. Davisa, R. R. Millera

i W. S. Scholla<sup>14)</sup> waha się on dla różnych torfów azotowanych od 13,4 do 31%. Przy tym azot rozpuszczalny przyswaja się równie szybko jak azot w  $(NH_3)_2SO_4$ . Azot nierozpuszczalny w części również podlega nityfikacji.

Widać stąd, że torf azotowany może być wartościowym nawozem azotowym organicznym. Dzięki swej dużej zawartości humusu podnosi znacznie fizyczne własności gleby, a dzięki dużej zawartości azotu przyswajalnego może być pożyteczny dla roślin, zwłaszcza okopowych.

Olbrzymie złoża torfowe, jakie pokrywają niemal 1/10 część Polski i amoniak syntetyczny, są to surowce, które pozwalają przypuszczać, że zagadnienie azotowania torfu winno być poważnie brane pod uwagę w polskiej gospodarce torfowej. Wskazuje na to również charakter torfowisk polskich, które w 90% są torfowiskami niskimi i jako takie przeważnie mało nadają się do wyrobu koksu, do przerebu smół, jak również nie stanowią wysoko wartościowego materiału opałowego. Do azotowania nadają się natomiast zupełnie dobrze. Można mieć nadzieję, że taki, otrzymany w kraju organiczny nawóz azotowy, mógłby osiągnąć opłacalność nawet dalszych transportów. Mechanizacja wydobycia torfu postępująca w Polsce dosyć szybko, w związku z rosnącym zainteresowaniem torfem jako materiałem energetycznym, winna przyspieszyć aktualność zagadnienia azotowania torfu.

<sup>14)</sup> J. Amer. Soc. Agron. 27, 729 (1935).

## POSTĘPY W CHEMII ANALITYCZNEJ Analiza polarograficzna I.

Les progrès de la chimie analytique.

Analyse polarographique I.

MIECZYSLAW MICHALSKI

Nadeszło 28 marca 1939

Analiza przy pomocy kroplowej katody rtęciowej, mimo pewnych trudności technicznych, znajduje w laboratorium chemicznym coraz to szersze zastosowanie. Świadczy o tym coraz to większa ilość prac z dziedziny polarografii stosowanej, ukazujących się w różnych czasopismach europejskich i ostatnio — amerykańskich, oraz nowe techniczne urządzenia i ulepszenia polarografu.

Jedna z firm niemieckich, po opracowaniu nieco ulepszonego modelu polarografu na wzór czeskiego pierwowzoru Heyrovskiego wypuszcza na rynek w 1938 r. nowy mały model polarografu, nadający się do seryjnych analiz ilościowych.

W amerykańskich czasopismach<sup>1,2)</sup> ukazały się prace z zastosowaniem do jakościowej i ilościowej analizy metodą polarograficzną — oscylografu katodowego.

Zamiast zwykłych węzów kauczukowych lub sztywnych rur szklanych, łączących zbiornik rtęci z kapilarą, stosuje się dziś specjalnie węże mipolamowe, wolne od siarki, przy czym wypływ rtęci przerywa się za pomocą kurka umieszczonego nad kapilarą.

Szereg innych ulepszeń technicznych, pewne zmiany

w metodach opracowanych przez innych autorów oraz nowe metody analizy polarograficznej podaje K. S c h w a r z w swej obszernej pracy: *Przepisy do analizy polarograficznej*<sup>3)</sup>.

H. H o h n w swojej monografii<sup>4)</sup> podaje opracowaną przez siebie metodę analizy mosiądku, opublikowaną również na innym miejscu<sup>5)</sup>. Metoda ta wymaga jednak, według S c h w a r z a uzupełnień: Oznaczenie niklu metodą H o h n a daje dobre wyniki w wypadku, jeśli zawartość niklu wynosi  $> 1\%$ . Oznaczenie manganu zostało całkowicie pominięte. W związku z tym autor podaje następujący, nieco zmieniony przepis na analizę polarograficzną mosiądku: Rozpuścić 0,5 g mosiądku w małej ilości  $HNO_3$ , odparować do sucha, dodać 2  $cm^3$   $HNO_3$  i 20  $cm^3$  wody. Osad zawierający kwas metacynowy odsączyć, przemyć i zważyć. Przesącz zadac 15  $cm^3$  amoniaku i 5  $cm^3$  1 n- $(NH_4)_2CO_3$ , rozcieńczyć do 100  $cm^3$ , ochłodzić i mieszając dodawać 10  $cm^3$  3%  $H_2O_2$ , Ogrzać krótko do wrzenia (nadmiar  $H_2O_2$ !) przesącz do kolby miarowej na 250  $cm^3$ , dopełnić do kreski. Roztwór nr 1.

Osad zawiera Mn, Fe i Pb — przesącz Cu, Ni i Zn.

<sup>1)</sup> Z. anal. Chem. 115, 161 (1939).

<sup>2)</sup> *Chemische Analysen mit dem Polarographen*. Berlin 1937.

<sup>3)</sup> Z. Elektrochem. 43, 127 (1937).

