I 1235

Dr. Inż. MICHAŁ CHORĄŻY

CHARAKTERYSTYKA FIZYKO-CHEMICZNA WĘGLI KAMIENNYCH NA PODSTAWIE ZDOLNOŚCI CHŁONIENIA PAR PIRYDYNY

32.2174

WARSZAWA
WYDANE Z ZAPOMOGI AKADEMJI NAUK TECHNICZNYCH
1931

Dyr. 1

S. 84

Dr. Inż. MICHAŁ CHORĄŻY

CHARAKTERYSTYKA FIZYKO-CHEMICZNA WĘGLI KAMIENNYCH NA PODSTAWIE ZDOLNOŚCI CHŁONIENIA PAR PIRYDYNY

WARSZAWA
WYDANE Z ZAPOMOGI AKADEMJI NAUK TECHNICZNYCH
1931

541.18

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach

19006

ZAKŁADY GRAFICZNE E. i D-ra K. KOZIAŃSKICH W WARSZAWIE, KRAK.-PRZEDM. 66.

H 638/58

I. WSTĘP OGÓLNY.

Węgiel jako koloid.

Na zjawisko pochłaniania przez węgiel znacznej ilości par pirydyny zwróciliśmy uwagę w związku z badaniami, prowadzonemi w Chemicznym Instytucie Badawczym, nad właściwościami fizyko-chemicznemi górnośląskich węgli kamiennych.

Stwierdziliśmy, że mamy do czynienia z chłonnością, przyczem równorzędnie z adsorbcją występuje absorbcja.

Zaobserwowane u węgli pęcznienie przy działaniu niektórych odczynników ciekłych, jak pirydyny (M e y e r), fenolu, oraz pochłanianie znacznych ilości pirydyny, należy do dziedziny zjawisk występujących szczególnie często w chemji koloidów.

Koloidy rozpuszczalne lub odwracalne posiadają zdolności pochłaniania rozpuszczalnika i pęcznienia, przyczem w końcowym stadjum pęcznienia następuje przemiana gelu w zol. Koloidy nierozpuszczalne, a więc tak zwane nieodwracalne gele, tej zdolności nie posiadają.

Należy zaznaczyć, że zjawisko pęcznienia występuje także u nieorganicznych soli, a nawet wśród metali np. pęcznienie sodu i potasu w obecności płynnego lub gazowego amoniaku.

Pęcznienie polega [1]) na wchłanianiu przez ciało stałe rozpuszczalnika np. wody, przyczem tworzy się stały roztwór. Należy odróżnić proces pęcznienia od adsorbcji, jakkolwiek eksperymentalnie rozdział tych obydwuch zjawisk nie da się dotychczas przeprowadzić w sposób prosty. Równowaga adsorbcji ustala się, zwłaszcza przy energicznem

[1]) N e r n s t, Theoretische Chemie 134. (1898).

mieszaniu, szybko, podczas gdy dyfuzja, wewnątrz zdolnego do pęcznienia ciała, z natury rzeczy jest procesem powolnym, nie można go mieszaniem przyśpieszyć.

Pęcznienie i chłonienie jest wybitną cechą koloidalną geli.

Gele (Freundlich[1]) są to koloidalnie zdyspersowane ciała, które tworzą się z jednej fazy stałej i jednej ciekłej, lub też z dwóch faz gęstoplynnych, które mimo zawartości znacznej ilości cieczy zachowują formę i strukturę, a więc wszystkie własności elastyczne. Według Freundlicha gele są to twory wielofazowe, co łatwiej tłómaczy przebieg adsorbcji i zjawiska starzenia się. Bütschli twierdzi, że w gelach ciecz jest zdyspersowaną fazą, a bezpostaciowe ciała ośrodkiem dyspersyjnym. Natomiast według Zsigmondy'ego rzecz się ma tak samo, jak w przypadku zoli, bezpostaciowe ciało stałe jest fazą zdyspersowaną, ciecz ośrodkiem dyspersyjnym; tylko, że w przypadku zoli przeważa zawartość cieczy, w przypadku gelu ciecz wystarcza zaledwie do oddzielenia drobnemi warstewkami miceli.

Freundlich uważa, że nie można stosować żadnej z tych teoryj do wszystkich koloidów. Bardziej ogólną jest według niego teorja Zsigmondy'ego.

Według zachowania się gelu wobec różnych rozpuszczalników wywołujących pęcznienie, Freundlich[2]) rozróżnia dwa rodzaje geli: nieelastyczne i elastyczne.

Micele nieelastycznych geli ulegają nieodwracalnym zmianom, wskutek których stają się coraz twardsze i mniej hygroskopijne. Po wysuszeniu zmniejszają swoją objętość tylko do pewnej granicy, przy ponownem zetknięciu z rozpuszczalnikiem nabierają z powrotem tylko tyle wody, ile potrzeba do napełnienia przestrzeni kapilarnych. Pod wpływem rozpuszczalników gel nieelastyczny nie mięknie.

Gele elastyczne nie tracą po zupełnem wysuszeniu zdolności powtórnego nabierania rozpuszczalnika. Skoro na gel taki, wysuszony, gdy micele leżą blisko siebie, podziałamy odczynnikiem, wywołującym pęcznienie, poszczególne micele nabierają na siebie, np. cząsteczki wody, tworzą przypuszczalnie hydraty, powiększają objętość i osiągają wreszcie końcowy stan granicznego pęcznienia, gdy już wszystkie micele przez adsorbcję wysyciły się cząsteczkami wody. Będzie to możliwe w tym tylko przypadku, o ile cząsteczki odczynnika będą miały dostateczne powinowactwo chemiczne do cząsteczek koloidalnych, a więc woda

[1]) Freundlich. Kapillarchemie. 906. (1923).
[2]) Freundlich. l. c.

i wodne roztwory dla materjałów hydrofilnych, jak żelatyna, białko, natomiast organiczne ciecze dla hydrofobów, jak kauczuk.

Co do przyczyn fizykochemicznych określających warunki powstawania galaret tylko ze specjalnych grup układu ciało stałe—ciecz, istnieją tylko mniej lub więcej prawdopodobne przypuszczenia. Poza powinowactwem chemicznem i wynikłemi stąd reakcjami wewnątrz ciała stałego, wytłómaczenie głębsze tego zjawiska stara się dać roentgenoskopja.

Według Ostwalda[1]) kryształy stanowią siatki przestrzenne utworzone z leptonów (F. Rinne) wszystkich możliwych wielkości, atomów, jonów, cząsteczek, aż do całych grup cząsteczek, które mogą być usuwane z siatki częściowo fizycznie, częściowo chemicznie, natomiast miejsca ich mogą zajmować inne leptony. Przestrzenny układ kryształu nie ulega przytem zniszczeniu. Reakcje tego typu Kohlschütter nazywa topochemicznemi.

O ile pojęcie siatki przestrzennej zastosujemy w naszym przypadku, to ciała posiadające zdolność pęcznienia będą siatką micelarną (synonim cząsteczki koloidalnej), która, na sposób topochemiczny, może przez nabranie cieczy zwiększać odległości micelarne i tworzyć w ten sposób galarety. Duży wpływ elektrolitów na zdolność pęcznienia żelatyny świadczyłby o tem, że jest ona siatką micelarną, heteropolarną (R. O. Herzog), a przez to wykazuje wybitne powinowactwo do wody, posiadającej wysoką stałą dielektryczną. Kauczuk natomiast byłby siatką micelarną homeopolarną.

Każdy układ ciała stałego i rozpuszczalników wymaga odpowiedniej temperatury, aby mogło zajść zjawisko pęcznienia, np. żelatyna pęcznieje w temperaturze pokojowej, skrobia ziemniaczana w 57 do 58°, guma arabska w 0°.

Według Freundlicha, przy starzeniu się koloidu micele i kapilarne międzyprzestrzenie stają się coraz stalsze i twardsze, przez co muszą ulec zmianie fizykochemiczne własności koloidu.

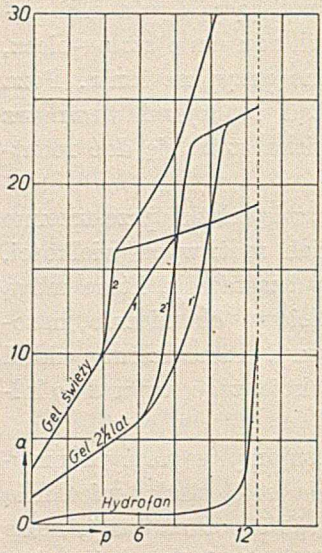
Zsigmondy[2]) i współpracownicy badali chłonienie i oddawanie cieczy przez gel według oznaczonej prężności par, jakie gel posiada przy różnych zawartościach cieczy. Interesujące wyniki, otrzymane przez nich dla SiO_2 wskazuje poniższy rysunek, przedstawiający izotermy prężności par geli SiO_2 o różnym wieku (rys. 1), a więc przez gel

---

[1]) Wo. Ostwald. Die Welt der vernachlässigten Dimensionen. Lipsk. 1927.

[2]) Zsigmondy. Z. anorg. Chemie. 71. 357, (1911).

świeży, gel mający 2½ lat, oraz przez minerał hydrofan, który użyto w tym przypadku jako gel bardzo stary.



Rysunek 1.
Izotermy prężności par SiO_2 geli (różny wiek).

Oś rzędnych przedstawia ilość milimoli wody na 1 g SiO_2; oś odciętych prężności par gelu. Krzywa oznaczona liczbą 1 i 1' wskazuje warunki odwadniania, krzywa 2 i 2' powtórnego uwadniania gelu. Im gel jest starszy, tem bardziej prężność par w okresie przemiany gelu zbliża się do prężności pary nasycenia, aż wkońcu otrzymujemy dla hydrofanu już tylko izotermę adsorbcji, której praktycznie nie można odróżnić od krzywej nasycenia.

Te ogólne uwagi, tyczące koloidów można z dużem przybliżeniem zastosować do węgli.

Liczne prace zmierzały do wykazania koloidalnej struktury węgla na podstawie badań mikroskopowych szeregu cech właściwych temu stanowi. Według W i n t e r a[1]) prawie wszystkie składniki roślin posiadają naturę koloidalną. Powstanie z roślin żywych torfu polega na tworzeniu się substancyj koloidalnych początkowo zbliżonych do hydrozoli i hydrogeli, następnie jednak w miarę odłączania wody, tworzących humusy nierozpuszczalne w wodzie, co nasuwa myśl, że i węgiel, który właśnie z tych substancyj roślin powstał, jest koloidem i to nieodwracalnym.

O koloidalnej naturze węgli świadczą rozmaite zawartości wody w węglach o różnym wieku geologicznym. Według N e r n s t a[2]) w żelatynowych roztworach ma się do czynienia z wydzielonym włóknistem ciałem, którego międzyprzestrzenie wypełnione są kapilarnie utrzymywaną wodą. Przez ogrzanie można część tej wody odpędzić, tam jednak, gdzie międzyprzestrzenie są bardzo małe, wodę można usunąć tylko zapomocą energicznego suszenia. Według W i n t e r a to jest przyczyną, że węgle młode posiadają dużą zawartość wody zarówno hygroskopijnej, jakoteż wilgoci kopalnianej, w stosunku do węgli starszych o małych międzyprzestrzeniach.

[1]) H. W i n t e r. Kolloid Z. 42, 33. (1927).
[2]) N e r n s t. Theoretische Chemie, Stuttgart 1898.

Rozszerzanie się węgla przy nasycaniu wilgocią świadczy, że proces powolnego zwęglania nie niszczy stanu koloidalnego resztek roślin, z których węgiel powstał.

Konkluzja ta poparta jest wynikami badań Portera i Ralstona[1]), którzy znaleźli, że zawartość wody w węglu jest ciągłą funkcją zewnętrznej prężności par, lecz, że dwie krzywe, otrzymane przy wzroście i zmniejszeniu zewnętrznej prężności pary, tworzą wskutek histerezy pentlę. Autorzy zwracają uwagę na bliską analogję do zachowania się silica-gelu, co prowadzi ich do konkluzji, że prawdopodobnie część węglowej substancji, znacznie większa w węglu lignitowym, niż w starszych i bardziej zmienionych węglach bitumicznych, zachowuje własności koloidalne gelu.

Meehan[2]) wykazał, że węgiel drzewny uzyskany przez zwęglenie żółtej sosny wykazywał własności nieelastycznego gelu, sorbcję CO_2 i t. p.

Wyniki jego prac wskazują na to, że powolne zwęglanie w ciągu wieków nie niszczy koloidalnego gelu drzewnego.

L. Leigh Fermor[3]) twierdzi, że węgiel durytowo-witrytowy z Bokaro i Korei tworzy serje koloidalnych roztworów (suspensoidów), w których witryt jest ośrodkiem dyspersyjnym, odmiana zawierająca więcej popiołu fazą rozproszoną.

Według Freundlicha[4]) węgle są to kserogele, a więc gele ubogie w wodę o komórkach nieelastycznych, nie tworzących po wysuszeniu międzyprzestrzeni.

W istocie węgle suszone tracą wodę dopiero w dość wysokiej temperaturze 105°.

Trzymane w przestrzeni zamkniętej (Lea[5]) chłoną tylko tyle wody, ile potrzeba im do wysycenia kapilarnych przestrzeni. Liczby pochłoniętej wody są dość charakterystyczne, zależne od natury danego węgla i zmieniają się w miarę stopnia zwęglenia.

Freundlich twierdzi, że kserogele w przeciwieństwie do geli elastycznych, dają się łatwo przepoić różnemi cieczami, jak benzol, alkohol i t. d.

Badania wykonane przez Meyera stwierdziły, że takie ciecze jak chinolina, eter, alkohol, benzol działają na węgiel, wywołując powolne

---

[1]) Porter i Ralston. U. S. Bureau of Mines. Tech. Paper. 113, (1916).
[2]) Meehan. Proc. Roy. Soc. A. 115, 199, (1927).
[3]) L. Leigh Fermor. Fuel 8, 24, (1929).
[4]) Freundlich l. c.
[5]) F. M. Lea. Fuel 7, 499, (1928).

zmiany objętości i zabarwienie ośrodka dyspersyjnego, natomiast węgiel i woda nie wykazują w tym przypadku żadnych widocznych zmian.

Pirydyna okazuje największe powinowactwo do pewnych substancyj, zawartych w węglu. W stanie cieczy wywołuje ona pęcznienie węgli i tworzenie się galaret, peptyzację i rozpuszczanie pewnych substancyj, zawartych w węglu; w stanie pary pochłania ją węgiel do kilkudziesięciu procent swojej wagi.

Węgiel i pirydyna stanowią zatem taki dobrany układ dla zjawisk koloidalnych gelu pod względem warunków fizykochemicznych i powinowactwa, jak np. woda — żelatyna lub benzol-kauczuk.

II. CEL PRACY.

Celem moim było:

1) opracowanie metody, któraby pozwoliła, na podstawie zaobserwowanej własności węgla pochłaniania par pirydyny, rzucić pewne światło na koloidalną strukturę węgla,

2) wyjaśnienie zależności między własnością chłonienia, a naturą danego węgla oraz jego stopniem zwęglenia.

3) scharakteryzowanie całej skali węgli różnych złóż europejskich od antracytu do węgli gazowopłomiennych oraz ich odmian petrograficznych według tej nowej cechy fizyko-chemicznej.

4) zbadanie związku pomiędzy wszystkimi zjawiskami występującemi w węglu, a związanemi z jego koloidalnym charakterem, np. ekstrakcją czyli dyspersją koloidu lub stanem plastycznym, a więc zdolnością przechodzenia pod wpływem temperatury w nietrwałą półpłynną galaretę i t. p.

III. PRZEGLĄD LITERATURY.

Jednym z niewielu sposobów dla wniknięcia w budowę węgla jest otrzymanie bezpośrednie substancyj zawartych w węglu zapomocą szeregu rozpuszczalników. Sposób ten pozwala na otrzymanie znacznego procentu substancyj w stanie niezmienionym, wadą jego natomiast jest to, że żaden rozpuszczalnik nie może węgla rozpuścić całkowicie.

