

№ 11/3/14 WK  
BIBLIOTEKA PODRĘCZNIKÓW CHEMICZNYCH  
WYDAWANA PRZEZ J. HARABASZEWSKIEGO  
TOM IV

---

H. OST  
PROFESOR POLITECHNIKI W HANOWERZE

# TECHNOLOGJA CHEMICZNA

PRZEKŁAD Z UPOWAŻNIENIA AUTORA  
POD REDAKCJĄ  
J. HARABASZEWSKIEGO I J. ZAWADZKIEGO

CZEŚĆ PIERWSZA



1922  
WYDAWNICTWO M. ARCTA W WARSZAWIE





1586-R/I

Uniwersytet Medyczny w Lublinie

nr inw.: G - 28199



BG 1586-R/I

M. A R C T

Zakłady wydawnicze Sp. Akc. w Warszawie.  
Księgarnia i skład nut. — Nowy Świat 35.

SKŁADY GŁÓWNE:

KATOWICE, Księgarnia Polska, Tow. Księgarń Śląskich.  
LUBLIN, M. Arct i S-ka, Krak.-Przedm. 17.  
LWÓW, Księgarnia Naukowa, Zimorowicza 17.  
ŁÓDŹ, M. Arct i S-ka, Piotrkowska 105.  
POZNAŃ, M. Arct, plac Wolności 7.  
RÓWNE, Księgarnia Naukowa, Szosowa 27.  
WILNO, Księgarnia Stow. Naucz. Polskiego, Królewska 1.

SKŁAD GŁÓWNY DLA KSIĘGARZY:

Dom Książki Polskiej, Warszawa, plac Trzech Krzyży 8.

DRUKARNIA M. ARCTA W WARSZAWIE, NO WY ŚWIAT 41.

Akc. 215/2018/44/52



## Spis rzeczy części pierwszej.

	str.
Przedmowa	1
Wstęp	6
<b>Wytwarzanie ciepła</b>	6
Wartość opałowa 7.—Temperatura 10.—Paliwo stałe 12.—O paleniskach 17.—	
Paliwo ciekłe 24.—Paliwo i paleniska gazowe 25.—Gaz generatorowy (po	
wietrzny) 25.—Gaz wodny 28.—Gaz silniczy (mieszany) 30.—Gaz ziemny 33.—	
Tlen 33.	
<b>Wytwarzanie zimna</b>	33
Oziębiarki z kompresorami 34.—Maszyna absorbcyjna z amonjakiem 37.	
<b>Technologia wody</b>	38
Woda do picia 38.—Woda do zasilania kotłów 40.—Wody do innych celów	
technicznych 43.—Wody ściekowe z fabryk i miast 48.	
	przekład <i>J. Harabaszewskiego.</i>
<b>Kwas siarkowy</b>	45
Surowce i proces prażenia 46.—Metoda komorowa 49.—Metoda wieżowa 56.—	
Czyszczenie i stężanie kwasu 56.—Metoda kontaktowa 60.—Kwas siarkowy	
z siarczanów 66.—Siarka 66.	
<b>Sól kuchenna</b>	67
<b>Soda, siarczan, kwas solny</b>	72
Siarczan 74.—Kwas solny 77.—Soda według metody Leblanca 81.—Odpadki	
fabrykacji sody 84.—Soda amonjakalna 86.—Wodorotlenek sodowy 95.—	
Sód 96.	
<b>Sole potasowe</b>	98
Chlorek potasu 101.—Siarczan potasu 107.—Sole magnezowe 108.—	
Brom 110.—Potaż 112.—Popiół z roślin morskich. Jod 116.—Chromiany	
potasu i sodu 117.—Boraks 118.—Związki barowe 119.	
<b>Przemysł chloru</b>	121
Chlor z kwasu solnego 121.—Metoda Weldon'a 122.—Metoda Deacon'a 123.—	
Chlor i kwas solny z chlorku magnezowego 125.—Elektroliza chlorków me-	
tali alkalicznych 125.—Chlorki i wodorotlenki 127.—Chlor ciekły 134.—	
Wapno bielące (chlorek wapna) 135.—Elektrolityczne płyny bielące 138.—	
Chlorany sodu i potasu 139.	
<b>Związki azotowe</b>	141
Azotany 141.—Kwas azotowy 144.—Kwas azotowy z powietrza 147.—	
Kwas azotowy z amonjaku 151.—Amonjak 152.—Siarczan amonu 154.—	
Amonjak syntetyczny 157.—Cyjanamid wapnia (wapno azotowe) 158.—	
Związki cyjanowe 161.	
<b>Nawozy sztuczne</b>	164
Superfosfat 166.—Żużle Thomasa 169.—Nawozy azotowe, potasowe i mie-	
szane 170.—Mączka kostna 172.	przekład <i>J. Zawadzkiego.</i>
<b>Związki glinu</b>	173
Siarczan glinu i alun 173.—Glin 175.—Ultramaryna 177.	
	przekład <i>J. Harabaszewskiego.</i>
<b>Zaprawy</b>	181
Wapno palone 181.—Piecze wapienne i cementowe 182.—Zaprawa po-	
wietrzna 190.—Cement i zaprawa wodotrwała (wodna) 191.—Cement	
portlandzki 192.—Rozdrabniarki 196.—Cement portlandzki z żużla 204.—	
Cement romański 205.—Wapno wodotrwała, cement wapienny 205.—Ce-	
menty pucolanowe 206.—Piaskowiec wapienny (sztuczny) 207.—Gips 208.—	
Szkło wodne 209.	przekład <i>L. Kossakowskiego.</i>



<b>Szkło</b>	211
Białe szkła wapniowe i szkła butelkowe 214. — Surowce 218. — Topienie, piece 220. — Wyrób szkła 225. — Szkło lustrzane 227. — Szkło ozdobne, kryształowe, ołowiawe 229. — Szkło do celów fizycznych 230. — Szkło kwarcowe 231. — Szkła nieprzezroczyste 232. — Szkło farbowane 233. — Szkła opalizujące 234. — Syntetyczne kamienie szlachetne 235. — Zwierciadła 235. <i>przekład W. Lesińskiego.</i>	
<b>Wyroby z gliny</b>	236
Gлина 238. — Piece do wypalania wyrobów glinianych 243. — Podział wyrobów glinianych 246. — Porcelana 247. — Kamionka 252. — Fajans 253. — Majolika 254. — Cegły 254. — Materiały ogniotrwałe 255. <i>przekład K. Czechowskiego.</i>	
<b>Oświetlenie gazowe</b>	257
Przebieg gazowania 259. — Wyrób gazu surowego 260. — Oczyszczanie gazu surowego 263. — Gaz wodny nawęglony 266. — Zbieranie i rozprrowadzanie gazu 268. — Własności gazu. Płomień 269. — Światło żarowe Auera 271. — Gaz olejowy 273. — Acetylen 274. — Gaz do balonów. Wodór 276.	
<b>Koksownictwo</b>	272
Przyrządzanie koksu 272. — Piece do koksowania 280. — Produkty uboczne 286. — Siarczan amonu 286. — Płóczka benzolowa 288. — Gaz świetlny z koksowni 290. <i>przekład J. Harabaszeńskiego.</i>	
<b>Metalurgia</b>	292
Hutnictwo żelaza 292. — Gatunki żelaza 294. — Żelazo i węgiel 295. — Rudy żelazne 297. — Żeliwo, proces wielkopiecowy 299. — Żelazo kowalne 308. <i>przekład W. Domańskiego.</i> Miedź 321. — Stopy miedzi 333. — Ołów 335. — Srebro 343. — Złoto 351. — Platyna 357. — Rtgęć 358. — Cyna 361. — Cynk 364. — Kadm 368. — Nikiel 368. — Kobalt 370. — Mangan, chrom, wolfram, molibden, tytan 370. — Bismut 371. — Antymon 372. — Arsen 373. <i>przekład J. Harabaszeńskiego.</i>	

**Ważniejsze omyłki w druku.**

str.	wiersz	wydrukowano	powinno być
6	3 od góry	Grahe	Grahl
127	2 od góry	wolt/sek	watt/sek



## PRZEDMOWA.

W naszej ubogiej naukowej literaturze technicznej technologia chemiczna zajmuje prawdopodobnie ostatnie miejsce. W ciągu jakich 100 lat naliczyć możemy zaledwie 7 podręczników, z których jedne z większą, inne z mniejszą słusnością możemy wciągnąć w rejestr wydawnictw z zakresu technologii chemicznej.

W 1814 Antoni Bader wydał „Technologję czyli naukę użytkowania z plodów przyrodzonych w niemieckim języku napisaną przez P. Funka, teraz na polski język przełożoną” (Warszawa, 1814, 8<sup>o</sup> str. 159), książeczka doczekała się następnie jeszcze trzech wydań (Warszawa 1818, Kraków 1819, Warszawa 1830<sup>1)</sup>). Ówczesne ministerstwo oświecenia — Dyrekcja Edukacji Publicznej — na skutek opinii Towarzystwa Elementarnego zaleciło „Technologję” szkołom wydziałowym i podwydziałowym. Ten fakt zalecenia książki przez władze szkolne, kilka wydań jej w ciągu 16 lat świadczy z jednej strony o uznawaniu przez czynniki rządowe i społeczeństwo potrzeby zaznajamiania młodzieży z realjami, z „wiedzą praktyczną”, zainteresowania ogółu sprawami technicznymi, z drugiej zaś jest dowodem dość elementarnego wykładu podręcznika. W drugiej połowie 3 dziesiątka zeszłego wieku w Wilnie, najważniejszym wówczas ognisku oświaty narodowej, profesor chemji tamtejszego uniwersytetu, uczeń i następca Jędrzeja Sniadeckiego, I. Fonberg rozpoczął druk większego dzieła, zamierzonego na 5 tomów, pod nagłówkiem: „Chemia z zastosowaniem do sztuk i rzemiosł”. W 1827 wyszedł tom I, „obejmujący wiadomości wstępne i naukę o ciałach prostych” na str. 464, tom II ukazał się w roku następnym a zawierał „naukę o ciałach złożonych pierwszego rzędu” na 780 str., w tomie III z r. 1829 autor podał „naukę o ciałach złożonych drugiego i trzeciego rzędu” na str. 407. Ani IV, ani V tom nie został opublikowany. W wydanych 3 tomach autor zajmuje się przeważnie chemją ogólną, z technologii można doszukać się ledwie wzmianek ogólnikowych.

Właściwy podręcznik technologii, aczkolwiek w szczuplejszym zakresie, jakbyśmy dzisiaj powiedzieli, podręcznik technologii chemicznej przemysłu rolniczego, dał nam w 1840 J. Belza. Jego „Zasady technologii chemicznej gospodarskiej” obejmowały dwa tomy. Część pierwsza, Warszawa, 8<sup>o</sup>, (str. 252) traktowała „o wypalaniu wódki”, część druga (str. 198) „o warzeniu piwa, wyrabianiu octu, otrzymywaniu cukru z buraków, wydobywaniu krochmalu i przerabianiu go na cukier, wybijaniu olejów i t. p.”; do części pierwszej włączone zostały wiadomości

<sup>1)</sup> Por. F. Kucharzewski „Piśmiennictwo” techniczne polskie, Warszawa r. 1921 str. 545.



o aparatach gorzelnianych, podane przez P. Kaczyńskiego i uwagi praktyczne K. Kruka nad gorzelnictwem krajowem, do drugiej znowu uwagi praktyczne tegoż Kruka nad warzeniem piwa. Po latach 11 Belza wydał ponownie swoje dzieło, ale już w jednym tomie (Warszawa 1851 str. 450) pod tytułem: „Zasady technologii chemicznej gospodarskiej, obejmujące naukę o wypalaniu wódki, warzeniu piwa, wyrabianiu różnych napojów wyskokowych, otrzymywaniu octu i cukru z buraków, wydobywaniu mączki i przerabianiu jej na syrop, wybijaniu olejów i t. p.”.

Dopełnienie technologii organicznej Belzy stanowiły „Zasady technologii chemicznej, obejmujące wiadomości, treściwie zebrane o fabrykacji i użytkach ważniejszych produktów mineralnych” przez T. Rybickiego (Warszawa r. 1846, 8° str. 326 i XVII<sup>1)</sup>). W przedmowie autor podał źródła, z których czerpał materiał, były to: „Chemja stosowana do przemysłu, wydana przez Dumasa w języku francuskim, Chemja techniczna Schubartha i Technologia chemiczna Knappa, obie w języku niemieckim”. Rok 1846 wz. 1851 (II wydanie Zasad technologii J. Belzy) zamyka pierwszy okres czasu. Na okres ten przypadają początki rozwoju przemysłu w dawnej Kongresówce, ale zarazem w części przynajmniej tego okresu oświata narodowa na wszystkich stopniach kwitła niekrepowana pod opieką i kierownictwem rodzimych władz. W okresie następnym, który ciągnął się do Wielkiej Wojny Światowej, przemysł przedewszystkiem w dawnej Kongresówce ugruntował się, wzmógł się na siłach, natomiast oświata narodowa z wyjątkiem krótkiej przerwy za reformy Wielopolskiego w Kongresówce i rządów Rady Szkolnej Krajowej, ograniczonych tylko do terenu dawnej Galicji, cofnęła się w podziemia. Jedyna Szkoła politechniczna (od 1877) z językiem wykładowym polskim we Lwowie z jedną katedrą technologii chemicznej nie mogła sprostać zadaniu i rozbudzić żywszą działalność na polu naukowem. Dlatego też w tym drugim okresie, przeszło dwa razy dłuższym od pierwszego, mamy do zanotowania zaledwie 3 obszerniejsze wydawnictwa treści technologicznej. W 1877 J. Grabowski przy współudziale A. Fuchsa opracował i wydrukował pierwszą część przekładu „Podręcznika technologii chemicznej” R. Wagnera, całość, obejmująca str. 1072 i XXI, ukazała się po dwóch latach w Warszawie nakładem spółki wydawniczej księgarzy. To obszerne dzieło niemieckiego profesora technologii w Würzburgu było przez 3 dziesiątki lat jedyną w polskim języku podręczną książką dla chemika technika. Wprawdzie rok 1893 przyniósł „Encyklopedję techniczną, podręcznik praktyczny technologii chemicznej, w zastosowaniu do przemysłu, rękodziel, rzemiosł, sztuk, rolnictwa i gospodarstwa domowego, opracowaną podług najnowszych źródeł, pod redakcją dr. A. Weinberga, dr. J. Wiernika, St. Praussa, M. Flauma i E. Małyszczycyckiego”,<sup>2)</sup> ale rzecz ta ani układem alfabetycznym, ani poziomem nie odpowiadała wymaganiom podręcznika technologii chemicznej. Dopiero w r. 1908 nasze piśmiennictwo techniczne zyskało krótki podręcznik technologii chemicznej, stojący na poziomie ówczesnej wiedzy, kiedy B. Miklaszewski zrealizował projekt redakcji „Chemika Polskiego” z r. 1904 i wydał

<sup>1)</sup> F. Kucharzowski w swem „Piśmiennictwie” na str. 571 podaje rok wydania 1837, str. X i 432, egzemplarz z księgozbioru Szkoły Chemicznej w Warszawie nosi datę 1846, str. 326 tekstu właściwego i XVII objaśnień wyrazów chemicznych, mineralogicznych i fizycznych.

<sup>2)</sup> Wydawnictwo „Przeglądu Tygodniowego” (Warszawa, 1893 8°), dwuszpaltowe str. 801 pierwotnie od 1886 wychodziło zeszytami.



zbiorowo opracowane dzieło: „Technologie chemiczna ogólna podług dr. S. Schultza „Kurzes Lehrbuch der chemischen Technologie” <sup>1)</sup>). Książka ta jest wyczerpana i dziś już przestarzała.

Brak podręcznika technologii chemicznej dotkliwie daje się odczuć młodzieży studjującej chemję w wyższych zakładach naukowych. Brak ten jest szczególnie szkodliwy dziś, gdy dzięki odzyskaniu niepodległości i zjednoczeniu ziem polskich otwary się szerokie widoki rozwoju dla przemysłu chemicznego. Upłynie zapewne jeszcze lat kilka, zanim pomyśleć będzie można o wydaniu podręcznika oryginalnego, dlatego też chcąc zaspokoić palącą potrzebę, należało wydać przekład dobrego podręcznika obcego. Wybór nasz padł na książkę Osta. Jest to najbardziej rozpowszechniony podręcznik technologii, w przeciągu lat 33 (1889—1922) doczekał się 12 wydań niemieckich i przekładu na wszystkie niemal języki europejskie. Na powodzenie to książka Osta niewątpliwie zasługuje. Można by jej zarzucić to i owo, możnaby wymienić np. podręczniki Le Chateliera, które pragną torować nowe drogi dla wykładu technologii i postawić wykład ten na wyższym poziomie naukowym, nie można jednak wskazać książki, obejmującej całokształt technologii zgodnie ze współczesnym stanem wiedzy, opracowanej bardziej jednolicie, jasno i systematycznie. Jednolitością ujęcia książka Osta przewyższa np. zbiorowy podręcznik Neumanna i tem okupuje słabsze nieco opracowanie pewnych działów, w których autor nie jest specjalistą.

Przekładu polskiego dokonało kilku chemików i technologów polskich, dążeniem redakcji było zachowanie pomimo to jednolitego charakteru książki. Przekład opracowano na podstawie wydania 9-go, uzupełniono go według wydania 10-ego i nast.; tłumacze naogół trzymali się ściśle tekstu niemieckiego i jedynie tłumacz rozdziału o szkłe uważał za stosowne przerobić niektóre ustępy. Z większych zmian w innych rozdziałach wymienić należy dodanie ustępu o metodzie Mościckiego otrzymywania kwasu azotowego, oraz szeregu wiadomości, dotyczących przemysłu chemicznego na ziemiach polskich; pominięto zato niektóre mniej ważne szczegóły z danych dotyczących Niemiec, zachowując zresztą wszystkie ważniejsze informacje o wytwórczości przemysłu niemieckiego i światowego. O zestawieniu danych statystycznych dla ziem polskich tak opracowanych, jak Ost podaje dla Niemiec, nie mogło być jeszcze mowy w chwili drukowania książki; sądzimy, że dla czytelnika polskiego mieć będą wartość i te informacje, które o stosunkach naszych już teraz podać było można.

Terminologia polska w dziedzinie technologii chemicznej nie jest jeszcze ustalona, byłoby bardzo pożądaną, gdyby krytyka terminów przez nas używanych posunęła naprzód tę sprawę. Za wszelkie uwagi pod tym względem będziemy Szanownym Kolegom b. wdzięczni, prosimy o nadsyłanie ich pod adresem Sekretarjatu Polskiego Towarzystwa Chemicznego. (politechnika w Warszawie).

Podręcznik Osta wychodzi w 2 zeszytach, wobec tego zmieniliśmy nieco porządek rozdziałów, dając w części I przemysł nieorganiczny, paliwo, gaz i koksownictwo, w części II technologję organiczną.

<sup>1)</sup> Warszawa 1908, str. 455.

*J. Harabaszewski*  
*J. Zawadzki*



## WSTĘP.

Technologia jest to nauka o metodach przetwarzania surowców, dostarczanych przez przyrodę, na przedmioty użytkowe, „dobra ekonomiczne”.

*Technologia mechaniczna* zajmuje się zmianą formy, np. przekształceniem drewna na naczynia, żelaza na szyny, włókna bawełnianego na tkaninę. Przedmiotem *technologii chemicznej* jest nauka o przeistoczeniu materji, np. drewna na węgiel i kwas octowy, żelaza na witrjol żelazny albo czerwień żelazną, bawełny surowej na strzelniczą i na jedwab sztuczny. W fabryce nie wyodrębnia się tych dwóch dziedzin; w hucie szklanej mamy czynności chemiczne, o ile szkło wyrabiamy przez topienie materiałów surowych: piasku, wapienia, siarczanu sodowego i t. d., i mechaniczne, kiedy kształtujemy szkło wklęsłe lub tafłowe.

Cukrownictwo stanowi przeważnie dziedzinę technologii mechanicznej, ponieważ burak i trzcina zawierają już gotowy cukier i trzeba jedynie wydzielić go z soku, mamy tam jednak tyle pomocniczych czynności chemicznych, że cukrownictwo zaliczamy do technologii chemicznej. Wogóle podział technologii na chemiczną i mechaniczną ma na celu jedynie ułatwić uczenie się i nauczanie. Technologia chemiczna jest czemś całkiem innym, niż chemja teoretyczna, jest ona zbiorem wielu umiejętności poszczególnych, wśród których chemja stanowi najważniejszą. W dawnych czasach, jeszcze przed 70 laty, technologia chemiczna ograniczała się przeważnie do opisu sposobów fabrykacyj, wypróbowanych w ciągu wieków, dzisiaj stawiamy pytanie, dlaczego postępujemy tak a nie inaczej i na nie szukamy odpowiedzi. Nauka przedostała się do fabryk, nawet laik wie, jakich gwałtownych przewrotów nasza cywilizacja doznała dzięki naukowym badaniom chemicznym, którym zawdzięczamy rozwój fabrykacji nawozów sztucznych, prochu bezdymnego, barwników sztucznych, rozkwit oświetlenia gazowego. Jednak młody chemik z tytułem doktora, rozpoczynając pracę w fabryce, przecenia często naukę teoretyczną. Po dokładniejszym wejrzeniu znajdujemy w przemyśle wiele doświadczeń nagromadzonych, mało jeszcze opanowanych przez teorię, widzimy to i w hutach, i w cementowniach, fabrykach pokostów, browarach, garbarniach.

Rzadki to przypadek, kiedy nauka stwarza nowy przemysł, jak barwników z mazi pogazowej, najczęściej bywa naodwrot: gaz z węgla kamiennego wynaleziono na drodze prób praktycznych; na fabrykacji kwasu siarkowego sposobem kontaktowym, stworzonej empirycznie, kształtowała się teoria o substancjach kontaktowych. \*)

\*) Twierdzenie to idzie trochę za daleko, fabrykacja kwasu siarkowego metodą kontaktową rozwinęła się właśnie dzięki umiejętnemu zastosowaniu teorii do zdobyczy empirycznych. (*Przyp. tłum.*)



Trafnie powiedziano, że praktyka opanowuje w nieznannej krainie pewien doniosły punkt, a następnie z pomocą nauki podbijamy powoli całą krainę. Z drugiej strony uprawiać tylko czysty empiryzm, to znaczy, nie korzystać z najlepszego naszego oręża. Jedynie wysoce wykształcony chemik z wiedzą, ugruntowaną na ogólnej naukowej podstawie, może dzisiaj ostać się w walce konkurencyjnej.

Przemysł rozwija się rączo, zamiast prochu czarnego zjawia się proch bezdymny i dynamit, obok kwasu azotowego z saletry chilijskiej wyrabia się kwas ten z powietrza, a gdy np. ultramaryna nie znajduje więcej pokupu, wytwarza się czerwień żelazną albo niebieskie barwniki z mazi. Tonie, kto nie zdolen płynąć z tym prądem. *Ścisłe wzajemne oddziaływanie teorii i praktyki* jest niezbędne dla pomyślnego rozwoju obydwóch; było ono jedną z istotnych przyczyn rozkwitu umiejętności i techniki chemicznej w Niemczech.

Po chemii *maszynoznawstwo* stanowi główny filar techniki chemicznej. Byłoby błędem sądzić, że proces chemiczny, który przebiega w probówce, musi się również udać i na większą skalę. Sposób przyrządzenia sody amonjakalnej na małą skalę znany był przed 100 laty, ale dopiero w 1864 r. udało się Solvay'owi uczynić go zdolnym do życia wielkofabrycznego przez skonstruowanie odpowiednich aparatów. Wielki przemysł powołały do życia na dobre dopiero postępy w budowie aparatów, przemysł kwasu siarkowego rozwinął się dzięki komorom ołowianym, przemysł gorzelniczy—kolumnom destylacyjnym. Dzisiejsze aparaty do parowania, do destylacji w próżni, wirówki, paleniska gazowe, piece pierścieniowe, wyroby z szamoty, a nie w mniejszym stopniu doskonale maszyny parowe, są to narzędzia, bez których nie mógłby istnieć wielki przemysł chemiczny. Każdy chemik fabryczny — a do takich należy większość chemików, czynnych w przemyśle—musi posiadać pewne wiadomości z maszynoznawstwa i jeżeli nawet nie można wymagać od niego, by umiał budować maszyny i aparaty, to powinien jednak przynajmniej rozumieć budowę, umieć odczytać rysunek techniczny, żeby móc się porozumieć z konstruktorem, oraz umieć szkicować.

Działalność przemysłowa ma na celu sprzedaż wytworzonych dóbr z zyskiem, o tyle też technologia chemiczna należy do ogólnej ekonomji, „Komini nie dymi bez korzyści”. Fabrykant musi, nawet gdy ma kupca do pomocy, posiadać pewne wiadomości o życiu gospodarczem, musi wiedzieć, na jakie dobra jest popyt, czy z surowców zaofiarowanych można takie dobra z zyskiem wytwarzać i gdzie je się da zbyć. Musi znać ustawę celną, cła wwozowe na surowce, podatki konsumcyjny na dobra we własnym kraju a cła wwozowe w kraju cudzoziemskim. Zniesienie podatku od zacieru, zamiast którego zjawil się podwyższony podatek konsumcyjny, miało decydujący wpływ na wytwórczość spirytusu w Niemczech, albowiem podatek na spirytus przekracza kilkakrotnie koszty produkcji, również „konwencja brukselska” międzynarodowa, zawarta w 1903 r., była kwestją żywotną dla cukrownictwa w Niemczech. Niemcy są skazane na wywóz znacznej części swych produktów chemicznych; wartość niemieckiego wywozu wogóle stanowiła w 1913 r. 10,2 miliardów, z czego około  $\frac{1}{11}$  przypadalo na wytwory chemiczne w ściśle znaczeniu tego słowa, wartość wwozu całkowitego wynosiła 11,1 miljarda marek. Ponieważ Niemcy w znacznej mierze stały się państwem przemysłowem, pomyślność gospodarcza ich zależy przeważnie od umów celnych z obcemi państwami. Przemysł chemiczny b. Kon-



gresówki nie mógł rozwijać się przed wojną z powodu braku węgla koksującego i cel na węgiel, na sól i inne surowce, oraz z powodu różniczkowych taryf kolejowych w państwie rosyjskiem; tylko wysokie cło na kwas siarkowy spowodowało rozwój tej gałęzi przemysłu.