<sup>1)</sup> Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 339 (1938).

<sup>2)</sup> Trans. Elektrochem. Soc. 73, 193 (1938).

Osad wraz z sączkiem przenieść do parowniczk, zadać HCl (1 : 1) i ogrzewać do całkowitego rozpuszczenia. Odśadczyć do parowniczk, odparować dwukrotnie z HCl do suchości, zadać 1 cm<sup>3</sup> HCl, przenieść do kolby miarowej na 25 cm<sup>3</sup>, dopełnić do kreski. Roztwór nr 2.

Oznaczenie Cu i Zn. 5 cm<sup>3</sup> roztworu nr 1 zadać 5 cm<sup>3</sup> podstawowego roztworu C<sup>6</sup>), zdjąć krzywą. Ze względu na koincydencję Zn i Ni, które tworzą wspólną fałę, należy od sumy Ni + Zn odjąć otrzymaną następnie wartość na Ni.

Oznaczenie Ni. Zawartość Ni > 0,1%. 5 cm<sup>3</sup> roztworu nr 1 zadać kroplami HCl (1 : 1) do słabo kwaśnej reakcji i dopełnić wodą do 6 cm<sup>3</sup>. Następnie dodać kolejno: 1 cm<sup>3</sup> 2 m-KCN i 1 cm<sup>3</sup> 2 m-NH<sub>4</sub>OH. Zdjąć krzywą. W razie zawartości Ni < 0,1% należy, przygotowując roztwór nr 1, rozcieńczyć go do 50 cm<sup>3</sup>, a nie do 250. Dalszy bieg analizy—bez zmian.

Oznaczenie Fb Pb — ściśle według przepisu H o h n a.

Oznaczenie Mn. 2 cm<sup>3</sup> roztworu nr 2 zadać 8 cm<sup>3</sup> roztworu podstawowego C<sub>1</sub> i zdjąć krzywą między 1,5 a 2 V, nakładając na potencjometr napięcie 2 V. Skład roztworu C<sub>1</sub>: 12 cm<sup>3</sup> stężonego amoniaku, 12 g NH<sub>4</sub>Cl, 3 cm<sup>3</sup> roztworu tylozy (według H o h n a) i 100 cm<sup>3</sup> wody.

W dalszym ciągu pracy autor podaje bardzo prostą i szybką metodę oznaczania kwasu askorbinowego (witaminy C). Autor otrzymał dobrze dającą się mierzyć fałę kwasu askorbinowego, łącząc kropłową elektrodę rtęciową z dodatnim biegunem akumulatora (kropłowa anoda), zdejmując krzywą z roztworów zawierających jako roztwór podstawowy mieszaninę dwu równych części 1 m-CH<sub>3</sub>COOH i 1 m-CH<sub>3</sub>COONa. Celem otrzymania krzywej wzorcowej autor poleca przygotować świeży roztwór 20 mg handlowego kwasu askorbinowego w 50 cm<sup>3</sup>. Tak przygotowany roztwór dodawać po 1 cm<sup>3</sup> do 10 cm<sup>3</sup> roztworu podstawowego, kolejno zdejmując krzywą polarograficzną, zaznaczając linię zerową. Świeżo wyciśnięty sok z owoców kwaśnych w ilości 1 cm<sup>3</sup> zmieszać natychmiast po wyciśnięciu z 5 cm<sup>3</sup> roztworu podstawowego i szybko zdjąć krzywą. Zmętnienie roztworów lub występowanie kłaczków nie wpływa ujemnie na wynik analizy. Owoce nie kwaśne lub jarzyny, w ilości 10—30 g, należy rozetrzeć z taką samą ilością roztworu podstawowego, odstawić na 5 minut, przenieść na prasę, wycisnąć, zdjąć krzywą. Na potencjometr polarografu nałożyć 2 V napięcia. Wyniki otrzymane metodą polarograficzną są, według autora, zupełnie zgodne z wynikami otrzymanymi w analizie miareczkowej.

Następnie autor podaje polarograficzną metodę oznaczania rtęci 1- i 2-wartościowej, przy użyciu roztworu podstawowego o składzie: 20 g KJ, 35 g CH<sub>3</sub>COONa, 50 cm<sup>3</sup> roztworu tylozy, 500 cm<sup>3</sup> wody.

5 cm<sup>3</sup> słabo kwaśnego roztworu analizowanego zadać 5 cm<sup>3</sup> roztworu podstawowego, 1 cm<sup>3</sup> 1 m roztworu siarczynu sodowego. Zdjąć krzywą polarograficzną, zaznaczając na zdjęciu linię zerową. Metodą tą autorowi udało się oznaczyć 1 mg Hg w litrze roztworu. Obecność innych ciężkich metali, przede wszystkim Fe<sup>III</sup> i Pb wpływa ujemnie na wynik analizy.

<sup>6</sup>) loc. cit.