Z pośród szeregu używanych substancyj pochodzenia nieorganicznego jak SO_2, NH_3, bądź też organicznego szeregu alifatycznego

i aromatycznego największą zdolność rozpuszczania węgla wykazały anilina, pirydyna i chinolina. Rozpuszczalnikom tym, a zwłaszcza pirydynie i chinolinie przypisują oprócz czystego rozpuszczania, także i działanie chemiczne.

W. Gluud[1]), Lewes[2]) i F. Fischer twierdzą, że pirydyna tworzy kompleksy trudno rozkładające się, przechodzące do ekstraktu, który i tak jest już dostatecznie złożony, przez co wprowadza się jeszcze jeden czynnik, utrudniający rozpoznanie. Pirydyna daje się z trudnością z ekstraktu usunąć i to metodami, które zmieniają znowu charakter otrzymanych ciał.

Hofmann i Damm[3]) uważają ten pogląd za niesłuszny, stwierdzając, że w czasie pracy nad ekstrakcją węgla zapomocą pirydyny na dużą skalę izolowali szereg substancyj, a nie zauważyli przytem chemicznego działania pirydyny.

Zasady pirydynowe tworzą naturalną chemiczną grupę, odznaczającą się obecnością w cząsteczce pierścienia pirydynowego. Pierścień ten tworzy 5 atomów węgla i 1 atom azotu, połączone podobnie jak w benzenie. Zasady pirydynowe znaleziono w małych ilościach w roślinach i tem się tłómaczy ich obecność w węglu. W czasie destrukcyjnej dystylacji bardziej złożone zasady rozkładają się w kierunku tworzenia najprostszego członu C_6H_5N, podobnie jak zasady aromatyczne dają w tych okolicznościach benzen po nasyceniu wszystkich wolnych wartościowości wodorem. Z tych przyczyn znajdujemy w smole pogazowej w głównej ilości pirydynę.

Prace nad działaniem pirydyny na węgiel możnaby zasadniczo podzielić na dwie grupy:

1) zmierzające do poznania chemji węgla przez izolowanie chemicznie czystych indywiduów i badanie ich własności.

2) prace nowsze, mające na celu wyodrębnienie grup pewnych substancyj, którym przypisuje się, ważne w procesie tworzenia się koksu własności zlepiania całej masy węgla i powodowanie prężności wydymania, koniecznej do uzyskania dobrego koksu.

Pierwsze próby ekstrakcji pirydynowej datują się od roku 1899, czyli od publikacji Bedsona[4]). Autor ten ogłosił w roku 1908 większą

---

[1]) W. Gluud. Ges. Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle. tom I, 49.

[2]) V. B. Lewes. Carbonisation of Coal. s. 33.

[3]) F. Hofmann i P. Damm. Mitteilungen aus dem Schlesischen Kohlenforschungsinstitut. tom I str. 119. (1922).

[4]) Bedson. Trans. Engl. Inst. 48, 82, (1899).

pracę nad ekstrakcją, w której powtarza także wyniki pracy poprzedniej Metoda pracy Bedsona[1]) polegała na ekstrakcji w aparacie Soxhletta dobrze sproszkowanego węgla. Otrzymane ekstrakty o barwie ciemno brunatnej oddystylowywano pod zmniejszonem ciśnieniem i następnie strącano z podgęszczonego roztworu ekstrakt rozcieńczonym kwasem solnym. Ilość ekstraktu oznaczano przez ważenie pozostałości poekstrakcyjnej. Autor stwierdził, że ilości ekstraktu są różne w zależności od rodzaju węgla, od zero procent dla antracytu do trzydziestu kilku procent dla węgli gazowoplomiennych. W końcu Bedson uważa, że niemożliwem jest wyciągnięcie jakichkolwiek dalszych wniosków tyczących się węgla, z samej tylko ilości ekstraktu.

Baker[2]) otrzymał przez ekstrakcję w 110—120° w przeciągu 50 *godz.* z amerykańskiego i ostrawskiego węgla kamiennego roztwory pirydynowe brunatno czerwone, które zawierały przeszło 6% substancji, liczonej na wagę użytego węgla. Roztwory te po wlaniu do wody lub eteru naftowego dawały brunatne kłaczkowate osady. Baker stwierdził, że pirydyna nie atakuje antracytu, natomiast z bitumicznego węgla Hotton daje 20,4%, z węgla Brookwell Seam 11,5% ekstraktu, przyczem pierwszy węgiel traci zupełnie zdolność do koksowania, drugi spieka się znacznie słabiej, niż przed ekstrakcją.

Anderson i Henderson (1902) wykazali, że ilość lotnych części w pozostałościach poekstrakcyjnych po pirydynie była zazwyczaj większa, niż w węglach wyjściowych.

Następne w kolejności są prace Dennstedta, Hasslera i Bünza[3]), którzy otrzymali wyniki podobne do poprzedników. Stwierdzili, że pirydyna jest najlepszym rozpuszczalnikiem wśród organicznych substancyj za wyjątkiem aniliny. W ekstraktach znaleźli prócz *C*, *H* i *O*, także *S* i *N*. Przeprowadzili równolegle ekstrakcje węgla zwykłego i utlenionego.

Węgle:	Nixon Navigation		Germania		Durham		Bunkerkohle		Schottischekohle	
Ilość ekstraktu	zw.	utl.	zw.	utl.	zw.	utl.	zw.	utl.	zw.	utl.
	0,56	0,56	3,06	5,98	12,57	4,06	9,36	6,24	14,85	5,28

Jak widać utlenianie ma bardzo różny wpływ na ilości ekstraktów pirydynowych otrzymanych z węgli. Dla jednych ilość ekstraktów pozo-

[1]) Bedson. J. Gasbel. 627, (1908).

[2]) T. Baker. Transact. Amer. Inst. Min. Eng. **20**, 159, (1901).

[3]) Dennstedt, Hassler i Bünz. Z. angew. Chem. **21**, 1825, (1908).

staje ta sama lub też nawet zwiększa się minimalnie. Inne, zależnie od rodzaju węgla, wybitnie tracą zdolność rozpuszczania się.

Według Mackenzie[1]) pirydyna zawiera pikolinę i inne zanieczyszczenia, oraz pewien procent wody w formie hydratów pirydyny. Obecność tych hydratów działa szkodliwie na własności rozpuszczające pirydyny.

Należy zatem pracować z suchym węglem i możliwie czystą, suchą pirydyną.

Wahl[2]) do ekstrakcji stosuje te same metody, co Bedson. Według niego otrzymany ekstrakt jest nierozpuszczalny we wodzie, alkoholu i kwasach z wyjątkiem dymiącego azotowego (utlenianie), natomiast łatwo rozpuszczalny w różnych rozpuszczalnikach organicznych. Ilości ekstraktu otrzymuje się różne, zależnie od rodzaju węgla. Po wyekstrahowaniu liczba lotnych części węgla spada bardzo nieznacznie. Pirydyna nie daje się usunąć z węgli, nawet po kilkakrotnem myciu gorącym kwasem solnym.

Lewes[3]) dochodzi do wniosku, że pirydyna musi się przyłączać do składników węgla i tworzyć związki w niej nierozpuszczalne. Wyekstrahowanie głównej masy z węgla idzie szybko, w przeciągu 12 *godz*, reszta dopiero w przeciągu tygodnia i dłużej, zależnie od rodzaju węgla.

Harger[4]) otrzymywał znaczniejsze ilości ekstraktu z węgli uprzednio ogrzanych do wyższych temperatur w atmosferze azotu. Prace jego będą dokładnie omówione w części doświadczalnej.

W pracy nad lotnemi składnikami węgla Burgess i Wheeler[5]) przeprowadzili ekstrakcję pirydynową według metod Bedsona. Otrzymano więcej niż 30% ekstraktu koloru ciemno brunatnego, pozostałość była czarna, porowata, podobna do koksu. Gazy otrzymywane w czasie destrukcyjnej dystylacji(900°) pozostałości złożone były głównie z CO i CO_2, podobnie jak w przypadku celulozy. Ekstrakt daje nieszaninę węglowodorów parafinowych i wodoru, przyczem procent wodoru wzrasta z temperaturą dystylacji.

Clark i Wheeler[6]) poddawali węgiel długotrwałej (dwutygodniowej) ekstrakcji, zmieniając pirydynę co tydzień. Po skończonej

---

[1]) K. G. Mackenzie. J. Ind. Eng. Chem. **1**, 360, 362, (1909).
[2]) A. Wahl. Compt. rend. **154**, 1094, (1912).
[3]) V. B. Lewes. The carbonisation of Coal, str. 315 (1912).
[4]) J. Harger. Soc. Chem. Ind. **33**, 389, (1914).
[5]) Burgess i J. Wheeler. Chem. Soc. **99**, 654, (1911).
[6]) A. H. Clark. i R. V. Wheeler. Trans. Chem. Soc. **103**, 1704—1713, (1913).

ekstrakcji oddystylowywano pirydynę w 60°. Pozostałość poekstrakcyjną z resztą pirydyny ogrzewano w 80°, przepuszczając suche powietrze. Materjał sproszkowany zostawiano w eksykatorze próżniowym nad skoncentrowanym kwasem siarkowym. 10 *g* suchego ekstraktu pirydynowego traktowano w *Soxhlecie* 200 cm^3 czystego chloroformu na łaźni wodnej w przeciągu dwuch tygodni, poczem chloroform oddystylowywano. W ten sposób rozdzielano węgiel na:

1) pozostałość nierozpuszczalną w pirydynie (substancje humusowe nierozpuszczalne),

2) część węgla rozpuszczalną w pirydynie (substancje humusowe + żywiczne),

3) część nierozpuszczalną w chloroformie,

4) część rozpuszczalną w chloroformie (części żywiczne).

Jones i Wheeler[1]) otrzymali krystaliczny wosk parafinowy, topniejący między 53—59° (heptakozan) przy ekstrakcji zapomocą pentanu tej części ekstraktu pirydynowego z bitumicznego węgla, która się rozpuszczała w chloroformie.

R. Nöbling i H. Wanner[2]) przeprowadzali ekstrakcję pirydynową w związku z badaniem samozapalności węgla. Ekstrakcja odbywała się na zimno przez całodzienne wytrząsanie 50—100 *g* węgla z 400 cm^3 pirydyny. Roztwór pirydynowy rozkładano eterem. Na podstawie wyników stwierdzono, że otrzymane substancje mają duży wpływ na samozapalność węgla. W specjalnym aparacie przeprowadzono próby samozapalania. Punkt zapłonienia węgla przed ekstrakcją wynosił 181°, pozostałości poekstrakcyjnej 173°, ekstraktu 146°, mieszaniny (3 *g* ekstraktu i 10 *g* węgla) 144°.

Graham[3]) zrobił serję ekstrakcyj z węglem Barnsley Softs pod zmniejszonem ciśnieniem (punkt wrzenia pirydyny 40—55°) przyczem otrzymał 10 — 15% ekstraktu, który w 40-tu procentach rozpuszczał się w chloroformie. Badał on samozapalanie węgla, porównywując wyniki utleniania ekstraktu pirydynowego i pozostałości. Ekstrakcję przeprowadzał w atmosferze azotu.

W. Bone i R. Sarjant[4]) nie zgadzają się w Wheelerem w tem, że rozkład wyciągu pirydynowego zapomocą chloroformu prowadzi do ostrego rozdziału na substancje celulozowe i żywiczne. Bone twierdzi, że pirydyna wywołuje dwojakiego rodzaju efekt:

---

[1]) D. T. Jones i R.V. Wheeler. Trans. Chem. Soc. **165**, 140—151 (1914).
[2]) R. Nöbling i H. Wanner. J. Gasbeleuchtung **38**, 515, (1915),
[3]) J. I. Graham i Hill. Trans. Inst. Min. Eng. **54**, 197, 224 (1918).
[4]) W. Bone i R. Sarjant. Proc. Royal Soc. Series A. **96**, 119, (1919).

1) rozpuszczający,

2) depolimeryzujący wysokomolekularne substancje na cząsteczki mniejsze.

Autor ten stwierdza, że na ekstrakcję szkodliwy wpływ wywiera obecność tlenu oraz zawartość wody w pirydynie.

Dużą rolę odgrywa stopień rozdrobnienia badanego węgla. Obecność pikoliny i wyższych homologów w pirydynie daje mniej stałą ilość ekstraktu.

Przygotowanie prób węgla. Węgiel zmielony, przesiany przez sito o 40 oczkach na cm^2, suszono w eksykatorze pod zmniejszonem ciśnieniem nad kwasem siarkowym, lub P_2O_5. Górną część eksykatora ogrzewano do temperatury 80—95°, co przyśpieszało znacznie proces suszenia. Węgiel ekstrahowano w specjalnym aparacie porcjami po 10 *g* pod zmniejszonem ciśnieniem.

Do badań użyto węgli:

A. Durham, coking Coal.

B. Barnsley, hard steam Coal.

Węgiel A zawierał 26,3% lotnych części i dawał twardy koks metalurgiczny, węgiel B 32,2% lotnych części i dawał koks słabszy. Węgiel A szybciej absorbował tlen w 108° niż węgiel B.

Wpływ tlenu.

Węgiel A.

Doświadczenie	Atmosfera	Ilość ekstraktu
1	N_2	29,72
2	O_2	17,03

Czas trwania ekstrakcji 11 dni 7½ *godz.*

Węgiel B.

Doświadczenie	Atmosfera	Ilość ekstraktu
1	N_2	11,61
2	O_2	13,03

Czas trwania ekstrakcji 49 dni 15 godzin.

Oprócz tego autorzy zbadali działanie pirydyny na węgle poprzednio ogrzane w tlenie w 108° po przepuszczeniu 10—11 litrów gazu.

Węgiel A.

Czas trwania ekstrakcji	Ilość ekstraktu piryd. Węgiel zw.	Węgiel utlen.
228 *godz.*	25,63	16,06

Węgiel B.

Czas trwania ekstrakcji	Ilość ekstraktu piryd. Węgiel zwykły	Węgiel utlen.
752 *godz.*	11,56	12,09

Bone, Pearson Sinkinson i Stocking[1]), kontynuując pracę Bone'a i Sarjant'a, użyli wrzącej mieszaniny równych części alkoholu amylowego i pirydyny, twierdząc, że podobna mieszanina rozpuszczalników zwiększa rozpuszczalność substancji węglowej i pozwala na uzyskanie czystych żywic metodą Wheelera i Clarka. Według Wheelera niezgadza się to z rzeczywistością, gdyż w żadnym przypadku nie można uzyskać oddzielenia prawdziwych roztworów wosku, olejów i żywic węgla od koloidalnej substancji węglowej.

Pearson[2]) wykazuje, że znaczna część węgla ta właśnie, która się rozpuszcza w pirydynie, ma koloidalny charakter. Autor wskazuje na podobieństwo, jakie istnieje między różnymi reakcjami koloidalnego ekstraktu pirydynowego w porównaniu z substancjami, które zostały otrzymane przez działanie innych rozpuszczalników. Używa w tym celu reakcji z H_2SO_4 i Br_2.

Na uwagę zasługuje praca Illingwortha[3]), którą obszernie potraktuję w części doświadczalnej (str. 25). Tutaj chciałbym podać tylko ogólne wnioski, do jakich Illingworth w swej pracy dochodzi:

1) Działanie różnych rozpuszczalników na węgiel wywołuje depolimeryzację substancyj węglowych.

2) Wyższy stosunek C do H w węglu świadczy o wyższym stopniu polimeryzacji, co konsekwentnie pociąga za sobą trudniejszy rozkład substancyj węglowych. Pirydyna i anilina nie są w stanie rozpuścić węgla, dla którego stosunek C do H wynosi ponad 20.

3) Węgle o stosunku C/H około 20 są przeważnie tak spolimeryzowane, że działanie rozpuszczalników jest bardzo wolne. W tym przypadku należy węgiel przed ekstrakcją ogrzać bez dostępu powietrza do 400°. Największą zdolność depolimeryzacyjną posiada fenol.

Z takiem postawieniem sprawy wyłącznej depolimeryzacji nie zgadza się Tideswell[4]), który przypisuje pirydynie dwojakiego rodzaju działanie:

1) rozpuszczanie czysto chemiczne,

---

[1]) W. A. Bone, A. R. Pearson, A. R. Sinkinson i Stocking. Proc. Roy. Soc. **100**, 582—98, (1922).