*Ustawa patentowa* ochrania eksploatację wynalazków, podsyca ducha przedsiębiorczości i lepiej zabezpiecza niż tajemnica. Ustawa patentowa Rzeszy Niemieckiej (1879-91) zabezpiecza sposób, nie rzecz, i na drodze „wstępnego badania” określa, czy sposób jest nowy i czy stanowi postęp, dlatego niemieckie patenty były bardzo cenione. *Ustawodawstwo społeczne* o zabezpieczeniu starości, o nieszczęśliwych wypadkach, ograniczeniu pracy kobiet i dzieci nakłada na przemysł wielkie obowiązki i ciężary, tak samo i higiena publiczna w sprawie zdrowotności robotników, gazów kominowych i wód odpływowych. Upodobanie publiczności kupującej zmusza nieraz do pracy nieracjonalnej, tak samo przepisy władz państwowych, według których czysty spirytus albo czystą sól trzeba umyślnie „skażać” dodatkami o nieprzyjemnym smaku. Podług teorii ekonomji fabrykacja będzie tem doskonalsza, im przeróbka surowca całkowitsza; powinna ona dawać tylko produkty główne i uboczne sprzedażne, a wcale nie pozostawiać odpadków. Praktyka często się nie stosuje do tej teorii, osobliwie młode gałęzie przemysłu. Kiedy ogromny popyt na sodę przed stu laty powołał do życia fabrykację sody Leblanca, wyrabiano z początku z chlorku sodowego tylko sodę a kwas solny puszczano w powietrze. Dopiero z zapotrzebowaniem chlorku wapna do sztucznego bielenia kwas solny stał się ubocznym produktem sprzedaży. Wreszcie udało się i „odpadki sody” przerobić na siarkę, a nawet na węgiel wapnia tak, że w tym sensie fabrykacja sody Leblanca osiągnęła doskonałość. Pomimo to pobiła ją soda amonjakalna, którą otrzymuje się znacznie taniej, chociaż zachodzi strata 35% chlorku sodowego i całej ilości chloru; marnuje się chlorek sodowy, ale znacznie mniej zużywa się drogiego węgla i pracy ręcznej, dlatego pomimo wielu odpadków fabrykacja jej jest bardziej ekonomiczna, niż sody Leblanca. W niektórych gałęziach przemysłu, np. naftowym marnuje się część surowego oleju skalnego, gdyż przesyłka do miejsca zużycia bywa za droga; w oddalonych lasach Rosji, Ameryki Północnej spala się jeszcze wiele drzewa jedynie po to, aby zużytkować potaż z popiołu; nawet w bardzo rozwiniętych gałęziach przemysłu żużel wielkopiecowy wyrzucają na haldy; ługi soli kuchennej, chlorku magnezu ściekają bezużytecznie do rzek a wartościowy azot z węgla spalanego idzie na marne. Wolno przecie trwonić bez obawy zarzutu niegospodarności sól kuchenną, wapniak, chlorek magnezu, których przyroda dostarcza aż nazbyt obficie, jeżeli za to oszczędza się wartościowy węgiel kamienny albo drogie siły robocze.

Rys. 1 na tablicy I podaje „drzewo genealogiczne” ważniejszych gałęzi przemysłu chemicznego (p. str. 8—9). Na najwyższej linii łuku wyszczególnione są surowce ze świata mineralnego, roślinnego i zwierzęcego, rząd poziomy na samym dole zawiera produkty końcowe, które idą do spożycia. Dwa środkowe rzędy podają produkty przejściowe, fabrykaty, które jednocześnie służą jako produkty pomocnicze i jako surowce do innych fabrykacyj. Linje, łączące ze sobą surowce i fabrykaty, wskazują na wzajemną zależność i dają jasny obraz często bardzo zawiąskanych powiązań gałęzi przemysłu. Obecnie znajdujemy się w okresie bezprzykładnego rozwoju przemysłu, który ogarnął wszystkie



państwa kulturalne, siłą napędą jego jest wymiana wszechświatowa, pracują dlań para i elektryczność, a miarę tego rozwoju podaje zużycie węgla i żelaza.

Na str. 17 i w rozdziale „o żelazie” uwidoczniony został graficznie wzrost produkcji węgla i żelaza w najważniejszych krajach przemysłowych w okresie ostatnich dziesięcioleci, na czele ze względu na ilość i skalę wzrostu stoją Stany Zjednoczone, Niemcy i Anglja, podczas gdy reszta krajów pozostaje za nimi w tyle, tamte trzy wydobywają  $\frac{1}{5}$  całkowitej ilości węgla i wytwarzają  $\frac{1}{5}$  ogólnej ilości surowca żelaznego. Z powodu wojny wymiana wszechświatowa ustała raptownie, osobiwie Europa Środkowa została prawie zupełnie z zewnątrz zablokowana<sup>1)</sup>. Przemysł Europy Środkowej, a więc i chemiczny, przybrał inny kształt, dostosował się do spożycia wyłącznie krajowych surowców i do wytwórczości na potrzeby wojenne, środków spożywczych dla wojska i ludności cywilnej, często wytwarzając podług metod niezwykłych, n. p. kwas azotowy, materiały wybuchowe, benzol, olej smarowy, spirytus drzewny, glicerynę z cukru, mydła, stopy metali, błonnik zamiast bawełny, kauczuk, żywicę, wapno azotowe, chleb K, pożywkę drożdżową, oleje roślinne, surogaty paszy i inne. Ten przemysł wojenny upadnie przeważnie, skoro wobec zawarcia pokoju wymiana wszechświatowa wejdzie z powrotem na drogę pokojowego niepowstrzymanego rozwoju. Dlatego nie można było podawać szczegółowego opisu produkcji specjalnie wojennej w tym podręczniku, również pominięta została statystyka za lata wojny.

*Układ materjału.* Materjału technologii chemicznej nie można podzielić podług zasadniczych substancyj chemicznych, jak w chemji teoretycznej, wogóle ścisła systematyka nie jest tutaj możebna, a zresztą i nie konieczna. Przemysł kwasów, alkaliów i chloru ujmują najczęściej jako „wielki przemysł chemiczny“, do nich przyłączają się nawozy sztuczne i związki glinu.

Niektóre gałęzie przemysłu: zaprawy, szkło, i ceramika, przemysł rolniczy, barwniki i metalurgia stanowią zamknięte samodzielne grupy, które również i w politechnikach lepiej wykladać oddzielnie.

W tym podręczniku materjał ujęty został w następujące rozdziały:

- |   |   |
|---|---|
| 1. Wytwarzanie ciepła. Paliwo.                  | 13. Szkło.  |
| 2. Wytwarzanie zimna.                           | 14. Wyroby z gliny.                               |
| 3. Technologia wody.                            | 15. Oświetlenie gazowe. Koks.                     |
| 4. Kwas siarkowy. Siarka.                       | 16. Metalurgia <sup>2)</sup> .                    |
| 5. Sól kuchenna.                                | 17. Oleje mineralne. Zwęglenie drzewa. Torf.      |
| 6. Soda. Siarczan sodowy. Kwas solny.           | 18. Tłuszcze i oleje tłuste.                      |
| 7. Sole potasowe.                               | 19. Cukrownictwo; skrobia.                        |
| 8. Przemysł chloru.                             | 20. Przemysł fermentacyjny; wino, piwo, spirytus. |
| 9. Związki azotu: kwas azotowy, amonjak, cyjan. | 21. Błonnik. Jedwab sztuczny.                     |
| 10. Nawozy sztuczne.                            | 22. Materiały wybuchowe.                          |
| 11. Związki glinu; ultramaryna.                 | 23. Barwniki. Farbiarstwo.                        |
| 12. Zaprawy.                                    | 24. Garbarstwo. Klej.                             |

<sup>1)</sup> Oryginał niemiecki, którego opracowanie podajemy, wyszedł w r. 1919.

<sup>2)</sup> W oryginale niemieckim „Metalurgia” umieszczona jest w końcu książki natomiast „Materiały wybuchowe w 12 rozdziale (Przyp. tłum.).



Literatura: Wagner-Fischer, Handbuch d. chem. Technologie, 2 tomy, 1900/2; Neumann, Lehrbuch d. chem. Technologie, 1912; Wichelhaus, Vorlesungen über chem. Technologie, 1912; Herzog, Chem. Technologie der organischen Verbindungen, 1912; Dammer, Chem. Technologie der Neuzeit, 3 tomy, 1910/12; Muspratt Encyclopädisches Handbuch d. techn. Chemie, 11 tomów i suplementy 1888/1921; Ullmann, Encyclopädie d. techn. Chemie, dotąd 9 tomy 1914/1921; Witt, Chem. Industrie im 20 Jahr hundert 1902; Escales, Industrielle Chemie, 1912; Müller, Die chem. Industrie (stan. gospodarcze), 1909; Erdmann-König, Warenkunde, 1915; Lunge-Berl, Techn. Chem. Untersuchungsmethoden 4 tomy, 1909/12; Rauter, Die Betriebsmittel der chem. Technik, 1905. Zeitschrift für angewandte Chemie, Lipsk; Chemiker Zeitung, Cöthen; Chemische Industrie, Berlin.

C. Chabrie, Traité de Chimie appliquée 2 tomy, 1905, 1908. Renard, Chimie, appliquée à l'industrie; A. Chaplet, Les industries chimiques modernes, 1912; F. Beltzer, La grande industrie tinctorielle, 1907.

Czasopisma: *Chimie et industrie, Revue de chimie industrielle, le Chimiste, Moniteur scientifique de Quesneville.*

Wagner. Podręcznik technologii chemicznej, tłumaczył J. Grabowski, 1879; *Encyklopedia techniczna*, pod red. A. Weinberga i innych, r. 1893 S. Schultz, Technologia chemiczna ogólna, oprac. pod red. B. Miklaszewskiego 1908. Pawłowski, Podręcznik analizy chemiczno-technicznej 2 tomy 1898, 1900/06; Wdowiszewski, Materjały w przemyśle fabrycznym, 1914.

*Chemik Polski. Przegląd chemiczno-techniczny „Przemysł chemiczny“ (Metan).*

Punkt ciężkości literatury chemiczno-technicznej tkwi w dziełach specjalnych, wymienionych na czele poszczególnych rozdziałów. Wogóle literatura nie ma takiej wartości dla technologii chemicznej, jak dla chemji teoretycznej. Najważniejsze zdobycze są nagromadzone w doświadczeniach fabrycznych, a te najczęściej są niedostępne.

---



## WYTWARZANIE CIEPŁA.

Lib. F. Fischer, Technologie d. Brennstoffe, 1896, 1901, Hinrichsen Taatzak, Die Chemie der Kohle, 1916; Haier, Dampkesselfeuerungen, 1910; Grahe, Wirtschaftliche Verwertung el. Brennstoffe, 1915; F. Fischer, Kraftgas, 1911; Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen, 1905.

Le Chatelier, Introduction à l'Étude de la Métallurgie. Le Chauffage industriel 1911, A. Chaplet et Roussel, Les combustions industrielles, 1909. E. Damour, I. Carnot, E. Rengade. Les sources de l'énergie calorifique, 1912; W. Bone, Coal and its scientific uses, 1918.

Ciepło jest zwykłym źródłem siły napędnej w dzisiejszym przemyśle; czerpią je z węgla kopalnego, w którym nagromadzony jest ogromny zasób energii słonecznej z zamierzchłych czasów; ośrodki wielkiego przemysłu znajdują się w pobliżu pokładów węgla. Również znaczenia nabrała siła wodna z chwilą, kiedy zapomocą prądu elektrycznego energję zaczęto rozprowadzać dogodnie, tanio; dzięki niej powstały nowe centra przemysłowe (Alpy, Norwegja, Niagara). Rzadziej używa się siły wiatru (statki, wiatraki). Ciepła prócz tego używa się do wywołania przemiany chemicznej i jako źródła reakcyj chemicznych endotermicznych, np. w wypalaniu wapna.

Ciepło wytwarzamy zapomocą paliwa (materiału opałowego), które przy spalaniu, t. j. łączeniu się z tlenem, wywiązuje ciepło spalania, mamy:

- a) paliwo stałe naturalne: węgiel kamienny i brunatny, drzewo, torf, i sztuczne: koks, węgiel drzewny;
- b) ciekłe: olej skalny, oleje z mazi, benzyna, spirytus;
- c) gazowe: naturalny gaz ziemny, i sztucznie wytwarzane: gaz wielkopieczowy, generatorowo-powietrzny, wodny, silnikowy, gaz z koksowni, gaz świetlny.

Obok tych materiałów opałowych, zawierających węgiel, korzystamy rzadziej z następujących źródeł ciepła:

1. siarki (w Sycylii) do wytapiania jej ze skały; pirytów przy ich wyprażaniu do fabrykacji kwasu siarkowego;
2. krzemu, manganu i fosforu w procesie fabrykacji żelaza zlewne; ciepło ich spalania utrzymuje żelazo w stanie stopienia;
3. ciepła spalania glinu do wysokich temperatur, do spawania i t. d.; do tych samych celów używa się dmuchawy z mieszaniną piorunującą;
4. ciepła gaszenia wapna, np. do oddzielania soku cukrowego, 1 kg. CaO, wiążąc się z wodą na Ca (OH)<sub>2</sub>, daje 277 kal.
5. z prądu elektrycznego do wysokich temperatur, w piecach lukowych i oporowych.

Większość reakcyj chemicznych, w których otrzymują się nowe substancje, przebiega egzotermicznie; wywiązujące się ciepło daje się często zużyć, często jednak także odprowadza się jako balast;

Przykłady: kwas siarkowy metodą komorową i kontaktową; proces siarczanowy i zagęszczanie kwasu solnego; wapno azotowe; estry kwasu azotowego; fermentacja.

### Wartość opałowa i temperatura.

Wartość cieplna paliwa mierzy się ilością ciepła w kalorjach jako wartość opałowa, albo natężeniem, w stopniach Celsjusa, jako temperatura, podobnie jak siła wodna mierzy się masą wody i wysokością spadku.



### Wartość opałowa.

Ilość ciepła wyraża się w kalorjach; kaloria albo jednostka ciepła jest to ilość ciepła, potrzebna do ogrzania 1 kg. wody od 14,5° do 15,5° (kaloria kilogramowa = Kal.); jej równoważnik mechaniczny wynosi 424 kilogramometrów, a równoważnik elektryczny 4170 amperowoltów.

Ciepło spalania ważniejszych rodzajów paliwa wynosi na 1 kg. i 1 m<sup>3</sup> gazu (0°, 760 mm.):

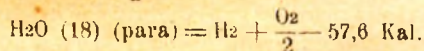
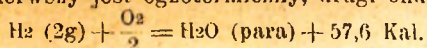
	1 kg.	1 m. <sup>3</sup>
Węgiel, czysty węgiel drzewny	8100 Kal.	—
Siarka rombowa, na dwutlenek siarki	2220 "	—
Wodór na wodę ciekłą	34200 "	3080 Kal.
" na parę wodną	28800 "	2590 "
Węgiel drzewny na tlenek węgla	2420 "	—
Tlenek węgla na dwutlenek węgla	2440 "	3050 "
Metan CH <sub>4</sub> na CO <sub>2</sub> i parę wodną	12000 "	8600 "
Etylen C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> " " "	11300 "	14300 "

Favre i Silbermann, którzy przed 60 laty oznaczyli ciepło spalania wielu substancyj, znaleźli dla węgla bezkształtnego 8080 Kal.; 1 kg. diamentu daje o 3% mniej 7870 Kal., grafit 7860 Kal.; odmiany alotropowe pierwiastku posiadają różne ciepło spalania. Siarka jednoskośna, przechodząc w rombowa, wywiązuje ciepło, które równa się różnicy ciepła spalania obydwóch odmian; tak samo wyzwała się ciepło podczas przejścia fosforu białego w czerwony. Przy spalaniu 1 kg. wodoru na wodę ciekłą wyzwała się więcej ciepła niż przy spalaniu na parę wodną w tej samej temperaturze; w ostatnim przypadku zużywa się ciepło na parowanie wody i mianowicie do zamiany 1 kg. wody o 0° w parę o 100° potrzeba 606,5 Kal., dla 9 kg. wody, powstałej ze spalania 1 kg. wodoru, w okrągłej liczbie 5400 Kal., stąd 34200 - 5400 = 28800 Kal.

Ciepło, wyrażone we wzorach termochemicznych, odpowiada gramoatomom. wzgl. gramocząsteczkom np.:

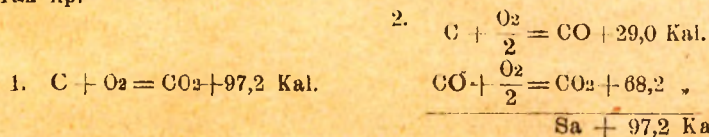


Już Lavoisier i Laplace wykryli prawo, że przy spalaniu węgla na dwutlenek, a wodoru na wodę wyzwała się tyle ciepła, ile pochłania się jego podczas rozkładu tych związków; proces pierwszy jest egzotermiczny, drugi endotermiczny.



Reakcje są odwracalne i można im nadać wyraz:  $H_2 + \frac{O_2}{2} \rightarrow H_2O (para) + 57,6 \text{ Kal.}$

Prawo stałości ogólnej sumy ciepła (Hess 1840) orzeka, że ilość ciepła, wywiązującego się w procesie chemicznym, nie zależy od tego, czy proces przebiega odrazu, czy odbywa dowolną ilość stadjów, a jedynie od początkowego i końcowego stanu układu. Tak np.



Ciepło reakcyj chemicznych podaje różnicę w zasobie energii substancyj reagujących, nieznaną nam zasób energii pierwiastków dla prostoty zakładamy = 0. Termochemia tworzy naukową podstawę gospodarki w świecie przemian chemicznych; w praktyce osobliwie posiada ona znaczenie dla ogrzewnictwa, elektrochemii, techniki materiałów wybuchowych, nauki o odżywianiu.

Zapomocą powyższych dat, otrzymanych empirycznie, daje się dokładnie obliczyć wartość opałową paliwa o znanym składzie chemicznym, np. gazów opałowych. 1 m<sup>3</sup> gazu wodnego (idealnego),



składającego się z jednakiej objętości tlenku węgla i wodoru, daje ciepło spalania:

$$0,5 \text{ m}^3 \text{ H} = 0,045 \text{ kg.} \times 28800 = 1296 \text{ Kal.}$$

$$0,5 \text{ m}^3 \text{ CO} = 0,623 \text{ kg.} \times 2440 = 1520 \text{ „}$$

$$\hline 1 \text{ m}^3 \text{ gazu wodnoczadowego} \quad 2816 \text{ Kal.}$$

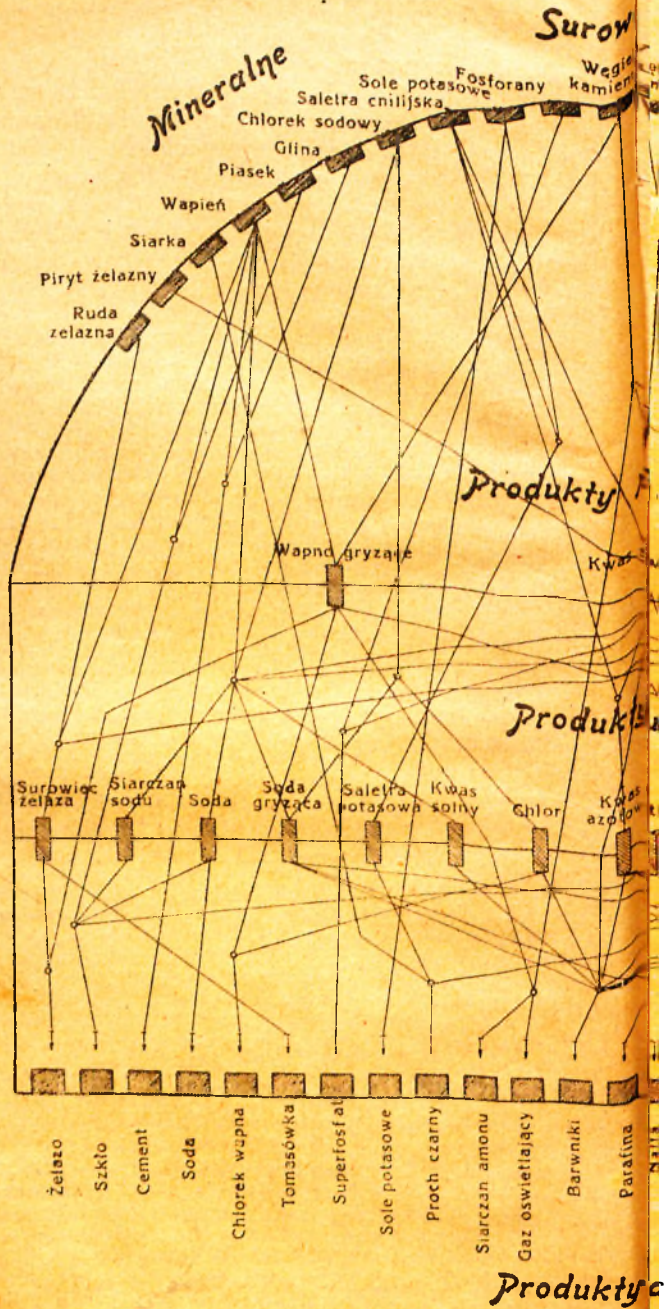
Dla paliwa ciekłego i stałego obliczenie daje się wykonać jedynie w przybliżeniu, ponieważ nie znamy powiązania poszczególnych składników chemicznych mieszaniny. Wartość opalową 1 kg. węgla kamiennego obliczamy podług wzoru Dulonga:

Wartość opalowa =  $81,0C + 288(H - \frac{1}{8}O) + 22,2S - 6W$ ,  
gdzie C, H, O, S i W oznaczają procenty węgla, wodoru, tlenu, siarki i wody higroskopijnej.

Wzór jest niedokładny, ponieważ uwzględnia ciepło spalania pierwiastków, podczas gdy mamy do czynienia ze związkami chemicznymi, następnie uwzględnia wodór gazowy, gdy H jest w związku stałym z węglem. Doniosłe znaczenie ma współczynnik  $\frac{1}{8}O$ ; wyraża on słusznie, że C i H węgla są już częściowo utlenione, odpowiednio do zawartości tlenu w węglu, ale nieścisły jest sąd, że wszystkie O powiązany jest z H:  $H - \frac{1}{8}O$ . Ciepło parowania wody, która powstaje przy spalaniu, wciągnięto do rachunku w liczbie 288 (zamiast 312). Pomimo tych nieścisłości wartość opalowa, uzyskana dla węgla kamiennego podług Dulonga, zgadza się z wartością, osiągniętą eksperymentalnie, do  $\pm 2\%$  +  $3\%$ ; do węgla brunatnego, torfu, drzewa, zawierających dużo tlenu, ten wzór nie daje się zastosować.

Przykład: Węgiel kamienny o składzie:

C = 80,97%	S = 0,41%
H = 5,05%	H <sub>2</sub> O = 1,52%
O = 8,00%	popiół = 2,78%
N = 1,27%	Sa 100,00





posiada wartość opałową podług Dulonga:  $81,0 (80,97) + 288 (4,05) + 22,2 (0,41) - 6 (1,52) = 7707 \text{ Kal.}$

Jako „wzór konwencjonalny” \*) skrócony dla wartości opałowej służy:  $81C + 290 (H - \frac{1}{8}O) + 25S - 6W.$

Jeżeli H spala się do wody ciekłej, wartość opałowa =  $81,0C + 342 (H - \frac{1}{8}O) + 25S.$

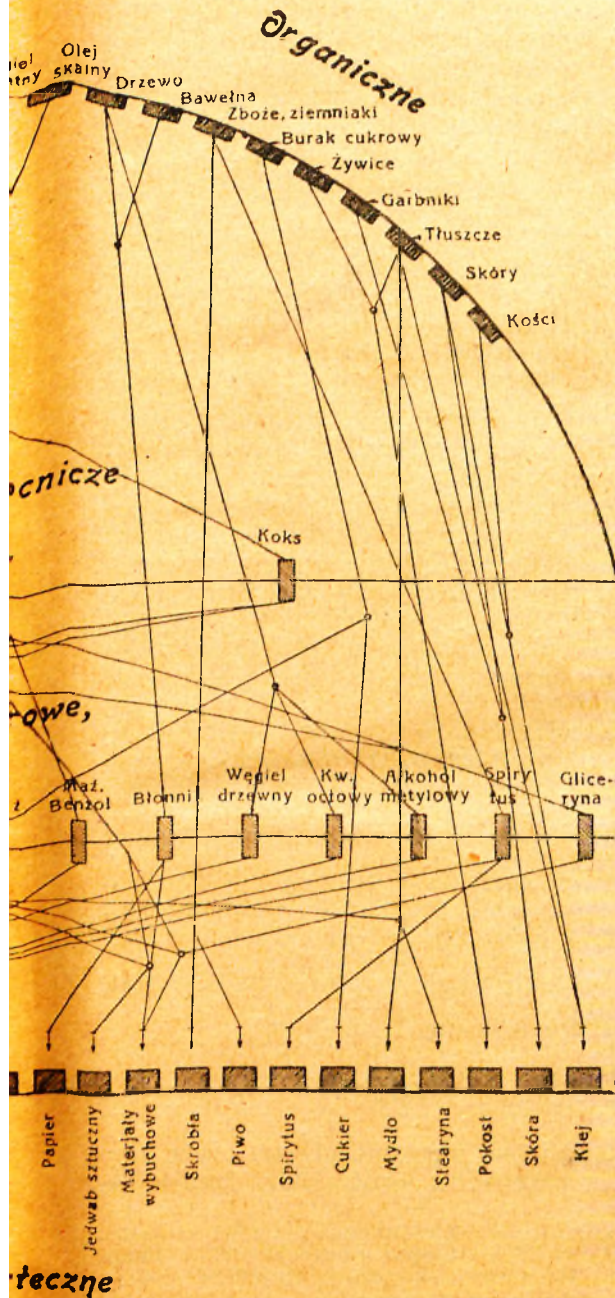
Oznaczamy eksperymentalnie wartość opałową za pomocą kalorymetru wodnego, bomby kalorymetrycznej Berthelota — Mahlera. (Fig. 2).

Odważoną ilość węgla, około 1 g. spalamy w grubościennej wewnątrz emaljowanej bombie stalowej B, napełnionej tlenem pod ciśnieniem 20—25 atmosfer. Pierścień ołowiany uszczelnia pokrywę. Węgiel k sprasowuje się na pastylkę i zapala za pomocą drutu rozżarzonego elektrycznie. Spalenie następuje momentalnie i całkowicie; pod ciśnieniem atmosferycznym bywa zwykle niecałkowite. Ciepło spalania zostaje oddane otaczającej bombę wodzie w raczynie mosiężnej A, z przyrostu temperatury wody oblicza się ciepło w kalorjach. Część ciepła pochłaniają metalowe części kalorymetru, tę wartość należy oznaczyć poprzednio, spalając substancję o znanym ciepło spalania (np. cukier trzcinowy). Naczynie zewnętrzne H służy do ochrony ciepła, R—mieszadło (schematycznie), t—termometr.