<sup>7</sup>) Mikrochemie, 25, 217 (1938),

Zjawisko tłumienia tzw. maksimum tlenowego w obecności ciał powierzchniowo-aktywnych pozwala na oznaczenie stopnia czystości wód użytkowych. Jako roztworu podstawowego używa autor 0,01 m-KCl, nastawionego na najczystszej wodzie destylowanej. Pierwsze zdjęcie, celem otrzymania porównawczego maksimum tlenowego, należy wykonać z roztworu 5 cm<sup>3</sup> 0,01 m-KCl w 5 cm<sup>3</sup> destylowanej wody. Następnie rozcieńcza się 5 cm<sup>3</sup> roztworu podstawowego równą ilością analizowanej wody i mierzy maksimum. Jako jednostkę stopnia zanieczyszczenia autor przyjmuje tłumienie tlenowego maksimum porównawczego do połowy, przy czym wodę analizowaną rozcieńcza się tak długo wodą destylowaną, mieszając ją następnie z równą ilością roztworu podstawowego, aż otrzyma się na zdjęciu tłumienie maksimum do połowy. Ten sposób postępowania daje najlepsze wyniki. W wypadku analizowania wody bardzo czystej, jeśli tłumienie maksimum nie osiągnie w pierwszym zdjęciu połowy jego wartości, należy przygotować krzywą wzorcową, stopniowo rozcieńczając 0,002% roztwór żelatyny.

Metodę polarograficzną poleca również autor do oznaczania azotanów i azotynów np. w mieszaninie kwasów do nitrowania. Autor podaje następujący przepis: 5 cm<sup>3</sup> kwasu do nitrowania zobojętnić roztworem NaOH lub KOH w kolbce miarowej na 500 cm<sup>3</sup> i dopełnić do kreski.

Oznaczenie NO<sub>2</sub>, a raczej sumy NO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub>. 2 cm<sup>3</sup> otrzymanego roztworu zadać 10 cm<sup>3</sup> roztworu podstawowego o składzie: 21,1 g octanu lantanu, 24,4 g BaCl<sub>2</sub>, 200 cm<sup>3</sup> tylozy, 1800 cm<sup>3</sup> wody. Zdjąć krzywą przy małej czułości galvanometru (ok. 1/300), między 1,4 a 2,2 V.

Oznaczenie NO<sub>3</sub>. 5 cm<sup>3</sup> roztworu zadać 5 cm<sup>3</sup> roztworu o składzie: 1 Mol LiCl, 1 Mol CH<sub>3</sub>COOH, 0,01 Mola CH<sub>3</sub>COONa, 1000 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O, zdjąć krzywą, przy czułości galvanometru ok. 1/100, między 0,6 a 1,6 V. Celem otrzymania krzywej wzorcowej stosuje się roztwory KNO<sub>3</sub> i KNO<sub>2</sub> o stężeniu 0,02 m.

W końcu autor podaje kilka technicznych ulepszeń. Pierwsze z nich to urządzenie do „cechowania” polarografu. Urządzenie to składa się z trzech odpowiednio dobranych oporów, załączonych do zacisków galvanometrycznych przy polarografii. Pozwala ono na zmianę właściwej czułości galvanometru w sposób ciągły, przy czym urządzenie upustowe do stopniowych zmian czułości galvanometru zupełnie nie traci na dokładności. Tego rodzaju urządzenie pozwala na wyeliminowanie kłopotliwych, zabierających zbyt wiele czasu, powtórných wyznaczeń krzywych wzorcowych przy zmianie kapilary, czy zmianie odległości galvanometru od bębna polarografu.

Drugim udogodnieniem i ułatwieniem metody jest podanie sposobu przygotowania pary identycznych kapilar na kropłową katodę, przy czym autor zwraca uwagę na firmę Schott u. Gen., Jena, która dostarcza już gotowe, odpowiednie na kropłowe katody, kapilary.

Trzecim udogodnieniem technicznym jest opisane przez autora automatyczne urządzenie, pozwalające na utrzymanie poziomu rtęci nad katodą na stałej wysokości, z dokładnością ±1 mm. Dopływ rtęci z naczynia zapasowego do głównego naczynia, gdzie ma być utrzymany niezmienny poziom rtęci, reguluje pływak, unoszący się na rtęci w naczyniu głównym, który swą wydłużoną, górną częścią zamkniętą przewężeniem, łącząc naczynie z rtęcią zapasową z naczyniem głównym. Spadek poziomu rtęci

w naczyniu głównym, powoduje opadnięcie pływaka, a więc i otwarcie dolnego wylotu naczynia z rtęcią zapasową. Nieco rtęci spada przez przewężenie do naczynia głównego, poziom rtęci się podnosi, pływak podchodzi do góry i znów zamyka przewężenie. Jest to urządzenie b. proste, a niewątpliwie pożyteczne.

W końcu komunikuje autor o możliwości stosowania anody srebrnej, zamiast wymagającej ciągłej zmiany rtęci, anody rtęciowej, czy też nieco kłopotliwych w użyciu anody kalomelowej lub siarczanowej. Srebrny drut o przekroju 1 mm, nawinięty kilkoma spiralami na dolnej części kapilary, stanowi doskonałą i praktyczną anodę. Kształt krzywych polarograficznych zdjętych w obecności anody srebrnej jest zupełnie identyczny z krzywymi, otrzymanymi w obecności anody rtęciowej.