[2]) A. R. Pearson. J. Soc. Chem. Ind. **42**, 241, (1923).

[3]) R. Illingworth. Fuel **1**, 2, (1922).

[4]) F. V. Tideswell. Fuel **1**, 244—277, (1922).

2) mechaniczny podział konglomeratów węglowych na agregaty mniejsze, łatwiej ulegające działaniu rozpuszczającemu pirydyny. To mechaniczne działanie może być rozkładem różnych morfologicznych związków lub też rozluźnieniem koloidalnej masy węgla.

Na specjalną uwagę zasługują prace F. Hofmanna i P. Damma[1]), którzy w specjalnej aparaturze o pojemności 100 *l* ekstrahowali 500 *kg* górnośląskiego węgla kamiennego z kopalni Emma (Rybnik) naprzód na zimno, później na gorąco, przyczem nie przekraczano temperatury 90°. Otrzymywali 14,80 *kg* ekstraktu na zimno i 36,85 *kg* na gorąco. Zapomocą eteru rozłożono ekstrakt na dwie części: rozpuszczalną w eterze i nierozpuszczalną. Autorzy pracowali według następującego schematu:

Schemat pracy Hofmanna i Damma:

Ekstrakt pirydynowy gorący i zimny

działanie eteru

części rozpuszczalne w eterze — części nierozpuszczalne

wytrząsanie z 20% kw. siarkowym

roztwór w kwasie siarkowym pirydyny i zasadowych ciał węgla — stały produkt — roztwór eter.

wytrząsanie z 5% ługiem sodowym

roztwór fenoli i kwasów z węgla — półstały produkt maź ługowa — roztwór eterowy ciał obojętnych

Dystylat — Pozostałość

frakcja I	frakcja II	frakcja III	frakcja IV	frakcja V
do 100° 2-3 *mm Hg*	od 100—150°	od 150—200° 1 *mm*	od 200—250° 1 *mm*	ponad 250° 1 *mm*

[1]) F. Hofmann i P. Damm. Mitteilungen aus dem Schlesischem Kohlenforschungsinstitut 1, 119, (1922).

Przez wytrząsanie z 20%-wym kwasem siarkowym i 5%-wym *NaOH* otrzymano zatem ciała kwaśne i zasadowe. Pozostałość przez ostrożną zachowawczą dystylację rozkładano na szereg frakcyj, z których izolowano następujące węglowodory.

1) Nasycone:

$C_{11}H_{20}$ (210—215°)
$C_{13}H_{24}$ (235—240°)
$C_{15}H_{28}$ (278—283°)
$C_{18}H_{24}$ (225—230°)
$C_{14}H_{26}$ (257—263°)
$C_{16}H_{30}$ (289—295°)

2) Nienasycone:

$C_{8}H_{12}$ (154—158°)
$C_{10}H_{16}$ (185—190°)
$C_{12}H_{18}$ (220—225°)
$C_{13}H_{18}$ (245—250°)
$C_{13}H_{18}$ (265—268°)
$C_{14}H_{18}$ (281—284°)
$C_{14}H_{18}$ (293—295°)
$C_{9}H_{14}$ (165—170°)
$C_{11}H_{18}$ (205—210°)
$C_{12}H_{18}$ (236—240°)
$C_{13}H_{18}$ (254—258°)
$C_{14}H_{18}$ (274—277°)
$C_{14}H_{18}$ (288—291°)

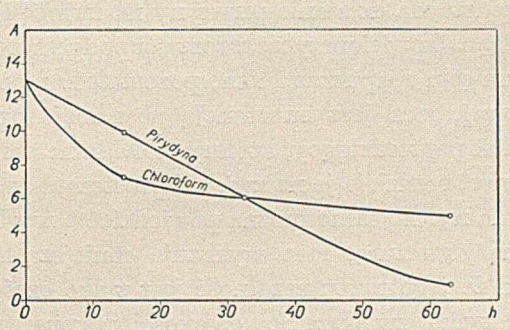
W czasie pracy autorzy zaobserwowali, że węgiel zanurzony w pirydynie zwiększa kilkakrotnie swoją objętość. Przy różnych gatunkach węgla zdolność chłonienia rozpuszczalnika była różna. Im węgiel więcej pochłonął pirydyny, tem więcej oddawał ekstraktu. Także i czas największego spęcznienia zależał od rodzaju użytego węgla. Stwierdzono, że kawałek węgla, ważący około 357 *g*, zanurzony w pirydynie w ten sposób, że dotykał tylko jednym końcem cieczy, na skutek działań kapilarnych przyjmował w siebie pirydynę, po pewnym czasie tracił spoistość i ruszony palcem rozsypywał się na kawałki. Jakkolwiek więc, według autorów, upada przypuszczenie bezpośredniego działania chemicznego pirydyny na węgiel, to jednak stan koloidalny humusów węgla ulega daleko idącym zmianom. Działanie pirydyny na zimno daje ten sam efekt co ekstrakcja na gorąco, tylko w czasie znacznie dłuższym. Hofmann i Damm użyli do swoich doświadczeń nie czystej pirydyny, lecz mieszaniny zasad pirydynowych, wrzących od 120—150°, przyczem stwierdzili, że wydajność ekstraktu była znacznie większa.

Lierg[1]) ekstrahował węgiel karwiński pirydyną na gorąco w kolbie z chłodnicą zwrotną; ekstrakcja trwała parę godzin. Roztwór pirydynowy, strącony wodą dawał ciemno brunatny osad w ilości 20,9%

[1]) F. Lierg. Z. angew. Chem. **35**, 264, (1922).

użytego węgla. Ekstrakty nie wykazywały zdolności topnienia pod wpływem ogrzania do wyższych temperatur. Rozkładały się, dając wydęty koks w ilości 40% użytego do koksowania ekstraktu. Węgle ekstrahowane wydzielały mniej więcej tę samą ilość gazu, jak przed ekstrakcją, nie spiekały się jednak zupełnie. Przez zmieszanie sproszkowanych substancyj ekstraktu z ekstrahowanym węglem w takim stosunku, w jakim on się pierwotnie w węglu znajdował, nie otrzymano z powrotem węgla spiekającego. Dopiero rozpuszczenie w benzolu, zmieszanie z pozostałością poekstrakcyjną i następne koksowanie dało dobre wyniki.

M. Barash[1]) badał wpływ ekstrahowania węgla pirydyną i chloroformem na zdolność spiekania węgli. Ekstrahował węgiel pirydyną, uwalniał następnie pozostałość poekstrakcyjną od rozpuszczalnika i stwierdził, że własność wydymania węgla została zniszczoną. Wpływ ekstrakcji na własności spiekania węgla wskazują najlepiej krzywe na rysunku 2.



Rysunek 2.
Wpływ działania pirydyny na zdolność spiekania węgla (Mountain mine).

Istvan Peter[2]) stwierdza, że działanie pirydyny w sensie chemicznym i fizycznym związane jest z koloidalną naturą węgla. Pirydyna działa rozpuszczająco na bitumiczne substancje węglowe już w normalnej temperaturze. Nietylko zasady pirydynowe, lecz także chlorowodorek pirydyny posiada zdolność dyspersji substancyj węglowych, co świadczyłoby o tem, że pirydyna działa na węgiel nie tylko dzięki swojemu zasadowemu charakterowi.

Szilard Hankiss i Istvan Peter[3]) przeprowadzili ogólne studja nad ekstrakcją pirydynową, przyczem stwierdzili, że:

[1]) M. Barash. Fuel, **6**, 532—51, (1927).
[2]) Istvan Peter. Szeńkiserleti Közlenmenyek, **2**, 71—76, (1928).
[3]) Szilard Hankiss i Istvan Peter. Szeńkiserleti Közlenmenyek **2**, 45—57, (1927).

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach

1) ziarno węgla użytego do ekstrakcji nie może być większe niż od 100 do 1.000 oczek/cm^2.

2) czas trwania ekstrakcji musi wynosić conajmniej 8 *godz.*

3) suszenie ekstraktu powinno się odbywać w 120^0.

4) ekstrakcja idzie znacznie szybciej w aparaturze Graeffe, niż w Soxhlecie.

5) wyższe homologi danego rozpuszczalnika, jakoteż mieszaniny dają lepsze rezultaty, a więc większe ilości ekstraktu.

M. L. Crussard[1]) zajmuje się ekstrakcją pirydynową z punktu widzenia spiekania węgla. Jako organiczna zasada pirydyna może tworzyć sole z kwasami. Rozpuszcza kwasy ulminowe szybko i zupełnie. Rozkłada stopniowo ulminowe bezwodniki. Krótko można powiedzieć, że działanie jej podobne jest do działania alkaljów, tylko mniej wyraźne. Działanie pirydyny na węgiel jest częściowem rozpuszczaniem. Autor dla analogji przedstawia działanie pirydyny na żywicę i gumę. Pirydyna rozpuszcza żywicę całkowicieprzyczem roztwór podgęszczony ma charakter koloidu. Po usunięciu rozpuszczalnika, pozostałość niema już własności żywicy wyjściowej, lecz jest substancją bardziej topliwą. Pirydyna działa jako środek peptonizujący, atakuje koloidalne agregaty, z których składają się żywice, rozdziela je na związki prostsze, łatwiej przechodzące w roztwór koloidalny. To samo można powiedzieć o węglu, który posiada także koloidalną strukturę, lecz wykazuje mniejszą łatwość dyspersji od żywicy, tak, że jego rozpuszczalność jest tylko częściowa. Temperatura powoduje tylko zwiększenie szybkości rozpuszczania się węgla. Efekt końcowy, a więc ilość ekstraktu jest w rezultacie ten sam. Autoklaw daje wyniki pośrednie; w tym przypadku temperatura może podwyższyć lub obniżyć rozpuszczalność koloidu zależnie od okoliczności.

Można powiedzieć, że z wyjątkiem młodych lignitów, gdzie wchodzą w grę zasadowe własności pirydyny, zachowuje się ona w innych przypadkach chemicznie obojętnie, a działa tylko jako czynnik peptonizujący

E. Meyer[2]) w pracy nad wyjaśnieniem procesu koksowania zwrócił uwagę na ciekawą własność, zauważoną zresztą poprzednio przez Hofmanna i Damma, pęcznienia węgla przy zetknięciu z pirydyną. Ponieważ węgiel tłusty nie dawał tego zjawiska i wogóle widocznych zmian, skłoniło to autora do doświadczeń

---

[1]) M. L. Crussard, Revue de l'Industrie Minerale **5**, 551, (1929).

[2]) E. Meyer. Braunkohlenarchiv **18**, 1, (1927).

z różnymi rodzajami węgli. Dawały one w zetknięciu z pirydyną różne stopnie spęcznienia, przyczem najwyższy okazał piaskowy węgiel „Kostuchna". Dla wyjaśnienia, czy istnieje jakaś zależność między zdolnością pęcznienia i zdolnością do koksowania, czy też rodzajem danego węgla, autor opracował następującą metodę badania:

Miarowy cylinder 50 cm^3 pojemności napełnia się 30 cm^3 pirydyny, poczem wsypuje się ostrożnie odważoną ilość, przy wszystkich pomiarach jednakową, 10 g węgla. Aby uniknąć zawieszania się cząsteczek na ścianach naczynia pomiarowego, należy te ściany utrzymywać sucho.

Natychmiast przy zetknięciu węgla z pirydyną zaczyna się zwilżanie i przenikanie cząsteczek węgla. Po pewnym czasie, około 2 *min*, zanurza się do naczyńka płytkę miedzianą, przymocowaną na drucie, dopasowaną do powierzchni naczynia, celem wyrównania powierzchni węgla. Po upływie ¼ *min* płytkę się podnosi, aby zjawisko pęcznienia mogło swobodnie zachodzić. Pęcznienie rośnie i po pewnym czasie osiąga swoje maksymum. Odczytuje się objętość, jaką węgiel w tym stanie zajął i stopień spęcznienia wyraża się liczbowo:

$$\text{Stopień spęcznienia} = \frac{\text{stan końcowy (objętość węgla końcowa)}}{\text{stan początkowy (objętość początkowa)}}$$

W przypadku pirydyny, gdy natychmiast po zetknięciu z węglem występuje gwałtowna reakcja, podobne ustalenie punktu początkowego byłoby fałszywe. Tutaj ustalamy stan początkowy w absolutnym alkoholu. Stosunek maksymalnej objętości węgla w pirydynie do minimalnej objętości węgla w alkoholu daje nam stopień spęcznienia badanych węgli.

Prócz zmiany objętości, M e y e r mierzył także i ilości ciepła, jakie powstawały przy zetknięciu węgla z pirydyną.

Podobnie jak poprzednio wsypywał 10 g węgla do 30 cm^3 pirydyny. Naczyńko miarowe do wysokości poziomu cieczy izolowane było watą. Temperaturę mierzono termometrem ($0{,}1^0$), który osadzony na gumowym korku wprowadzano do środka układu. Temperaturę odczytywano co jedną minutę. Wzrost temperatury, według M e y e r a, występował na skutek zjawisk kapilarnych w przebiegu pęcznienia, rozpuszczania węgla i przemian wewnętrznych, zachodzących w węglu. Okazało się z przebiegu doświadczeń, że wysokość efektów cieplnych zależna jest od chemicznej natury węgla i jego struktury fizycznej. Autor zbadał:

1) wpływ wielkości ziarna na proces pęcznienia. Wyniki przedstawia tablica I.

TABLICA I.

Wpływ wielkości ziarna na proces pęcznienia (M e y e r).

wielkość ziarna oczek/cm^2	stopień spęcznienia	maksymalny wzrost temperatury
4—12	1,18	0°
144—290	1,38	4,1°
3280—9150	1,51	6,0°
pow. 9150	1,81	8,1°

2) Przeprowadził studja nad naturą medjum (ośrodka dyspersyjnego): wody, benzolu, eteru, alkoholu, chinoliny i pirydyny.

3) Zbadał zachowanie się różnych gatunków węgli wobec pirydyny (stopień spęcznienia i wzrost temperatury).

Wyniki przedstawia tablica II.

TABLICA II.

Stopień spęcznienia u węgli o różnym stopniu zwęglenia (M e y e r).

W ę g i e l	koks	stopień spęczn.	przyrost temperatury
Phönix	33,93	1,39	7,7
Hirschfelde	45,35	1,47	8,35
Kostuchna	60,83	1,38	4,15
Heinitz	63,74	1,48	3,05
Waldenburg . . .	74,39	1,56	0,6
Gundelsdorf . . .	76,10	1,24	0,75
Ernestine Stuppenberg	78,39	1,04	—
Victoria Mathias .	82,07	1,00	—

Własność pęcznienia dość duża u węgli młodszych spada ze wzrostem wieku geologicznego. Westfalskie węgle koksownicze zachowują się wobec pirydyny zupełnie obojętnie. Temperatury reakcyj spadają także w miarę stopnia zwęglenia i w dużej mierze zależne są od rozwi-

nięcia powierzchni kawałka węgla. Autor stwierdza, że niema ścisłej zależności między własnością pęcznienia węgla, a zdolnością do koksowania. Dużą rolę natomiast w zachowaniu się węgli, czy to przy ogrzewaniu, czy też wobec pirydyny odgrywa stopień zwęglenia.

IV. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Jak zauważyliśmy na wstępie, węgiel jest koloidalnym gelem, który chłonie pirydynę, podobnie jak żelatyna wodę.

Dotychczasowe, przeprowadzone przez nas badania[1]) tyczyły tylko węgli górnośląskich, jako też ich trzech odmian petrograficznych.

Podejmując dalsze badania w tym kierunku nad wszystkiemi typami węgli kamiennych począwszy od antracytu do węgli gazowo-płomiennych, starano się wykazać:

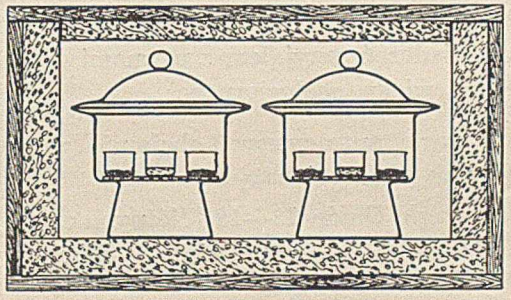
1) Czy zaobserwowana własność będzie mogła stanowić cechę pozwalającą na scharakteryzowanie różnych typów węgli.