Od znalezionej w ten sposób ciepła spalania, zwanego także „wyższą” wartością opałową, odróżniamy techniczną „niższą” wartość opałową; w ostatniej obliczamy wodę jako parę, dlatego trzeba jeszcze obliczyć w kalorymetrze skroploną wodę i odjąć ciepło parowania od znalezionej wartości. Z reguły wystarczy, jeżeli przyjmując dla węgla kamiennego  $5,0\%H + 45\%H_2O$  i odjąć na 1 kg. węgla kamiennego  $0,45 \times 600 = 270 \text{ kal.}$  Większa strata wartości opałowej bywa w paleniskach z powodu znacznego ciepła właściwego pary wodnej, osobliwie bardzo duża w przypadku, gdy węgiel brunatny i torf zawierają obficie wodę.

Do oznaczenia wartości opałowej paliwa gazowego zbudował H. Junkers kalorymetr wodny, powszechnie dziś używany; spala się w nim odmierzoną ilość gazu, ciepło spalania gazy oddają wodzie.

\*) Wzór przyjęty przez związek techników w Niemczech.





## Temperatura.

Temperaturę wyznacza ilość kaloryj i ciepło właściwe substancji. W niektórych gałęziach przemysłu, np. dla topienia metali, ważniejszą rzeczą bywa wysoka temperatura niż ilość ciepła.

Pewna ilość ciepła ogrzewa rozmaite substancje do bardzo różnej temperatury; 1 Kal. ogrzewa 1 kg. wody o 1°C, 1 kg rtęci o 30°C, żelazo kowalne o 9°C. „Ciepło właściwe” wynosi dla wody=1, dla rtęci 0,033, żelaza kowalnego 0,111, żelaza lanego 0,241, miedzi 0,093, węgla drzewnego 0,241, lodu 0,480 itd; dla pospolitszych gazów pod stałym ciśnieniem:

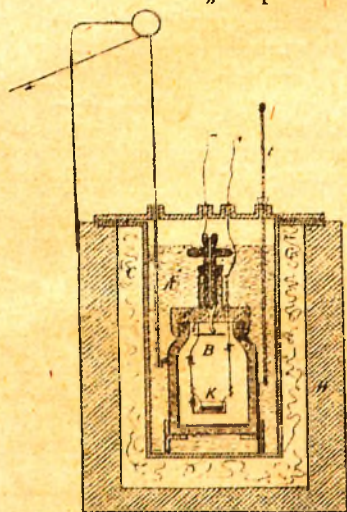


Fig. 2.

znalezione przy temp. obliczone\*)  
zwyyczajnej dla 3000°C

	znalezione przy temp. zwyyczajnej	obliczone*) dla 3000°C
Tlen	0,218	0,264
Azot	0,244	0,302
Wodór	3,410	4,232
Dwutlenek węgla (w 0°C)	0,195	0,423
Para wodna	0,480	0,888

Ciepło właściwe wzrasta niewiele wraz z temperaturą dla O, N i H, natomiast wzrost poważny mamy dla dwutlenku węgla i pary wodnej, w 3000 dla CO<sub>2</sub> przeszło dwukrotnie. Dokładne daty nie są znane dla wysokich temperatur, daty powyższe stosują się do spalania na wolnym powietrzu pod

ciśnieniem stałym, przy spalaniu zaś w naczyniu zamkniętem (bombie) dla objętości stałej należy brać liczby mniejsze (por. materiały wybuchowe).

Temperaturę spalania można obliczyć w sposób następujący: 28,800 Kal, jakie wywiązuje 1 kg. H w mieszaninie piorunującej ma ogrzać 9 kg. pary wodnej, stąd temperatura czystego płomienia tlenowodorowego wynosi  $\frac{28800}{9 \times 0,94} = 3,400^\circ\text{C}$ , jeżeli ciepło właściwe pary wodnej

w tej temperaturze=0,94. Temperatura spalania 1 kg. węgla w czystym tlenie podług obliczenia wynosi 4420°C, jeżeli przypuścić, że ciepło właściwe CO<sub>2</sub> w tej temperaturze=0,50: 1 kg C daje 3<sup>2</sup>/<sub>3</sub> kg CO<sub>2</sub> i 8100 Kal, stąd  $t = \frac{8100}{3^{2/3} \times 0,50} = 4420^\circ$ . W razie spalania węgla na powietrzu 8100 Kal, mają ogrzać oprócz 3<sup>2</sup>/<sub>3</sub>kg. CO<sub>2</sub> jeszcze 8,82 kg. N, dlatego

$$t = \frac{8100}{(3^{2/3} \times 0,352) + (8,82 \times 0,284)} = 2310^\circ\text{C}.$$

Temperatura spalania w powietrzu jest znacznie niższa, niż w czystym tlenie, ponieważ w pierwszym przypadku azot, który musi się

\*) Obliczono dla gramocząsteczki O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO = 6,5 + 0,0006T; dla pary wodnej = 6,5 + 0,0029T, dla CO<sub>2</sub> = 6,5 + 0,0037T, T<sub>0</sub> = -273°. Ciepło cząsteczkowe w temp. bezwzględnego zera (T=0) jest jednakowe dla wszystkich gazów, co jednak podług Nernsta dotyczy wyłącznie gazów o cząsteczkach dwuatomowych.



ogrzać, pochłania wiele ciepła; jeszcze bardziej obniża się temperatura wobec nadmiaru powietrza.

W rzeczywistości nie osiąga się tej temperatury, ponieważ

a) wiele ciepła traci się wskutek przewodnictwa i promieniowania, na wolnym powietrzu więcej, niż w zamkniętej przestrzeni;

b) w wysokiej temperaturze odbywa się *dysocjacja*. Reakcja  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{para}) \pm 115 \text{ Kal}$  jest odwracalna; rozpad cząsteczki wody na pierwiastki zaczyna się w  $1200^\circ$  i wzrasta z temperaturą; część wodoru nie ulega spalaniu w wysokiej temperaturze. Jeszcze bardziej dotyczy to dwutlenku węgla, który rozkłada się na tlenek węgla i tlen:  $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2 \pm 136 \text{ Kal}$ .

W temperaturze zwyczajnego paleniska, do  $1700^\circ\text{C}$  ta dysocjacja jest nieznaczna;

Stopień dysocjacji związku wyznacza współczynnik  $K$ , zależny od temperatury. reakcje gazów podlegają prawu działania mas, podług którego stopień przemiany pozostaje w stosunku prostym do iloczynu z cząsteczek reagujących. Dla reakcji  $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$  mamy równanie  $\frac{C^2(\text{CO}_2)}{C^2(\text{CO}) \cdot C(\text{O}_2)} = K$ , gdzie  $C$  oznacza stężenie, t. j. ilość gramocząsteczek gazu w  $1\text{m}^3$ , a  $K$  — stałą, zależną od temperatury. Podług Nernsta stopień dysocjacji  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  (pary) w  $1500^\circ$  i  $2000^\circ\text{C}$  przy różnych ciśnieniach cząstkowych wynosi  $W\%$ :

	CO <sub>2</sub>			H <sub>2</sub> O		
t	10 atm.	1 atm.	0,1 atm.	10 atm.	1 atm.	0,1 atm.
1500°	0,25%	0,7%	1,3%	0,1%	0,2%	0,5%
2000°	2,7%	5,2%	9,5%	0,8%	1,7%	3,2%

W razie obniżenia ciśnienia dysocjacja wzrasta, z jego wzrostem zmniejsza się; nadmiar tlenu obniża ją;  $\text{CO}_2$  dysocjuje łatwiej, niż  $\text{H}_2\text{O}$ .

W zwyczajnych paleniskach osiąga się wysoką temperaturę przez zastosowanie do węgla lub koksu dmuchaw powietrznych. Wywiązujemy wtedy znaczne ilości ciepła na małej przestrzeni i w krótkim czasie (w wielkich piecach); przez podgrzanie powietrza do dmuchaw podnosimy jeszcze wyżej temperaturę.

Duże znaczenie nadmiar powietrza, poważnie obniża temperaturę zawartość wody w węglu. Paleniska gazowe, w których gaz z powietrza można zlekka podgrzać, dają wysoką temperaturę, mianowicie gaz świetlny, gaz wodny. Warunkiem wstępnym jest wszędzie dobry materiał na piec, który ogranicza straty ciepła przez przewodzenie i promieniowanie. Najskuteczniejszym środkiem byłoby palenie w czystym tlenie. Temperaturę w wielkim piecu oceniają na  $1600\text{--}2000^\circ\text{C}$ , wszystkie jednak daty powyżej  $1775^\circ$  (temperatury topnienia platyny) są niepewne.

Temperaturę  $3000^\circ$  i wyżej osiągamy w technice na drogach następujących:

a) W PIECU ELEKTRYCZNYM. Tygiel grafitowy albo jakie inne topnisko, wyprawione węglem, ogrzewa się z pomocą dwóch elektrod przez prąd elektryczny; mamy piece lukowe albo „piece oporowe” (węglík wapnia). Można w takim piecu stopić nawet  $\text{CaO}$  i  $\text{SiO}_2$  i powoli parować węgiel.

b) W dmuchawie z gazem piorunującym. Gaz piorunujący wodorowy i acetylenowy ma często zastosowanie w „samospawaniu”, to jest spawaniu żelaza ( $\text{Cr}$ ,  $\text{Pt}$ ) bez spoidła (lutu), płomień nie powinien zawierać  $\text{O}$  w nadmiarze. Gazów tych używa się również do „przecinania” grubych płyt żelaza; najpierw podgrzewa się metal płomieniem gazu piorunującego na linii przecięcia, następnie spala się czystym mocno ścieśnionym tlenem na topniejący  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  i w ten sposób przecina się gładko.

c) Z pomocą *termilu* Goldschmidta; jest to mieszanina pyłku glinowego z tlenkiem żelazowym, zapalona przeobraża się podług równania:  $2\text{Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe} + \text{Al}_2\text{O}_3 +$



+185 Kal. i daje nadzwyczaj wysoką temperaturę tak, że żelazo, Cr, Mn, Pt,  $Al_2O_3$ , CaO i szamota topią się w niej łatwo. Glin posiada ze wszystkich metali największe ciepło spalania 7000 Kal. (Mg—6000 kal.), i chociaż w termicie wyzwała się tylko różnica ciepła spalania Al i Fe, mianowicie na 54g Al 185 kal. albo na 1 kg. termitu (25% Al) 950 Kal, to jednak temperatura podnosi się do 3000°, ponieważ ciepło właściwe  $Al_2O_3$  i Fe jest nieznaczące, a nadto *brak gazów, uprowadzających ciepło*, jak w procesie spalania węgla. Termit służy do spawania szyn tramwajowych, do ritowania i lutowania w wysokiej temperaturze; jako produkt uboczny powstaje krystaliczna glina, twardy „korund” (Por. wyroby z gliny). Sposób Goldschmidta oddaje doskonałe usługi przy otrzymywaniu trudnotopliwych metali, jak Cr, Mn.

*Pyrometria.* (Lit.: Bechstein, zur Messung der Temperaturen 1900. Burghess i Le Chatelier. Do pomiarów wysokiej temperatury służą pyrometry. Ścisłe są wyłącznie pyrometry powietrzne, naczynia, napełnione powietrzem (N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), których zawartość rozszerza się, wz. wywiera ciśnienia proporcjonalnie do temperatury; temperatura topnienia materiału na naczynia (platyna, szkło kwarcowe) stawia granicę zastosowaniu ich 1600—1700°C. *Pyrometr elektryczny* Le Chateliera zawiera ogniwo termiczne, składa się ono z platyny i stopu jej z rodem (10% Rh), mierzymy napięcie ogniwa, pyrometr wypróbowany jest do 1600°C. — *Optyczne pyrometry* oznaczają natężenie światła żarowego albo długość fali widma albo natężenie promieniowania dla pewnej długości fali za pomocą fotometru widmowego (Wannera). W ceramice, hutnictwie szklanem i przemyśle cementowym wprowadzano *stożki Seger*, składające się z mieszaniny kaolinu z innymi substancjami o określonej temperaturze zmiękczenia: N<sup>o</sup>1—42 miękną w granicach od 1100 do 2000°, drugi szereg 01—022—od 1100—600°. Szczegóły pod „*wyroby z gliny*”. Podobne usługi oddają mniej dokładnie pyrometry metalowe, są to małe próbki metali czystych o znanej temp. topnienia: Ag 960°, Au 1063°, Pt 1775°. — Żar ciemny czerwony leży między 500 a 700°, żar żółty 1000—1100°, biały 1200—1400°C.

## P A L I W O.

### A. Paliwo stałe.

DRZEWO. Skład elementarny bezwodnego drzewa jest dość jednaki i wynosi mniej więcej: 50% C, 6% H, 43% O, 0,5% N i 05% popiołu. Główne składniki stanowią celuloza (błonnik)  $C_6H_{10}O_5$  i substancje ligninowe. Drzewo świeże (zielone) zawiera 30—50%  $H_2O$ , suszone na powietrzu 20—25%. Gęstość drzewa bukowego wynosi 0,77, sosnowego — 0,47; metr<sup>3</sup> drzewa ułożonego waży 300—500 kg. Wartość opałowa z powodu wysokiej zawartości tlenu jest nieznacząca, ok. 3000 Kal na kg. drzewa, suszonego na powietrzu; również temperatura spalania jest niska; natomiast drzewo w wysokim stopniu posiada palność, t. j. zapala się łatwo, i „płomiennosc”, t. j. pali się długim płomieniem. Z powodu wysokiej ceny ma zastosowanie w ogrzewnictwie wyłącznie w okolicach, obfitujących w lasy, pozbawionych komunikacji albo tam, gdzie kładą nacisk na bardzo czysty materiał opałowy, np. w wyrobie szkła, porcelany. O wartościowym węglu drzewnym por. „Sucha destylacja drzewa”.

TORF jest to produkt butwienia roślin błotnistych obecnej epoki i stoi najbliżej drzewa. Wszędzie na bezodpływowych uizinach, gdzie parowanie wody nie dorównywa opadom, powstają zrazu na podłożu wapienistym „torfowiska nizinne” z traw, sitowia, wrzosu, krzaków różnych. Wśród nich osiedlają się bardzo wodniste mchy torfowe, gatunki sfagnum; nie potrzebują one prawie wcale soli odżywczych, u dołu zamierają, u góry rosną dalej i, wysysając wodę, wytwarzają ponad jej poziomem „torfowiska wyżenne” do 5—10 m. grubości z substancji, prawie wolnej od popiołu. W ciągu niewielu dziesięcioleci mogą powstać metrowe warstwy. Podług stopnia zbutwienia, rozróż-



zniamy młodszy luźny jasny „torf darniowy” i starszy zwięzły, ciemny „torf smolisty” (tłusty). Torf trudno odwadnia się suszony na powietrzu, z 25—30% wody okazuje wartość opalową ok. 4000 Kal.; szczegóły por.: „Zużytkowanie torfu”.

WĘGIEL BRUNATNY I KAMIENNY jest produktem zbutwienia przedhistorycznych roślin i powstał podobnie, jak dzisiejszy torf; te-  
raźniejszość dostarcza klucza do wyjaśnienia przeszłości.

Węgiel brunatny z formacji trzeciorzędowej powstał głównie z niż-  
szych roślin błotnistych, odpowiadających dzisiejszym mchom torfia-  
stym i z rzadkich drzew wysokopiennych (iglastych, palm, nielicznych  
liściastych), które w klimacie podzwrotnikowym pysznie krzewiły się  
w krainie bagnistej (jak w obecnej Florydzie), a później zagrzebane pod  
warstwą ziemi, uległy zbutwieniu. Często przechował się dotąd zupełnie  
dobrze układ budowy drewna poszczególnych pni. Znacznie starszy  
węgiel kamienny z formacji węglowej jest produktem dalej posuniętego  
butwienia, zdaje się, że i on przeważnie powstał z lądowej błotnistej  
roślinności, również jednak i z pływających morszczyń, które butwiały  
przy współdziałaniu bakterij i w czasie zmiennej kolei podnoszenia się  
i obniżania poziomu morza odkładały się w formie potężnych do 15 m.  
grubych pokładów naprzemian z warstwami ilu i piasku. Z budowy  
ówczesnych roślin nie prawie się nie zachowało. Jako produkt ostatecz-  
ny zwęglenia należy uważać stary *antracyt* dewoński i sylurski i naj-  
starszy krystaliczny *grafit* w łupkach krystalicznych i gnejsach.

Butwienie (zwęglanie, mineralizacja) polega na wzbogaceniu sub-  
stancji roślinnej w węgiel i zubożeniu w tlen, przytem wydziela się  
gaz błotny ( $\text{CH}_4$ ),  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  itd; gazy wybuchowe w kopalniach węgla  
kamiennego wskazują, że ten proces trwa jeszcze dzisiaj.

Czynnikami, który wytworzył węgiel kamienny, nie była wysoka  
temperatura, lecz *woda*, brak powietrza, bakterje, długi okres czasu,  
ciśnienie gór. Bergius wytworzył *sztuczny* węgiel kamienny, ogrzewając  
torf lub błonnik z wodą do 300—340° w naczyniu pod ciśnieniem; czysty  
błonnik daje wtedy w reakcji egzotermicznej (por. destylacja drzewa)  
prawdziwy węgiel kamienny, który odpowiada mniej więcej wzorowi  
 $\text{C}_{21}\text{H}_{11}\text{O}_2$  i 84,6% C, 4,7% H i 10,7% O. W zwykłej suchej destylacji  
drzewa powstaje węgiel ze znacznie mniejszą zawartością wodoru.

Przebieg procesu zwęglania uwiadcza skład, zresztą bardzo  
zmienny, paliwa stałego, rachunek wykonano w stosunku do substancji  
bezwodnej i wolnej od popiołu:

	Drzewo.	Torf.	Węgiel brunatny.	Węgiel kamienny.	Antracyt.
C	50%	55—60%	60—70%	75—90%	90—95%
H	6%	5,5—6,5%	5—6%	4,5—5,5%	2—3%
O	44%	30—40%	20—30%	5—15%	2—3%
N	0,3%	1—1,5%	0,5—1,5%	1—1,5%	0,1—0,5%
Wartość opalowa	4500 Kal.	5000—5400 Kal.	6—7000 Kal.	7500—8500 Kal.	8500 Kal.

WĘGIEL BRUNATNY. Znaczne pokłady posiadają Czechy, także  
Niemcy w zatoce kolońskiej do 100 m. miąższości, w Saksonji, na Łużycach,  
najczęściej w odosobnionych pokładach, często tuż pod powierzchnią tak,  
że urabia się go w odkrywkach. Węgiel brunatny bywa stale zabar-  
wiony na kolor brunatny, niekiedy aż brunatnoczarny, daje rysę brunatną,  
a z ługiem sodowym zawsze roztwór brunatny (odróżnienie od węgla ka-



miennego). Obfituje w bitumiczne, t. j. jeszcze nie zmineralizowane substancje, częściowo w kwasy próchnicowe, zawiera azot, często wiele gipsu i pirytu. Młody węgiel brunatny niemiecki jest ziemisty, obfituje w wodę (40—60%) i popiół tak, że wartość opałowa surowego węgla wynosi często ledwie 2500 kal. i nie nadaje się do dalekiego transportu. Wypalają go na rusztach schodkowych; często brykietują (por. niżej). Starszy czeski węgiel brunatny jest grubo-bryłowy, twarde, zawiera niewiele popiołu, 20—25%  $H_2O$ , posiada wartość opałową 4500—5500 Kal.

Cenny, w bituminy bardzo bogaty, węgiel brunatny w prowincji Saskiej zowie się węglem wylewnym (schwelkohle), przerabiają go na parafinę. „Węgiel smolisty” jest to starszy węgiel brunatny, zbliżony do kamiennego, prawie czarny, zbity o przelomie muszlowym, często daje się dobrze polerować (gagat); „lignit” albo drzewo bitumiczne jest produktem młodym i posiada wyraźną budowę drzewa, podobną do drzewa, które stulecia przeleżało pod wodą.

W Polsce zasługują na uwagę trzy obszary występowania węgla brunatnego. Na wyżynie Małopolskiej głównie w okolicach Siewierza, Zawiercia znajdują się pokłady węgla t. zw. blanowickiego, niekiedy, acz rzadko dochodzące do 2 m. grubości. Węgiel bardzo podobny z wyglądu do kamiennego, czarny, lśni, zawiera dość dużo popiołu i pirytu, należy do triasu. Produkcja jego skupia się w okolicach Nierady, Blanowic i Poręby.

Drugi obszar stanowią Karpaty, Podkarpacie i Podole. Lignity Karpat i Podkarpacia występują w wielu miejscach, ale naogół nie nabrały większego znaczenia górniczego, to samo można powiedzieć o węglu brunatnym wyżyny Wołyńsko-podolskiej. Najważniejszym ośrodkiem eksploatacji stały się okolice Rawy Ruskiej, Żółkwi, ale t. zw. burowęgiel tamtejszy jest dość liche, o małej wartości opałowej (2000 Kal.); w okolicach Złoczowa na Podolu pojawia się lignit.

Większe znaczenie praktyczne posiada węgiel brunatny 3-go obszaru, obejmującego północno-zachodnią część Polski: Pomorze, Poznańskie i przyległe części dawnej Kongresówki, należy on do mioceńskiego utworu burowęglowego, szczególnie na Pomorzu i w Poznańskim widoki rozwoju tego kopalnictwa są duże ze względu na odległość od zagłębia węglowego.

**WĘGIEL KAMIENNY.** Obfitują weń Niemcy, Anglja, Ameryka Północna i Chiny (niezbadane). W Niemczech zagłębie Ruhr dostarcza 58% całkowitej produkcji, okrąg Akwizgranu i Saary 9%, Śląsk Dolny i Zwickau w Saksonji po 3-4%, Śląsk Górny dawał 23%. Wydobywa się węgiel przez rozsadzanie pokładów; gazy wybuchowe, eksplozje pyłu węglowego zwalczą się przez zastosowanie lamp bezpieczeństwa, materiałów wybuchowych bezpiecznych, jak również przez zwilżanie chodników w kopalni i wentylację.

Węgiel kamienny jest zawsze czarny, rysa jego czarna lub czarno-brunatna, w przelomie najczęściej drzazgowaty z powodu uwarstwienia, niekiedy włóknisty, mniej lub więcej błyszczący (węgiel błyszczący i matowy). Skład (bez popiołu) waha się w granicach: 75-90% C, 6-4% H, 15-3% O, 0,2-2% N; nadto 1-3% S, częściowo związanej organicznie, 5-10% popiołu i 1-4% wody. Popiół, najczęściej napływowy, różni się od popiołu z drzewa przewagą siarczanów, krzemianów i pirytu; ostatni znajduje się częściowo w gruzkach, najczęściej w cienkich jak papier



listkach, pomiędzy warstwami węgla uwieczonych. Woda i ług nie rozpuszcza nic z węgla, eter i benzol — niewiele, pirydyna często 5-10%, smolistych substancyj węgla, pod ciśnieniem jeszcze więcej; węgiel k. zawiera nieco gazów  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{N}_2$ . Nie jest on bynajmniej martwym minerałem, oddycha na powietrzu i traci powoli na wadze. W wysokiej warstwie i na słońcu może się do tyła nagrzać, że sam się zapala wewnątrz, częściowo wskutek zawartości „nienasyconych związków”; nieco wilgoci i ciepła sprzyja temu; rozrzucenie w cienkich warstwach przeciwdziała samozapaleniu; w magazynach węgla należy stale baczyć na temperaturę. (Tegel Berlin ma dla 170,000 tonn węgla normę 8 m. wysokości). Najbezpieczniej składać węgiel pod wodą, co często się robi w Ameryce. Węgiel kamienny posiada bardzo rozmaity charakter, który decyduje o zastosowaniu; badanie obejmuje najpierw „próbę koksowania”: odważoną ilość sproszkowanego węgla wypraża się w zamkniętym tyglu, określa się wagę, wygląd i inne własności pozostałego koksu, jak i gazów wywiązujących się, por. Koksowanie. Rozróżniamy 4 główne grupy: węgiel chudy (najstarszy), tłusty, gazowy i gazowopłomienny, nie daje się jednak przeciągnąć ostrej granicy a również pewnie wnioskować o charakterze węgla z jego składu elementarnego.

Węgiel kamienny w Polsce zajmuje południowozachodni kąt obszaru do 6000 km<sup>2</sup>, w t. zw. Zagłębiu Śląskokrakowskim. Z tego obszaru przeszło połowa leży w granicach Śląska Górnego, 40%, w dawnej Galicji zachodniej i na Śląsku Cieszyńskim, a około 8% stanowi zagłębie dąbrowskie w byłej Kongresówce. Wśród równoległe nagromadzonych warstw piaskowca, łupku gliniastego, występują pokłady węgla kamiennego. Grubość wszystkich warstw zagłębia jest niejednakowa: z 7000 m. na zachodzie w okolicy Ostrawy spada niżej 2000 m. w części wschodniej około Dąbrowy Górniczej. Ilość pokładów takiego węgla, a tak samo grubość ich również jest różna: na Śląsku Górnym naliczono 124 pokłady, zdatne do eksploatacji, a więc grubsze niż 1/2 m. a dochodzące wyjątkowo do 8 m., na wschodzie, w Zagłębiu Dąbrowskiem znają 15 pokładów, ale wśród nich znajduje się jednolity pokład, mający 14 m. grubości. W kierunku z zachodu na wschód zmienia się również gatunek węgla. Na zachodzie, osobliwie na Śląsku Cieszyńskim, znajduje się węgiel tłusty, nadający się doskonale na koks hutniczy, na Śląsku Górnym, Środkowym, węgiel już mniej tłusty, gazowy daje koks gorszy, a dalej już na wschodzie węgiel nie koksuje się, dając proszek, jest to węgiel chudy, długopłomienny, taki węgiel posiada zagłębie Dąbrowskie i północna część zagłębia właściwego Krakowskiego.

Zasoby węgla kamiennego w zagłębiu Śląskokrakowskim po odliczeniu terytorjum niewielkiego, wkraczającego w obszar etnograficzny czeski, wynoszą 88 miliardów tonn, z tego na Śląsk Górny przypada 51 miliardów, dawną Galicję 21, Śląsk Cieszyński 11, zagłębie Dąbrowskie 5.

Zasoby węgla kamiennego w Niemczech bez Śląska Górnego określono na 216 miliardów tonn, Angji i Francji razem na 205 miliardów. (A. Schmidt. Die Steinkohlen in Oberschlesien und an der Saar etc. 1919).

*Węgiel chudy*, zwany również „krótkopłomiennym”, wywiązuje podczas koksowania zaledwie 5—10% gazów (substancyj lotnych), pali się krótkim płomieniem, pozostawia dużo koksu w postaci proszku piaszczystego, dlatego nazywa się jeszcze „węgiem piaszczystym”, ubogi w tlen i wodór. Nie nadaje się do gazowania, ani koksowania, natomiast stanowi doskonałe paliwo, gdzie nie potrzeba długiego płomienia, nie dymi, nie kopci ale zapala się trudno. Najwybitniejszy i najcenniejszy



z rodzaju węgla chudego jest antracyt, obfituje w niego Anglja. a osobliwie Stany Zjednoczone Ameryki Pół., w gorszym gatunku znajduje się antracyt na Ukrainie nad Donem; węgiel chudy służy między innymi do fabrykacji gazu wodnego, do ogrzewania centralnego.