Należałoby dodać na tym miejscu, że specjalnie opracowaną anodę srebrną stosuje już od szeregu miesięcy w swych badaniach polarograficznych Fizyko-Chemiczny Oddział Działu Analitycznego Chemicznego Instytutu Badawczego.

Forsche E. H. w swej pracy: *Uproszczenie metody polarograficznej przez wprowadzenie ilorazów fal*, podaje bardzo ciekawą metodę, eliminującą cały szereg trudności eksperymentalnych i znakomicie podnoszącą odtwarzalność wyników, otrzymanych metodą polarograficzną.

Wartość prądu dyfuzyjnego, czyli wysokość tzw. polarograficznej fali, jest proporcjonalna przede wszystkim do stężenia redukującego się na kropłowej, rtęciowej katodzie, jonu. Ponadto wartość prądu dyfuzyjnego zależy w dużej mierze od szybkości dyfuzji składnika roztworu, ulegającego redukcji, od wielkości powierzchni oraz szybkości tworzenia się i odrywania kropeł rtęci. Oczywiście na szybkość dyfuzji wpływa ze swej strony temperatura, lepkość roztworu oraz stężenie obojętnych elektrolitów obcych, obecnych w nadmiarze w roztworze.

Autor przeprowadził badania nad zależnością wielkości prądu dyfuzyjnego oraz czasu tworzenia się i ciężaru kropleł rtęci, od lepkości roztworu. Zachowując niezmienny skład roztworu: 10 cm<sup>3</sup> Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (7,240r Pb w 1000 cm<sup>3</sup>) 2,5 cm<sup>3</sup> 2n HNO<sub>3</sub>, 25 cm<sup>3</sup> 2n KNO<sub>3</sub>, o krople 0,01 m chlorowodoru morfiny — rozcieńczone od objętości 50 cm<sup>3</sup> — autor zmieniał jego lepkość, dodając raz 20 cm<sup>3</sup> nasyconego roztworu cukru, raz 10 cm<sup>3</sup> gliceryny. Zdjęcia krzywych wykonywano w temperaturze 20 ± 1°C. Lepkość, mierzona wiskozymetrem, największa w roztworze z gliceryną, czas tworzenia się kropeł naogół ten sam, ciężar kropeł rtęci zmienny, jednak nie równomiernie ze zmianą lepkości. Wartość prądu dyfuzyjnego (wysokość fali) Pb nie zmienia się proporcjonalnie do ciężaru kropeł rtęci, lecz wyraźnie maleje ze wzrostem lepkości roztworu, przybierając kolejno wymiary 2,40—2,00 i 1,85 cm. Liczby, wyrażające procentowo spadek wartości prądu dyfuzyjnego Pb w porównaniu

do liczb wyrażających odwrotności czasu wypływu roztworu (pomiar wiskozy), wykazują ścisłą proporcjonalność spadku wartości prądu dyfuzyjnego Pb do wzrostu lepkości roztworów.

Dane powyższe podkreślają konieczność ścisłego przestrzegania tych samych warunków doświadczenia w analizie polarograficznej, co pociąga za sobą liczne trudności. W związku z tym autor próbuje wyeliminować wpływ szkodliwie oddziaływujących na odtwarzalność prądu dyfuzyjnego czynników, dodając do analizowanego roztworu inny, o podobnych własnościach jon, zawsze w tej samej ilości, jako substancję porównawczą. Jeśli zmiany lepkości, wielkości powierzchni i szybkości tworzenia się kropleł Hg na wartość prądu dyfuzyjnego obu podobnych kationów wpływają w jednakowej mierze, to celem oznaczenia jednego z kationów wystarczy oprzeć się na liczbowym stosunku wartości prądów dyfuzyjnych (wysokości fal) obu kationów w tym samym roztworze.

Autor przeprowadził badania nad roztworami, zawierającymi różne ilości Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> w obecności zawsze tej samej ilości Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, jako kationu porównawczego. Wyliczone ilorazy zmierzonych w cm prądów dyfuzyjnych Pb: Cd, jako funkcja zawartości Pb, przedstawiają się na wykresie w postaci linii prostej. Iloraz z wysokości prądów dyfuzyjnych Pb : Cd praktycznie nie ulega zmianie przy stosowaniu różnych wysokości słupa rtęci w kropłowej katodzie (od 60 do 90 cm). Na wartość liczbową ilorazu nie wpływa również zwiększenie lepkości roztworu. Dodatek gliceryny lub roztworu cukru ilorazu nie zmienia.