2) Czy mając możność określić liczbowo zdolność pochłaniania par pirydyny przez dany węgiel, można będzie uzyskać jakieś wskazówki praktyczne, tyczące się zdolności spiekania i tworzenia koksu, stanu plastycznego, czy optymalnych warunków ekstrakcji.

1. Metoda pracy.

Podobnie jak w badaniach poprzednich odważano węgiel w ilości 3 gramów w naczyńku wagowem, zaopatrzonem w bagietkę szklaną.

Naczyńko stawiano w eksykatorze nad pirydyną chemicznie czystą, eksykator umieszczano w dobrze izolowanej skrzyni (rys. 3), pozwalającej na przeprowadzenie doświadczeń w stałej temperaturze $+15^0$.



Rysunek 3.

[1]) W. Świętosławski i M. Chorąży. Przemysł Chem. **12**, 526, (1928).

Do wszystkich pomiarów używano średniej próby węgla przesianego przez sito 860 oczek/cm^2, wysuszonego w 105^0 w przeciągu 40 *min*. Co 24 *godz* oznaczano przyrosty wagowe pirydyny i wyrażano je w procentach.

Węgle przed doświadczeniem charakteryzowano według procentowej zawartości lotnych części oznaczonych metodą Mucka. Wilgoć oznaczano metodą suszarkową w 105^0; popiół oznaczano w elektrycznym piecu muflowym.

Liczby spiekania oznaczano metodą, opracowaną w Chemicznym Instytucie Badawczym przez inż. Rogę, polegającą na spiekaniu węgla z antracytem pod obciążeniem i następnie badaniu wytrzymałości mechanicznej otrzymanego koksu w małym bębnie obrotowym.

Plastyczność węgli oznaczano metodą Foxwella[1]), zmodyfikowaną przez Laynga i Hathornea[2]), polegającą na mierzeniu oporu, jaki napotyka gaz obojętny przy przeplywie przez warstewkę węgla, ogrzanego do temperatury plastyczności.

Przystąpiono wreszcie do wyboru odpowiednich węgli. Oddawna istniało wiele metod, które miały na celu na podstawie różnych własności, sklasyfikować badany węgiel. Pierwotnie starano się użyć do tego celu analizy elementarnej, podziału według wolnego wodoru (Fleck) i t. d. Wszystkie te metody, nie mając praktycznej wartości, nie utrzymały się. W roku 1836 Kürsten podzielił węgle na piaskowe, zlepione i spiekające. Na tej podstawie oparł swoją klasyfikację Schodorf, który stwierdził, że z wyglądu koksu tygielkowego można scharakteryzować dany węgiel. Według wyglądu koksu tygielkowego Bauer dzieli węgle kamienne na:

1) antracyt, 2) węgle półtłuste, 3) węgle tłuste, 4) węgle gazowe, 5) węgle suche płomienne.

Do moich doświadczeń przyjąłem z pewnemi drobnemi zmianami podział węgli według wieku geologicznego:

1 grupa: węgle antracytowe, obejmują węgle o zawartości 6—11% lotnych części — niespiekające.

II grupa: węgle chude 12—18% lotnych części, od niespiekających do bardzo dobrze spiekających węgli w miarę wzrostu lotnych części.

---

[1]) G. E. Foxwell. Fuel 3, 122 i nast. (1924).

[2]) E. T. Layng i W. S. Hathorne. Ind. Eng. Chem. 17, 105, (1925).

III g r u p a: węgle tłuste, 19—27% lotnych części: właściwe węgle koksownicze, bardzo dobrze spiekające.

IV g r u p a: węgle gazowe, 27—37% lotnych części: a) spiekające, b) niespiekające.

V g r u p a: węgle gazowo-płomienne. Lotnych części ponad 37%, a) spiekające, b) niespiekające.

Podziału tego trzymałem się w całej pracy. Używano go także w innych badaniach wykonanych w Chemicznym Instytucie Badawczym.

TABLICA III.

Charakterystyka materjału wyjściowego.

L. p.	Nazwa Zagłębia	T y p w ę g l a	Wilgoć	Popiół	Koks[1])	Części lotne	Stosunek C/H
1	Południowa Walja	Antracyt	0,78	1,66	94,73	5,27	28,2
2	Ruhr	Węgiel chudy antracytowy	0,83	1,14	96,14	9,86	24,1
3	,,	Węgiel chudy	0,52	2,76	86,14	13,86	23,9
4	,,	Węgiel koksowniczy	0,50	3,31	74,10	25,90	21,7
5	Górny Śląsk	Węgiel gazowy	2,90	3,20	64,87	35,13	16,9
6	,, ,,	Węgiel gazowo-płomienny	7,80	4,80	59,97	40,03	15,1
7	Dąbrowa	Węgiel brunatny	15,20	7,06	47,70	52,30	14,31

2. Chłonienie, a stopień spolimeryzowania węgla.

Z każdej wyszczególnionej grupy wybrano węgiel i poddano w wyżej opisany sposób działaniu par pirydyny. Prócz węgli kamiennych dla porównania wzięto do badania także jeden węgiel brunatny. Tablica III podaje bliższą charakterystykę badanego materjału. Prócz wody, popiołu, części lotnych i koksu znajdujemy tam dla każdego węgla stosunek C/H, wyrażający stopień spolimeryzowania danego węgla.

[1]) Liczony na substancję suchą i bez popiołu.

Oznaczając przyrosty pirydyny co 24 *godz*, otrzymano po trzech dniach wyniki wskazane w tablicy IV.

TABLICA IV.

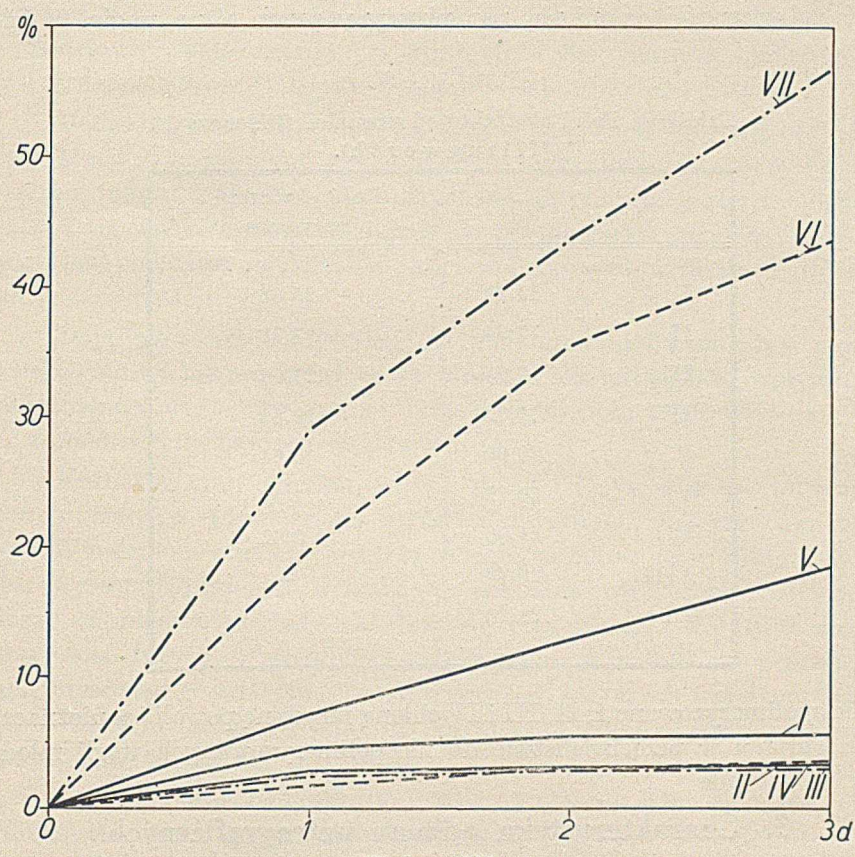
Chłonienie par pirydyny przez węgle o różnym wieku geologicznym.

L. p.	Typ węgla	Ilość pochłoniętej pirydyny w % po upływie:		
		24 *godz.*	48 *godz.*	72 *godz.*
		%	%	%
I	Antracyt	4,71	5,50	5,73
II	Węgiel chudy antracyt.	1,80	3,22	3,58
III	Węgiel chudy	2,53	2,97	3,00
IV	Węgiel koksowniczy .	2,89	3,22	3,37
V	Węgiel gazowy . . .	7,20	13,00	18,51
VI	W. gazowo-płomienny	20,01	35,52	43,52
VII	Węgiel brunatny. . .	29,21	43,68	56,72

Na wykresie III, gdzie na osi rzędnych odcięto odcinki odpowiadające ilości pochłoniętej pirydyny w procentach, na osi odciętych czasowi trwania doświadczenia, widzimy przebieg krzywych chłonienia dla wymienionych węgli. Rzuca się wyraźnie w oczy podział krzywych na dwie grupy. Do pierwszej zaliczyć można węgle brunatne, gazowo-płomienne i gazowe, do drugiej resztę. Podczas gdy szybkość i intensywność chłonienia pirydyny w pierwszej grupie jest bardzo duża, węgle drugiej grupy zachowują się raczej obojętnie.

Węgle starsze nietylko chłoną nieznaczne ilości par pirydyny, lecz także okazują duży opór wobec pirydyny ciekłej, użytej do ekstrakcji, jakoteż wobec innych rozpuszczalników. Zjawisko to jest prawdopodobnie następstwem ściślejszych wewnętrznych połączeń, mocniejszego związania w starszych węglach różnych istniejących w nich grup. Tak zmienione bituminy (M e y e r) zdają się otaczać resztę substancyj humusowych, pozwalając jedynie na bardzo powolne działanie par pirydyny. Odrębnie zachowują się węgle typu gazowo-płomiennych. Zbliżają się w charakterze do węgli brunatnych, których duża zdolność chłonienia polega prawdopodobnie na lekkiej objętościowej strukturze

tego węgla, rozwiniętej powierzchni, kwaśnym charakterze, oraz dużej procentowej zawartości wody.



Wykres III.
Krzywe szybkości chłonienia par pirydyny dla węgli o różnym wieku geologicznym.

Krzywe chłonności par pirydyny wskazują na to, że pierwotna koloidalna natura materjału wyjściowego ulega w miarę postępującego procesu zwęglania coraz dalej idącym zmianom.

I l l i n g w o r t h stwierdza, że działanie rozpuszczalników polega na depolimeryzacji substancji węglowej. Tablica V podaje wyniki 24 godzinnej ekstrakcji, przeprowadzonej przez niego dla 9 węgli o stosunku C/H od 14 do 28.

Im wyższy stosunek C do H w węglu, tem większy stopień polimeryzacji i konsekwentnie mniejsza łatwość rozpuszczania węgla. Jak widzimy, ani pirydyna, ani anilina, nie może zupełnie rozpuścić węgla o stosunku C/H wyższym od 21.

Porównywując kolumnę 8 w tablicy III z wynikami Illingwortha widzimy, że zasadę Illingwortha można zastosować do własności chłonienia par pirydyny przez różne węgle. Węgle

TABLICA V.

Zależność ilości ekstraktu od stosunku C/H w węglu. (Illingworth).

L. p.	C/H	Ilość ekstraktu pirydynowego
I	14,29	28,06
II	17,34	33,37
III	17,75	21,08
IV	17,82	13,88
V	20,00	0,64
VI	20,22	7,62
VII	21,00	0,82
VIII	26,95	—
IX	28,20	—

silnie spolimeryzowane I, II, III i IV chłoną pirydynę powoli i w nieznacznym stopniu w przeciwieństwie do niespolimeryzowanych węgli młodszych.

3. Charakterystyka odmian petrograficznych.

Do głębszego poznania i scharakteryzowania węgla nie wystarcza badanie średniej próby pokładu węgla o pewnym wieku geologicznym, należy zająć się poszczególnemi składnikami tej próby, jej odmianami petrograficznemi: witrytem, durytem i fuzytem.[1])

[1]) M. C. Stopes. Proc. Roy. Soc. B. **90**, 470, (1919).
W. Świętosławski i M. Chorąży. Przemysł Chem. **12**, 526—528, (1928).

Uwaga: M. C. Stopes w pracy swojej „On the four visible Ingredients in Banded Bituminous Coal" wprowadza cztery zasadnicze odmiany węgla, podając ich charakterystykę i terminologję: są to witryt klaryt, duryt i fuzyt.
Istnienie obok siebie dwu odmian węgla błyszczącego witrytu i klarytu, wywołało cały szereg sprzeciwów ze strony badaczów niemieckich (Fischer, Schrader, Lange) oraz amerykańskich (Thiessen). Do dziś kwestja ta jest jeszcze nierozstrzygnięta, przyczem zwykle węgiel błyszczący występuje pod jedną nazwą witrytu.

Cały szereg zagadnień praktycznych, na które analiza chemiczna średniej próby nie mogła dać wyjaśnienia, rozwiązały badania petrograficzne węgli. Należy wspomnieć tutaj o identyfikowaniu pokładów na podstawie makrosporów, właściwych tylko danemu pokładowi, czy też na podstawie ilościowej i jakościowej zawartości fuzytu.

Badania petrograficzne mogą wskazać kierunek wstępnej obróbki węgla przed koksowaniem, czy innemi technicznymi procesami, celem usunięcia fuzytu, popiołu czy też uzyskania optymalnego rozdrobnienia węgla. Dają wreszcie możność określenia przydatności węgla do: koksowania (na podstawie wykazania ilościowej zawartości fuzytu), upłynniania, berginizacji.

Dają one również odpowiedź na wiele nie mniej ważnych w przemyśle zagadnień jak np. który ze składników ma największy wpływ na samozapalność węgla, tworzenie dużych ilości pyłu węglowego i zmiany, zachodzące na hałdach węglowych.

Każda z tych odmian, witryt, duryt i fuzyt, stanowi odrębną całość o różnych własnościach zarówno fizycznych, jakoteż chemicznych. Wymienione odmiany węgli są ze sobą pomieszane w różnym stopniu, występując niemal w każdym pokładzie, przyczem zaznaczyć należy, że młodsze pokłady składają się przeważnie z durytu z dużą zawartością fuzytu, z wiekiem geologicznym zaznacza się przewaga węgla błyszczącego witrytu. Fuzyt w węglach starszych przybiera wygląd bardziej błyszczący, trudny do odróżnienia gołem okiem w węglach chudych i w antracycie.

Mikroskopowe badania (E. S t a c h) wykazały, że antracyt, podobnie jak inne węgle kamienne, składa się z witrytu, durytu i fuzytu. Błyszczące pasemka witrytu wskutek działań tektonicznych posiadły jeszcze silniejszy połysk. Matowe zmieniły się w błyszczące. Także i fuzyt, zawarty prawie zawsze w antracycie w małych skupieniach, przybiera barwę silnie błyszczącą, trudną do rozróżnienia.

Do określenia rodzaju węgla nie wystarcza jednak podanie procentowej zawartości składników petrograficznych w danej próbie. Zdarza się bowiem, że węgle o tym samym składzie petrograficznym okazują zupełnie odrębne własności, n. p. jedne z nich są dobrze koksujące, inne mimo zawartości tej samej ilości węgla błyszczącego nie spiekają się zupełnie. Bliższe badania wykazały, że własności fizyczne i chemiczne odmian petrograficznych ulegają z biegiem wieków geologicznych daleko idącym zmianom. Zmiany te, które starałem się ująć szerzej we wstępie, dotyczą w pierwszym rzędzie witrytów, chociaż równolegle

ulegają im w znacznej mierze i duryty. Najmniej stosunkowo zmieniają się fuzyty.

Jak widzimy, z jednej strony petrografja węgla podaje nam, z jakich części dany pokład węglowy się składa, z drugiej analiza bezpośrednia powinna wskazać do jakiego praktycznego celu każda z pojedyńczych odmian się nadaje. Na podstawie cech fizyko-chemicznych, właściwych odmianom petrograficznym różnych typów węgli, można będzie, jak wykażę w dalszej części pracy, określić stopień zwęglenia danego pokładu.

a) Badanie witrytów.