*Węgiel tłusty* daje mocno spiekający się koks, dlatego zowią go węglem spiekowym, zawiera 5—10% O, 85—90% C i daje 12—24% gazów palnych o płomieniu silnie świecącym; sam skład elementarny węgla nie wyjaśnia zdolności spiekania się. Węgiel tłusty pozostawia dużo mocno spiekającego koksu, dlatego nadaje się doskonale do koksowni i jako węgiel kowalski, a gatunki bogate w gazy — do fabrykacji gazu świetlnego. Do opalania mniej chętnie go używają pomimo wysokiej wartości opałowej, gdyż silnie kopci. Obszar węglowy Ruhr obfituje w dobry węgiel tłusty. Węgle uboższe w gazy służą do ognisk kuźniczych.

*Węgiel gazowy płomienny*, z 15% i więcej O, uboższy od poprzednich w C, daje 30 do 45% gazów i pozostawia mniej koksu, pali się długim płomieniem, kopci umiarkowanie, służy do palenisk w piecach płomiennych, do gazowania. Między węglem tłustym a gazowym płomiennym stoi właściwy *węgiel gazowy*, najcenniejszy węgiel, który oddaje 15—30% gazów, osobliwie nadaje się do fabrykacji gazu świetlnego, koks z tego węgla spieka się mniej lub więcej. Osobliwe rodzaje węgla: angielski *węgiel świecowy* (Cannel coal), obecnie wydobywany, matowy o przełamaniu muszlowym, węgiel tłusty nadzwyczaj obfituje w gazy; „węgiel oleisty” i „łupek bitumiczny” prażone dają oleje; te trzy rodzaje powstały prawdopodobnie przy współudziale zwierzęcego „szlamu gnilnego” i, być może, po stuleciach przeszłyby w węgiel tłusty.

Węgiel idzie do handlu albo niesortowany, tak jak go wydobyto z kopalni albo sortuje się go podług wielkości ziarna jako „orzzech”. W zagłębiu Dąbrowskiem sortowanie skuteczniejsza się na następujących zasadach:

największe bryły mają 600×750 mm.  
 sortyment gruby nie przechodzi przez otwory 150×190 mm.  
 sortyment kostka I nie przechodzi przez otwory 70×70 mm.  
 sortyment kostka II „ „ „ „ 40×40 „  
 sortyment orzech I „ „ „ „ 27×27 „  
 sortyment orzech II „ „ „ „ 10×10 „  
 sortyment miał obejmuje od pyłu do kawałków mniejszych 10×10.

sortyment pospółka obejmuje kostkę II, orzech i miał oczyszczony na drodze mokrej od złoża. Wartość opałowa wynosi 6000 — 8000 Kal. i więcej, wolna od popiołu substancja węglowa może osiągnąć 9000 Kal. Popiół, najczęściej 5-7%, może poważnie obniżyć wyzyskanie wartości opałowej, osobliwie jeżeli się żużluje. Powoli uciera się zwyczaj kupna węgla na zasadzie analizy (popiołu, wartości opałowej, siarki).

*Brykiety. Węgiel prasowany.* Drobnny węgiel, który powstaje podczas wydobywania i sortowania, znajdują zły zbyt, korzystnie bywa przerobić go na koks albo brykiety. Aby otrzymać trwale brykiety z miału węglowego, dodaje się na gorąco spoidła w postaci 6—8% paku z węgla kamiennego i prasuje w formach pod znacznym ciśnieniem. Brykiety mają zastosowanie na statkach parowych, na lokomotywach, gdyż zabierają mało miejsca, można je bez obawy samozapalenia układać w wysokie stopy.

*Trwale brykiety z węgla brunatnego* można wyrabiać z niemieckich gatunków dopiero po odpędzeniu większej części wody, nie wymagają ono wcale spoidła. Miał z węgla brunatnego suszy się w piecu na ogrzewanych parą dwuciennych okrągłych płytach z mieszadłami, do 15 — 18% wody, następnie sprasowuje się w prasie Ektera, złożonej z potężnych form stalowych, pod ciśnieniem 1000—1500 atmosfer i w temp. ok. 75°, studzi się wodą; miał cementuje się na trwałe kawały w obecności niewielkiej ilości wody bez współudziału bituminów, rozpuszczalnych w benzolu; substancja węgla brunatnego okazuje się pod silnym ciśnieniem nieco plastyczną. Brykietów z węgla brunatnego używa się do ogrzewania mieszkań, do silników na gaz ssany; Wartość opałowa ich wynosi 4500 do 5000 Kal. Brykiety z surowego węgla prasowane na mokro rozsypują się na powietrzu.

Statystyka. Wytwórczość kopalni węgla kamiennego i brunatnego (w r. 1913. Stany Zjednoczone Am. Półn. 520 milionów tonn 38,5% (w tem 1/6 antracytu)†  
 Anglja 292 „ „ 21,6% (prawie wyłącznie w. kamiennego)  
 Niemcy 279 „ „ 20,7% (w tem ok. 1/3 w. brunatnego)  
 [Niemcy bez Śląska Gór. 235 „ „]



Austro-Węgry	53 milionów tonn	3,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> (w tem <sup>2</sup> / <sub>3</sub> w. brunatnego)
[Austro-Węgry (bez Śląska Cieszyńskiego i Galicji)	46 " "	" "
Francja	41 " "	3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> (prawie wyłącznie w. kamiennego)
Rosja	33 " "	2,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> (w tem <sup>1</sup> / <sub>3</sub> antracytu)
[Rosja bez Królestwa Pol.	26,2 " "	" "
Belgia	23 " "	1,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> (prawie wyłącznie w. kamiennego)
Ziemie polskie	57,6 " "	4,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> (wyłącznie węgla kamiennego)
z tego Śląsk Górny <sup>1)</sup>	43,8 " "	71 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> wytwórczości polskiej
(cały obszar)		
Śląsk Cieszyński <sup>2)</sup>	5,08 " "	14,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> " "
(cały obszar)		
Król. Polskie	6,83 " "	11,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> " "
Galicja	1,92 " "	3,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> " "

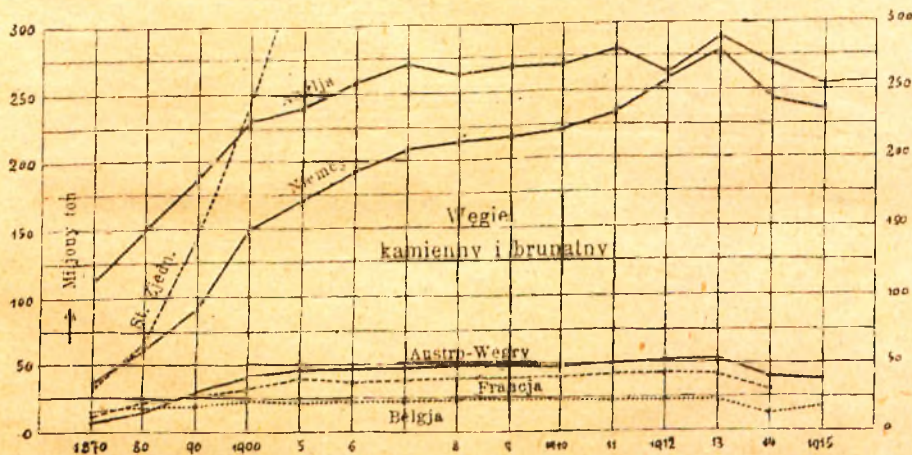


Fig. 3.

Wartość całej wytwórczości węgla w zagłębiu śląsko-krakowskim wynosiła w r. 1912 — 255 milionów rubli, robotników przemysł węglowy zatrudniał 177000 i dał zarobków w sumie 88,5 miliona rubli.

Zużycie węgla na osobę może służyć za miarę rozwoju wielkiego przemysłu, w 1912 wynosiło ono: w Stanach Zjedn. Am. Pn. 4,89 tonny; w Anglii 3,92; w Niemczech 3,56; w Belgii 3,41; we Francji 1,50; w Austro-Węgrzech 1,07; w Szwecji 0,86; w Hiszpanii 0,32; we Włoszech 0,29; w Japonii 0,19; w Rosji 0,17. Wzrost przemysłu wielkiego od 1870 r. w głównych krajach przemysłowych podaje wykres produkcji węgla na fig. 3.

## O PALENISKACH.

(URZĄDZENIACH OPAŁOWYCH).

Ciepło wytwarza się i przenosi w piecach, paleniskach. Rozróżniamy:

1. *Piece bez rusztu.* Paliwo miesza się z substancją ogrzewaną. Tutaj należą piece szybowe do celów metalurgicznych, np. wielkie piece; liczne piece wapienne, piece pierścieniowe. W wielu przypadkach paliwo ma również działać chemicznie, np. odtleniając w wielkim piecu.

<sup>1)</sup> Podług decyzji z 20/X 1921 Rady najwyższej ok. 80% produkcji węgla przyznano Rzeczypospolitej Polskiej (Przyp. tłum.).

<sup>2)</sup> Podług decyzji Rady najwyższej z d. 28/VII 1920 jedynie produkcja kopalni Silesia została przyznana Rzeczypospolitej Polskiej, reszta dostała się Czecho-Słowacji (Przyp. tłum.).



2. *Piece z rusztem.* a) *Piece płomienne*, leżące i stojące: substancja ogrzewana styka się jedynie z palącymi się gazami paleniska, które przeciągają poziomo albo do góry, albo na dół: prażaki (piece do prażenia rud), piece pudlowe, piece wapienne, piece obrotowe, piece do wypalania wyrobów z gliny, porcelany. b) *Piece naczyniowe* do ogrzewania retort, kotłów, wani, mufli, w których substancja ogrzewana zamknięta jest w naczyniu; tutaj należą mianowicie paleniska pod kotłami parowymi.

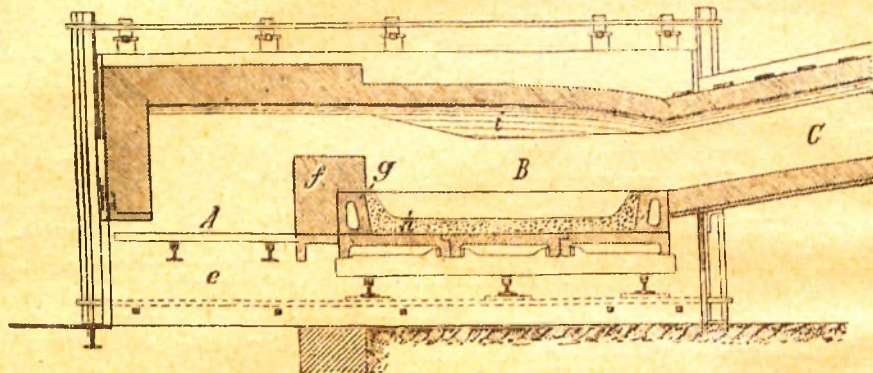


Fig. 4.

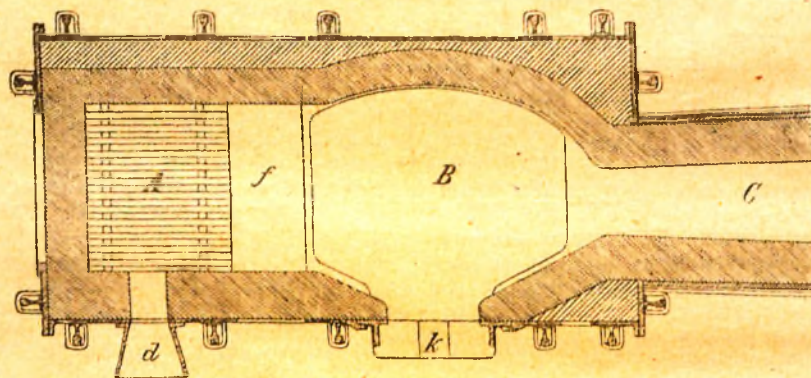


Fig. 5.

Fig. 4 i 5 na str. 18 podają *piece płomienne leżące*, mianowicie piec pudłowy do przeróbki surowca na żelazo spawalne; płomień, opływający surowiec, ma nie tylko ogrzewać, lecz nadto zapomocą nadmiaru tlenu utleniać, odwęgląć. Piec składa się z paleniska z rusztem *A*, drzwiczek do ładowania *d*, popielnika *e*, mostka *f*, ogniska *B*, drzwiczek roboczych *k* i kanału dymnego *C*, całość wyłożona ogniotrwałym murem, pokrywa *w* i *C* nieco sklepiona.

*Ruszt płaski* jest to płaszczyzna przerywana, utworzona z żelaznych sztabek, na niej spala się węgiel. Potrzebne powietrze dochodzi z dołu z popielnika poprzez warstwę węgla; drzwiczki do paleniska, poza chwilą ładowania, są zamknięte. Zdolność robocza rusztu zależy od wielkości powierzchni szczeliny w nim, które w rusztach równoległych dla



węgla kamiennego wynosi  $\frac{1}{3}$  całkowitej powierzchni. Gazy palące się z rusztu ciągną ponad mostkiem *f* z ogniotrwałego kamienia, mostek oddziela ruszt od ogniska i na skutek zwężenia kanału przyczynia się do zmieszania gazów palących się z powietrzem. Ognisko zbudowane jest jak na figurze 4 z mocnej płyty z żelaza lanego z pierścieniem zgiętym *g* z takiegoż żelaza, spoczywa na szynach, powietrze dopływa wolno z dołu, studzi i ochrania, w wydrążeniu pierścienia płynie woda do studzenia. Wewnątrz ogniska wyłożone jest ogniotrwałą masą *h*. W ognisku gazy palące się oddają częściowo swe ciepło materiałowi ogrzewanemu, jednakowoż można w niem osiągnąć działanie utleniające albo odleniające, zależy to od tego, czy przeważa powietrze, czy gazy palące.

Z ogniska gazy wyciągowe, składające się z  $\text{CO}_2$ , N, nadmiaru O i  $\text{H}_2\text{O}$  pary idą przez kanał do kominu. Komin ma na celu ułatwienie dopływu powietrza do paleniska (przez ssanie), przepływu gazów z paleniska przez piec, nadto odprowadzenie sadzy i szkodliwych gazów ( $\text{SO}_2$ ) do atmosfery.

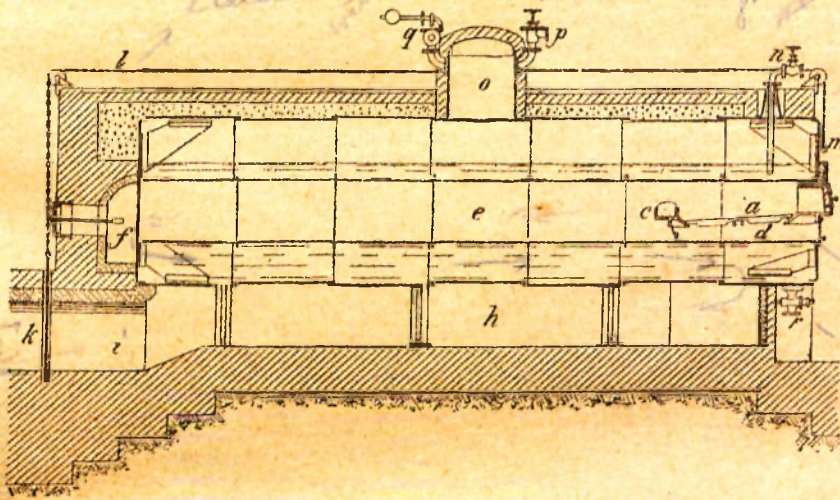


Fig. 6.

Silę ssania (ciąg) komin zawdzięcza ciepłu gazów spalinowych, które, rozszerzając się, wykonywają pracę... Siła ssania wzrasta w miarę różnicy w temperaturze powietrza wewnętrznego a zewnętrznego i wysokości kominu; przeciwdziała jej znaczne tarcie o ścianki kominu i wewnątrz o warstwy węgla na ruszcie. W razie niedostatecznego ciągu wtłaczają powietrze pod ruszt zapomocą dmuchawy. Do regulowania szybkości ciągu i dopływu powietrza służy szyber w kanale i ustawienie drzwiczek przed popielnikiem. Największy komin na świecie (Montana w Stanach Zjednoczonych Am. Pn.) ma 154 m. wysokości i 15,2 m. średnicy u góry.

Dla każdego przemysłu ważne jest urządzenie paleniska pod kotłami parowemi: palenisko tutaj może być pod—, przed albo wewnątrz kotła. Palenisko wewnętrzne posiadają jedno- lub dwururkowe kotły płomienicowe, cylindryczne, poziome z mocnej blachy żelaznej, w których leży jedna lub dwie rury płomienicowe, otoczone całkowicie wodą.



Fig. 6 i 7 podają kocioł dwururkowy płomienicowy w przekroju podłużnym i poprzecznym. Kocioł jak i dwie rury płomienicowe *e* są znitowane z oddzielnych pierścieni, jak wskazuje fig. 6. Kocioł wmurowywa się w ten sposób, że po obydwóch stronach i pod nim przewód paleniskowy pozostaje wolny. W przedniej części obydwóch rur płomienicowych *e* leżą ruszty płaskie *a* z mostkami ogniskowymi *b*, *c*, *b* oznacza drzwiczki paleniska a *d* — popielnik. Gazy spalinowe ciągną poprzez mostek, przez rury płomienicowe, wracają przez *f* z powrotem przez kanały boczne *g*, dochodzą do *h* i idą do kanału dymnego *i*. Na tej długiej drodze gazy oddają swe ciepło obmurowaniu i ściankom kotła a przez nie wodzie, dlatego „powierzchnie ogrzewalne”, pochłaniające ciepło, muszą być znaczne. Gazy spalinowe powinny kanały opuszczać o temperaturze nie wyższej, niż 200—250°, ta temperatura jest niezbędna do zabezpieczenia siły ciągu w kominie. Palenisko reguluje się zasuwą *k* na łańcuchu *lm*. Najniższy poziom wody w kotle powinien być ponad przewodami ogniskowymi bocznymi, jak i rurami płomienicowymi, do obserwacji służy wodoskaz na czołowej ściance kotła, tam umieszcza się manometr. Pompa do zasilania, która ma do przewyższenia wewnętrzne ciśnienie kotła, doprowadza wodę niezbędną przez zawór (wentyl) *n*; kurek spustowy *r* służy do częstego wypuszczania zawartości kotła, z odparowania wody powstałej. Na helmie *o*, pobierającym parę, znajduje się wentyl bezpieczeństwa *q*, obciążony pewnym ciężarem lub sprężyną; wentyl otwiera się, skoro ciśnienie wewnętrzne przekroczy pewną normę; zbyt wysokiej temperaturze zapobiega się zapomocą klapy bezpieczeństwa z łatwo topliwego stopu metali. Para dostaje się przez wentyl *a* do przewodu parowego, który obłożony jest masą izolacyjną (ziemią krzemkową itd.).

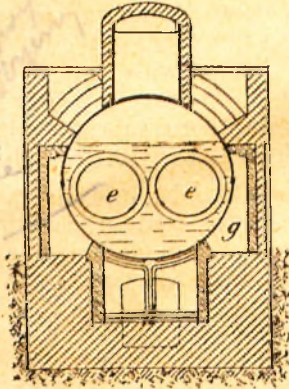


Fig. 7.

Fig. 8: A longitudinal section diagram of a water-tube boiler. It shows a horizontal cylindrical boiler with a large number of tubes (R) inside. A grate (a) is located at the bottom of the tubes. A door (c) is at the front. A chimney (i) is at the back. A pressure gauge (m) is on the side. A safety valve (n) is at the bottom. A steam valve (r) is also shown. The boiler is mounted on a base (s). Handwritten notes in Polish are present: 'wentyl gazowy' (gas valve) near the top left, 'wodoskaz' (water gauge) near the bottom left, and 'manometr' (manometer) near the bottom right.

Fig. 8.

Do pary o wysokim ciśnieniu 10—16 atmosfer służyć dzisiaj najczęściej kotły rurkowe wodne, w nich większa powierzchnia ogrzewalna wystawiona jest na działanie gazów ogniskowych i dają one parę szybciej, niż kotły cylindryczne. Połączeniem obydwóch typów jest kocioł Steinmüllera na fig. 8. Woda zasilająca dochodzi najpierw do



górnego kotła, spływa przez pionową rurę z prawej strony do kotła rurkowego na dole—rur wodnych, które na obydwóch końcach mają ujście w wodnych komorach — i podnosi się z lewej strony do góry. Pochylenie rur wodnych sprzyja szybkiemu obiegowi wody i szybkiemu wznoszeniu się pęcherzyków pary, w skrzynce kotła górnego para oddziela się od wody i sucha dochodzi do wentyla *D*. Ogrzewa się jedynie kocioł dolny z rusztu *R*, kocioł ten wmurowywa się tak, że gazy idą w kierunku strzałki zyzakiem i opływają znaczne powierzchnie ogrzewno rur wodnych. Odmulnik *F* w górnym kotle ma usuwać substancje, z których tworzy się kamień kotłowy; jednak lepiej naprzód oczyścić wodę.

Celem każdego urządzenia opałowego jest całkowite wyzyskanie wartości opałowej paliwa; przy paliwie stałym dalecy jesteśmy od tego. Węgiel kamienny nie miesza się dokładnie z powietrzem, do spalania niezbędnem, i spotrzebowanie powietrza bywa bardzo niejednakowe w rozmaitych stadiach palenia. Z dwójga ziego: niecałkowite spalanie na CO albo nadmiar powietrza—wybieramy ostatnie jako mniejsze i stosujemy mniej więcej dwukrotną ilość powietrza; ten nadmiar powietrza nagrzewa się i unosi znaczną część kaloryj bez pożytku do komina.

Dobre paleniska nie powinny dymić. *Sadza* składa się z delikatnych płateczków węgla, zmieszanych z mgłą ze smoly i pyłem lotnym; powstaje z węglowodorów, które wywiązują się podczas gazowania węgla w razie niecałkowitego spalania jego, przytem tem łatwiej, im węgiel bogatszy w gazy i im więcej węglowodorów zawierają te gazy. Węgiel chudy, antracyt i koks nie kopcą przeważnie. Kopeć może być nie tylko z braku powietrza, lecz również z powodu zbyt niskiej temperatury. Jeżeli ruszt naładować świeżym węglem, najpierw zacznie on „gazować“, obficie wydzielające się węglowodory nie spalają się całkowicie, częściowo z braku powietrza, częściowo z racji znacznej obniżenia temperatury w związku z „gazowaniem“. Można uniknąć kopczenia nawet przy węglu, bogatym w gazy, jeżeli podczas gazowania do paleniska doprowadzić odpowiednią ilość górnego powietrza przez ruchome okienko w drzwiczkach paleniska, najpewniej unikamy kopczenia przez spalanie węgla chudego, ciągle ładowanie rusztu i podgrzewanie powietrza. Umiarkowany kopeć nie wywołuje straty na paliwie, godnej uwagi, ta daje się odczuć dopiero przy silnem kopczeniu, któremu towarzyszy wydzielanie się tlenku węgla.

Ruszt płaski powinno się często i równomiernie ładować węglem ziarnistym, najlepiej za pomocą urządzeń mechanicznych: urządzenia do zasypywania (Leacha, Münckenera) ruszty trzęsące, ruszty łańcuchowe bez końca (Babcock i Wilcox; Fitzner i Gampfer). Powietrze podgrzewa się w ten sposób, że częściowo prowadzi się przez wysoką przestrzeń międzyrusztową (Caddy) albo poprzez gorące mury (Wilsmann). Takie urządzenia są w znacznem użyciu, ale z powodu złożonej konstrukcji wymagają częstej naprawy; sprawne są urządzenia do zasypywania Münckenera a dla dużych kotłów rurkowych wodnych ruszty łańcuchowe bez końca: ruszty płaskie zestawione z ruchomych sztab, poruszają się około dwóch krążków naprzód i wtył, pobierają węgiel i powracają próżne.

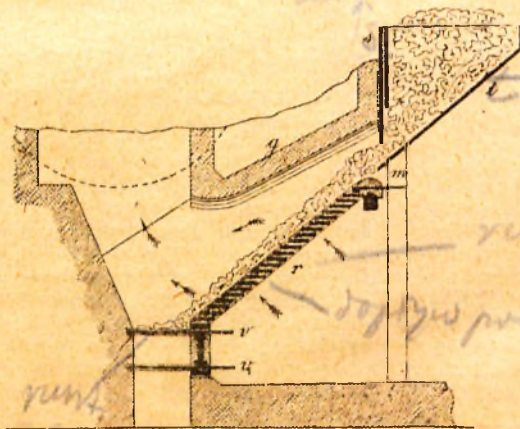


Fig. 9.

poruszają się około dwóch krążków naprzód i wtył, pobierają węgiel i powracają próżne.



Prościej można osiągnąć ciągłe ładowanie zapomocą *schodkowego* lub innego *pochyłego rusztu*. *Ruszt schodkowy* (Fig. 9 str. 21) składa się z płaskich sztab *r*, które leżą jedno nad drugim w kształcie schodków. Z leja *t* z zasuwa *s* zsuwa się węgiel, musi jednak być równomiernie ziarnisty i nie powinien się skwalać, nie można się obejść bez tego, żeby od czasu do czasu nie trzeba było przegarnąć węgla kolo *m* i między prętami rusztu. Podwójny ruszt zasuwkowy, na dole rozwierający się *v* i *v*, ułatwia wydalanie popiołu, nie dopuszczając nadmiaru powietrza; powietrze ma dopływać tylko z zewnątrz przez ruszt schodkowy. Wypróbowane pochyłe ruszty o pomysłowej konstrukcji posiadają paleniska Ten-Brinka, Donneleya, Schomburga, Cario i t. d.

W paleniskach na miał węglowy np. w piecach obrotowych węgiel wdmuchuje się pod kocioł albo do rury obrotowej, ruszt tutaj jest zbyteczny. Trudność polega w kosztownem rozdrabnianiu węgla na pył suchy, grubszy prosek spala się niecałkowicie, kanały ciągowe zatykają się; delikatny pył spala się gładko jak olej; por. „Cement”.

Sprawność paleniska pod kotłem mierzy się ilością odparowanej wody. Ponieważ potrzeba 600 — 650 Kal. do zamiany \*) 1 kg. wody w parę, przeto przy dobrym węglu kamiennym o wartości opalowej 7500 Kal. można odparować 12 kg. wody. W rzeczywistości osiąga się 75% teoretycznej wartości użytkowej; 25%, w złych paleniskach do 50% idzie na straty. Największa część strat pochodzi z tej ilości ciepła, którą unoszą z sobą gazy spalinowe do komina, rzadko pociągają gazy niespalone, (CO) niewiele uchodzi ciepła z sadzą i popiołem, większa strata pochodzi z powodu przewodzenia i promieniowania.