Na podstawie wykresu zależności wartości liczbowej ilorazu prądów dyfuzyjnych Pb : Cd autor przeprowadza oznaczenie ilościowe Pb w sposób następujący: Do roztworu badanego, dodaje 2 cm<sup>3</sup> tego samego roztworu Cd, jakiego użył do wyznaczenia krzywej wzorcowej, dodaje obcych, obojętnych elektrolitów i dopłnia do 50 cm<sup>3</sup>, zdejmując krzywą polarograficzną dwukrotnie, przy różnych wysokościach słupa rtęci, z wymierzonych wysokości prądów dyfuzyjnych Pb i Cd oblicza ilorazy i z ich średniej wartości odczytuje na wykresie ilość Pb.

Autor przeprowadził również badania nad niezmiennością ilorazu fal w zależności od rodzaju użytych kapilar. Krzywe polarograficzne, tego samego roztworu, zdjęte przy użyciu trzech różnych kapilar, przy czym zmieniano również w szerokich granicach wysokość słupa rtęci, dały w wyniku średniej wartości ilorazów wysokości fal Pb : Cd — 2,10—2,10—2,09!

Opracowana przez autora metoda pozwala na wyeliminowanie wpływów lepkości roztworu, wielkości powierzchni i szybkości tworzenia się kropleł Hg oraz zmiany kapilary, na odtwarzalność krzywych polarograficznych.

Opisane nowe metody i ulepszenia techniczne w analizie polarograficznej niewątpliwie przyczynią się do dalszego rozwoju i praktycznego zastosowania metod polarograficznych.

## ZE SPRAWOZDAŃ POLSKIEJ AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI

Comptes-rendus de l'Académie Polonaise des Sciences et des Lettres]

Czł. W. Świątosławski przedstawił własną pracę pt. *Przyczynki do poznania zjawisk krytycznych*.

Autor opisuje przyrząd umożliwiający utrzymywanie w jednej z jego części w sposób ciągły zjawisk krytycznych lub zjawisk, które je poprzedzają lub po nich następują. Dzięki obserwacjom dokonany przy pomocy tego przyrządu można było stwierdzić, że zjawiska, zwane dotychczas krytycznymi, charakteryzują raczej stan przedkrytyczny. Przejście natomiast cieczy w parę lub pary w ciecz w punkcie krytycznym lub pod ciśnieniem wyższym niż krytyczne zachodzi w sposób niedostrzegalny dla obserwatora.

Czł. L. Marchlewski przedstawił pracę, wykonaną wspólnie z p. Wł. Bednarczykiem, pt. *Absorbowanie światła nadfioletowego przez substancje organiczne (XLVIII)*.

Autorzy badali widma azyn i związków pokrewnych, które były otrzymane dawniej przez L. Marchlewskiego i jego współpracowników. Indofenazyna, produkt kondensacji izatyny z o-fenylendwuaminą, badana była dawniej pod względem optycznym, ale tylko w sposób jakościowy (Bull. Acad. Pol. 1902). Obecnie autorzy zastosowali metodę Spekkera-Hilgera i stwierdzili, że związek ten absorbuje w części krótkofalowej widma, powodując trzy smugi:

I maksimum	2685 Å	log ε	4,55
minimum	2440 Å	log ε	3,66
II maksimum	3570 Å	log ε	4,18
minimum	2950 Å	log ε	3,17
III maksimum	3950 Å	log ε	3,53
minimum	3810 Å	log ε	3,45

o-Amino-fenilo-chinoksalina, która różni się od indofenazyny brakiem układu indolowego, przejawia tylko dwie smugi absorpcyjne:

I maksimum	3035 Å	log ε	3,85
minimum	2700 Å	log ε	3,63
II maksimum	3635 Å	log ε	3,93
minimum	3220 Å	log ε	3,68

Dla porównania autorzy badali również alloksazynę. Zgodnie z wynikami innych badaczy zauważyli, że widmo tego związku składa się z trzech smug:

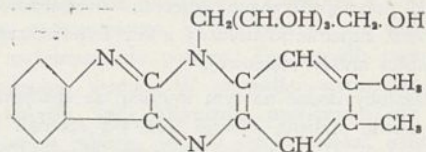
I maksimum	2545 Å	log ε	4,63
minimum	2255 Å	log ε	3,96
II maksimum	3310 Å	log ε	3,66
minimum	2990 Å	log ε	3,29
III maksimum	3880 Å	log ε	3,59
minimum	3580 Å	log ε	3,41

Widmo alloksazyny podobne jest do widma indofenazyny.

Kondensując alloksan z o-fenylendwuaminą w obecności octanu sodowego, otrzymuje się ureid o budowie otwartej, przejawiający widmo zupełnie podobne do widma o-aminofenilo-chinoksaliny, a mianowicie (w wodnym roztworze):

I maksimum	3010 Å	log ε	3,62
minimum	2760 Å	log ε	3,28
II maksimum	3835 Å	log ε	3,20
minimum	3570 Å	log ε	3,06

Ze względu na wielkie podobieństwo konstytucyjne połączeń pochodnych azynowych alloksanu i izatyny autorzy uzyskali drogą syntezy połączenie o wzorze prawdopodobnym:



Związek ten autorzy uzyskali kondensując izatynę z ribitylo-o-ksylideno-o-dwuaminą. Jest to substancja pseudo-kryształiczna barwy czerwonej, rozpuszczalna w kwasach z barwą żółtą. Badanie widmowe wykazało wielkie podobieństwo widma tego związku z widmem indofenazyny, a zatem i alloksazyny:

I maksimum	2760 Å	log ε	4,52
minimum	2410 Å	log ε	3,75
II maksimum	3760 Å	log ε	4,14
minimum	3100 Å	log ε	3,24
„	4120 Å	log ε	2,94

W związku z dawniejszymi badaniami nad widmami cukrów redukujących, które z wyjątkiem fruktozy wykazały ciągle widma absorpcyjne, autorzy badali obecnie zachowanie się optyczne sorbozy, cukru, który daje się łatwiej oczyszczać aniżeli fruktoza. Okazało się, że ten cukier, podobnie jak fruktoza, powoduje absorpcję selekcyjną, a mianowicie smugę z maksimum przy 2770 Å log ε = 0<sup>93</sup>. Wobec tego należy przypuszczać, że smugi absorpcyjne, zauważone przy badaniu licznych preparatów fruktozy, wywołane były przez samą fruktozę, nie zaś przez jej zanieczyszczenia.

Czł. L. Marchlewski przedstawił pracę, wykonaną wspólnie z p. J. Cholewińskim, pt. *Absorbowanie światła nadfioletowego przez substancje organiczne (XLIX)*.

Badano widma indyrybiny i indygotyny. Indyrybinę pochodzenia syntetycznego oczyszczono przez krystalizowanie w anilinie i sublimowanie w próżni. Roztwór alkoholowy tego związku przejawia widmo absorpcyjne w obszarze pomiędzy 2100 — 4800 Å złożone z trzech smug z maksimumami w granicach:

2415 Å	log ε	4,045	minima	2290 Å
2900 Å	„	4,205	„	2609 Å
3635 Å	„	3,642	„	3380 Å
„	„	„	„	4250 Å

Zupełnie podobne widmo przejawia roztwór chloroformowy. Autorzy stwierdzili zupełną zgodność z prawem Beera.

Indygotyna, oczyszczona w sposób analogiczny jak indyrybina, badana była tylko w roztworze chloroformowym



z powodu jej trudnej rozpuszczalności w alkoholu. Autorzy zauważyli tylko dwie smugi z maksimami

$$\begin{aligned} 2885 \text{ \AA} \log \epsilon & 4,245 \text{ minimum } 2630 \text{ \AA} \\ 3350 \text{ \AA} \text{ ,, } & 3,850 \end{aligned}$$

Opierając się na powyższych danych można określać zawartość stosunkową obu barwników w mieszaninach, np. w moczku.

Czł. J. Nowak przedstawił własną pracę pt. *Zagadnienie granic polskiego zagłębia naftowego w fliszu karpackim*.

W poszukiwaniu środków metodycznych, które by pozwoliły odtworzyć możliwości potencjalne polskiego zagłębia naftowego, a zwłaszcza jego terytorialnej rozciągłości

w obrębie fliszu, autor dochodzi do wniosku, iż do tego celu nadają się następujące stwierdzenia:

1) Południowe granice prowincji naftowej w polskich Karpatach sąsiadują na całej długości ze znaną strefą szczaw karpackich, w której to strefie nie są znane wystąpienia wydawniejsze nafty. Równoległość ścisła granic strefy naftowej i strefy szczaw na długości przeszło 450 km wskazuje na związki przyczynowe, zachodzące między obu obszarami.

2) Rozmieszczenie anomalii gravimetrycznych w Karpatach wskazuje położenie stref głęboko zapadniętych. Nafta karpacka występuje wedle doświadczeń dotychczasowych w siodłowych wypiętrzaniach fliszu spoczywającego w owych głęboko zapadniętych strefach.

## Wiadomości bieżące

Nouvelles de jour

### Konkurs

na środki do niszczenia trwałych gazów bojowych.

Przedmiotem konkursu są środki lub sposoby szybkiego i skutecznego niszczenia lub usuwania trwałych gazów bojowych, które byłyby skuteczniejsze, łatwiej dostępne lub prostsze w zastosowaniu, niż dotychczas znane.

Mogą to być nowe środki, niszczące gazy bojowe na skutek reakcji chemicznej, masy chłonne, rozpuszczalniki, lub też środki, których dodanie przyspiesza proces odkażania (jak np. emulgatory). Mogą również być stosowane do celów skutecznego odkażania rozmaite procesy fizyczne, jak działanie temperatury, pary itp. Środki te lub sposoby przeznaczone są do odkażania terenu, budowli rozmaitego rodzaju, środków transportowych, umundurowania i oporządzenia żołnierskiego z uwzględnieniem wyrobów skórzanych, broni i amunicji, przyrządów pieczyzynnych, jak np. instrumenty pomiarowe, lekarskie, optyczne itp., ludzi i zwierząt, żywności i paszy.

Wobec wielkiej różnorodności obiektów, przedmiotem konkursu może być nie tylko środek uniwersalny, lecz i środki nadające się do odkażania jednej lub kilku wyżej wymienionych grup.