Witryt jest najważniejszym składnikiem węgla kamiennego. Występuje on w ostro odgraniczonych dość wąskich pasemkach, biegnących znacznie prościej i bardziej płasko niż u innych odmian węgla. Typowo błyszczące pasmo witrytu jest często na dużej przestrzeni jednakowej grubości 2—8 *mm*, chociaż czasami przekracza tę granicę, przechodząc wzwyż 10 *mm*. Skoro odłupiemy nożem kawałek witrytu, to odkruszone miejsca wykazują przełom muszlowy. Bardzo kruchy i łupliwy witryt jest materjałem, który uległ najdalej idącym zmianom z wszystkich trzech odmian petrograficznych. Według Stacha[1]) powstał z drzewa i z materjałów liściastych roślin lądowych i bagiennych, które uległy procesowi storfowania i zwęglenia. Komórki roślin zostały wtórnie wypełnione koloidalną substancją humusową.

Witryt posiada wyższą zawartość węgla *C*, aniżeli węgiel matowy. Rzadko kiedy ilość *C* spada poniżej 80%; w niektórych przypadkach, jak np. dla antracytu wartość ta wynosi 98%.

Witryt posiada silny połysk, który jest tem intensywniejszy, im budowa witrytu bardziej jednorodna: według Stacha[1]) jednorodność zależy między innemi od stopnia zwęglenia, stąd wniosek, że węgiel jest tem bardziej błyszczący, im wyższy jest jego stopień zwęglenia. Witryt posiada najsilniejszą zdolność spiekania i dużą prężność wydymania. Według Lange'go[2]), witryt jest właśnie tym czynnikiem, który nadaje danemu węglowi spiekającemu własność tworzenia dobrego koksu.

Do badania użyto witryty wybrane z pokładów skali geologicznej węgla, począwszy od antracytu (5,27% części lotnych) do węgla

[1]) Erich Stach. Kohlenpetrographisches Praktikum. Berlin 1928.
[2]) Th. Lange. Z. Oberschl. Berg u. Hütten. Ver. **65**, (1928).

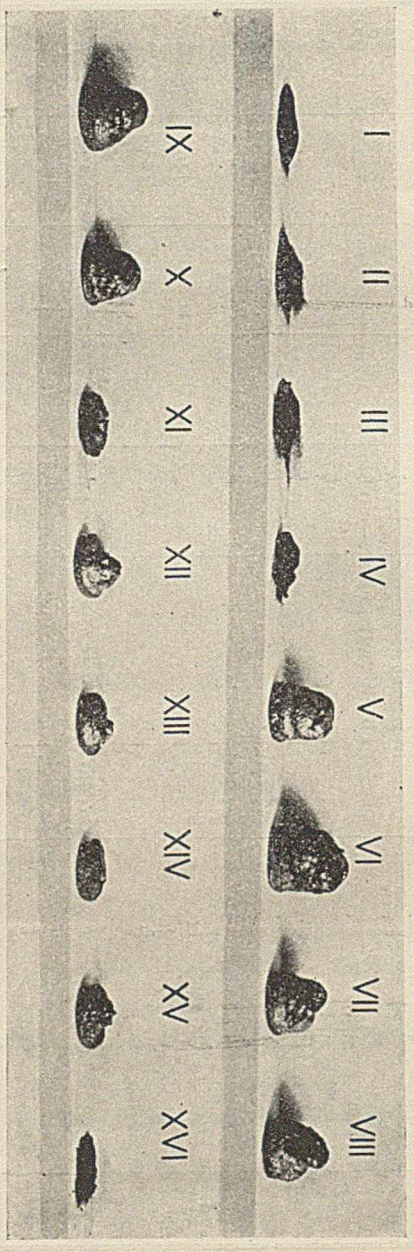
gazowo-płomiennego (53,02% lotnych części). Tablica VI (str. 29) podaje bliższe dane charakteryzujące te węgle, a więc prócz analizy bezpośredniej (wilgoci, popiołu, części lotnych), liczby spiekania węgla.

TABLICA VI.
Charakterystyka witrytów.

Węgiel Nr.	Nazwa Zagłębia	Typ węgla	Analiza bezpośrednia				Liczba spiekania[3])
			Wilgoć	Popiół[1])	Próba koksowania		
					Koks[2])	Części lotne[2])	
1	Południowa Walja	antracyt	0,78	1,66	94,73	5,27	0,0
2	Ruhr	węgiel chudy (antrac.)	0,83	1,14	90,14	9,86	0,0
3	Charleroi	,,	1,07	1,70	88,51	11,49	0,1
4	Pas de Calais	,,	0,73	3,68	86,57	13,43	3,5
5	Ruhr	w. chudy	0,36	1,14	77,03	22,97	48,2
6	Ruhr	w. koksowniczy	0,88	1,81	74,31	25,69	63,8
7	Pas de Calais	,,	0,79	2,13	74,09	25,91	66,5
8	Durham	,,	0,84	1,21	73,03	26,97	70,1
9	Ruhr	,,	0,51	1,68	73,03	26,97	70,3
10	Pas de Calais	w. gazowy	1,83	1,73	67,39	32,61	65,1
11	Ruhr	,,	4,39	2,12	64,34	35,66	—
12	Górny Śląsk	,,	1,03	1,23	64,52	35,48	62,4
13	,,	,,	2,13	1,45	62,92	37,08	59,4
14	,,	,,	3,87	1,31	63,83	36,17	1,6
15	Northumberland	,,	7,79	1,19	62,36	37,64	67,1
16	Zagłębie Krakowskie	w. gazowo-płomienny	17,71	3,41	46,98	53,02	0,0

[1]) Liczone na substancję susz. w 105°.
[2]) Liczone na substancję susz. w 105° i bezpopiołową.
[3]) Liczba spiekania według B. Rogi.

Obserwujemy tu bardzo regularną zasadę: „z biegiem wieku geologicznego ilość lotnych części coraz bardziej maleje" od 53,02% lotnych części dla węgla gazowego do 5,27% dla antracytu.



Fotografja 1.

TABLICA VII.

Pochłanianie par pirydyny przez witryty w ciągu 10 dni.
W i t r y t y[1]).

Dnie	I antracyt	II w. chudy antracytowy	III w. chudy antracytowy	IV w. chudy antracytowy	V w. chudy	VI w. koksowniczy	VII w. koksowniczy	VIII w. koksowniczy	IX w. koksowniczy	X w. gazowy	XI w. gazowy	XII w. gazowy	XIII w. gazowy	XIV w. gazowy	XV w. gazowy	XVI w. gazowo-płomienny
	Ilość pochłoniętej pirydyny															
1	4,71	3,40	3,80	1,80	2,58	2,90	1,50	2,50	2,63	7,60	4,50	21,70	22,45	22,78	7,85	46,38
2	5,50	3,90	4,10	2,93	2,80	3,06	2,83	2,70	3,10	8,10	6,58	25,80	29,62	38,88	23,4	68,96
3	5,97	4,00	4,78	3,10	2,95	3,21	2,87	2,75	3,37	9,72	8,45	32,73	37,86	48,97	20,65	73,16
4	6,60	4,10	4,82	3,43	3,20	3,30	2,92	2,78	3,50	11,25	10,11	39,89	47,86	61,24	34,28	77,33
5	7,20	4,60	4,86	3,46	3,44	3,43	3,11	2,79	3,74	12,47	11,29	42,19	51,34	63,50	37,16	79,20
6	7,30	4,70	4,90	3,57	3,49	3,47	3,25	2,85	3,84	12,51	13,77	42,79	51,97	64,10	39,94	80,17
7	7,40	4,80	4,91	3,59	3,51	3,51	3,27	2,87	3,91	12,59	15,21	43,51	52,73	64,64	40,70	81,83
8	7,80	4,97	4,96	3,61	3,53	3,56	3,28	2,89	4,05	12,62	17,01	43,62	52,81	65,22	41,60	82,72
9	8,30	5,32	5,00	3,70	3,53	3,58	3,28	2,92	4,17	12,67	19,35	43,81	52,93	65,83	42,62	83,21
10	8,51	5,41	5,07	3,73	3,54	3,60	3,28	3,05	4,24	12,70	24,27	43,99	53,74	66,71	43,87	84,12

[1]) Liczby chłonienia liczone na substancje bezwodne i bezpopiołowe.

Fotografja 1. wskazuje koksy tygielkowe, otrzymane z badanych witrytów metodą Mucka.

Wybrane witryty poddano badaniu w wyżej opisany sposób. Przebieg szybkości pochłaniania par pirydyny przez poszczególne węgle w przeciągu 10 dni wskazuje tablica VII (str. 31).

O ile zestawimy ze sobą ilości lotnych części poszczególnych witrytów z ilością pochłoniętej przez witryty w ciągu 10 dni pirydyny, stwierdzimy, że zdolność pochłaniania par pirydyny zanika w miarę zmniejszania się ilości lotnych części (tablica VIII).

TABLICA VIII.

Charakterystyka złóż węglowych na podstawie ilości pochłoniętej pirydyny.

L. p.	Nazwa Zagłębia	Substancje lotne %	Ilość pochłoniętej pirydyny w %	Typ węgla
1	Południowa Walja	5,27	8,51	antracyt
2	Ruhr	9,86	5,41	w. chude an-
3	Charleroi . . .	11,49	5,07	tracytowe
4	Pas de Calais .	13,43	3,73	w. chude
5	Ruhr	22,97	3,54	,,
6	,, ...	25,69	3,66	,,
7	Pas de Calais .	25,91	3,28	w. koksow-
8	Durham . . .	26,97	3,05	nicze
9	Ruhr	26,97	4,24	,,
10	Pas de Calais .	32,61	12,7	,,
11	Ruhr	35,66	24,27	w. gazowe
12	Górny Śląsk .	35,48	42,49	spiekające
13	Northumberland	37,64	43,87	,,
14	Górny Śląsk .	37,18	51,86	w. gazowe nie- spiekające
15	,, ,, .	36,17	66,74	,,
16	Dąbrowa . . .	46,98	71,08	w. gazowo-
17	Zagłębie krakowskie	53,02	76,42	płomienne ,,

Z tablicy VIII widzimy również i to, że ilość pochłoniętej pirydyny stanowi charakterystyczną własność danego gatunku węgla. Z każdej

grupy badaliśmy conajmniej dwa węgle, pochodzące z zupełnie różnych zagłębi i pokładów, przyczem otrzymane wyniki zgadzały się dość ściśle ze sobą. Dla antracytu liczba chłonienia wynosi 8,5%, dla węgli chudych antracytowych około 5,5, a dla tłustych od 3 do 4%. O ile idzie o węgle gazowe i gazowo-płomienne, to, jak wspomniałem, należy rozdzielić te węgle na dwie grupy: węgle spiekające i niespiekające się. Węgle gazowe pierwszej grupy obejmują dość dużą skalę od 24—44%, druga grupa od 50—67%. Węgle gazowo-płomienne niespiekające się chłoną największe ilości par pirydyny powyżej 70%.

Węgiel nie da się na podstawie jednej jakiejś własności ująć w układ, któryby obejmował bez wyjątku wszystkie jego rodzaje. Naskutek odmiennych warunków powstania i tworzenia się z materjałów drzewnych oraz różnych sił tektonicznych, działających w ciągu wieków, często węgle o jednakowym składzie elementarnym, czy też jednakowej ilości części lotnych, będą wykazywały inne cechy fizyczne, naskutek odmiennej budowy chemicznej. W naszym przypadku wyjątek taki stanowią węgle 10 i 11. Węgle te zawierają ilości lotnych części, kwalifikujące je do węgli gazowych, natomiast ich liczby chłonienia leżą między węglami tłustemi, a gazowemi. Stanowią one jakby grupę przejściową. Należy zauważyć, że węgiel 10 posiada też bardzo wysoką liczbę spiekania 65,1, podobnie jak najlepsze węgle spiekające z grupy koksowniczych.

Ciekawy jest pewien wzrost zdolności chłonienia dla węgli najstarszych geologicznie, a więc chudych i antracytu. Prawdopodobnie zachodzi tu jednak jakieś zjawisko powierzchniowej adsorpcji. Świadczy o tem zachowanie się antracytu i w innych przypadkach, jak np. w doświadczeniach nad adsorpcją CO_2 przez węgle antracytowe wykonanych przez Sinkinsona[1]) i Turnera. Autorzy ci piszą: „większa siła adsorpcji antracytu w porównaniu do węgli młodszych zdaje się polegać na rodzaju zawartego w nim węgla, a nie na jego procentowej ilości".

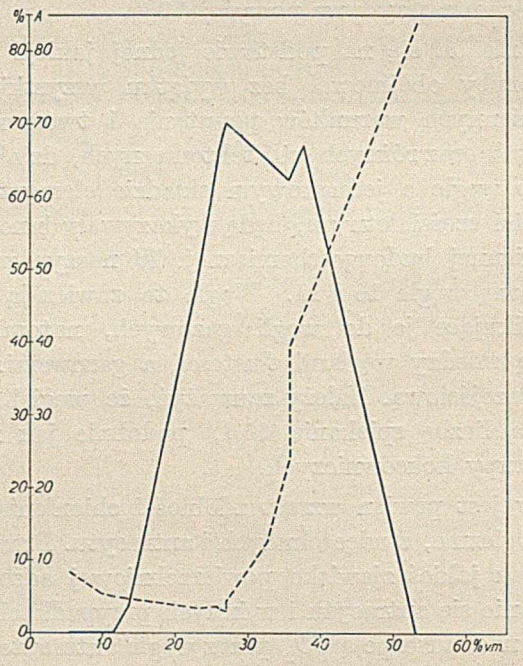
Dla wyjaśnienia zależności między zdolnością do koksowania, a zdolnością pochłaniania par pirydyny, poddano wspomniane witryty próbie spiekania (Tablica VI, str. 29).

Z liczb spiekania i chłonienia sporządzono wykres, odcinając na osi odciętych liczby odpowiadające ilościom lotnych części w procentach, na osi zaś rzędnych, po lewej stronie ilości pochłoniętych par pirydyny, po prawej odnośne liczby spiekania.

---

[1]) E. Sinkinson i H. G. Turner. J. Ind. Eng. Chem. 18. 602, (1926).

Dla witrytu antracytowego i węgli antracytowych liczby spiekania równają się zeru, następnie krzywa wznosi się bardzo szybko i stromo dla witrytów z węgli chudych i tłustych do gazowych i spada znowu do zera dla witrytu z węgli gazowo-płomiennych, niespiekających. Skoro przypatrzymy się teraz krzywej pochłaniania par pirydyny, zobaczymy, że krzywa ta spada do minimum dla węgli tłustych, następ-



Wykres IV.

nie z lewej strony wznosi się bardzo lekko przez węgle antracytowe do antracytu, z prawej strony, począwszy od węgli gazowych (32% otnych części), wznosi się stromo do góry, przecina się z krzywą spiekania na granicy węgli gazowych i gazowo-płomiennych, aby dla węgli gazowo-płomiennych osiągnąć wartość 76%.

Jak widzimy, zależność między temi dwoma procesami jest raczej odwrotna. Jak to stwierdził M e y e r w pracy nad pęcznieniem węgli w pirydynie: „w jednym i w drugim procesie muszą grać rolę różne grupy substancyj zawartych w węglu, w zmiennych stosunkach ilościowych".

Zdolność spiekania się węgli, jako też zdolność chłonienia par pirydyny zależą nietylko od właściwych danym węglom grup chemicznych, lecz także w dużej mierze od stopnia zwęglenia.

b) Badanie durytów.

Podobnie jak witryty, wybrano z węgli o postępującym stopniu zwęglenia duryty. Zawdzięczają one nazwę swojej dużej twardości. Przełom posiadają nierówny, często muszlowy. Ciężar właściwy durytu jest mniejszy, niż węgla błyszczącego. Chemicznie duryt różni się od niego większą ilością wodoru i mniejszą węgla. Jest bogatszy w gaz, niż witryt. Duryt jest materjałem, który podobnie jak zaprawa, cementuje w węglu większe kawałki witrytu i fuzytu.