Przy idealnem spaleniu czysty węgiel dałby spaliny, wolne od tlenu, składałyby się na nie 79% obj. N. i 21% obj. CO<sub>2</sub>, ponieważ 1 objętość tlenu powietrza wytwarza taką samą objętość CO<sub>2</sub>. Przy zużyciu dwa razy więcej powietrza, niż tego wymaga teoria, spaliny zawierać będą oprócz 79% obj. N. 10,5% obj. CO<sub>2</sub> i 10,5% obj. O. Tlen i CO<sub>2</sub> stanowią razem przy palenisku na koks i węgiel chudy w przybliżeniu 21% obj., przy większości gatunków węgla kamiennego 19-20% obj., jeżeli (jak to najczęściej bywa) nie uchodzi do komina niespalony CO. Z zawartości CO<sub>2</sub> i temperatury gazów kominowych można z dokładnością, wystarczającą dla praktyki, obliczyć stratę na ciepło. Do ścisłych oznaczeń potrzebna jest całkowita analiza gazów kominowych.

Jeżeli np. gazy kominowe zawierają przy palenisku koksowem 10% obj. CO<sub>2</sub>, 11% obj. O i 79% obj. N albo na 100 g. CO<sub>2</sub> i 80 g. O i 503g N (waga gazów por. str. 26), tedy na 1 kg. koksu 92% spalonego czyli na 0,92 kg. spalonego węgla idzie do komina: 3,37 kg. CO<sub>2</sub>, 2,69 kg. O i 16,90 kg. N. Wobec temperatury tych gazów kominowych = 200°, t. j. o 200° wyższej, niż doprowadzane powietrze do spalania unoszą one ciepła:

ciepło właściwe:

$$\begin{aligned} 3,37 \text{ kg. CO}_2 &\times 0,24 \times 200^\circ = 162 \text{ Kal.} \\ 2,69 \text{ kg. O} &\times 0,22 \times 200^\circ = 118 \text{ „} \\ 16,90 \text{ kg. N} &\times 0,25 \times 200^\circ = 845 \text{ „} \end{aligned}$$

Razem 1125 Kal.

W razie gdy wartość opałowa koksu wynosi 7500 Kal., strata 1125 Kal. czyni 15%, taki odsetek ciepła nieodzowny jest do zapewnienia ciągu w kominie. Gdy gazy kominowe uchodzą o temp. 300°, strata na ciepło wynosi 22,5%. Przy obniżeniu zawartości CO<sub>2</sub> do 5% t. j. kiedy spalanie odbywa się z czterokrotnie większą ilością powietrza, straty wynoszą dla t. = 200° wz. 300° 29,2% i 43,5% wartości opalowej koksu. Te daty są w przybliżeniu słuszne i dla węgla kamiennego, jednak suma CO<sub>2</sub>+O zmniejsza się do 20 — 19% obj; ponieważ nieco tlenu spala się z wodorem węgla na wodę.

\*) Podług Regnaulta, 1 kg. wody o 0°C do zamiany w parę o t° wymaga 605,5+0,305 t. Kal. Woda przy nadwyżce ciśnienia 1 atmosfery (1 at = 1 kg. ciśnienia na 1 cm<sup>2</sup>) wrze w temp. 119,6°C, przy 2 at. 132,8°C, przy 4 at. 151°, przy 5 at. 58 i przy 6, 7, 8, 9, 10 at. 164°, 170°, 174,5, 179° i 183°C.



Przykłady z praktyki: Gatunek węgla kamiennego	Próba I Górnośląski Orzech	Próba II. Ostrawski Orzech
Wartość opalowa . . . . .	6784 Kal.	7.100 Kal.
Gazy kominowe, CO <sub>2</sub> . . . . .	8,4% obj. 240°C	4,8% obj. 340°C
Zużycie powietrza w stosunku do ilości teoretycznej . . . . .	1 : 2,09	1 : 3,5
Na 1 kg. węgla odparowano wody . . . . .	7,3 kg.	6,6 kg.
Sprężność . . . . .	70,3%	49,5%
Straty . . . . .		
1) w ciepłe gazów kominowych . . . . .	18,7%	41,8%
2) CO i sadzy . . . . .	0,1%	0%
3) popioły . . . . .	1,0%	2,7%
4) przewodzenie i promieniowanie (różnica) . . . . .	9,9%	6,0%
	Ogółem 29,7%	50,5%

Pierwszy przykład wskazuje na średnie palenisko, drugi na bardzo złe. Przy dobrym palenisku kotłowym osiąga się niekiedy 12% obj. CO<sub>2</sub> i więcej. Dzięki zdatości palacza, oznaczeniom CO<sub>2</sub> i temperatury można uniknąć znacznych strat. Skonstruowano wiele rozmaitych skomplikowanych aparatów do oznaczenia automatycznego i wykreślenia zawartości CO<sub>2</sub>, np. Ados; są one w wielkim użyciu.

**Szkodliwość gazów kominowych.** (Lit. Haselhoff i Lindau, Die Beschädigung der Vegetation durch Rauch, 1903). „Plaga dymu”, wzrastająca z rozwojem przemysłu i miast, ma swą przyczynę w widocznej czarnej sadzy i w składnikach kwaśnych gazów kominowych. Sadza jest uciążliwa, gdyż brudzi i zaciemnia atmosferę, nie wywiera jednak bezpośrednio szkodliwych wpływów ani na człowieka, ani na roślinę. Niema palenisk „dymochłonnych” powszechnie skutecznych, por. str. 21. Środek ciężkości plagi dymowej tkwi w kwaśnych składnikach gazów kominowych, w niewidzialnym gazowym dwutlenku siarki (t. zw. kwasie siarkowym), który nawet w bardzo małym rozcieńczeniu stanowi na świetle (słonecznym) dziennym silny jad dla roślin (nie dla ludzi), to samo można powiedzieć o fluorku krzemu, kwasach: siarkowym, solnym, fluorowodorowym i t. d., które w powietrzu zagęszczają się na mgłę i zwykle działają osobiście niszcząco na małym terenie. Liście na drzewach dostają plam, igły brunatnieją i opadają, i roślinność ostatecznie marnieje, najwrażliwszymi okazują się drzewa iglaste (sosna); w razie większego rozcieńczenia kwasów proces niszczenia postępuje powoli. Takie uszkodzenie roślinności widać w pobliżu hut, fabryk kwasu, nawozów sztucznych, ultramariny i innych, jeżeli gazy wyciągowe niedostatecznie się odkwasza, niekiedy nawet w pobliżu cegielni (SiF<sub>4</sub>) i wielkich palenisk na węgiel. Wiele jednak innych przyczyn wywołuje analogiczne choroby roślin.

W Anglii, gdzie szkodliwość dymu najpierw dała się bardzo odczuć, ustawa o alkaliach z 1863 i ustawy z 1881 o fabrykach chemicznych kwasów siarkowego, solnego i innych określają największą dopuszczalną zawartość w gazach kominowych SO<sub>3</sub> na 9,154 g (4 grany w m<sup>3</sup>) a HCl—0,458 g. w 1 m<sup>3</sup>. W Niemczech każdorazowo przy udzieleniu koncesji wydają fabrykom chemicznym przepisy stosownie do warunków miejscowych. Węgiel kamienny z 1% siarki lotnej daje przy normalnym spalaniu z ilością powietrza 2 : 1 gazy kominowe z 0,04% obj. SO<sub>2</sub> = 1,5 g. SO<sub>3</sub> w 1 m<sup>3</sup>, z reguły gazy takie nie są szkodliwe, mogą jednak szkodzić w wielkiej masie albo kiedy wypływają z niskich kominów lub w wąskich dolinach. W miejscowościach zamieszkałych powinien być wykluczony z użycia na opał węgiel z zawartością siarki lotnej większą ponad 3%.

Do oznaczenia zawartości SO<sub>2</sub> i SO<sub>3</sub> w gazach kominowych przeciąga się powoli przez rurkę 10kulkową z mianowanym roztworem jodu n. p. 50 litrów gazów z komina; w jednej połowie oznacza się miareczkowo SO<sub>2</sub>, w drugiej wagowo ogół SO<sub>3</sub>. Obecność kwasów w atmosferze wykrywamy przez analizę liści roślinnych, najlepiej igieł sosnowych. Zawartość S, Cl albo F w atmosferze oznacza się wtedy



tylko, gdy ich znajduje się znacznie więcej ponad naturalną normę. Kwas siarkowy chwytają również, zawieszając pęczki bawełny, nasyconej wodorotlenkiem, należy jednak zauważyć, że nawet w okolicach zupełnie wolnych od dymu obecne bywają związki siarki, prawdopodobnie w postaci siarczanów.

## B. Paliwo ciekłe.

Donath u. Gröger, Die flüssigen Brennstoffe 1914.

Paliwo ciekłe znalazło najpierw zastosowanie w postaci odpadków z oleju skalnego kaukaskiego (z Baku), wrzących powyżej 350°, zwanych *mazutem*, w nowszych czasach do celów opałowych służą w jeszcze większym zakresie rozmaite surowe oleje skalne, które obfitują w azot i siarkę i trudno się dają rafinować na naftę do oświetlenia, jak ropa kalifornijska, ropa z Indyj Wschodnich, Teksasu i in., następnie wysokowrzące destylaty oleju skalnego, mazi pogazowej z węgla kamiennego i brunatnego: mają one zastosowanie w metalurgji do stapiania i wyżarzania metali, do pieców tyglowych, płomiennych i do konwertorów: w hutnictwie szklanem, do szybkich statków wojennych i t. d. Naogół są one droższe niż węgiel, ale zajmują mniej miejsca i posiadają wartość opałową około 10000 Kal.; z odmierzoną ilością powietrza, regulowaną przez zasuwę, wdmuchuje się je w postaci delikatnych kropelek z „forsunki“, rozpylacza, który w podwójnej dyszy prowadzi wewnątrz olej, zewnątrz powietrze ściśnione albo parę wysoko prężną; olej w tym stanie spala się gładko, jak gaz.

*Silniki na olej.* Zamiast żeby zapomocą olejów opałowych najpierw zamieniać wodę w parę a następnie parę w maszynie parowej albo turbinie przeobrażać w pracę, silnik na olej wykonywa bezpośrednio pracę. Silnik Diesla (fabryka maszyn w Augsburgu—Norymberdze od 1898) spala wysokowrzące „oleje gazowe“ w postaci ciekłej; są to zwykle składniki oleju skalnego wrzące ok. 300°, produkty przejściowe między naftą do oświetlenia i olejami smarnymi, które dotąd miały małe zastosowanie a występują obficie; oprócz tych olejów stosują ciężkie oleje z mazi węgla kamiennego i brunatnego. Oleje surowe są gorsze, gdyż zanieczyszczają łatwo silnik. Silniki na olej wprowadzone zostały do marynarki handlowej i wojennej z racji, że zajmują niewiele miejsca a posiadają znaczną sprawność i przekształciły już znacznie budowę okrętów; na sprawność łodzi podwodnych wywarły decydujący wpływ.

W silniku czterotaktowym Diesla tłok (1) ssie powietrze do cylindra, następnie (2) zagęszcza je do 30—35 at, przyczem powietrze rozgrzewa się tak silnie, że wtryskiwany pył olejowy płonie bez zapalu specjalnego i spala się dość szybko. Gorące gazy pędzą tłok z powrotem; rozszerzając i oziębiając się wykonywają pracę; wreszcie (4) gazy spalania zostają wyrzucone. Silnik zużywa na K. M. około 200g oleju, do tego 10 l. wody, chłodzącej zanurzoną część cylindra pracującego; wyzyskanie energii jest tutaj większe na skutek ściśnienia, niż w silnikach gazowych...

*Benzyna* służy jako opał po zgazowaniu w silnikach benzynowych, w wozach ciężarowych, w lotnictwie. Benzynę z oleju skalnego) o temp. wrzenia 70—110° gazuje się w cylindrze roboczym, następnie miesza z wessanem powietrzem i mieszaninę doprowadza do wybuchu zapomocą zapalniczki, podobnie jak mieszaninę gazów w silnikach gazowych. Ponieważ olej skalny nie daje dostatecznej ilości benzyny, powoli zastępuje ją bogatszy w węgiel *benzol* z mazi węgla kamiennego. Wartość opałowa obydwóch wynosi 9500—10000 Kal. z kg.

Znacznie droższym jest spirytus z wartością opałową ok. 6000 Kal., jako paliwo nie kopcające używa się w gospodarstwie domowym.



### C. PALIWO i PALENISKO GAZOWE.

Do doskonalszym paliwem od stałego (ciekłego), jest gazowe. Gaz miesza się łatwo z powietrzem tak, że a) do całkowitego spalania potrzebny jest zaledwie niewielki nadmiar powietrza ( $1\frac{1}{2}$  teoretycznej ilości), stąd mniejsza bywa strata ciepła z powodu gazów wyciągowych. Palenisko gazowe (b) łatwo można połączyć z „zasobnikiem ciepła”, który zwraca ruchowi fabrycznemu ciepło gazów wyciągowych i (c) przez podgrzanie dopływających gazów do pieca podwyższa się znacznie temperatura. Opalen gazowym można równomierniej ogrzewać (d) skomplikowane aparaty; płomień (e) jest czystszy, wolny od sadzy i pyłu, (f) łatwo nadać mu charakter od-lub utleniający. Tym korzyściom przeciwstawia się jedna niedogodność, że część wartości opałowej węgla zużywa się na gazowanie i częściowo idzie na marne.

Opał gazowy posiada przewagę lub panuje wszechwładnie wszędzie tam, gdzie potrzebna jest wysoka temperatura: w piecach do fabrykacji szkła, do ogrzewania retort gazowych, w piecach Siemens-Martina, w piecach do cynku, w ceramice; nawet i w innych przypadkach byłby bardziej ekonomiczny, niż węgiel, gdyby z gazowaniem węgla połączyć otrzymywanie produktów ubocznych ( $\text{NH}_3$ , mazi) tylko że przy opalaniu kotłów byłoby to za drogie. Por. koksownictwo.

#### Gaz generatorowy (powietrzny).

Pierwszym gazem, jaki zużytkowano w technice, był gaz wielkopieczowy, ten średnio składa się z 64% obj. N, 12% obj.  $\text{CO}_2$  i 24% obj. CO. Dawniej spalano go bezużytecznie nad wylotem pieca wielkiego, około 1836 zaczęto używać do ogrzewania pieców płomiennych i do palenia pod kotłami parowymi, co następnie poparła analiza gazów wykonana przez Bunsena (1838). Dzisiaj gazy wylotowe służą powszechnie do ogrzewania wiatru (powietrza wtłaczanego do pieca wielkiego) i do pędzenia silników gazowych przy dmuchawach (por. wielki piec hutniczy). Gaz wielkopieczowy doprowadził Bischofa z Lauchhammeru i Fabra du Faur z Wasseralfingenu do odkrycia w 1840/42 gazu generatorowego.

W specjalnych generatorach (gazownikach) wytwarza się przez niecałkowite spalanie węgla gaz opałowy, który składa się głównie z tlenu węgla i azotu, gaz ten pod koniec lat 50 rozpowszechnił się szybko po wynalezieniu przez braci Siemensów „zasobników ciepła”. Każde palenisko gazowe składa się z dwóch odrębnych aparatów, „gazownika” albo generatora i „pieca”; z reguły łączą się z nimi „zasobniki ciepła”. W gazowniku węgiel w wysokiej warstwie spala się niecałkowicie na tlenek węgla w „powietrzu pierwotnym”, wydzielający się gaz generatorowy wchodzi do pieca, gdzie spala się na  $\text{CO}_2$  w powietrzu wtórnym; tam wyzyskuje się ciepło spalania. Stamtąd gorące spaliny przeciągają przez „zasobnik ciepła”, regeneratory albo rekuperatory, w którym oddają swe ciepło gazom, dążącym do pieca, gazowi opałowemu i powietrzu wtórnemu, podgrzewają je i następnie idą już ostudzone do komina.

Idealny gaz powietrzny, otrzymany z czystego węgla, składałby się z 34,4% CO i 65,6% N w stosunku wagowym lub objętościowym. Powietrze zawiera 20,8% obj. O, który z nadmiarem węgla przeobraża się



w 41,6% obj. CO, tak, że idealny gaz powietrzny zawiera 41,6 obj. CO : 79,2 obj. N albo 34,4% CO i 65,6% N. Ciężary jednakowych objętości N i CO są jednakie.\*)

Warstwa węgla w gazowniku musi być dość wysoka i gorąca, aby węgiel spalił się tylko na CO. W miejscu dopływu powietrza powstaje pierwotnie CO<sub>2</sub>:  $C + O_2 = CO_2 + 97,2 \text{ Kal.}$  (tylko w najwyższym żarze białym wytwarza się niewiele CO na skutek rozpoczynającej się dysocjacji, St. 10); CO<sub>2</sub>, wznosząc się do góry przez węgiel o temp. 1000° i wyżej, skoro wolny tlen został zużyty, momentalnie odtlenia się całkowicie do tlenku węgla:  $CO_2 + C = 2CO - 39,2 \text{ kal.}$ , przyczem pochłania się ciepło. W praktyce już z warstwy węgla 1 metrowej a nawet 1/2 metrowej o temp. powyżej 1000° w silnym prądzie gazu daje się otrzymać gaz generatorowy wolny od CO<sub>2</sub>; jeżeli temperatura spada za szybko np. przy węglu brunatnym, zawierającym dużo wody, wtedy gaz obfituje w CO<sub>2</sub>, tak samo, kiedy warstwa węgla jest za niska aczkolwiek dość gorąca, tak, że tlen jak w zwyczajnym palenisku rusztowem przedostaje się niezwiązany przez węgiel i CO dodatkowo spala się na CO<sub>2</sub>. W praktyce gaz powietrzny zawiera zawsze kilka procentów CO<sub>2</sub>; należy unikać więcej niż 5%, razem z CO<sub>2</sub> wzrasta zawartość azotu

Do wyrobu gazu powietrznego stosują rzadko koks, najczęściej tańszy *węgiel surowy*: kamienny i brunatny. Ten przed „gazowaniem“, t. j. spalaniem na CO, ulega procesowi „odgazowania“, t. j. destylacji suchej z wydzielaniem H, CH<sub>4</sub>, CO i t. d. Tylko gaz z koksu stanowi czysty gaz powietrzny, gaz z surowego węgla jest mieszaniną gazu powietrznego z produktami suchej destylacji, n. p.:

Gaz powietrzny z koksu		Gaz powietrzny z węgla kamiennego		
CO . . . . .	25,7% obj.	} 26,5%	23,7% obj.	} 32,1%
H . . . . .	0,6% „		6,5 „	
CH <sub>4</sub> . . . . .	0,2 „		1,9 „	
CO <sub>2</sub> . . . . .	4,0 „		5,3 „	
O . . . . .	0,6 „		„	
N . . . . .	69,0 „	62,6 „		
	<u>100,0</u>		<u>100,0</u>	

Gaz z koksu zawiera 26,5% obj. składników palnych i posiada wartość opałową 810 Kal. na 1m<sup>3</sup>, gaz z węgla kamiennego z 32,1% obj. gazów palnych ma wartość opałową 1070 Kal. 1 kg. koksu daje ok. 6 m<sup>3</sup> gazu = 4860 Kal., 1 kg. węgla kamiennego — 4,5m<sup>3</sup> = 4815 Kal. Z reguły do gazownika razem z powietrzem pierwotnym wdmuchuje się parę wodną, wskutek czego powstaje gaz „mieszany“ z dodatkiem wodoru o większej wartości opałowej.

\*) Ciężary gazów.

	gęstość wz. powietrza=1	ciężar 1 m <sup>3</sup> w 0°C i 760 mm.		gęstość wz. powietrza=1	ciężar 1 m <sup>3</sup> w 0°C i 760 mm.
H	0,070	0,090 kg.	CO <sub>2</sub>	1,529	1,977 kg.
O	1,106	1,429 „	CH <sub>4</sub>	0,555	0,717 „
N	0,967	1,251 „	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,978	1,265 „
CO	0,967	1,251 „	SO <sub>2</sub>	2,264	2,890 „



Zasadniczą wadą paleniska gazowego jest zużycie ciepła w gazowniku, albowiem na 1 kg. węgla z wartości opałowej 8100 Kal przez spalenie na CO wyzwala się 2420 Kal. czyli 30%. Żeby tych kaloryj nie zmarnować, ustawiają gazownik tuż przy piecu, gaz powietrzny ogrzewa się temi 2420 Kal. i, ile można bez strat, unosi swe ciepło do pieca.

Jeżeli potrzebne są kanały dłuższe, w których gaz powietrzny się oziębia, prowadzą „bieg zimny“ gazownika przez zastosowanie węgla surowego albo wdmuchanie pary wodnej. W procesie „odgazowania“ w destylacji węgla surowego ciepło pochłania się, utajone w gazach destylacji rozkładowej wędruje do pieca, gdzie znowu przy spaleniu wyzwala się, gotowe do zużycia; podobny transport utajonego ciepła osiągamy przy wdmuchaniu pary wodnej pod ruszt gazownika, przez co powstaje „gaz wodny“ przy jednoczesnem oziębieniu. Zbyt zimny bieg podnosi zawartość CO<sub>2</sub>. Węgiel brunatny, bogaty w wodę gazuje się odpowiednio w bardzo wysokich gazownikach z dmuchawą do dolnego ciągu.

Fig. 10 podaje gazownik (generator) na gaz powietrzny z węgla kamiennego. Szyb stojący *a* z szamoty z płaszczem żelaznym napienia się węglem na ruszcie płaskim *b*, szyb cylindryczny zwęża się nieco na dole, żeby węgiel ściśle przylegał do ścianek i nie przepuszczał CO<sub>2</sub> albo O. Świeży węgiel ładuje się przez lej *f*, którego podwójne zamknięcie przez pokrywę *h* i stożek *g* umożliwia ładowanie bez wypuszczenia gazu do góry. Dmuchawa dolna doprowadza przez rurę *o* powietrze pierwotne pod ruszt; z rury *p* można wtlaczać powietrze zapomocą wysokoprężnej pary wodnej tak, że jednocześnie obok gazu powietrznego powstaje gaz wodny str. 30. (gaz mieszany) Gotowy gaz ciągnie przez *c* do kanału *m*, wentyl stożkowy *l* odgradza gazownik od głównego kanału na wypadek przerwy w ruchu. *ss* i *n* są to wzierniki. W generatorze rozróżniamy 4 pasy. W najwyższym pasie mamy odwadnianie i podgrzewanie węgla, w drugim odbywa się koksowanie, w trzecim reakcja  $CO_2 + C = 2CO$  a w najniższym, najgorętszym spalanie:  $C + O_2 = CO_2$  wz. wytwarzanie gazu wodnego; jedynie spalanie na CO<sub>2</sub> daje ciepło, reszta procesów należy do endotermicznych.

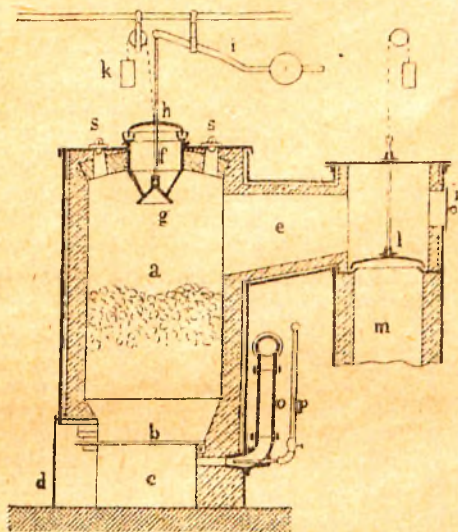


Fig. 10.

Generator z rusztem schodkowym (fig. 11) braci Siemensów, służy do gazowania drobnego węgla brunatnego, kamiennego a także torfu. Paliwo zsuwa się po płycie *d* na ruszt schodkowy *f*, który zamyka z dołu mały ruszt płaski *g*. Gaz uchodzi przez *e*.

W nowszych czasach zaprowadzają generatory z rusztem obrotowym, który istotnie ułatwia odżuzlenie. Na dole pośrodku wznosi się w kształcie piramidy ruchoma konstrukcja rusztu, przez który z dołu wtlacza się powietrze z parą wodną; w pierścieniu między rusztem i ścianką szybu opada popiół i dostaje się do wirujących talerzy popielników, wypełnionych wodą, skąd ciągle się wyrzuca. Czysty gaz powietrzny coraz więcej ustępuje miejsca gazowi mieszanemu (por. niżej).

Z reguły pracuje kilka generatorów dla ogólnego pieca, krótsze lub dłuższe kanały prowadzą gaz powietrzny do ogniska (pieca), do którego drugi kanał doprowadza „powietrze wtórne“, rozdział obydwóch kanałów przy wejściu do ogniska umo-



żebnia dokładne wymieszanie się gazu i powietrza tak, że spalanie odbywa się gładko. Stosownie do parcia gazu piece leżą nieco wyżej niż gazowniki.

Gazy wyciągowe, opuszczające ognisko (pieca), zanim dojdą do kominu, oddają swe ciepło „powietrzu wtórnemu“ a zależnie od okoliczności i gazom opałowym Przez to osiągamy wielką ekonomję paleniska gazowego a nadto znaczne podwyższenie temperatury pieca. Regeneratory Siemens'a składają się z 4 komór, które wyłożone są ogniotrwałymi kamieniami w kształcie siatki i połączone parami (fig. 12).

Spaliny jeszcze gorące z pieca do wytapiania stali tyglowej ciągną przez parę komór 3 i 4, zanim dostaną się kominu i oddają swe gorąco kamieniom, po pewnym czasie kierujemy gazy przez drugą parę komór 1, 2 tymczasem wystygłych, gdy przez gorące komory wchodzi z zewnątrz gaz powietrzny i powietrze wtórne i t. d. naprzemian. Kanäle gazowe, które łączą gazownik, regenerator, ognisko i komin, są tak urządzone, że przez przestawienie dwóch kłap *w* i *w* (fig. 13) albo lepiej zapomocą wentyla obrotowego z wodnym zamknięciem, możemy na zmianę prowadzić gazy do kanałów *g* i *l* albo

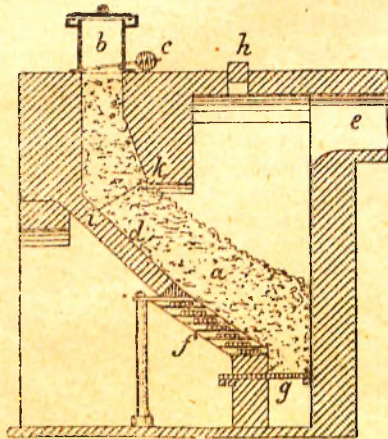


Fig. 11.