Proces niszczenia lub usuwania powinien przebiegać szybko i gwarantować dokładność odkażania.

Zużycie odkażalnika lub proponowany sposób powinny być oszczędne, a użycie proste i łatwe.

Odkażalnik albo sposób nie powinien wywierać niszczącego działania na odkażane przedmioty, szczególnie na sprzęt, ludzi i żywność a środek chemiczny nie może posiadać właściwości trujących.

Produkcja odkażalnika powinna być, o ile możliwe, oparta na surowcach krajowych, znajdujących się w ilości dostatecznej do masowej produkcji, poza tym produkcja szczególnie odkażalników nieruchomości i środków transportowych nie powinna być zbyt kosztowna.

Nagrody za prace zostały wyznaczone w wysokości 3000, 2000, 1000 i 500 złotych. Ponadto będą udzielane dyplomy honorowe.

Termin składania prac upływa dnia 1-go października (godz. 24) 1939 roku.

Szczegółowych informacji w sprawie konkursu udziela w godzinach służbowych Kierownik Kancelarii Instytutu Przeciwigazowego.

**Zebranie odczytowo-dyskusyjne w sprawie korozji.** Staraniem Sekcji Przemysłu Nieorganicznego Związku Inżynierów Chemików R. P. (Fili Zarządu w Warszawie) odbędzie się dnia 3 czerwca b. r. o godzinie 15.30 w nowym audytorium chemicznym Politechniki Warszawskiej (Gmach Technologii, ul. Koszykowa 75) zebranie odczytowo-dyskusyjne na temat:

*Walka z korozją w przemyśle chemicznym ze szczególnym uwzględnieniem przemysłu chloru i jego związków.*

Program zebrania obejmuje następujące referaty i komunikaty:

1. Inż. M. Łaszczewski (Z. F. Z. A., Mościce): Zachowanie się tworzywa metalicznego i niemetalicznego wobec chloru i jego związków. 2. Dr Inż. M. Śmiałowski (Inst. Met., Warszawa): Korozja stali kwasoodpornych w rozcieńczonych roztworach HCl oraz NaCl. 3. Dr W. Kuczyński (W. W. A., Skarżysko): Odporność różnych tworzyw na działanie roztworów chlorku cynkowego. 4. Prof. Dr Inż. I. Feszczenko-Czopiński (Huta Baildon, Katowice): Wyniki prac Huty Baildon nad tworzywami odpornymi przeciwko działaniu HCl. 5. Prof. Dr Adam Skąpski (Akademia Górnicza, Kraków): Ogólny rzut oka na zagadnienia korozji pod wpływem chloru i jego związków. 6. Inż. J. Zięborak (Z. F. F. i L., Warszawa). Farby i lakiery jako powłoki ochronne w przemyśle chemicznym. 7. Żelwa kwaso- i ługoodporne produkcji Zjednoczonych Fabryk L. Zieleniewski i Fitzner-Gamper w Krakowie.

**Guma z Guayule.** Kalifornijska Guayule (*Parthenium argentatum*) wyhodowana z dzikiej meksykańskiej, może dać z hektara 0,7—0,8 t gumy. Włochy w roku zeszłym rozpoczęły próby hodowli tej rośliny w Sardynii, Kalabrii, Salerno i Cyrenaice. Podnoszą się już głosy dające wyraz obawie; że hodowla ta będzie stanowić konkurencję dla przyszłej włoskiej produkcji kauczuku syntetycznego.

# Książki i czasopisma nadesłane do redakcji

Livres et journaux reçus par la rédaction

**Kalendarz Chemiczny** na rok 1939/40 wydany nakładem Związku Inżynierów Chemików Rzeczypospolitej Polskiej, Warszawa 1939 r. stron 552 i dwa osobne wykresy; 16<sup>o</sup>; cena 5,40 zł.

Wydawnictwa tego typu są bardzo popularne za granicą. O zapotrzebowaniu na tego rodzaju wydawnictwa świadczy choćby fakt, że *Kalendarz* wydany nakładem Związku Inżynierów Chemików w 1937 r. został rozsprzedany w ciągu kilku tygodni. W r. b. ukazał się również wydany nakładem Zw. Inżynierów Chemików *Kalendarz Chemiczny* na rok 1939/40. Całkowicie przerobiony i znacznie rozszerzony (552 strony). *Kalendarz* ten zawiera następujące działy:

*Dział informacyjny* o organizacjach, instytucjach i szkolnictwie chemicznym w Polsce.

*Dział ogólny* tablice i wzory najpotrzebniejsze w laboratorium i fabryce.

*Dział fizyko-chemiczny* podstawowe prawa fizyko-chemiczne.

*Dział własności związków nieorganicznych i organicznych* — nazwy, wzory, ciężary cząsteczkowe i własności około 1500 związków chemicznych.

Ponadto w dziale tym są zestawione własności alkaloidów, hormonów i witamin.