Najlepszą definicję węgli błyszczących i matowych podaje R. Thiessen[1]). Według niego węgiel błyszczący powstał z części drzewnych roślin, które utrzymały się w postaci kawałków; węgiel zaś matowy z części roślinnych roztartych na miazgę w bagnach. Stąd też wynika, że węgiel błyszczący występuje tylko w pojedyńczych wąskich pasemkach do 3 *cm* grubości, przyczem powstanie takiego pasemka wynikło ze zgniecenia olbrzymią siłą nawet potężnych pni.

W przypadku powstawania pokładów węgli matowych materjał roślinny był bardzo równomiernie rozdrobniony i osadzając się w wodzie, tworzył właśnie jednolite, grube i daleko ciągnące się warstwy. Słuszność tej obserwacji potwierdza to, że witryt nigdy nie występuje samoistnie, w odróżnieniu od durytu, mogącego tworzyć duże warstwy jednorodnego materjału.

Dla węgla matowego nie można było niestety uzyskać całkowitej skali, jak to miało miejsce dla witrytów, gdyż jak to uprzednio wspomniałem, z biegiem wieków geologicznych zatraca się różnica dostrzegalna gołem okiem między poszczególnemi odmianami petrograficznemi. Dopiero z węgli tłustych dało się uzyskać i wydzielić drobne ilości durytu. Począwszy zatem od węgli tłustych wybrano dokładną skalę, aż do węgli gazowo płomiennych.

Porównywując własności wybranych durytów, zestawione w tabeli, (str.36) zobaczymy, że wprawdzie i tu można zastosować prawidło, występujące u witrytów: „z wiekiem geologicznym ilość lotnych części maleje", jednak nie ma ono tak regularnego ciągu. N.p. z dwu węgli tłustych węgiel 2 ma 24% lotnych części, węgiel 1 tylko 12%. Węgiel gazowo-płomienny 7 tylko 27%.

---

[1]) R. Thiessen — Bull. geol. S. P. Paper. **132**, 121, (1925).

Z liczb spiekania (tablica IX str. 36) wynika, że duryty są częściowo spiekające, częściowo niespiekające. Zasadniczo czysty duryt jest niespiekający, duryt jednak bywa przerośnięty cienkiemi pasemkami witrytu, od którego mechanicznie nie da się oddzielić. Wysokie liczby spiekania durytu z węgli tłustych są prawdopodobnie wynikiem dużej siły wiążącej, zawartych w nim nawet drobnych ilości witrytów.

TABLICA IX.

Charakterystyka durytów.

Węgiel Nr.	Nazwa Zagłębia	Typ węgla	Analiza bezpośrednia				L. spiekania[3])
			Popiół[1])	Wilgoć	Próba koksowania		
					koks[2])	lotne części[2])	
1	Ruhr	koksowniczy	4,86	0,74	87,44	12,56	11,8
2	Durham	,,	3,67	0,71	75,55	24,45	43,2
3	Górny Śląsk	gazowy	7,29	2,31	73,41	26,59	19,3
4	,, ,,	,,	11,09	1,74	69,70	30,30	19,8
5	Northumberland	,,	4,72	2,96	62,51	37,49	13,7
6	Górny Śląsk	gazowo-płomienny	1,09	5,51	66,39	33,61	19,5
7	Zagłębie krakowskie	,,	2,44	6,38	72,36	27,64	0,0

Dla ilustracji podaję fotografję koksów tygielkowych, otrzymanych z durytów (fot. 2).

Wybrane duryty poddano działaniu par pirydyny. Przebieg procesu chłonienia w ciągu 10 dni przedstawia tablica X. (str. 38)

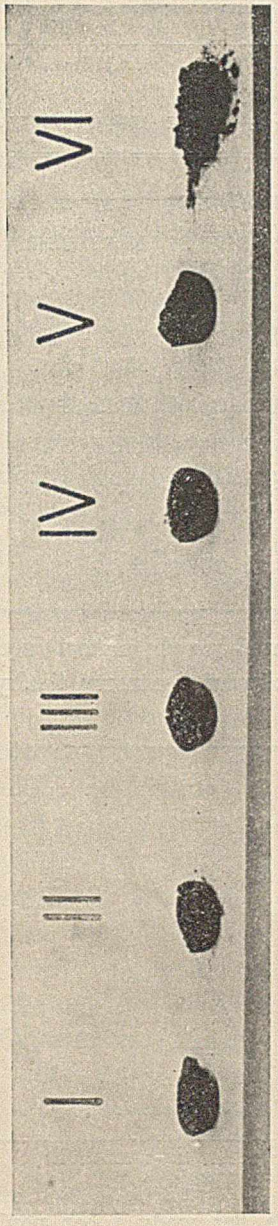
Z przebiegu procesu widać, że i tu istnieje prawidłowość stwierdzona na próbach średnich i na czystych witrytach, mianowicie wzmożona własność pochłaniania par pirydyny u węgli młodszych zanika w miarę postępującego zwęglania.

[1]) Liczony na substancję suszoną w 105°.

[2]) Liczony na substancję suszoną w 105° i bezpopiołową.

[3]) Liczba spiekania oznaczona metodą B. R o g i.

Dla durytu obserwujemy dokładny i wyraźny podział według liczb pochłaniania. Węgle tłuste 1 i 2 chłoną około 4% pirydyny, węgle gazowe 3, 4, 5 około 40%, gazowo-płomienne 6, 7 średnio 50%.



Fotografja 2.

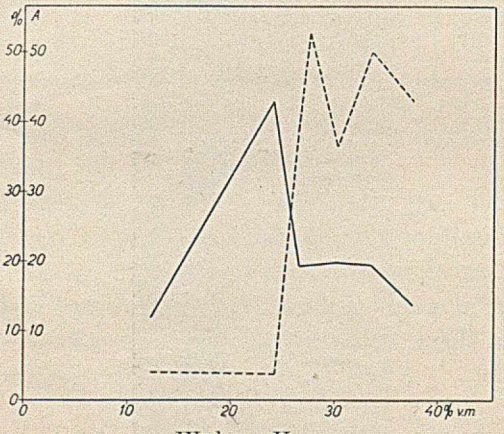
Na wykresie V zestawiono wyniki prób spiekania durytów z liczbami pochłoniętej pirydyny. Na osi odciętych przedstawiono ilości

TABLICA X.

Chłonienie par pirydyny przez duryty[1]).

Dnie	DURYTY						
	I koksowniczy	II koksowniczy	III gazowy	IV gazowy	V gazowy	VI gazowo-płomienny	VII gazowo-płomienny
1	2,42	2,49	6,84	11,40	26,95	28,02	30,72
2	2,68	2,85	15,81	15,99	33,17	40,10	41,00
3	2,72	3,00	21,97	18,87	34,51	42,53	44,02
4	2,84	3,10	29,70	23,51	36,96	44,51	46,28
5	2,94	3,25	31,98	25,05	37,68	45,23	45,72
6	3,12	3,40	34,00	27,12	38,57	46,02	48,32
7	3,32	3,57	36,11	29,21	39,98	47,00	49,98
8	3,47	3,66	37,21	31,00	31,02	48,12	51,00
9	3,56	3,82	39,62	33,51	41,93	49,32	51,92
10	3,65	4,00	40,00	36,75	42,93	50,59	52,90

lotnych części poszczególnych węgli, na osi rzędnych, podobnie jak poprzednio dla witrytów, z prawej strony liczby spiekania, z lewej % pochłoniętej pirydyny.



Wykres V.

[1]) Liczone na substancję bez wody i bez popiołu.

Krzywe te, jak widać z rysunku, mają przebieg podobny, jak odnośne krzywe dla witrytów. Zarówno jednak zdolność pochłaniania par pirydyny, jak też i własność spiekania występują u durytów w daleko mniejszym stopniu niż u witrytów.

c) Badanie fuzytów.

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

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

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

Daubrée[1]) sądzi, że fuzyt jest węglem drzewnym powstałym w pożarach lasów, który następnie w ciągu wieków geologicznych uległ tylko nieznacznym zmianom, infiltracji części mineralnych, przesiąkaniu bituminów, pochłanianiu gazów.

Przeciwnikami tej teorji są Dawson[2]) i Stevenson, którzy twierdzą, że ilości fuzytów w stosunku do mogącego powstać w czasie pożarów węgla drzewnego są o wiele za duże.

Stutzer, Gümbel, W. Petrascheck[3]) objaśniają powstawanie fuzytu w ten sposób, że w okresach czasu o wyższej temperaturze, mógł opaść poziom wody i wówczas następował rozkład substancyj przy dopływie powietrza, przyczem wytwarzały się specjalne warunki butwienia i zwęglenia reszt roślinnych.

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

Ponieważ powierzchnia torfu tylko miejscami wystawała z wody, przeto równocześnie obok witrytu i durytu powstawały w mniejszych i większych warstwach złoża fuzytu. Naskutek łatwej zdolności utleniania, większa część zawartych w resztach roślinnych lotnych substancyj

---

[1]) A. Daubrée. Bull. Soc. Geol. **3**, 153, (1846).
[2]) J. W. Dawson. Quart. J. Geol. Soc. **15**, 626, (1859).
[3]) W. Petrascheck, Zentralblatt für Min. 450. (1926).

została stracona. Tak przygotowany materjał, zanurzony w wodzie, ulegał zupełnie innym przemianom, niż cała masa torfu.

Tłumaczenie to wydaje się słusznem w wielu punktach, należy jednak przyjąć, że pewna część fuzytu powstała także przez uprzednie zwęglenie (w czasie pożarów).

H. Bode[1]) znalazł fuzyt w dolomitowych złożach z węgli kamiennych. Ponieważ taki dolomitowy kawałek powstał ze skamieniałego torfu, przeto fuzyt jako taki musiał być w nim zawarty jeszcze wtedy, gdy węgiel znajdował się w stanie torfu.

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

TABLICA XI.

Charakterystyka fuzytów.

Nr. węgla	Zagłębie Węglowe	Typ węgla	Analiza bezpośrednia				Liczba spiekania
			Wilgoć	Popiół[2])	Próba koksowania		
					Koks[3])	Części lotne[3])	
1	Ruhr	W. chudy antracytowy	1,98	6,52	95,86	4,14	0,0
2	,,	W. koksowniczy	0,77	7,26	90,63	9,37	0,0
3	Durham	,,	0,82	4,35		1,36	0,0
4	Górny Śląsk	W. gazowy	1,26	5,36	98,64	10,91	0,0
5	Northumberland	,,	2,01	12,77	89,09 82,78	17,22	0,0
6	Zagłębie krakowskie	W. gazowo-płomienny	3,15	7,11	67,05	32,95	0,0

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

[2]) Liczony na substancję suszoną w 105°.

[3]) Liczone na substancję suszoną w 105° i bezpopiołową.

Fuzyt nie nadaje się ani do koksowania, ani do uwodorniania. W pirydynie i w innych rozpuszczalnikach rozpuszcza się bardzo nieznacznie. W tablicyXI (str. 40) podano liczby charakteryzujące poszczególne węgle fuzytowe.

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

Próby fuzytu wybrane i wysuszone w 105° poddano działaniu par pirydyny, oznaczając w przeciągu 10 dni przyrosty wagi węgla co 24 *godz.* Podana poniżej tablica przedstawia przebieg chłonienia par pirydyny przez poszczególne węgle.

TABLICA XII.

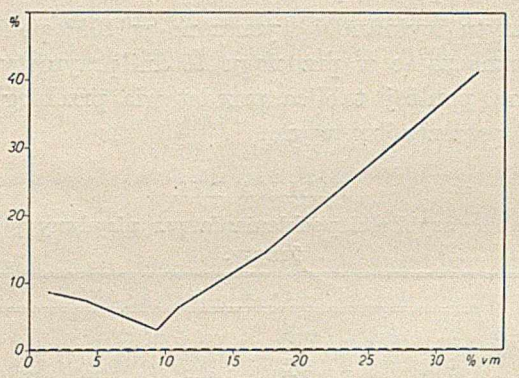
Przebieg szybkości pochłaniania par pirydyny przez fuzyty.

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

[1]) Liczby oznaczają ilość pochłoniętej pirydyny, wyrażoną w % na wagę węgla.

Należy sobie zdać sprawę, że liczba pochłoniętej pirydyny będzie sumą przebiegu właściwej chłonności (sorbcji) i powierzchniowej adsorbcji. To drugie zjawisko, zależne od stopnia rozwinięcia powierzchni, będzie w przypadku fuzytu odgrywać olbrzymią rolę, zwłaszcza z powodu małej chłonności fuzytu wogóle. Rozwinięcie powierzchni będzie tutaj tem większe, że fuzyt rozdrabniany daje ziarna bardzo drobne z powodu swojej miękkiej struktury.

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



Wykres VI.

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

Poniżej zestawiono (tablica XIII) liczby chłonienia par pirydyny dla wszystkich trzech odmian tych tylko niestety węgli, z których dały się wybrać wszystkie składniki petrograficzne. Węgle ułożono według stopnia zwęglenia od węgla tłustego do gazowo-płomiennego.

Stwierdzono, że u węgli starszych niema różnicy w chłonieniu, czy to dla witrytu, czy durytu lub fuzytu. Owszem u tej ostatniej odmiany, naskutek rozwiniętej powierzchni, zjawisko adsorbcji wystę-

puje tak silnie, że w sumie ilość pochłoniętej pirydyny jest najwyższa. U węgli młodszych, a więc gazowych spiekających i niespiekających, oraz gazowo-płomiennych, zdolność chłonienia jest cechą charakterystyczną dla odmian petrograficznych zarówno górnośląskich, jakoteż innych zagłębi. U wszystkich tych węgli badanych, koloid witrytu chłonie najintensywniej, duryt w mniejszym stopniu, zdolność absorbcyjna

TABLICA XIII.

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

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

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

Tylko witryty mogą dać zatem liczby chłonienia charakteryzujące dany pokład węglowy. Najmniej do tego celu nadają się fuzyty z podanych powyżej przyczyn dużej adsorbcji powierzchniowej.

4. Chłonienie, a ekstrakcja.

Wydajność ekstraktów pirydynowych dla różnych węgli jest bardzo rozmaita i waha się od zera dla antracytu do trzydziestu kilku procentów dla dobrego węgla gazowego. Między ilością lotnych części,

a ilością ekstraktu pirydynowego nie można było wyprowadzić ścisłej prawidłowości. Węgle o tej samej ilości lotnych części dawały różne ilości ekstraktów: ilość ekstraktu dla kilku zbadanych węgli „cannel" wahała się od 4—29%.

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

Wybrano 4 węgle, których charakterystykę: analizę bezpośrednią, stosunek C/H, liczby spiekania, podaje tablica XIV. Jak widać, są to trzy węgle gazowe spiekające, oraz węgiel t'usty z zagłębia Ruhr. Węgle powyższe poddano 4-o krotnej ekstrakcji w 70°C w atmosferze azotu.

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

TABLICA XIV.
Własności węgli użytych do ekstrakcji.

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

Dla otrzymania czystych ekstraktów używano metody opracowanej przez F. Hofmanna i P. Damma[3]). Roztwór pirydynowy podgęszczano przez dystylację w takiem wakuum, aby temperatura wrzenia pirydyny nie przekraczała 80°, tak długo, aż pirydyna przechodziła tylko kroplami. Roztwór ten na gorąco przedstawiał ciemno-bru-

[1]) Liczone na substancję bezwodną i bezpopiołową.
[2]) Liczba spiekania oznaczona metodą B. Rogi.
[3]) F. Hofmann i P. Damm l. c.

natną maź, na zimno zastygł na elastyczną, błyszczącą masę. Aby usunąć resztki zasad pirydynowych, wlewano tę pozostałość jeszcze w stanie gorącym, wśród silnego mieszania, do rozcieńczonego kwasu solnego (1 część *HCl* na 2 części wody). Wydzielony brunatny osad po 12 godzinnem staniu, odsączano i przemywano wielokrotnie wodą.

Ponieważ tak strącony osad tworzy większe skupienia, które mogą okludować pirydynę, przeto po odsączeniu osad rozcierano silnie w moździerzu agatowym z 10% kwasem solnym. Następnie przemywano go 10—15 razy wodą. Otrzymany w ten sposób osad suszono w suszarce próżniowej przy 20 *mm Hg* i 70°. Zawiera on ślady chlorowodorku pirydyny, a w niektórych przypadkach nawet pirydynę.

Otrzymane wyniki ekstrakcji zestawiono w tablicy XV.