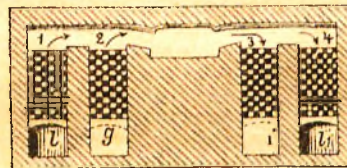


Fig. 12.

g i l. Te regeneratory osobliwie nadają się do gazowników o zimnym biegu i długich kanałach gazowych.

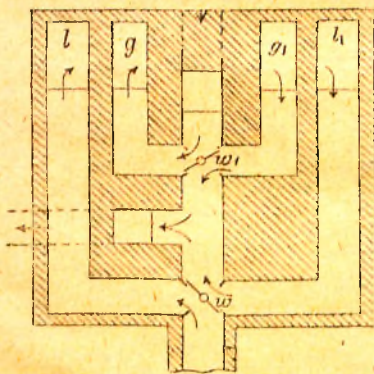


Fig. 13.

Przy gazownikach o biegu gorącym stosować lepiej zamiast 4 komór podgrzewacze powietrza dwukomorowe, t. zw. rekuperatory Ponsarda, Nehsego i innych.

Gorące gazy wyciągowe z pieca przechodzą przez szereg szczelnych rur szamotowych, oddając ich ściankom swe ciepło; powietrze wtórne, zmierzające do pieca, idzie z zewnątrz tych rur i tym sposobem ogrzewa się pośrednio. Podgrzewać gorący gaz powietrzny niema potrzeby. Trzy prądy gazów zachowują wciąż ten sam kierunek tak, że nie potrzeba tutaj kłap do weksłowania ich; jednak często rury mogą być nieszczelne. Takie urządzenia są w powszechnem użyciu w gazownikach a także przy piecach do wapien topielnych w hutnictwie szklanem i tam podano ich opis.

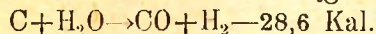
## Gaz wodny (wodnoczadowy).

Gaz wodny, mieszanina CO i H<sub>2</sub>, powstaje od działania pary wodnej na rozżarzony węgiel, wprowadził go do techniki Amerykanin (Lowe). Od r. 1875 do celów opałowych służy czysty gaz, t. zw. gaz wodny „błękitny“, gdyż pali się niebieskawym płomieniem a do celów oświetlenia zaś gaz wodny „nawęglony olejem“ (por. Oświetlenie gazowe).

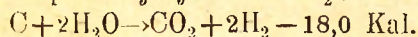


Obydwa rodzaje wymagają do fabrykacji koksu lub węgla antracytowego.

Para wodna i węgiel reagują z sobą łatwo w 1000° i wyżej, dając jednaką ilość cząsteczek wodoru i tlenku węgla:



w niższej temperaturze powstaje jeszcze CO<sub>2</sub>:



Obydwie reakcje są endotermiczne. Ustala się pewna równowaga między CO, CO<sub>2</sub>, zależnie od temperatury; w wysokiej temperaturze przesuwa się ona na rzecz CO. Idealny gaz wodny wytworzony podług pierwszego równania, zawiera w 1m<sup>3</sup> (str. 11):

$$0,50 \text{ m}^3 \text{H} = 45 \text{ gH o } 1296 \text{ Kal.}$$

$$\text{ i } 0,50 \text{ m}^3 \text{CO} = 623 \text{ gCO o } 1520 "$$

$$1 \text{ m}^3 \text{ gazu wodnego } 2816 \text{ Kal.}$$

Gaz wodny wyrabia się dwoma sposobami. Podług dawniejszego sposobu generator z szamoty napelnia się wysoką warstwą koksu a następnie tłoczy się powietrze i ogrzewa do białego żaru—„bieg gorący”, przyczem wywiązuje się gaz generatorowy CO+N<sub>2</sub>, po przestawieniu wentylów wprowadza się parę wodną, powstaje gaz wodny z jednoczesnem pochłanianiem ciepła—„bieg zimny”; po kilku minutach węgiel dotyla ostyga, że należy znowu puścić powietrze i t. d. Gaz powietrzny i wodny zbiera się oddzielnie.

W tym procesie tylko część niewielka wartości opałowej węgla przenosi się na gaz wodny, większa zaś — na gaz powietrzny. Z 1 kg. koksu o 7500 Kal. otrzymuje się około 1m<sup>3</sup> gazu wodnego o 2600 Kal. i 4m<sup>3</sup> gazu powietrznego o 850×4=3400 Kal. razem 6000 Kal., do tego dodać jeszcze należy ok. 400 Kal. na zamianę wody w parę. Wyzyskanie ciepła tylko wtedy zadowala, jeżeli zużytkowuje się gaz powietrzny, np. do ogrzewania aparatów, nawęglających gaz wodny olejem. Gaz wodny w praktyce ma skład: 45—51% obj. H, 45—41% obj. CO, 2—6% obj., CO<sub>2</sub>, 1—0, 2% obj., CH<sub>4</sub> i 7—2% obj. N; podczas „biegu gorącego”, trwającego 1/2 minuty wzrasta zawartość H i CO<sub>2</sub> a spada ilość CO i N.

Nowszy sposób Dellwica-Fleischera daje dwukrotną ilość gazu wodnego, ok. 2m<sup>3</sup> z 1 kg. koksu, gaz powietrznego zaś nie daje wcale; sposób ten stosują tam, gdzie niema pola do zużycia gaz powietrznego. Gdy powietrze wtłaczamy pod silnem ciśnieniem t. j. ze znaczną szybkością przez niską warstwę koksu (1, 2m), tlen powietrza dochodzi do górnej warstwy nawet przy wysokiej temperaturze i koks spala się przeważnie na CO<sub>2</sub>. Wskutek tego zużywa się znacznie mniej węgla w „biegu gorącym”, albowiem C+O<sub>2</sub>=CO<sub>2</sub>+97,2 Kal. wobec C+O=CO+29,0 Kal. i uzyskuje się większą wydajność gaz wodnego. I tutaj zmienia się pokolei bieg gorący i zimny; gaz, wytworzony podczas biegu gorącego, uchodzi (ze swem ciepłem) w powietrze jako bezwartościowy.

Fig. 14 podaje urządzenie fabrykacji gaz wodnego podług Dellwica-Fleischera. Generator z rusztem G naladowany jest koksem e; podczas biegu gorącego dmuchawa B tłoczy ściśnione powietrze przez a, rurę b i koks; kłapa d jest otwarta tak, że przez nią wychodzą spaliny, (n. p. 17% obj. CO<sub>2</sub>, 8% CO i 75% N) do komina S. Po 1—2 minutach koks rozżarza się do białości, dmuchawę odstawiają, kłapę d zamykają i wpuszczają parę wodną przez rurę m z dołu lub przez rurę n z góry; gaz wodny odprowadza się przez górną lub dolną rurę gazową (wentyle e) do płóczki W, ciągnie przy o przez wodę, następnie przez koks, zraszany wodą, przytem oziębia się; wreszcie przez zr idzie dalej do zbiornika. Gazowanie wodne trwa 6—8 minut. Znaczna ilość ciepła idzie na marne z gazami gorącemi i nadmiarem pary wodnej.

Gaz wodny do zwykłych celów opałowych jest za kosztowny; nadaje się jednak do wytwarzania *wysokiej temperatury*, płomień jego jest gorętszy, niż gaz świetlny, 1m<sup>3</sup> gaz świetlny daje wprawdzie



dwa razy więcej kaloryj, niż wodny, ale jego temperatura z powodu znacznego ciepła właściwego obficie powstającej pary wodnej jest niska, nadto płomień jego posiada większą powierzchnię promieniowania, niż mały płomień gazu wodnego.

Drucik platynowy nie topi się w gazie świetlnym, przeciwnie łatwo stapia się w gazie wodnym.

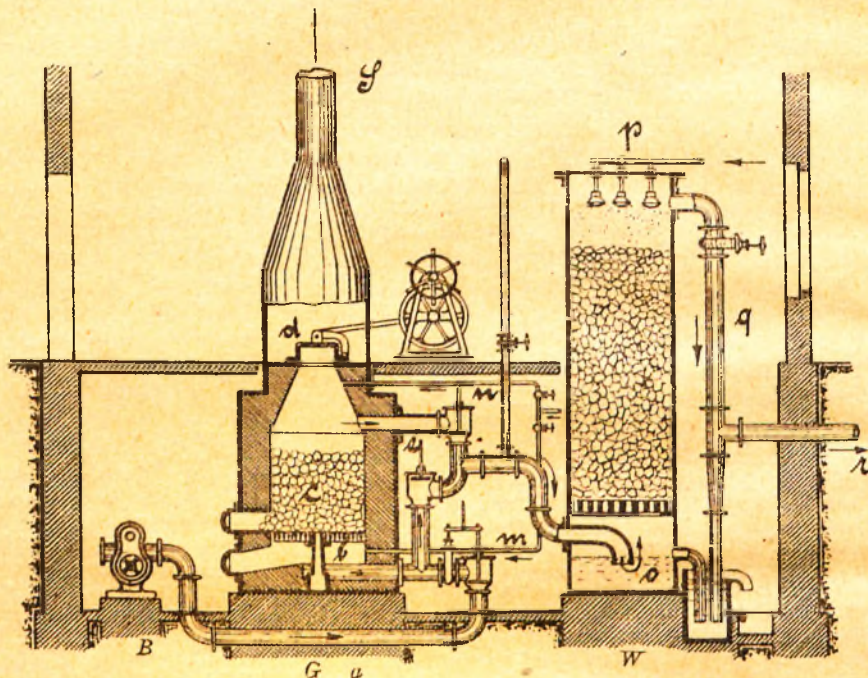
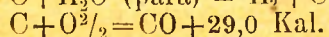
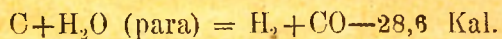


Fig. 14.

Czysty gaz wodny ma zastosowanie przy spawaniu blachy do kotłów, rur, masztów okrętowych, warników i t. d., spawanie odbywa się szybciej i taniej niż w ognisku koksowym; gaz, nawęglony olejem, służy do oświetlenia.

### Gaz silniczy, gaz mieszany.

Ważniejszym od czystego gazu wodnego paliwem jest mieszanina jego z gazem powietrznym, zwana od wynalazcy gazem Dowsona a znana też pod nazwą gazu mieszanego albo silniczego. Otrzymuje się w ten sposób, że w procesie gazowania wodnego powstające gazy razem się wyrabia i magazynuje, przez co sam proces się upraszcza bardzo. Do gazownika, naładowanego węglem, wprowadzamy jednocześnie powietrze i parę wodną a mianowicie w tym stosunku, że obydwaj procesy:



utrzymują się w termicznej równowadze a nadto pokrywa się stratę ciepła przez przewodzenie i promieniowanie. Gaz silniczy z koksu składa



się mniej więcej z 1 obj. gazu wodnego i 3 obj. gazu powietrznego i zawiera np.: 12 obj. % H, 28 obj. % CO, 5 obj. % CO<sub>2</sub> i 55% obj. N, 1m<sup>3</sup> posiada wartość opałową 1200 Kal.

Gaz silniczy służy powszechnie do celów opałowych zamiast czystego o małej wartości opałowej gazu powietrznego i wytwarza się w zwyczajnych gazownikach lub generatorach z rusztem obrotowym (str. 27). W szczególności nadaje się do silników gazowych, dla których gaz wytwarza się wolny od pyłu i smoły, robi się go więc z antracytu lub koksu; stosują jednak także węgiel surowy i brykiety z węgla brunatnego, niezbyt bogatego w wodę. Fig. 15 podaje urządzenia dla takiego „gazu ssanego“, przy którym odpada gazometr. Generator G ładuje się koksem przez lej, następnie wtlacza się przez *n* powietrze.

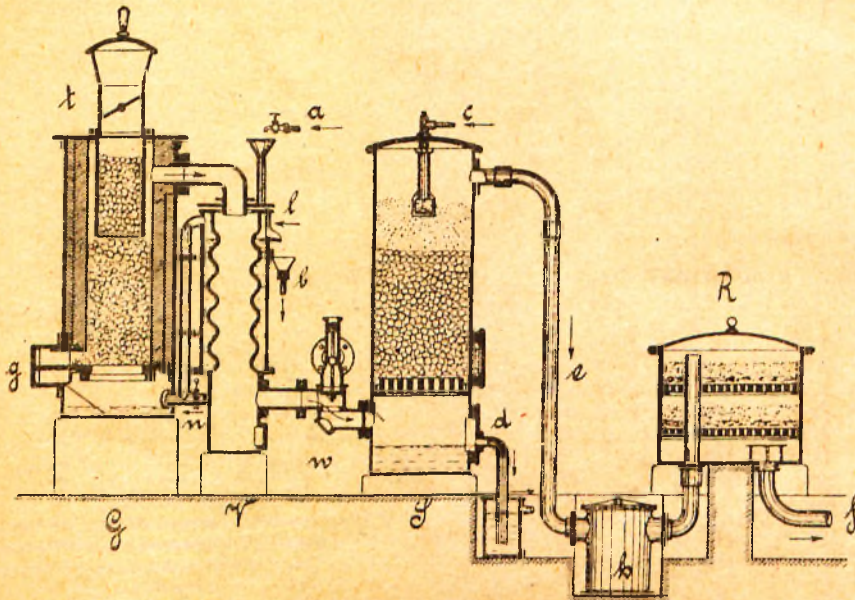


Fig. 15.

Gorące gazy przechodzą przez parownik *V*, w nim się nagrzewa woda (w *a* wchodzi a *b* wychodzi). Wtedy powietrze ssane prowadzimy przez silnik gazowy z *l* przez *V*, skąd ono unosi z sobą obficie parę wodną, a następnie pod ruszt gazownika przez *m*; zbytecznym jest tutaj specjalny generator pary. Gorący gaz silniczy, oziębia się najpierw w parowniku, następnie w płócznie *S* z koksem, zroszonym wodą, gdzie się jednocześnie przemywa a dalej przez garnek odwadniający *h* i skrzynię do oczyszczania z trocinami *R* dostaje się bezpośrednio do silnika.

**Gaz Mond.** Mond zaczął wyrabiać gaz mieszany z węgla surowego, zużytkowując jednocześnie azot w postaci amonjaku, pierwszy połączył otrzymywanie amonjaku z fabrykacją gazu opałowego. W systemie Monda doprowadza się obficie do węgla gazowego w generatorze z powietrzem parę wodną, przez co osiąga się znacznie większą wydajność amonjaku, niż w procesie suchej destylacji, mianowicie 3—4 kg. siarczanu amonowego ze 100 kg. węgla (por.: „Amonjak“). Gaz generatorowy płócznie się, oziębia, zrasza rozcieńczonym kwasem siarkowym, który pochłania NH<sub>3</sub>, następnie po przejściu przez gazometr doprowadza się do silnika gazowego, wartość opałowa gazu sięga 12 — 1300 Kal. Roztwór siarczanu amonowego odparowuje się; wartość jego pokrywa znaczną część kosztów urządzenia. Podobną metodę probowano zastosować do węgla brunatnego i torfu, ale nie zdołała się ona tam ugruntować.

Obecnie przemysł ma do rozporządzenia z paliwa gazowego gaz wielkopieczowy, powietrzny (generatorowy), silniczy, wodny a nadto gaz z koksowni i świetlny, wartość opałowa ich wynosi na m<sup>3</sup> około:



gaz wielkopieczowy	750 Kal.	gaz wodny	2600 Kal.
„ powietrzny	850 „	„ z koksowni	4—5000 „
„ silniczy	1300 „	„ świetlny	5200 „

Do niedawna najtańszym i najważniejszym dla wielkiego przemysłu był gaz powietrzny. W hutach żelaznych gaz wielkopieczowy, w koksowniach—nadmiar gazu z destylacji na koks znajduje coraz większe zastosowanie do silników gazowych w centralach elektrycznych. W innych przypadkach gaz mieszany używa się jako właściwy opał gazowy do silników, czysty gaz wodny—wyłącznie do wysokich temperatur a najdroższy gaz świetlny cieszy się uznaniem w miastach w gospodarstwie domowym dla swej łatwej dostępności.

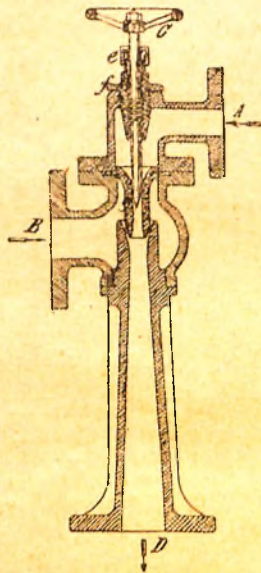


Fig. 16.

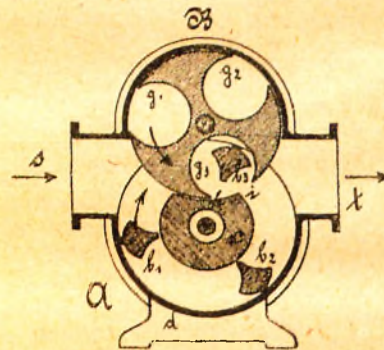


Fig. 17.

*Dmuchała.* Do tłoczenia powietrza albo gazów, np. w gazowniku (fig. 10, str. 27) służy ekshaustor (dmuchała parowa) braci Körtingów, fig. 16. Powietrze wchodzi w *B* a wychodzi w *D*; wysokoprężną parę wodną tłoczą przez nasadzoną rurkę z mosiądzu czerwonego *g* w powietrze, otaczające rurę; para wodna pędzi powietrze z *B* do *D*.

Zapomocą śruby *C* można regulować dopływ pary wodnej a więc i szybkość prądu powietrza.

Do bardzo szybkich ruchów powietrza, np. do gazowania wodnego str. 31 służy dmuchała Jägera (fir 17). W dobrze umocowanej obsadzie *A* pomiędzy cylindryczną ścianką zewnętrzną *d* i umocowanym cylindrem wewnętrznym *c* poruszają się 3 tłoki *b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub>* w kierunku strzałki, z taką samą ilością obrotów w danym okresie porusza się wał cylindryczny *B*, połączony z tłokami *C* zapomocą koła zębatego, w kierunku odwrotnym, trzy jego wycinki *g<sub>1</sub>, g<sub>2</sub>, g<sub>3</sub>* przy poruszeniu w *c* zajmują wolną przestrzeń tłoków *b* i pokrywają się przez odcinek segmentowy *h* i cylindra *c*. W ten sposób powietrze, ssane z *s*, zatrzymuje się w wycinkach *g* i wyrzuca przez *b* do *t* pod ciśnieniem kilkunastometrowego słupa wody. Te lub inne przyrządy (por. również ekshaustor str. 27) mają na celu wprawianie powietrza w szybki ruch, nie wywołują jednak próżni w większym stopniu ani silniejszego ciśnienia, jak to czynią pompy ssące, tłoczące i nowsze wentylatory o wysokim ciśnieniu.



## Gaz ziemny. Gaz naturalny.

Na terenach oleju skalnego Ameryki Północnej, w Baku, z ziemi wydobywają się znaczne ilości gazu palnego towarzysza ropy naftowej; z reguły składa się on prawie całkowicie z metanu  $\text{CH}_4$ , obok tego z kilku procentów etanu, innych homologów metanu oraz azotu. Od 1883 w Pensylwanji użytkowują ten gaz jako paliwo w mieszkaniami i fabrykach. Źródła jego wyczerpują się z czasem, ale z wędrówką przemysłu naftowego na zachód do Ohio, Indjany, Kalifornji i t. d., nowe źródła otwierają się tak, że ogólna wytwórczość dotychczas corocznie wzrasta. W 1911 liczone w Stanach Zjednoczonych 28000 czynnych źródeł, które dostarczyły 12 miliardów  $\text{m}^3$  gazu ziemnego; rurociągi żelazne wynosiły 50000 klm. 1  $\text{m}^3$  gazu posiada wartość opałową 9000 kal. i w 1911 oceniano go na  $\frac{1}{2}$ —4 ton. Przed kilku laty wywiercono w Siedmiogrodzie pod Kissarmas liczne źródła tak, że w 1912 rozporządzano tam dziennie  $1\frac{1}{2}$  milj.  $\text{m}^3$  gazu, użytkowanego w nowo założonych fabrykach; poszczególne źródła wyrzucały 50  $\text{m}^3$  na minutę, gaz ten składa się z 99% metanu. Również w Niemczech w Neuengamme pod Hamburgiem wydobywa się z wywierconego otworu w 1910 gaz ziemny z siłą niewiele mniejszą obecnie, niż na początku, produkcja dzienna 15000  $\text{m}^3$ ; gaz składa się z 97%  $\text{CH}_4$ ; 1  $\text{m}^3$  posiada wartość opałową 8400 kal., część gazu sprowadzają do Hamburga do palenia pod kotłami.

W Polsce gaz ziemny wytryskuje na Podkarpaciu, zwykle jako towarzysz ropy naftowej ale i samoistnie n. p. w Kałuszu. Największe źródła mamy w Boryslawiu 219,5  $\text{m}^3$  na min., Tustanowicach 319,6  $\text{m}^3$  na min. Ogólną ilość produkcji gazu ziemnego obliczono na r. 1914 w wysokości 500000000  $\text{m}^3$  do 1000000000  $\text{m}^3$ . Skład gazu ziemnego z kop. Kałusza: 97,27% węglowodorów, 0,20%  $\text{CO}_2$ , 0,20% tlenu, 2,32% azotu. Stosują go do ogrzewania, do napędu a nadto podjęto próby otrzymywania z gazu ziemnego produktów jak gazoliny, sadzy, węglowodorów chlorowanych (por. Metan t. II № 1, № 4 i inne, nadto „Przemysł techniczny“).

## T l e n.

Produkcja czystego tlenu po takiej cenie, żeby mógł służyć do celów opałowych, stanowi jeszcze zagadnienie nierozwiązane. Dawniejsza metoda przyrządzania tlenu z nadtlenku baru została zaniechana: otrzymuje się obecnie tlen przez skraplanie powietrza atmosferycznego podług Lindego i oddzielenie tlenu od azotu zapomocą destylacji cząstkowej: tlen wrze w—183°, azot w—194°, z początku więc destyluje azot a pod koniec tlen, w nieprzerwanym procesie destylacji udaje się oddzielić czysty O. Do handlu idzie O w butlach stalowych, zagęszczony pod ciśnieniem 150 atm.; w 1912 Niemcy miały wytworzyć 5 milionów  $\text{m}^3$ ; przeszło 100 fabryk Lindego rozsiane jest po całym świecie. Tlen, poza przyrządami ratowniczymi, inhalacyjnymi, specjalnymi rodzajami świetlenia, ma ważne zastosowanie w technice samospawania, przecinania grubych płyt żelaznych, wiercenia otworów it. d. jako składnik gazu piorunującego z wodorem, acetylenem; do tego zbudowane są specjalne palniki (Fouché, Griesheim), w których gazy mieszają się przed spaleniem bez obawy wybuchu; por. str. 14. Ponieważ przewóz w butlach stalowych jest bardzo drogi, należy więc tlen wytwarzać w razie większego zapotrzebowania na miejscu np. drogą elektrolizy rozcieńczonego ługu sodowego, która obok tlenu daje jednocześnie wodór.

Wodór por.: pod „gaz do balonów”, „amonjak”. Azot, pod „Amonjak” i „wapno azotowe”.

## Wytwarzanie zimna.

Lit.: H. Lorentz—Heinel, Neuere Kühlmaschinen, 1913. Teichmann, „Komprimierte Gase”, 1908.

Dawniej do wytwarzania zimna mieliśmy jedynie lód naturalny, ilość rozporządzalna jego bywa zmienna, a dzisiaj wprost nie wystarcza; stosują go obok lodu sztucznego jeszcze obecnie w gospodarstwie domowym i w małych fabrykach. Na większą skalę wytwarzają zimno, przenosząc je z oziębiarek (maszyn oziębiających) na stężone roztwory soli kuchennej i chlorku wapnia, które o temp—10°—20° krążą w zamkniętych rurach w przestrzeni do oziębienia, zimne rury leżą u góry pod



powalą tak, że powietrze oziębione przez nie spada na dół i cała prze strzeń oziębia się równomiernie do  $+4$  a nawet do  $0^{\circ}$ , jednocześnie wil goć osiada na rurach jako lód i powietrze się osusza. Oziębiarki są niezbędne w pierwszym rzędzie do konserwacji środków spożywczych. Zimno obok suchości jest najlepszym antyseptykiem.

W szczególności zimno służy: 1) do zamrażania mięsa i ryb do  $-4^{\circ}$  dla odległego przewozu; mięso mrożone przechowuje się dowolnie długo, odmrażać powinno się je powoli; tak samo do przewozu owoców, warzyw, masła, jajek; 2) do oziębiania powietrza w rzeźniach, mleczarniach, składach i halach targowych do jakich  $+3^{\circ}$ ; 3) w browarach, stosujących dolną fermentację, do studzenia izb fermentacyjnych, składów, brzezki, chmielu; 4) do odświeżania powietrza w lecznicach, zakładach anatomicznych, teatrach a w przyszłości prawdopodobnie i w mieszkaniach; 5) w zakładach amunicji, osobiwie na okrętach wojennych; 6) w hodowli kwiatów, aby opóźnić rozkwit bzów i t. d.; 7) do skraplania gazów:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Cl}$ , powietrza atmosferycznego; 8) do sztucznych ślizgawek; 9) do odwodniania powietrza z dysz do wielkiego pieca; 10) do krystalizacji parafiny, kwasu stearynowego i olejów, do fabrykacji smarów, odpornych na zimno; 11) do przemiany  $\text{NaCl}$  i  $\text{MgSO}_4$  na sól glauber-ską i t. d.

### Oziębiarki z kompresorami.

Sztuczne zimno wytwarza się z reguły w maszynach z kompresorami, w których gazy skraplają się przez ciśnienie i oziębienie a następnie znowu parują pod działaniem ssącym. Płyn czerpie ciepło do parowania z otaczającego roztworu soli. Najczęściej jako pośrednik zimna służy bezwodny amonjak: *maszyna Lindego*; następnie trudno zagęszczający się dwutlenek węgla, rzadziej dwutlenek siarki. Eter, chlorek metylu, tlenek metylu i inne substancje zarzucono, gdyż są za drogie albo parują za powoli.

Najstarsze maszyny do fabrykacji lodu (F. Carré, 1860), maszyny absorbcyjne, ze stężonym roztworem amonjaku, również maszyny z oziębionym powietrzem, które wytwarzały zimno przez rozszerzenie ściśnionego powietrza, zostały prawie zupełnie wyrugowane przez maszyny z kompresorami (sprężarkami).