*Dział analityczny* — dane dotyczące analizy chemicznej, odpowiednie tabele, obszerna bibliografia chemii analitycznej oraz spis norm chemicznych polskich oraz zestawienie wymagań dla ważniejszych artykułów technicznych wg P. N. i P. N. W.

*Dział materiałoznawstwa* opis własności fizycznych, chemicznych oraz technologicznych: metali, stopów, żelaz i cementów, materiałów ceramicznych, szkła, drewna, materiałów plastycznych i kauczuku.

Obszernie potraktowano odporność na korozję.

*Dział technologiczny* — zawiera następujące rozdziały: transport ciał stałych, rozdrabnianie, mieszanie, rozdzielanie, paliwo, wymiana ciepła, chłodzenie i skraplanie, ogrzewanie, odparowywanie, destylacja i rektyfikacja, suszarnictwo, krystalizacja, adsorpcja i absorpcja, ekstrakcja i ługowanie. *Dział* ten jest bogato ilustrowany (64 rysunki) oraz zaopatrzone w szereg tablic i wykresów.

*Dział przemysłowo-prawny* — zestawienie prawa przemysłowego oraz rozdział poświęcony zagadnieniom bezpieczeństwa i higieny pracy. Wreszcie *dział* ostatni zawiera spis czasopism z zakresu chemii i nauk pokrewnych znajdujących się w 9 największych bibliotekach polskich oraz skróty tytułów przyjęte przez Polskie Towarzystwo Chemiczne.

Słowniczek pospolitych i handlowych nazw produktów chemicznych zamyka bogatą treść *kalendarza*.

Karty działowe oraz obszerny skorowidz ułatwiają znakomicie orientację.

*Kalendarz Chemiczny* odda niewątpliwie cenne usłu-

gi inżynierom chemikom pracującym w nauce, przemyśle lub handlu oraz zawodom pokrewnym.

*Kalendarz* w cenie zł 5,40 jest do nabycia w Związku Inżynierów Chemików R. P., Warszawa, ul. Krucza 14.

**Inż. Edmund Chwaściński.** *Kolejowa Służba Drogową.* Dwa tomy str. 518 i 363 pod red. inż. Gidlewskiego. Wydawnictwo Techniczne Ministerstwa Komunikacji Nr 11.

Chemika zainteresować mogą, szczególnie zresztą, rozdziały o materiałach budowlanych, oraz wskazówki na istniejące przepisy i urzędowe wymogi budowlane. Ciekawy jest również podany na końcu spis alfabetyczny polskich urzędowych wyrażeń technicznych.

**J. A. Hedvall.** *Reaktionsfähigkeit fester Stoffe.* Lipsk 1938. Verlagsbuchhandlung J. Barth.

Większa część działów przemysłu chemicznego polega na przeróbce ciał stałych. Poznanie dokładne ogólnych praw dotyczących zdolności reakcyjnych ciał stałych leży u podstaw należytego opanowania i zrozumienia każdego procesu technologicznego.

Profesor J. A. Hedvall, wykładający technologię na Politechnice w Göteborgu, z racji swego stanowiska, jak mało kto inny odczuwał potrzebę możliwie treściwego i zarazem przystępnego przedstawienia przedmiotu. Autor w sposób nader umiejętny wywiązał się ze swego zadania.

Podział treści i sposób ujęcia odpowiada w zupełności zamierzonemu celowi. W pierwszej części zaznajamia autor czytelnika z podstawowymi zasadami krystalochemii. Główne rodzaje wiązań chemicznych i siatki krystalograficzne ich wzajemne zależności, polimorfia, energia siatkowa i jej przemiany, oto tytuły najważniejszych rozdziałów tej części.

Następne rozdziały wprowadzają nas w nową dziedzinę zależności między budową materii i kinetyką chemiczną. W sposób nader gruntowny autor omawia przejawianie się własności charakterystycznych siatki krystalograficznej w zdolnościach reakcyjnych ciała stałego.

Znajdujemy tam zarówno oświetlenie teoretyczne powstających problemów, jak wpływów polaryzacyjnych i deformacyjnych, zależności energetyczne, jak i szczegółowe opisy pewnych specjalnie ważnych przypadków. Tej ostatniej kwestii poświęcona jest ostatnia trzecia część pracy. Uwzględnione są wszystkie ważniejsze typy reakcyj w stanie stałym, problemy z metalurgii, reakcje krzemianów, tlenków, powstawanie stałych roztworów, dyfuzja i przewodnictwo elektryczne, kwestia aktywności w fazie stałej, reakcje powierzchniowe.

Wszystkie podawane przykłady są dobierane z pośród prac będących na warsztacie w większości zakładów naukowych. Otrzymujemy więc jednocześnie przegląd zainteresowań bieżącej chwili. Podawane odnośniki do literatury oryginalnej dają czytelnikowi obszerny materiał do dalszych studiów.

Mieczysław Blumental

## E R R A T A

W zeszytcie 4, 1939:

str.	szpalta	wiersz	zamiast	winnno być
90	1	18 od góry	masce	masie
92	1	—	przetawiono	ryciny 7 i 9
125	1 i 2	—	literatury	umiejętności