TABLICA XV.

Wyniki czterokrotnej ekstrakcji pirydyną.

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

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

Opisane węgle, po odpowiedniem rozdrobnieniu (860 oczek/cm^2) i wysuszeniu w 105°, poddano równocześnie działaniu par pirydyny w przeciągu 10 dni. Tablica XVI wskazuje przyrosty pirydyny u poszczególnych węgli wyrażone w procentach.

Z pobieżnych obserwacyj wynika duża analogja między ekstrakcją, a chłonieniem par pirydyny dla poszczególnych węgli. Węgle I, II dają te same ilości ekstraktu, mają też jednakową liczbę chłonienia. Z kolei węgiel III ma chłonność nieco mniejszą. Początkowa szybkość

[1]) F. Hofmann i P. Damm l. c.

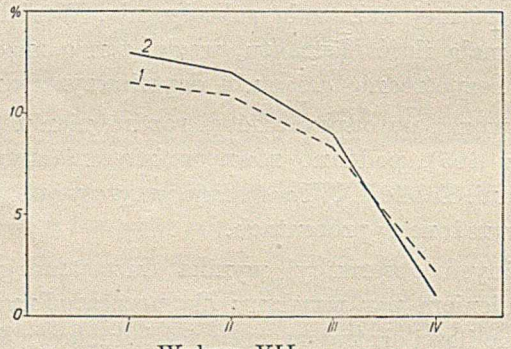
chłonienia dla węgla IV jest znikoma, w miarę czasu niespada, ale pozostaje stałą, podobnie, jak to miało miejsce z szybkością rozpuszczania się tego węgla w pirydynie.

TABLICA XVI.

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

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

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



Wykres VII.

Przebieg tych obydwu krzywych jest bardzo do siebie zbliżony. Dla węgla IV punkt ekstrakcji leży nieco wyżej, prawdopodobnie z po-

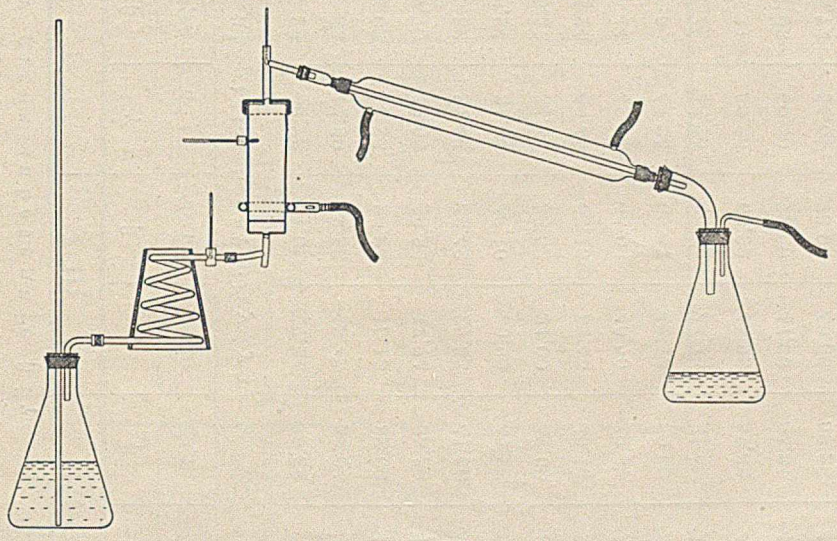
wodu energiczniejszego działania dyspersyjnego pirydyny na ten węgiel przy zwilżaniu, aniżeli tylko przy działaniu par pirydyny, jak to ma miejsce przy chłonieniu.

Istnieje zatem możliwość określenia z góry przypuszczalnej ilości ekstraktu dla danego węgla na podstawie jego liczby chłonienia. Jak widzimy liczba chłonienia par pirydyny daje nam także możność znalezienia najlepszych warunków ekstrakcji różnych węgli, pozwalając na ominięcie przed ekstrakcją szeregu wstępnych badań, połączonych z kłopotliwemi operacjami sączenia, wytrącania ekstraktów, usuwania z nich pirydyny i t. p.

5. Chłonienie par pirydyny przez ekstrakty pirydynowe i pozostałość poekstrakcyjną.

W opisanej powyżej ekstrakcji otrzymano z jednej strony pozostałość poekstrakcyjną, czyli część węgla złożoną z humusów nierozpuszczalnych w pirydynie, według podziału Wheelera i Clarka[1]) t. zw. substancję α, z drugiej zaś strony ekstrakt pirydynowy, t. j. substancje w pirydynie rozpuszczalne.

Pozostałość poekstrakcyjną uwolniono od pirydyny zapomocą przegrzanej pary wodnej w specjalnej aparaturze (rys. III), następnie wysuszono w suszarce próżniowej w 80^0 w 12 *mm Hg*.



Rysunek III.

[1]) R. V. Wheeler i A. H. Clark. l. c.

Ekstrakt pirydynowy rozłożono na substancje „β" i „γ" według metody Wheelera i Clarka: przez traktowanie chloroformem w temperaturze wrzenia w aparacie Soxhleta przez czas dłuższy

TABLICA XVII.

Chłonienie par pirydyny przez substancje β i γ.

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

około 300 *godz.* Po odpędzeniu chloroformu z części nierozpuszczalnej i odparowaniu roztworu chloroformowego, otrzymano humusowe substancje „β", zdyspersowane w pirydynie, nierozpuszczalne w chloroformie, oraz części żywiczne „γ" rozpuszczalne w pirydynie i chloroformie.

W tablicy XVII (str. 48) podano procentową zawartość w ekstrakcie pirydynowym substancyj β i γ dla 4 badanych węgli.

Zarówno pozostałości poekstrakcyjne, jakoteż substancje β i γ poddano działaniu par pirydyny w wyżej opisany sposób. Tablica XVIII (str. 49) podaje przebieg szybkości chłonienia dla pozostałości poekstrakcyjnych. Tablica XVII (str. 48) przedstawia przebieg chłonienia substancyj β i γ. Ponieważ początkowa szybkość chłonienia tych substancyj jest dość znaczna, przeto pomiarów przyrostu dokonywano co 2 *godz.* Gdy proces pochłaniania ujednostajnił się, co nastąpiło mniej więcej po 6—8 *godz.* badano przyrosty wagi co 24 *godz.* przez 10 dni.

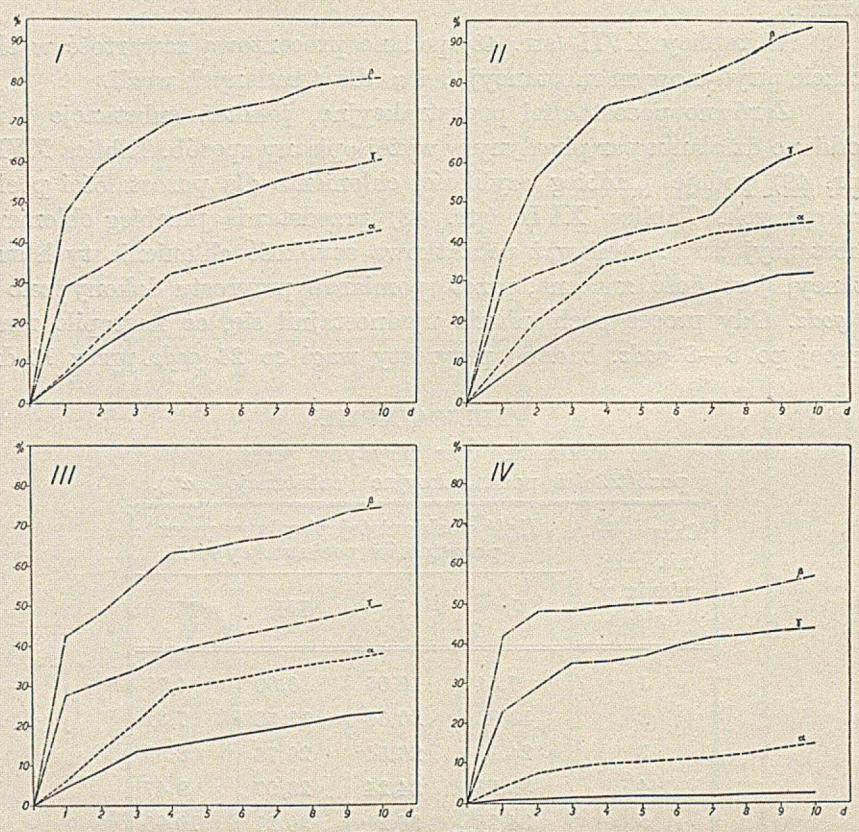
TABLICA XVIII.

Chłonienie par pirydyny przez pozostałości poekstrakcyjne (substancje „α").

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

Należy zauważyć, że substancja „γ" już po kilku godzinach zwilgotniała, po 24 *godz.* zmieniła się w półpłynną masę, która w dalszym ciągu pochłaniała pirydynę. W substancji „β" zaszły mniej więcej te same zmiany, tylko w czasie znacznie dłuższym 3—4 dni.

Wykres VIII przedstawiają przebieg szybkości chłonienia dla węgli I, II, III, IV przed ekstrakcją (krzywe nieoznaczone), pozostałości poekstrakcyjnej α tych węgli, oraz substancyj β i γ otrzymanych z odpowiednich ekstraktów.



Wykres VIII.

Widzimy z wykresów, że pozostałości poekstrakcyjne, a więc substancje α chłoną znacznie większe ilości par pirydyny, aniżeli węgiel nieekstrahowany. Chłonienie to jest jednak sukcesywne, zachodzi w ciągu długiego czasu, co wskazywałoby, że nie jest ono wynikiem tylko bardziej rozwiniętej powierzchni w trakcie procesu ekstrakcji, natomiast że pod wpływem pirydyny zaszły opisane wyżej zjawiska depolimeryzacji pewnych substancyj, zawartych w węglu, które w tej zmienionej postaci są bardziej wobec pirydyny aktywne.

Substancje β okazują ze wszystkich węgli największą szybkość i intensywność chłonienia, substancje γ znacznie niższą. Zjawiska te

przebiegają w większem lub mniejszem przybliżeniu jednakowo dla 4 typów węgli.

Należy zaznaczyć, że końcowy efekt chłonienia substancyj β i γ z węgli III i IV jest nieco niższy od tychże substancyj z węgli I i II. Różnice są jednak bez porównania mniejsze, niż to miało miejsce w przebiegu chłonienia dla tych samych węgli (Tablica XVI, str. 57).

6. Chłonienie par pirydyny przez węgle uprzednio ogrzewane.

Jednym ze środków, prowadzących do zwiększenia ilości ekstraktu otrzymanego z węgla jest ogrzanie tego węgla przez czas dłuższy przed ekstrakcją, bez dostępu powietrza do takich temperatur, w których zachodzi daleko posunięta depolimeryzacja węgla. Pierwsze próby w tym kierunku przeprowadzał Harger[1]). Ogrzewał on węgiel o zawartości 36,7% lotnych części (liczone na substancję bezwodną i bez popiołu) w atmosferze obojętnego gazu w temp. 230°. Po ekstrakcji chloroformem otrzymał 8,5% ekstraktu, podczas gdy węgiel surowy przed ogrzewaniem dawał zaledwie 1,2%. Podobne badania przeprowadzili F. Fischer i H. Gröppel[2]), którzy proces ten nazwali odpuszczaniem węgla, analogicznie do procesu odpuszczania stali. Stosowali temperatury dość wysokie, dochodzące do 600°, przyczem otrzymywali znaczne ilości ekstraktu benzolowego nawet dla węgli tłustych.

Według Illingwortha[3]) zwiększenie ilości wyekstrahowanych z węgla substancyj zapomocą pirydyny przez uprzednie ogrzanie tego węgla, zależy: 1) od natury węgla, 2) od temperatury, do jakiej węgiel był ogrzany.

Dla węgli o stosunku C/H mniejszym od 17 nie zauważono zwiększenia się ilości ekstraktu po całkowitej ekstrakcji, natomiast wzrosła znacznie szybkość rozpuszczania. Np. węgiel I nieogrzewany dał po 30 *godz.* 14,6 ekstraktu, ogrzany bez dostępu powietrza do 200—210° przez 24 *godz*, dał w czasie 36 godzinnej ekstrakcji 27,1% ekstraktu.

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

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

---

[1]) Harger. l. c.

[2]) F. Fischer i H. Gröppel. G. A. zur Kenntnis der Kohle. Berlin 1917.

[3]) S. R. Illingworth. Fuel 1, 213, (1922).

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

TABLICA XIX.

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

Z tablicy XIX (str. 52) wynika, że minimum temperatury potrzebne do całkowitej depolimeryzacji substancyj węglowych, rozpuszczalnych później w pirydynie rośnie wraz ze wzrostem stosunku C/H w węglu. Pewien wpływ na ilość ekstraktu ma także i czas ogrzewania węgla.

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

Do zbadania tego zjawiska użyliśmy jako materjału wyjściowego węgla tłustego. Przygotowano trzy próby: jedną suszoną przez 1 *godz.* na powietrzu, drugą ogrzaną w piecu elektrycznym do 300^0 w atmosferze azotu, trzecia próba była pozostałością po ekstrakcji benzolowej, prowadzonej według F i s c h e r a pod ciśnieniem 55 *atm* w 285^0. Po oddzieleniu od benzolu, przemyciu i wysuszeniu, roztarto grubsze ziarno (do 5 *mm*) i przesiano przez sito (860 oczek/cm^2).

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

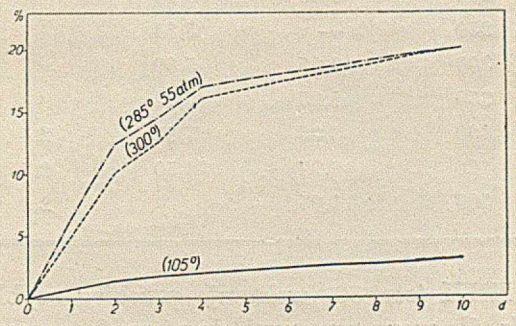
TABLICA XX.

Przebieg szybkości chłonienia par pirydyny przez węgle uprzednio ogrzane.

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

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

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



Wykres IX.

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

Krzywa chłonienia dla pozostałości poekstrakcyjnej po benzolu odpowiada swoim przebiegiem krzywej 300°.

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

Wybrano 3 witryty: 1) z antracytu, 2) z węgla tłustego i 3) z węgla gazowego, niespiekającego się. Własności tych trzech węgli wskazuje tablica VI, (str. 29).

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

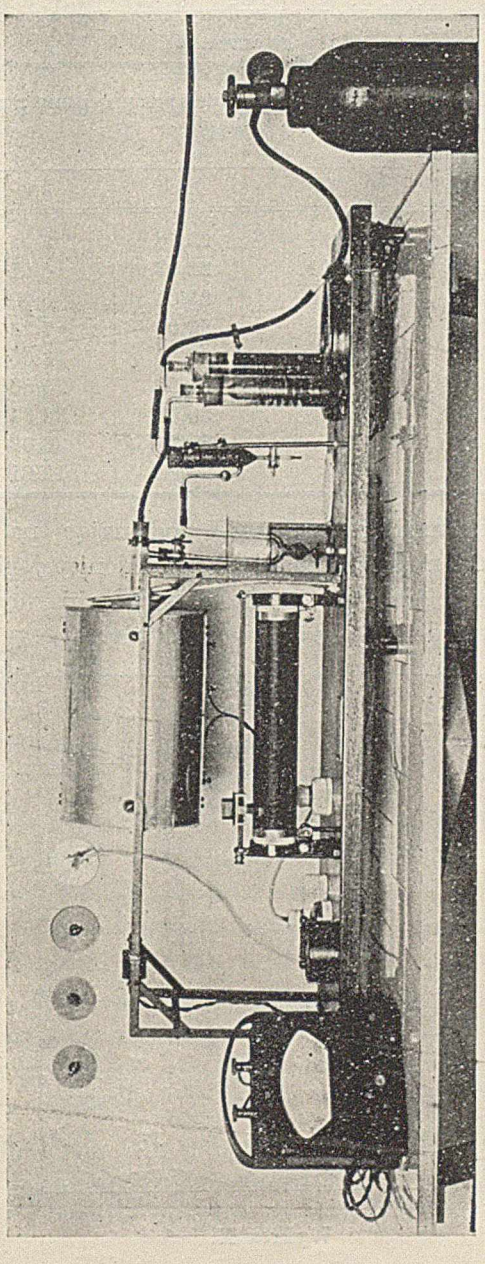
Tak przygotowane próby poddano działaniu par pirydyny na 24 *godz.*

TABLICA XXI.