Fig. 18 podaje maszynę Lindego w przekroju pionowym i poziomym podług projektu Towarzystwa maszyn Lindego do wyrobu lodu w Wiesbaden. Pompa *A* (kompresor), zagęszczalnik *B* (kondensator), parownik *C* (oziębialnik, lodownik) tworzą z przewodami zamknięty układ, w którym obiega amonjak. Pompa tłoczy gaz do zagęszczalnika, gdzie skrapla się pod działaniem ciśnienia i wody oziębiającej; z zagęszczalnika ciekły amonjak dostaje się przez wentyl *V*, „regulator” do parownika *C*; tutaj ciecz peruje, ssana przez pompę, i wytwarza zimno. W zagęszczalniku panuje znacznie wyższe ciśnienie, niż w parowniku, granicę między nimi stanowi regulator. Pompa ma podwójne działanie; pompa ssąca i tłocząca z 4 kranami, za każdym podniesieniem tłoka, ssie z jednej strony przez wentyl amonjak a jednocześnie z drugiej strony tłoczy przez odpowiedni wentyl; wprowadza ją w ruch maszyna parowa. Zagęszczalnik i parownik składają się ze spawanej żelaznej rury spiralnej, którą otacza woda oziębiająca, odprowadzająca ciepło sprężania i skraplania; w parowniku leży węzownica w roztworze soli kuchennej lub chlorku wapnia, oziębionym do  $-10^{\circ}$ ,  $-20^{\circ}$ , pompa przepędza roztwór przez drugi krąg rur (na rysunku nie wskazany), do miejsc, które mamy oziębić, a stamtąd roztwór wraca do parownika. Do wyrobu lodu zawieszają w roztworze soli wąskie skrzynki z blachy z wodą.

O substancji do oziębiania decydują temperatura wrzenia, ciepło parowania i skroplenia, nadto nie powinna substancja działać chemicznie na metal maszyny; amonjak w obecności tlenu działa silnie na miedź, nie wpływa na żelazo, dlatego maszyny, idące na amonjaku, składają się

pło



całkowicie z żelaza. Prężność pary używanych oziębiaczy podaje następująca tabela H. Lorenza:

Prężność pary bezwzględna w at.=kg/cm<sup>2</sup>.

	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>
-20°C	0,65 at.	1,90 at.	20,3 at.
-10° "	1,04 "	2,92 "	27,1 "
0° "	1,58 "	4,35 "	35,4 "
+10° "	2,34 "	6,27 "	45,7 "
+20° "	3,35 "	8,79 "	58,1 "
+30° "	4,67 "	12,01 "	73,1 "
temp. wrzenia	-10°	-32	-78°

(temp. krytyczna +31,4°).

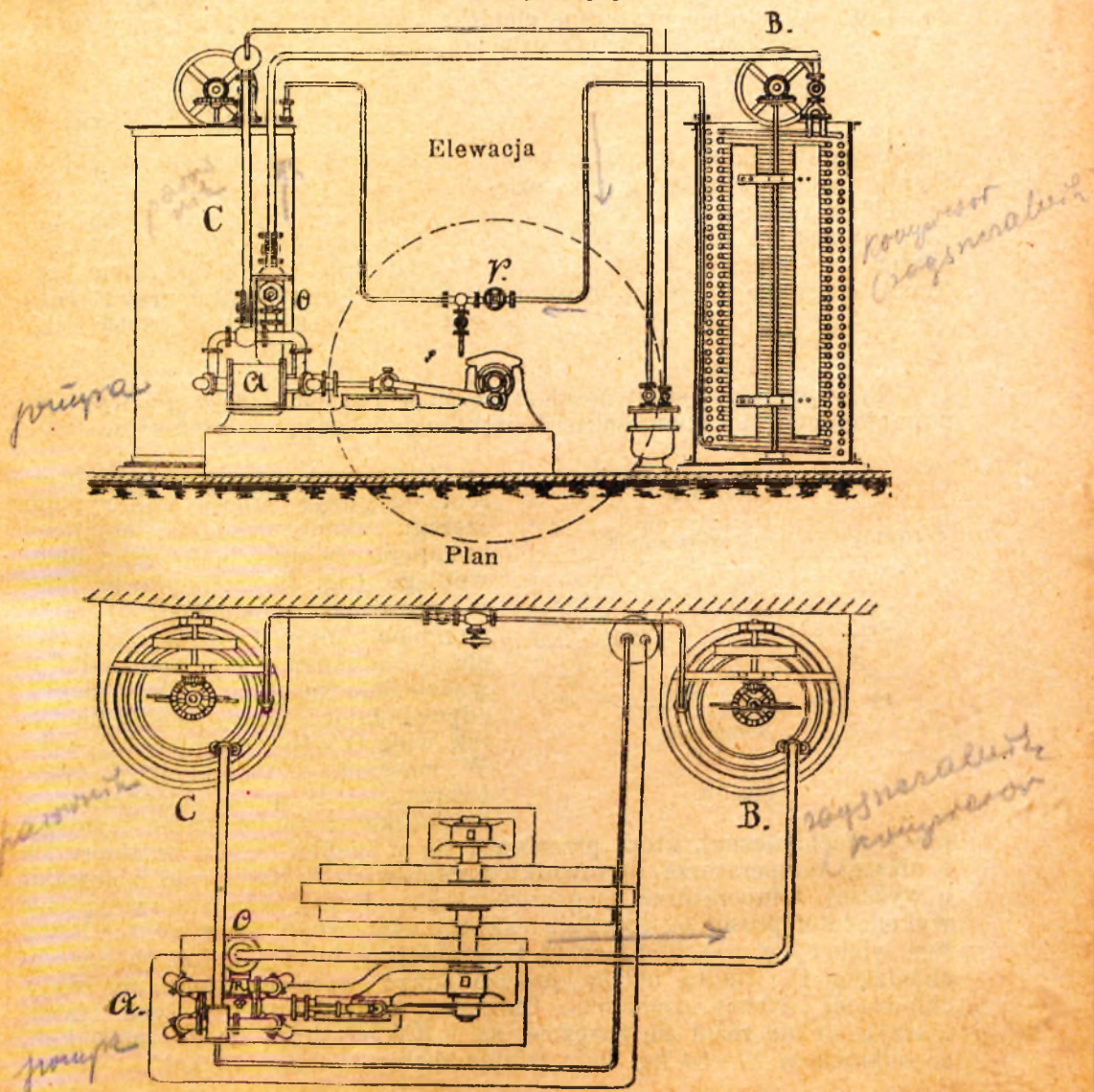


Fig. 18



Maszyna Lindego na amonjaku pracuje przy temp.  $+20^{\circ}$  w zagęszczalniku pod ciśnieniem 8,79 at., przy temp.  $+30^{\circ}$  pod 12,01 at.; ciśnienie w parowniku wynosi w  $-10^{\circ}$  wz.  $-20^{\circ}$  2,92 wz. 1,90 at. Ciśnienie w maszynie z dwutlenkiem siarki jest mniejsze, w  $-20^{\circ}$  w parowniku jest już ciśnienie tak zmniejszone, że powietrze może być wessane. Bardzo wysokie bywa ciśnienie w maszynach z dwutlenkiem węgla ale to teraz nie nastęrcza trudności technicznych; na okrętach oddają mu pierwszeństwo z racji bezwonności  $\text{CO}_2$ .

Ciepło parowania i skraplania zmienia się bardzo wraz z temperaturą. W postaci zimna uzyskujemy ciepło parowania w średniej temperaturze parownika, np.: przy  $-10^{\circ}$  zmniejszone o ilość ciepła, którą odjąć trzeba cieczy o temperaturze zagęszczalnika np.  $+20^{\circ}$ , celem oziębiania jej do  $-10^{\circ}$ . Obliczając użyteczne ciepło z kilograma na  $1 \text{ m}^3$  pary (przy  $-10^{\circ}$ ) otrzymujemy sprawność oziębiania na  $1 \text{ m}^3$  kompresora:

	$\text{SO}_2$	$\text{NH}_3$	$\text{CO}_2$
Ciepło parowania na 1 kg. w $-10^{\circ}$	93,4 kal.	322,3 kal.	61,5 kal.
Ciepło oziębiania na 1 kg. przy oziębieniu od $+20^{\circ}$ do $-10^{\circ}$	9,8 „	27,5 „	17,8 „
Zimno uzyskane z kg. ( $-10^{\circ}$ )	83,6 „	294,8 „	43,7 „
Ciężar $1 \text{ m}^3$ gazu w $-10^{\circ}$	3,04 kg.	2,32 kg.	69,9 kg.
Zimno uzyskane z $1 \text{ m}^3$ ( $-10^{\circ}$ )	(przy 1,04 at.) 254 kal.	(przy 2,92 at.) 683 kal.	(przy 27,1 at.) 3055 kal.

Przy jednakiej sprawności maszyna z dwutlenkiem węgla wymaga najmniejszego, a z dwutlenkiem siarki największego kompresora.

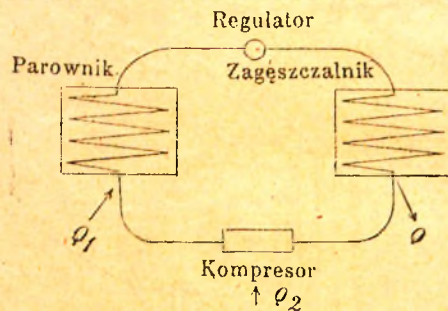


Fig. 19.

Gazy w maszynie z kompresorem odbywają proces kołowy; po szeregu zmian ciśnienia, objętości i temperatury wracają do stanu pierwotnego (fig. 19). Ciepło pobrane w parowniku z jednej strony (wytworzone zimno)  $Q_1$  równa się ciepłu  $Q$ , oddanemu w zagęszczalniku wodzie chłodzącej, mniej ilość ciepła, odpowiadająca pracy ściśnienia  $Q_2$ , tak więc  $Q_1 = Q - Q_2$  albo  $Q = Q_1 + Q_2$ . W maszynie parowej ciepło przetwarza się w pracę mechaniczną, oziębiarka z kompresorem wymaga

pracy mechanicznej, która przeobraża się w ciepło: ciepło ze zbiornika o niższej temperaturze (parownik) przeprowadzić trzeba do zbiornika o wyższej temperaturze (zagęszczalnika). Pracę wzmiankowaną ma wykonać kompresor, on decyduje o skutku użytecznym maszyny, ten bywa tem większy, a nakład pracy  $Q_2$  tem mniejszy, im większe zużycie wody chłodzącej  $Q$ . Nadto należy jeszcze użyć pracę do poruszania wody chłodzącej i cieczy oziębionej. Całkowity nakład pracy w tych trzech maszynach nie różni się znacznie, na 1 KM uzyskuje się 2 — 3000 kal., co odpowiada 20—30 kg. lodu (ciepło topnienia lodu = 79 kal.).



### Maszyna absorbcyjna z amonjakiem

wytwarza zimno również przez parowanie skroplonego amonjaku ale dochodzi tutaj i absorbcja pary amonjakalnej przez wodę. W warniku odpędza się przez ogrzanie amonjak z wodnego stężonego roztworu, następnie gaz skrapla się w zagęszczalniku przez oziębienie i ciśnienie; ciecz przedostaje się przez regulator do parownika, gdzie gazuje się wsysana przez pochłaniak, napełniony zimną wodą i dobrze chłodzony. Gorąca woda z warnika, uboga w amonjak i zimna woda pochłaniaka, bogata w amonjak, wymieniają ciepło w przeciwwprądzie. Oprócz zużycia energii pracy w kompresorze potrzeba jeszcze ciepła dla warnika, bardzo dużo wody do chłodzenia pochłaniaka tak, że maszyna pracuje drożej niż z kompresorem, wskutek czego może być bardziej ekonomiczna jedynie w wysokiej temperaturze podzwrotnikowej, ponieważ zużycie energii przy wzrastającej temperaturze skroplenia nie podnosi się w tej mierze, co w maszynie z kompresorem, albo też tam, gdzie gorąca para jest do rozporządzenia bez kosztów jako para wylotowa.

---



## TECHNOLOGJA WODY.

Lit. F. Fischer, Das Wasser, 1914; — Das Wasser w Encyklopedji Muspratt, 1913/1916. Gärtner, Hygiene d. Wassers, 1915; Krönke, Reinigung d. Wassers, 1900; Ohlmüller-Spitta, Untersuchung von Wasser und Abwasser, 1910; Das preussische Wassergesetz, 1913. G. Bourrey L'Eau dans l'industrie, r. 1909.

Rozróżniamy wodę naturalną meteoryczną, źródlaną i studzienną, wodę rzek i strumieni, stawów i jezior, wodę morską. Woda meteoryczna jest to najczystsza woda naturalna, po dłuższym czasie opadów jest prawie chemicznie czysta, zawiera jednak zawsze tlen, azot, najczęściej ślady azotanu amonowego, siarczanów, NaCl, soli wapiennych, krzemianów i organicznych substancyj (w kurzu); w miastach często wolne kwasy siarkawy i siarkowy; litr wody ze starego śniegu w Monachium zawierał 61 mg. kwasu.

Woda meteoryczna wsiąka w grunt i zbiera się nad warstwą gleby nieprzepuszczalną jako woda gruntowa, poziom jej wzrasta i opada zależnie od opadów; jeżeli gdziekolwiek wychodzi na powierzchnię, mówimy wtedy o wodzie źródlanej albo studziennej (studnie płytkie i głębokie). Taka woda obfituje w sole rozpuszczone; zależnie od rodzaju gruntu, przez który przepływa, zawiera NaCl, KCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ , gips, a osobliwie kwaśne węglany wapnia i magnezu. Wody, zawierające kwas węglowy, „szczawowy“ są *osobliwie* bogate w kwaśne węglany. Woda z rzek i strumieni zawiera mniej substancyj rozpuszczonych z powodu ulatniania się  $\text{CO}_2$ , i strącania przez składniki łóżyska rzecznoego a również i z racji rozcieńczenia od deszczu; za to często posiada zawiesiny (ił). Woda z małą zawartością ziem alkalicznych zwie się „miękką“, z większą zaś — „twardą“, stopień twardości oznaczają jako 10 mgCaO albo 7,14 mg MgO w litrze, 10 mg MgO = 14 mg CaO, są to stopnie niemieckie, odpowiednia zaś ilość  $\text{CO}_3\text{Ca}$  wz.  $\text{CO}_3\text{Mg}$  daje stopnie francuskie, stosunek stopni francuskich n. do niemieckich =  $\frac{n^\circ \times 56}{100} = n^\circ \times 0,56$  niemieckich i  $n^\circ$  niemieckich =  $\frac{100}{56} n^\circ = n^\circ : 0,56$

stopni francuskich.

### Woda do picia.

Woda chemicznie czysta nie nadaje się do picia, ma smak mdły, smaczną się staje od niewielkiej ilości NaCl i kwaśnych węglanów; zawartość substancyj mineralnych w wodzie do picia może dochodzić 600 mg. i więcej w litrze. Dobra woda z wodociągów zawierała w litrze miligramów:



	Całkowita pozostałość	Strata prażenia 100°C	CaO	MgO	Cl	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Stopecień twardości	KMnO <sub>4</sub> w mg.
Warszawa *)	228	100°C	76	14	11	25	ślady	9,1 (ogól.)	2,4
Hannower (ok. 1905)	580		102	181	22	77	104	2,3	21,2
Altona (w. z Łaby 1910)	467		91	72	24	130	51	—	14,7
Wiesbaden	82		14	33	—	7	4	—	1,6

Woda ze starego wodociągu w Hannowerze, woda gruntowa z doliny Leine okazywała wahania zależnie od pogody suchej i dżdżystej:

	CaO	MgO	Cl	Twardość
maj 1904	171 mg.	23 mg.	—	20,3°
czerwiec 1904	204 „	31 „	69 mg.	24,7°
marzec 1906	149 „	20 „	37 „	17,7°
sierpień 1906	170 „	23 „	64 „	20,2°

Chlor bywa najczęściej jako NaCl (KCl), kwas siarkowy jako CaSO<sub>4</sub>; ze wszystkich soli przeważa z reguły kwaśny węgiel wapnia; węgiel, siarczan i chlorek magnezu, ustępują ilościowo znacznie tamtemu; SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCO<sub>3</sub> najczęściej znajdują się zaledwie ślady, jeszcze rzadziej MnCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Sole w ilości 250-400 mg. w litrze nawet NaCl, MgCl<sub>2</sub> nie dają się odczuć. Ziemię alkaliczną, decydującą o „twardości”, dopuszczalne są w wodzie do picia do 30° a nawet 50°; ponieważ jednak woda do picia służy zwykle do gotowania, prania i celów przemysłu, przeto oddają zawsze pierwszeństwo wodzie miękkiej. Niedopuszczalna jest obecność żelaza, ponieważ wydzielający się Fe(OH)<sub>3</sub> wywołuje zmętnienie wody; niewiele żelaza (i Mn) usuwamy, przepuszczając powietrze i odsączając („odżelaznienie”).

O przydatności wody do picia decyduje zawartość substancji organicznych w zawiesinie lub w roztworze i bakterij żywych. Podług zasad higieny tyfus, cholera i inne choroby zaraźliwe rozpowszechniają się najczęściej za pośrednictwem wody do picia; odchody chorego, które dostają się do źródeł lub wodociągów mogą zarazić całą miejscowość. Woda do picia powinna być wolna od wszelkich bakterij chorobotwórczych a wogóle zawierać może zarodki bakterij nieszkodliwych w ilości najwyżej 100 — 200 na 1cm<sup>3</sup>. Oprócz bakterij należy zawsze strzec się większej ilości substancji organicznych, te pochodzą z wód odpływowych miejskich, odpadków domowych, kuchennych, kloak odchodowych, stajni, fabryk, jak cukrowni (por. niżej) albo z butwiejących roślin na nizinach błotnistych, torfiastych, a działają szkodliwie, gdyż stanowią pożywkę dla bakterij i sprzyjają procesom gnicia. Taką wodę należy wyłączyć z użycia osobliwie do picia, jeżeli jest wyraźny dowód pochodzenia jej z odchodów ludzkich i zwierzęcych albo jeżeli wywołuje wstręt z racji zapachu, smaku lub barwy.

Dobra woda do picia powinna zawierać rozpuszczony tlen, przytem w takim przyuajmniej stosunku do azotu, w jakim znajduje się w powietrzu; substancje organiczne wiążą tlen. Następnie taka woda ma być świeżą (7 do 11°) i zupełnie przezroczystą. Wykrycie bakterij żywych jest sprawą bakterjologa. Chemik oznacza substancje organiczne według stopnia utlenialności, mianując nadmanganianem potasu w roztworze kwaśnym po ogrzaniu do wrzenia; dobra woda do picia nie zużywa zwykle więcej, niż 2 — 5 mg. KMnO<sub>4</sub> na litr. Azotany, azotyń, sole amonowe są również pochodzenia organicznego, o ile nie powstają z atmosfery; dwóch ostatnich mogą występować zaledwie

\*) Podług analizy laboratorjum higienicznego w Warszawie S/XII 1916 r.



ślady; azotany są dopuszczalne, jeżeli istnieje dowód, że pochodzą całkowicie ze zmineralizowanych składników gleby. Sporo chloru wskazuje również często na bliskość odpadków kuchennych. Tlen oznaczamy, dodając do wody  $MnSO_4 + NaOH + KJ$  i po zakwaszeniu mianując w zamkniętej butelce tiosiarczanem. Dla oceny wody do picia analizę chemiczną stale należy dopełniać badaniem miejscowości.

Najlepsza woda do picia pochodzi z gór, drobne strumienie, zraszające je, mieszają się obficie z powietrzem i przez to uwalniają od substancji organicznych; w starożytności takie wody górskie często sprowadzano z odległości wielu mil zapomocą akwaduktów; z miast nowoczesnych obfitość takiej wody posiada Wiedeń. Najczęściej miasta zaopatrują się w wodę gruntową; ta może być prawie zupełnie pozbawiona bakterij, jeżeli czerpiemy ją z dostatecznej głębokości i z podglebia okolicy niezamieszkałej; warstwy ziemi działają jak filtry i taka woda gruntowa nie wymaga sztucznego sączenia. Wiele miejscowości, które nie mogą mieć wody gruntowej poddostatkiem, skazane jest na wodę rzeczna (Warszawa, Hamburg, Brema, Magdeburg) taką wodę stale trzeba filtrować, ponieważ rzeki wogóle należy uważać za „zarażone”. Stosują duże powierzchnie filtracyjne ze żwiru i piasku, pokryte delikatnym namulcem; dają one wodę przezroczystą i wobec sprawności sączenia, nie przewyższającej 100 mm. słupa wody na godzinę, zatrzymują bakterje do 100 — 200 osobników na 1  $cm^3$ . Korzystnie działa niewielki dodatek chlorku wapnia, a także ozonizowanie wody. Woda z podglebia wielkich miast nie nadaje się najczęściej do picia, jeżeli nie wydobywają jej ze znacznej głębokości zapomocą rur studziennych.

Zaopatrzenie miast w dobrą wodę z wodociągów w związku z „kanalizacją” uzdrowotniło znakomicie miasta i zatamowało rozwój epidemji. Ważną jest nie tylko jakość, lecz i ilość wody; na dobę powinno być do rozporządzenia 100 — 150 litrów na głowę żeby czystość była przestrzegana na małą i dużą skalę, żeby odchody i odpadki z kuchni i t. d. można było szybko usuwać z domów i miasta.

Na małą skalę dosterylizacji wody stosują sączki z ziemi okrzemkowej, azbestu, porowatej płyty glinianej (mikroblony), gąbki żelaznej, węgla i t. d.; sączków krzemionkowych Berkefelda można użyć nawet do większej ilości wody; dostateczną ochronę od bakterij dają wszystkie te sączki jedynie wtedy, kiedy je często czyścić i sterylizować! Pewniej odkaża się wodę przez dłuższe gotowanie. Substancje wonne, niesmaczne, np. w wodzie dystalowanej na okrętach usuwają zapomocą sączka węglowego. Jeżeli woda przepływa przez długie rury ołowiane, może pobrać niekiedy nieco ołowiu, gdy obok tlenu zawiera wolny kwas węglowy, a niewiele soli.

## 2. Woda do zasilania kotłów.

*dużo  
mianuje organiczne*

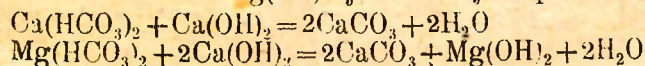
Woda do zasilania kotłów powinna nie działać chemicznie na żelazo i dawać mało kamienia kotłowego. Blachę kotła nagryza wolny kwas, kwasy organiczne humusowe, tłuszcze, które odszczepiają kwasy,  $H_2S$  i inne chemikalja. Większość uszkodzeń pochodzi z rdzy, od tlenu z wody, osobliwie podczas przerw w ruchu, znakomicie sprzyjają temu sole, np.  $NaCl$ , działając kontaktowo; jedynie substancje alkaliczne, soda, boraks zmniejszają skłonność do rdzewienia. Niekiedy rdza wygryza ściśle ograniczone otwory poniekąd z niewiadomych jeszcze przyczyn. Znaczne uszkodzenia powstają od wody morskiej, dlatego obecnie do kotłów w marynarce handlowej i wojennej używa się wyłącznie wody dystalowanej. W razie braku powietrza żelazo wywiązuje z wody powoli wodór już w  $100^\circ$  i powleka się ochronną warstwą tlenku żelaza-



zawo-żelazowego, sole magnezowe przyspieszają ten proces:  $MgSO_4 + FeO \rightleftharpoons MgO + FeSO_4$ ; wapniowe—tamuja, wytracając magnezję jako wodorotlenek:  $CaCO_3 + MgCl_2 + H_2O = CaCl_2 + Mg(OH)_2 + CO_2$ .

*Kamień kotłowy* tworzą, poza zawiesinami, rozpuszczone we wszystkich wodach naturalnych kwaśne węglany wapnia i magnezu, siarczany wapnia i krzemiany. Kwaśny węglan wapnia w temp. wrzenia rozpada się na wolny kwas węglowy i obojętny węglan wapnia również kwaśny węglan magnezu rozkłada się na węglan zasadowy i wodorotlenek magnezu; 1 cz.  $CaCO_3$  rozpuszcza się w jakich 30000 cz., kwaśny węglan — w 500 cz.  $H_2O$ , co odpowiada 1,9 wz. 112 stopniom twardości. Gips, rozpuszczalny 1 : 500, wydziela się przy odparowaniu powoli w postaci ścisłej, twardej skorupy. Kamień utrudnia przewodzenie ciepła i skutkiem tego zwiększa się zużycie węgla do odparowania wody; jeszcze gorsze bywa uszkodzenie blachy kotłowej przez przepalenie tak, że powstają guzy i rysy i może nastąpić wybuch, również przy odbijaniu twardego kamienia kocioł się uszkadza. Dlatego wodę twardą należy zmiekczyć, szczególnie do dzisiejszych kotłów rurkowych i do lokomotyw.

Kamień kotłowy zwalczają, dodając odczynników do wody przed zasileniem kotła tak, że substancje kamieniotwórcze zostają wytrącone, najczęściej używa się wapna gryzącego i sody, lub sody gryzącej. Wapno służy do stracenia kwaśnego węglanu; do kwaśnego węglanu wapnia potrzeba 1, do węglanu magnezu—2 cząsteczek  $CaO$ , ponieważ nie węglan, lecz wodorotlenek  $Mg(OH)_2$  jest mniej rozpuszczalny:



Również wolny kwas węglowy wymaga odpowiedniego dodatku  $Ca(OH)_2$ . Wapń z gipsu strąca się zapomocą sody:  $CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$ ; ta reakcja może w kotle częściowo odwrócić się. Podobnie strącamy łatwo rozpuszczalne sole ziem alkalicznych  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ; sole magnezowe przekształcają się same z węglanem wapnia pod większym ciśnieniem na  $Mg(OH)_2$  i rozpuszczalną sól wapnia (por. wyżej). Odparowaną w kotle wodę trzeba często wypuszczać, aby wydalić sole alkaliczne.

Z wody gotowanej po pewnym czasie wytrącają się kwaśne węglany i pozostają w roztworze  $CaSO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgSO_4$  i  $MgCl_2$ , te stanowią „trwałą twardość T t.”; różnica między ogólną a trwałą twardością\*, twardość przemijająca T p. przypada na rachunek kwaśnych węglanów. Do strącania ostatnich potrzebna jest cząsteczka  $CaO$ , do strącania soli twardości trwałej, — cząsteczka  $Na_2CO_3$ , do soli magnezowych nadto jeszcze 1 cząsteczka  $CaO$ , żeby  $MgCO_3$  zamienić na  $MgO + CaCO_3$ . Tak więc do oczyszczenia 1 litra wody podług J. Pfeifera potrzeba.

$$mgCaO : 10 \text{ T p} + 1,4 \text{ MgO}$$

$$mgNa_2CO_3 : 18,9 \text{ Tt},$$

ponieważ 1° twardości = 10 mg  $CaO$  w litrze, 1 mg  $MgO$  równoważy 1,4 mg  $CaO$  i 18,9 mg.  $Na_2CO_3$  są równoważne 10 mg  $CaO$ .