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

Tablica XXII (str. 56) wskazuje przebieg szybkości chłonienia w ciągu 24 *godz.* dla węgli ogrzanych do różnych temperatur.

Najmniejszym zmianom przez podgrzewanie uległa zdolność chłonienia węgla antracytowego I. Z kolei nieznaczny przyrost 6,44% w chłonności okazuje węgiel gazowy niespiekający XIV. Bardzo duże



Fotografja IV.

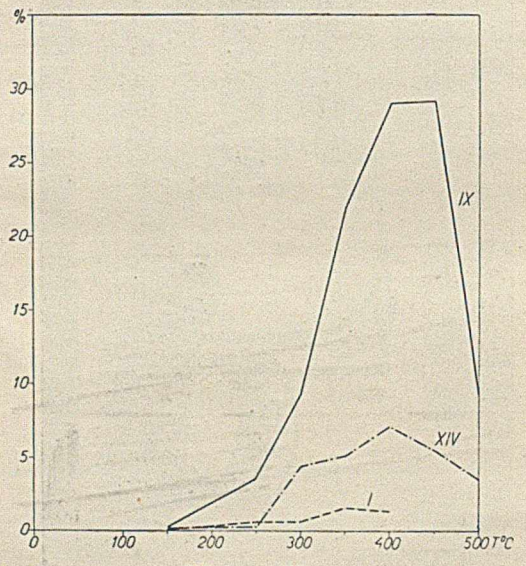
natomiast różnice w chłonności zachodzą w węglu tłustym IX. Maksymalna ilość pochłoniętej przez ten węgiel pirydyny wyniosła 33,03% (400°), w porównaniu do 4,01% dla węgla surowego.

TABLICA XXII.

Przebieg chłonienia par pirydyny przez węgle uprzednio ogrzane.

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

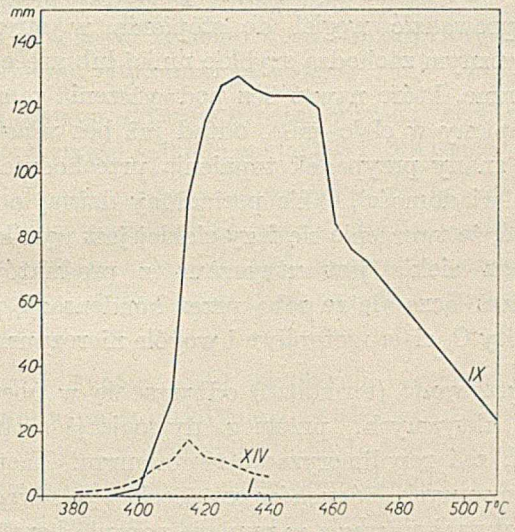
Następnie sporządzono wykres X, odcinając na osi odciętych temperatury, na osi rzędnych przyrosty pochłoniętej pirydyny, wzięte jako różnice między liczbą pochłaniania pirydyny węgli tylko suszonych i węgli ogrzanych do różnych temperatur.



Wykres X.

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

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



Wykres XI.

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

1) zjawisko plastyczności zachodzi w temperaturach, odpowiadających temperaturom wzmożonej chłonności par pirydyny.

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

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

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

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

Według A. Gilleta[1]) węgiel ogrzewany zachowuje się, jak skrzepły koloid, którego pewne składniki topią się przed innemi. Od 200°—250° jest to galareta o reakcjach wewnętrznych szybko przebiegających.

Powyżej 350° można nawet bez pomocy rozpuszczalników zewnętrznych doprowadzić węgiel do stopienia w strefie plastycznej. W okresie plastycznym zachodzą szybkie mniej lub więcej egzotermiczne reakcje wewnętrzne, które nawet bez podwyższenia temperatury zmieniają węgiel stopiony w ciało stałe, odtąd już bez własności topnienia. Jest to dobrze znany przypadek topnienia przechodniego. Na podstawie nielicznych wiadomości, jakie posiadamy dzisiaj o koloidach, możemy powiedzieć, że tworzenie się fazy ciekłej jest wynikiem dyssocjacji chemicznej. Faza ciekła jest utworzona z produktów nietrwałych, które natychmiast łączą się ze sobą przez kondensację podobną do tej, jaka daje bakelity C, ciała nietopliwe i wogóle nierozpuszczalne.

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

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

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

---

[1]) A. Gillet. La Théorie des Colloides et la Houille. Conférence donnée à la Section de Liège. Avril 1929.

V. OGÓLNE WNIOSKI

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

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

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

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

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

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

Wynikałoby stąd, że węgiel, a raczej jego część (β i γ) rozpuszczalna w pirydynie zachowuje się raczej jako gel elastyczny.

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

Ta nieodwracalna przemiana uzewnętrznia się zmniejszoną możnością peptyzacji i rozpuszczania tych węgli, utratą zdolności pęcznienia gelu i chłonienia par pirydyny.

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

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

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

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

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

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

1) znajduje się we wszystkich typach węgli od gazowo-płomiennych do antracytu włącznie,

2) jest najczystszym materjałem węglowym, zawiera bowiem najmniejszą ilość wody i popiołu,

3) dla swej dużej kruchości, łupliwości i błyszczącego wyglądu daje się łatwo odróżnić i wydzielić w stanie możliwie czystym.

Duryty, wydzielone z poszczególnych węgli, dają wprawdzie także charakterystyczne liczby chłonienia dla poszczególnych typów węgli, odmiana ta bywa jednak najczęściej przerośnięta drobnemi warstwami witrytu i co najważniejsze trudno ją wydzielić makroskopowo z pokładów starszych od węgla tłustego. W tych bowiem węglach duryt przybiera wygląd błyszczący.

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

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

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

VI. STRESZCZENIE.

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

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

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

4) Stwierdzono, że istnieje ścisła zależność między własnością chłonienia par pirydyny przez dany węgiel a stopniem jego spolimeryzowania, wyrażonym według I l l i n g w o r t h a stosunkiem C/H w węglu. Węgle o stosunku C/H wyższym od 20 chłoną już tylko bardzo nieznaczne ilości par pirydyny.

5) Badając chłonienie par pirydyny przez odmiany petrograficzne witryty, duryty i fuzyty węgli z poszczególnych złóż, od antracytu do węgli gazowo-płomiennych, stwierdzono:

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

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

Liczby chłonienia dla durytu z poszczególnych grup węgli wynoszą w 15^0:

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

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

6) Stwierdzono, że zdolność chłonienia jest cechą charakteryzującą odmiany petrograficzne, wydzielone z węgli młodszych gazowych i gazowo-płomiennych. Witryt chłonie pary pirydyny najintensywniej, z kolei idzie duryt, najmniejsze liczby chłonienia wykazuje fuzyt. U odmian petrograficznych węgli starszych tej prawidłowości niema.

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

8) Zbadano zdolność chłonienia par pirydyny przez pozostałości poekstrakcyjne po pirydynie, czyli t. zw. substancje α, przyczem stwierdzono, że substancje α chłoną znacznie większe ilości par pirydyny, aniżeli węgle przed ekstrakcją.

9) Zbadano zdolność chłonienia przez ekstrakty pirydynowe t. zw. substancje β i γ, a więc części ekstraktu pirydynowego rozpuszczalne i nierozpuszczalne w chloroformie, przyczem stwierdzono, że substancje β okazują największą szybkość i intensywność chłonienia, substancje γ znacznie niższą. Zjawiska te przebiegają dla 4 typów węgla prawie jednakowo.

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

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

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

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

SUMMARY.

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

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

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

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

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

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

5. A study of the absorption of pyridine vapour by the petrographic varieties of vitrain, durain, and fusain, from coal from various deposits, from anthracite to gas-flaming coals, shows that: a) the pyridine vapour absorption numbers of vitrains may constitute a new characteristic feature, enabling one to differentiate between types of coal from different geological epochs, or of a different degree of polymerisation. The values found for vitrains at 15° are as follows: for anthracite 8,5, for para-bituminous anthracite coals 5—5.5, for bituminous and para-bituminous coals 3—4, for caking gas-coals 20—44, for non-caking coals 50—67, and for gas-flaming coals 70—77.

b) Whilst the pyridine vapour absorption numbers of durains also give a distinct classification of different coals into certain groups, yet durains do not adapt themselves to the characterisation of coal, as a result of the difficulty in the isolation of this variety from para-bituminous and anthracite coals and from anthracite.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA Gliwice

TREŚĆ.

		Str.
I.	Wstęp ogólny. Węgiel jako koloid	3— 8
II.	Cel pracy	— 8
III.	Przegląd literatury	8—21
IV.	Część doświadczalna:	21—58
	1. Metoda pracy	21—23
	2. Chłonienie a stopień spolimeryzowania węgla	23—26
	3. Charakterystyka odmian petrograficznych:	26—43
	a) Badanie witrytów	28—35
	b) Badanie durytów	35—39
	c) Badanie fuzytów	39—43
	4. Chłonienie a ekstrakcja	43—47
	5. Chłonienie par pirydyny przez ekstrakty pirydynowe i pozostałość poekstrakcyjną	47—51
	6. Chłonienie par pirydyny przez węgle uprzednio ogrzewane	51—58
V.	Ogólne wnioski	59—61
VI.	Streszczenie	61—63
	Summary	64—65

SKOROWIDZ AUTORÓW.

A.

Anderson 10.

B.

Baker 10.
Barash 17.
Bauer 22.
Bedson 9, 10, 11.
Bode 40.
Bone 12, 14.
Bünz 10
Burgess 11.
Bütschli 4.

C.

Clark 11, 14, 47.
Chorąży 21, 26.
Crussard 18.

D.

Damm 9, 15, 16, 44.
Daubrée 39.
Dawson 39.
Dennstedt 10.

F.

Fermor 7.
Fischer 9, 26, 51, 52.
Fleck 22.
Foxwell 22, 57.
Freundlich 4, 7.

G.

Gillet 58.
Gluud 9.
Graeffe 18.
Graham 12.
Gröppel 51.
Gümbel 39.

H.

Hankiss 17.
Harger 11, 51.
Hassler 10.
Hathorne 22.
Henderson 10.
Herzog 5.
Hill 12.
Hofmann F. 9, 15, 16, 44.

I.

Illingworth 14, 25, 26, 51.
Istwan 17.

J.

Jones 12.

K.

Kohlschütter 5.
Kürsten 22.

L.

Lange 26, 28.
Layrg 22.
Lea 7.
Lewes 9, 11.
Lierg 16.

M.

Mackenzie 11.
Meehan 7.

Meyer 3. 18, 19.
Muck 22.

N.

Nernst 3, 6.
Nörbling 12.

O.

Ostwald W. 5.

P.

Pearson 14.
Petrascheck 39.
Porter 7.

R.

Ralston 7.
Rinne 5.
Roga 22.

S.

Sarjant 12, 14.
Schodorf 22.
Schrader 26.
Sinkinson 14, 33.
Skopnik 58.
Soxhlet 18, 48.
Stach 27. 28.
Starczewska 42.
Stevenson 39.
Stocking 14.
Stopes 26.
Stutzer 39.
Świętosławski 21, 26.

T.

Thiessen 26, 35.
Tideswell 14.
Turner 33.

W.

Wahl 11.
Wanner 12.
Wheeler 11, 12, 14, 47.
Winter 6.

Z.

Zsigmondy 4, 5.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach

S. 64

S.60

WYDAWNICTWA AKADEMJI NAUK TECHNICZNYCH

Rok		Cena
1925	Mierzejewski Henryk, Polskie placówki badawcze, Warszawa 8°, 135 + IX str.	5,50
1927	Mierzejewski Henryk, Podstawy mechaniki ciał plastycznych, Warszawa 8°, 108 str.	8,50
1927	Grabowski Lucjan, Radiotelegraphische Bestimmung der geographischen Länge von Lemberg, Lwów 4°, 45 str.	8,00
1928	Witoszyński Czesław, Travaux de l'Institut Aerodynamique de Varsovie, 4°, 72 str.	6,00
1928	Grabowski Lucjan, O odwzorowaniach płaskich wiernokątnych elipsoidy obrotowej w których pewien wybrany południk odwzorowuje się jako linja prosta, Lwów, 4°, 8 str.	2,00
1928	Groszkowski Janusz, Metoda kompensacyjna kontroli stałości fali, Warszawa, 8°. 62 str. (Rozprawa doktorska)	5,00
1928	Roliński Józef, Badania nad asocjacją w ciekłych dielektrykach, Warszawa, 8°, 60 str. (Rozprawa doktorska).	4,50
1928	Krupkowski Aleksander, Badania nad stopami niklu z miedzią, Warszawa, 8°, 88 str. (Rozprawa doktorska).	7,50
1928	Burzyński Włodzimierz, Studjum nad hypotezami wytężenia, Lwów, 8°, 191 str. (Rozprawa doktorska).	9,00
1929	Grabowski Lucjan, O konwergencji południkowej w odwzorowaniu Roussilhe'owskiem elipsoidy, Lwów 4°, 28 str.	4,50
1929	Prace Zakładu Metalurgicznego Politechniki Warszawskiej, (Broniewski i Śliwowski; Broniewski i Hackiewicz.), T. I, 8°, 108 str.	4,00
1929	Huber Maksymiljan T. Probleme der Statik technisch wichtiger orthotroper Platten, Warszawa, 8°, 165 str.	8,50
1929	Szczeniowski Bolesław, Nowa metoda wyznaczania przewodności cieplnej materjałów izolacyjnych, Warszawa, 8°, 48 str. (Rozprawa doktorska).	3,50
1930	Jacyna Wacław, Zagadnienia budowy i eksploatacji dróg żelaznych, Warszawa, 8°, 225 str.	12,00
1930	Ziemięcka Jadwiga, Nitryfikacja i żyzność gleby, Poznań 8°, 32 str.	2,00
1930	Prace Zakładu Metalurgicznego Politechniki Warszawskiej T. II, (A. Krupkowski, Mechaniczne własności miedzi), 8°, 190 str.	9,50

BG Politechniki Śląskiej
nr inw.: 11 - 13775
Dyr.1 19006

PRACE AKADEMJI NAUK TE

Nr	Tom	Rok		Cena
1	I	1925	Broniewski Witold, Opór elektryczny i rozszerzalność metali, Warszawa, 26 str.	3,00
2	I	1925	Matakiewicz Maksymiljan, Ogólna formuła na średnią chyżość przepływu w łożyskach rzecznych i kanałowych, Lwów, 98 str.	18.00
3	I	1926	Huber Maksymiljan, Kryterja stałości równowagi i ich stosunek do statyki układów sprężystych, Lwów, 57 str.	4,00
4	I	1928	Weigel Kasper, Nowa metoda wyrównywania tryangulacyjnych sieci wieńcowych, Lwów, 22 str.	2,00
5	I	1928	Thullie Maksymiljan i Chmielowiec Alfons, Naprężenia drugorzędne w belkach kratowych, Lwów, 64 str.	6,50
6	I	1928	Weigel Kasper, Badanie formuł empirycznych przy pomocy szeregów Taylora, Lwów, 16 str.	1,50
1	II	1929	Żorawski Kazimierz, Cztery przyczynki z zakresu kinematyki ciał sztywnych, Warszawa, 119 str.	8,50
2	II	1929	Bełzecki Stanisław, Równowaga sił sprężystości w belce pryzmatycznej, Warszawa, 35 str.	2,50
3	II	1931	Matakiewicz Maksymiljan, Formuła na średnią prędkość dla łożysk naturalnych i wielkich spadków, Lwów, str. 24	2,00
4	II	1931	Matakiewicz Maksymiljan, Badania nad związkiem między prędkością średnią profilu a największą prędkością powierzchniową w łożyskach sztucznych, Lwów, str. 56	4,00
5	II	1931	Bełzecki Stanisław, Kilka uwag dotyczących teorji prętów krzywych, Warszawa, 38 str.	2,00