Przykład. W wodzie z wodociągu hannowerskiego stwierdzono: ogólną twardość = 21,2° mianowicie 181 mg.  $CaO$  i 22 mg.  $MgO$ , co odpowiada 212 mg.  $CaO$  w litrze, twardość przemijająca = 15,2, stałą = 6°; 22 mg. całkowitej ilości magnezji w litrze. Do oczyszczenia tej wody należy zastosować na 1 l.

$$CaO : 152 + 31 = 183 \text{ mg.}$$

$$Na_2CO_3 : 18,9 \times 6,0 = 113 \text{ mg.}$$

Analizę wykonywa się w sposób następujący: 500  $cm^3$  wody mianują po ogrzaniu do wrzenia  $\frac{n}{10}$   $HCl$  wobec alizaryny jako wskaźnika; ilość zużytego kwasu odpowiada kwaśnym węglanom = T p. Roztwór obojętny traktujemy po zagotowaniu roz-



tworem sody mianowanym w nadmiarze, ten nadmiar po odsączeniu strąconego osadu mianujemy w obecności oranżu metylowego; ilość sody zużytej do strącenia, odpowiada ogólnej twardości. Magnezję można oznaczyć miareczkowo przez strącenie z zobojętnionej wody nadmiarem mianowanej wody wapiennej. Ścisła analiza wagowa wymaga oznaczenia alkaliów, chloru, kwasu siarkowego i węglowego. Oznaczenie twardości przez mianowanie roztworem mydła jest bardzo nieściśle, a w razie obfitości magnezji nie do użytku. Ponieważ wapno i soda przekształcają się w węglan wapnia i sodę gryzącą, przeto zamiast 183 mg.  $\text{CaO} + 113 \text{ mg. Na}_2\text{CO}_3$  w poprzednim przykładzie z tym samym skutkiem można zastosować także 85,3 mg.  $\text{NaOH} + 123 (=183-60) \text{ CaO}$ . Niekiedy soda gryząca bywa jedynym najlepszym środkiem, mianowicie, kiedy woda zawiera równoważne ilości kwaśnych węglanów i substancji, stanowiących twardość trwałą; jeżeli przeważają ostatnie, należałoby zastosować sodę gryzącą i obojętną. Nadmiar środków zmiękczających, osobliwie mało rozpuszczalnego wodorotlenku wapnia jest szkodliwy. Wszystkie te reakcje z powodu znacznego rozcieńczenia przebiegają na zimno powoli, niezupełnie ściśle podług podanych równań, często wcale nie uwzględnia się obecności wolnego  $\text{CO}_2$ . Jeżeli musimy wodę oczyszczać na zimno, trzeba pozostawić reakcję na 24 godzin i dobrze mieszać; szybciej odbywa się strącanie na gorąco; zawsze obok analizy należy wykonać próbę oczyszczenia. W najpomysłniejszym razie otrzymuje się wodę zmiękczoną, o jakich 2<sup>o</sup> twardości, co odpowiada rozpuszczalności  $\text{CO}_3\text{Ca}$  w wodzie. Wodę oczyszczaną badamy za pomocą szczawianu amonowego i papierka lakmusowego.

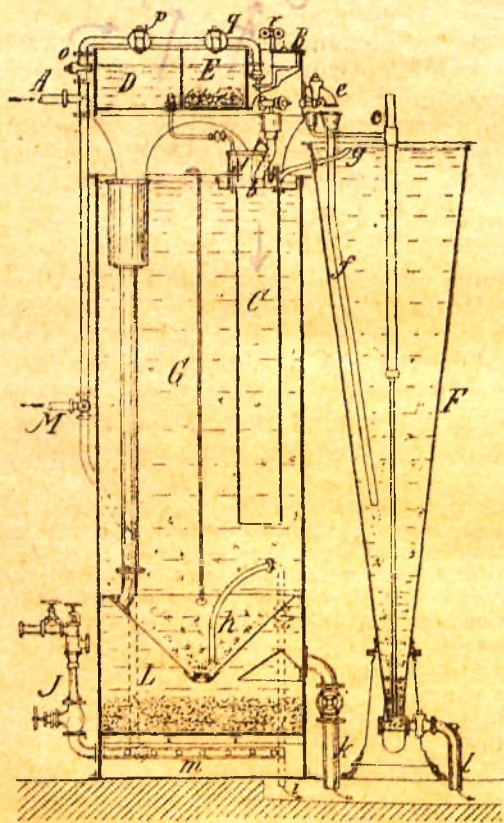


Fig 20.

bardzo prosto: po przestawieniu kranu trójdrożnego *M* doprowadza się z dołu wodę surową a jednocześnie przez dmuchawę parową *J* m wtryskuje się powietrze; szlam, który osiadł na żwirze, skłócony wydalą się przez *K*. Aparat Dervaux-Reiserta usuwa także oleje smarne z wody kondensacyjnej, którą chętnie stosują do zasilania kotłów. Do oczyszczania wody kondensacyjnej albo wogóle do usuwania zawiesin z wody

Do oczyszczenia wody używają np. dwóch dużych zbiorników; w jednym uskuteczniają strącanie i klarowanie, do drugiego ściągają klarowaną oczyszczoną wodę. Istnieje sporo automatycznie działających aparatów, jak aparat Dervaux Reiserta, fig. 20. Woda surowa splywa przez kran *A* do skrzyni z pływakiem *B* a stąd przez *b* do szerokiej rury *C* i kotła do strącania *G*. W naczyniu *D* przyrządza się roztwór sody a w *E* mleko wapienne; to dostaje się przez naczynie *d* i rurę lewarową do *C*; dopływ reguluje się podług ilości wody surowej zapomocą rury łańcuchowej, połączonej przez *r* z pływakiem *B*. W nieprzerwanym ruchu trudno jest utrzymać mleko wapienne o stałej mocy, dlatego stosują nasyconą wodę wapienną, do której przyrządzenia służy stożkowata saturator *F*; 11 w 15<sup>o</sup> zawiera 1,32 g.  $\text{CaO}$ . Mleko wapienne splywa przez kran *e* i rurę lejkową *f*, surowa zaś woda z *B* przez środkową rurę *c* z dołu do saturatora, wprawiając w ruch mleko; wznosząc się do góry, woda wapienna klaruje się i płynie przez rurę *g* do *c*, nierozpuszczalny szlam od czasu do czasu wypuszcza się przez *l*.

Osad, który powstaje w kotle od strącania, osiada na dnie; z leja szlamowego wydalają go przez *hi*. Woda wznosi się do góry, przez szeroką rurę przelotową wypływa na filtr żwirowy *L* a stąd klarowna już wycieka z *M*. Filtr oczyszcza się



wystarczy filtr, wyżej opisany. Podegrzanie wody surowej wzmaga skuteczność działania aparatu.

Oczyszczanie chemiczne wody wymaga dozoru chemicznego, ponieważ nadmiar chemikaliów działa szkodliwie. W *permutycie* znaleziono środek, który można stosować w nadmiarze. Po stopieniu skalenia (kaolinu i t. d.) z sodą powstaje podobny do zeolitu krzemoglinian sodowy, „permutyt sodowy“, nierozpuszczalny w wodzie, o składzie  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ , gdzie Na znajduje się jako glinian ( $\text{AlO}_2\text{Na}$ ) i ulega łatwo wymianie na Ca, Mg (Fe Mn). Napelniają ziarnistym permutytem cylinder i przepuszczają przez nich powoli surową wodę; wszystek Ca (Mg, Fe, Mn) wiąże się na permutyt wapniowy a sód odchodzi jako kwaśny węgiel; przez zmieszanie ze stężonym roztworem soli kuchennej odtwarza się znowu permutyt Na. Woda oczyszczona w ten sposób zawiera sodę, co nie zawsze bywa pożądane, pozostaje również wolny  $\text{CO}_2$ . Oczyszczanie permutytowe, poprzedzane traktowaniem sodą i wapnem wprowadzono w wielu pralniach i farbiarniach.

### 3. Woda do innych celów technicznych.

Wymagania, jakie wodzie stawiają różne gałęzie przemysłu, są bardzo rozmaite.

*Pralnie* i wszystkie gałęzie przemysłu, które używają mydła, wymagają wody miękkiej, t. jest wody, wolnej od wszystkich, nawet łatwo rozpuszczalnych soli ziem alkalicznych, ponieważ te wytrącają mydło.

*Farbiarnie i drukarnie tkanin* wymagają nieobecności ziem alkalicznych i ciężkich metali, osobliwie żelaza, jak również i kwasów, gdyż te zmieniają barwy, a wytwarzając osady, mogą wywołać plamy na farbie.

*Przemysł fermentacyjny*: gorzelnie, browary a tak samo garbarnie wymagają nieobecności bakteryj i w ogóle substancyj organicznych, ponieważ obce organizmy szkodzą kiełkowaniu siodu i procesowi fermentacji.

*Cukrownie* do dyfuzji nie powinny stosować wody, która zawiera wiele soli, np. gipsu, soli kuchennej, tamten krystalizuje z cukrem, ta zatrzymuje cukier w roztworze.

Szczegóły znajdują się w odpowiednich działach.

### 4. Wody ściekowe z fabryk i miast.

Wzrost przemysłu i miast pociąga za sobą zwiększenie zanieczyszczeń wód otwartych tak, że te mogą stać się niezdatnymi ani do picia, ani do użytku w gospodarstwie domowym, w hodowli ryb, w rolnictwie, do zasilania kotłów, do pralni, garbarni, cukrowni, ani do innych celów rolniczych czy przemysłowych. Zachowanie dawnego stanu wód bieżących, w krajach gęsto zaludnionych przemysłowych, jest niemożliwe; fabryki i miasta muszą część swych odpływów usuwać przez naturalne kanały ściekowe do rzek, ale dobro ogólne nakłada na nie przez władze publiczne obowiązek oczyszczania wód odpływowych. Od r. 1913 wprowadzono powszechną ustawę wodną w Niemczech.

*Soli mineralnych* np. roztworów soli kuchennej z kopalni albo chloru magnezowego z fabryk potasowych w niewielkiej ilości niema co się obawiać; jeżeli zawartość soli w odpływach wzrasta do 2 g. w litrze, woda taka może działać szkodliwie na rozwój roślin przy długotrwałym zraszaniu a także w różnych gałęziach przemysłu i hodowli ryb. Wody kopalniane, które zawierają często żelazo a także wolny kwas siarkowy, należy przed puszczeniem do rzeki, traktować wapnem, zobojętnić, sklarować. Substancyj trujących jak pyłu lotnego i zużła z prażalni rud i pieców topliwych nie powinno się puszczać do rzeki, ani też zostawiać na wolnym powietrzu.



Więcej jeszcze obaw ze stanowiska higieny społecznej wzniesają wody odpływowe z substancjami organicznymi z cukrowni, papierni, krochmalni, garbarni, rzeźni, roszarni lnu, płóczek wełny, farbiarni i blichowni, z fabryk kleju, przeróbki tłuszczu i kości, tak samo wody ściekowe miejskie, które składają się z pomyj domowych, moczu i stałych odchodów (w razie kanalizacji). Substancje organiczne, częściowo w zawiesinie, częściowo w roztworze, gniją szybko, fermentują wytwarzają miljarde grzybków, zasmradzają wodę i czynią nie do użytku. Pochodzenie tych substancyj nie ma istotnego znaczenia, chodzi głównie o ich ilość.

Odpadki organiczne można bezpośrednio puszczać tylko wtedy do rzeki, gdy ta jest duża albo spadek wód znaczny; tlen rozpuszczony w wodzie rzecznej albo świeżo pobierany, niszczy substancje organiczne przy współdziałaniu grzybków i alg. Odpadki po krótkim czasie utleniają się (*samooczyszczenie* Pettenkofer). Mniejsze rzeki nie uporają się z tem, tutaj należy usunąć przynajmniej zawiesiny organiczne z wód ściekowych w osadnikach do klarowania wody.

Dobrym środkiem oczyszczania wód z substancjami organicznymi jest zraszanie pól. Wiele cukrowni, krochmalni, rzeźni i dużych miast (Gdańsk, Wrocław, Berlin) wprowadziło ten sposób. Kiedy substancje organiczne z wodą przenikają przez warstwę gleby, ulegają one utlenieniu przez tlen z gleby przy współdziałaniu bakterij na  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_3\text{H}$ , osobliwie w obecności roślin, które asymilują  $\text{CO}_2$  a wydzielają tlen. Jednocześnie związki azotowe, jak również obecne najczęściej kwas fosforowy i potas zużytkowują się częściowo jako nawóz, w ten sposób rozwiązuje się dawne zagadnienie rolnictwa. Pewną trudność stanowi potrzeba bardzo dużych przestrzeni, które często są nie do zdobycia.

Cukrownia, która przerabia dziennie 6000 centnarów buraków, potrzebuje co najmniej 60ha powierzchni do zraszania, najlepiej łąk, o prawidłowej przepuszczalności, podzielonej, zniwelowanej i zdrenowanej. Wody odpływowe najpierw pozbywają się w osadnikach szlamu mineralnego i skrawków krajanki, korzystnie bywa dodać wapna gryzącego, nie powinno jednak ono dostać się na pola irygacyjne. Woda, po wyklarowaniu, splywa od czasu do czasu na oddzielne pola i tutaj, jeżeli warstwy gleby nie są przeladowane, do tyła się uwalnia od rozpuszczonych substancyj organicznych, że może ją pobrać bez szkody najmniejszy strumień.

Berlin posiada największe w świecie pola irygacyjne. Podzielone są na 12 systemów promieniowych, każdy system tworzy zamkniętą sieć kanałów ze stacją pomp. Ścieki z kanałów wód deszczowych, kuchennych, odchodowych przepompowują się podziemnymi przewodami częściowo do kilka mil odległych majątków irygacyjnych. Pole 14000 ha, daleko większe niż obszar miasta, musi strawić odpadki miejskie. Majątki, planowo irygowane i gospodarowane, sadzą warzywa, hodują zboże, drzewa owocowe. Chociaż powierzchnia gruntu dla ilości odpływów jeszcze nie wystarcza (dziennie odprowadzić trzeba 120l odpływów na głowę), urządzenia utrzymują miasto i rzeki dość czysto i dochody z pól irygacyjnych pokrywają koszty prowadzenia; wysokie jednak koszty urządzenia nie amortyzują się.

Większość miast uwalnia swe ścieki w osadnikach od szlamu organicznego, i resztek tłuszczów a klarowną wodę posyła wprost albo po oczyszczeniu biologicznem do rzek. Trudność tkwi w odprowadzeniu szlamu, bardzo obfitującego w wodę; z powodu „cząstek koloidalnych“ ledwie podobna go na powietrzu wysuszyć. Gdy wodę ściekową pozostawić czas dłuższy na powietrzu do przegnicia, szlam może wyschnąć ale won staje się nie do zniesienia. Dobrze rozwiązanie tego doniosłego zagadnienia daje sposób studzien, wprowadzony w obrębie Emschera; woda ściekowa płynie powoli przez nakryte studnie—osadniki, gdzie szlam osiada i przez kilka tygodni ulega swoistemu, prawie bezwonnemu procesowi gnicia, w którym powstają jedynie  $\text{CH}_4$  i  $\text{CO}_2$ ; wtedy już szlam wysycha i może iść do handlu jako nawóz. Woda splywa dalej, klarowna, wolna od zgnilizny, do Emscher albo oczyszcza się jeszcze biologicznie: sączą ją przez porowaty materiał filtracyjny, żwir, żużel, w którym przy dostępie powietrza aeroby utleniają rozpuszczone substancje organiczne na produkty bezwonne.



## KWAS SIARKOWY.

Liter. Lunge Handbuch der Schwefelsäurefabrikation 1916 2t. Drösser Entwicklung der Schwefelsäurefabrikation 1909. Lunge-Berl. Taschenbuch 1914.

Kwas siarkowy zaliczamy, narówni z wapnem do najważniejszych pół-produktów przemysłu chemicznego. Głównym odbiorcą tego kwasu był dawniej przemysł sody metodą Leblanca, dzisiaj większa część tego kwasu służy we wszystkich krajach do fabrykacji nawozów sztucznych: superfosfatu i siarczanu amonowego; znaczne ilości zużywa przemysł olejów mineralnych, materiałów wybuchowych, barwników, siarczanu sodu i kwasu solnego, kwasu azotowego, siarczanu glinu i t. p. Tylko mała część wytwarzanego kwasu znajduje się w wolnym handlu, większą wspomniane fabryki otrzymują i przerabiają dalej na potrzeby własne. Jako surowiec służą dziś wyłącznie niemal siarczki, przeważnie piryt  $\text{FeS}_2$ , rzadko tylko siarka; siarkę, zawartą w surowcu, spalają na dwutlenek siarki i utleniają dalej na kwas siarkowy.

Produkcja wszechświatowa kwasu siarkowego wynosiła przed wojną około 8—10 milj. t (100%), z czego przypadło na Stany Zjednoczone 2 $\frac{1}{2}$  milj., na Niemcy 1 $\frac{3}{4}$  milj., Anglię 1 $\frac{1}{2}$  milj., Francję 1 milj. t, Austrię, Włochy, Rosję i Belgię po 300—500.000 t, Szwecję i Japonię po 100.000 t; statystyki dokładnej niema. Produkcja ziem polskich t. j. Śląska Górnego, Kongresówki, Galicji, Poznańskiego i Śląska Cieszyńskiego wynosiła przeszło 300.000 t, większa część z blendy na Śląsku Górnym, reszta z pirytów sprowadzanych z Hiszpanji, Norwegji i Węgier; piryty krajowe zawierają wiele blendy, siarczku ołowiu i innych zanieczyszczeń, eksploatację ich rozpoczęto dopiero podczas wojny.

W r. 1878 produkcja europejska wynosiła około 1.000.000 t, z tego 600.000 t. przypadało na Anglię, 112.000 t. na Niemcy. Olbrzymi wzrost wytwórczości w ciągu ostatnich lat 40 jest miarą rozwoju przemysłu chemicznego wogóle; wzrost ten zawdzięczamy przepisom, zmuszającym do pochłaniania dwutlenku siarki, powstającego przy procesach hutniczych, oraz rozkwitowi przemysłu superfosfatowego. Niemcy wytworzyły w r. 1912 1.650.000 t. kwasu (100%), w tem 110.000 t. dymiącego; z pośród 109 fabryk (1913 : 128) 83 pracowało według systemu komorowego, 8 — kontaktowego, 15 stosowało obie metody. Surowców zużyto: 982.000 t. pirytów (109.000 t. własnych) 555.000 t. blendy cynkowej, 44.500 t. rud miedzi i ołowiu, 35.500 t. zużytej masy do czyszczenia gazu z gazowni. Cena 1 t. kwasu w Niemczech wynosiła (kwas 60°—66°Bé) od 25—35 Mk.; w Kongresówce dwa razy więcej z powodu wysokiego cła (4 mk. 80 f. za 100 kg.), któremu zresztą Kongresówka zawdzięczała możność konkurencji z kwasem ze Śląska.

Historję rozwoju fabrykacji kwasu siarkowego możemy podzielić na 4 okresy. Podczas okresu pierwszego od wieku 8-go (Geber?) lub od jeszcze wcześniejszej daty do wieku 15-go otrzymywano kwas przez prażenie alunu lub siarczanu żelaza; w okresie drugim do roku 1800 przez spalanie siarki wobec saletry, przyczem w r. 1746 poraz pierwszy zastosowano „komory ołowiane”. Koło r. 1795 Clément i Desormes stwierdzili znaczenie tlenu powietrza przy procesie utleniania i zapoczątkowali tem okres nowy — rozwoju metody komorowej, udoskonalonej przez wprowadzenie wieży Gay-Lussaca w r. 1830; wieży Glovera w r. 1860. Zastosowanie pirytów zamiast siarki poważnie wpłynęło na zwiększenie wytwórczości kwasu. Wprowadzenie metody kontaktowej rozpoczyna okres czwarty (1900 r.), trwający do dziś dnia.

Dzisiaj jeszcze otrzymujemy większą część kwasu siarkowego metodą komorową; powstaje tak przedewszystkiem kwas rozcieńczony komorowy i dopiero przez odparowanie wody z tego kwasu otrzymujemy



kwasy 60° (z wieży Glovera), oraz kwas stężony (66° Bè) o następujących ciężarach właściwych.

	Stopień Baumé	Ciężar właściwy	Zawartość H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Kwas komorowy	50—52°	1.53—1.56	62—66%
Kwas z wieży Glovera	58—62°	1.67—1.76	75—82%
Kwas 66°	66°	1.83—1.84	93—97%

Metodą kontaktową otrzymujemy kwas dymiący i 100 procentowy, najpierw przyrządzamy bezpośrednio bezwodnik siarkowy SO<sub>2</sub> z dwutlenku siarki i tlenu powietrza; metoda ta dała nowe podstawy dla fabrykacji kwasu siarkowego, nie wyrugowała jednak metody komorowej, lecz wpłynęła korzystnie na jej udoskonalenie.

Do dziś dnia mierzymy jeszcze często zawartość kwasu siarkowego, oraz innych kwasów i roztworów soli zapomocą areometrów ze skalą Baumé'go, 10° tej skali odpowiada ciężar właściwy 10% roztworu soli kuchennej, punkt zerowy daje czysta woda; podziałkę pośrednią otrzymuje się przez podział na 10 równych odległości, stopnie wyższe przez zastosowanie tej samej podziałki powyżej 10°. W Anglii przyjęto powszechnie skalę Twaddle'a (cięż. własc. — 1) × 200, np. c. wł. 1,014 (1,014 — 1) × 200 = 2,8° Twaddle'a). Powszechnom dążeniem jest wprowadzenie jedynie racjonalnej skali pomiarów, polegającej na podawaniu ich wyników wprost w ciężarach właściwych.

### Surowce i proces prażenia.

Zarówno przy fabrykacji kwasu metodą komorową, jak i kontaktową otrzymujemy przedewszystkiem dwutlenek siarki; dawniej przez spalanie siarki, dziś przeważnie przez prażenie siarczków metali. Najbogatszym w siarkę siarczkiem jest piryt FeS<sub>2</sub> mineral krystalizujący w układzie regularnym, zawiera on w stanie czystym 53% S. Bogate pokłady pirytów znajdują się na półwyspie Pirenejskim, fabryki polskie korzystały również z pirytów norweskich i węgierskich, własne pokłady posiadają Niemcy, Francja (Lyon), Irlandja, Belgja, Rosja, Stany Zjednoczone, i t. p.; u nas występują w Zagłębiu Dąbrowskiem głównie markazyty (minerał o składzie FeS<sub>2</sub>, lecz krystalizujący w układzie rombowym).

Piryty zawierają zwykle ołów, cynk, miedź, arsen, selen i tal; w niemieckich z obwodu rzeki Sieg o zawartości 40—44% S, niema miedzi, lecz dużo cynku i MgCO<sub>3</sub>, w frejberskich sporo arsenu. Olbrzymie pokłady nad rzeką Rio-Tinto w południowo-zachodniej części Hiszpanji (Huelva) i sąsiednie portugalskie o zawartości 46—49% S i 2—4% Cu eksploatowano już za czasów rzymskich celem otrzymywania z nich miedzi; obecnie poddaje się je wietrzeniu i ługowaniu, przyczem miedź przechodzi do roztworu, jako siarczan, pozostaje zaś piryt gruby lub drobny z zawartością od 0,2—0,6% Cu, będący w Anglii i Niemczech głównym surowcem dla fabrykacji kwasu siarkowego. W Stanach Zjednoczonych i Anglii stosują jeszcze gdzieś siarkę, jako surowiec do otrzymywania bardzo czystego kwasu, pewną rolę odgrywa również (u nas podczas wojny) siarka z masy pogazowej.

Piryty spalamy w t. zw. piecach pirytowych w strumieniu powietrza; z pieca uchodzi gaz zawierający SO<sub>2</sub> i nieco SO<sub>3</sub>, pozostają zaś „wypalki”, przeważnie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Przy wyprażaniu powstaje nieco siarczanu żelazowego, który w temp. 600—700° całkowicie rozpada się na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SO<sub>3</sub>, ewent. SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>. Przy spalaniu bogatych w siarkę pirytów wywiązuje się tak znaczna ilość ciepła, że proces po zapaleniu przebiega do końca bez doprowadzania ciepła z zewnątrz. Przerabiamy zarówno piryt gruby w kawałkach, jak i drobny; ten ostatni przeważnie dziś w piecach mechanicznych (patrz niżej).



**Piecy rusztowe.** Piryty rozdrabnia się, przesiewa i praży kawałki wielkości orzecha i większe w piecach do grubego piryty, miał w piecach do drobnego piryty. Piecy do grubego piryty są to łączone zwykle w grupy do dziesięciu piecy, zaopatrzone w ruszty. Piryty, umieszczony na ruszcie zbudowanym z sztab ruchomych, rys. 21 i 22 spala się dzięki dopływowi powietrza od dołu. Co pewien czas usuwa

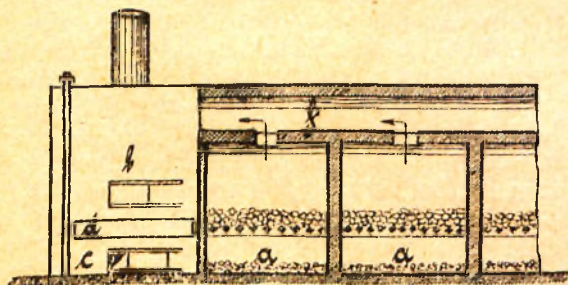


Fig. 21.

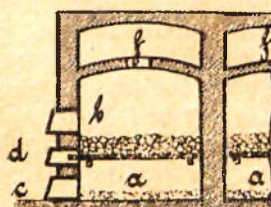


Fig. 22.

się wypalki do popielnika, obracając zapomocą klucza stojące na kancie kwadratowe sztaby rusztowe o 45°, wskutek czego otwory między rusztami zwiększają się; zaraz potem wrzuca się przez otwór roboczy *b* nowy nabój siarczku, który zaraz się zapala od pozostałego żarzącego się piryty. Gazy, powstające przy prażeniu, przechodzą z pieców przez wspólny kanał pyłowy *f* do wieży Glovera. Nader ważne znaczenie ma prawidłowe regulowanie nadmiaru powietrza w gazach, osiągamy to głównie przez nastawianie zasuw, otwory *b* i *d* są zamknięte przez szczelne zasuw.

Dla przerobu piryty miękkiego stosowano dotychczas przeważnie piecy piętrowe Malétra, obsługiwane ręcznie; obecnie weszły wszędzie niemal w użycie piecy mechaniczne, wymagające bardzo niewiele pracy ręcznej. Na rys. 23 mamy piec mechaniczny Herreshofa, wyrobu Towarzystwa Metalurgicznego z Frankfurtu. Piec cylindryczny o średnicy około 3 m. z cegły szamotowej z płaszczem żelaznym jest zaopatrzone w kilka okrągłych, słabo pochylonych płyt szamotowych *d*, po których krążą powoli naokoło pionowej osi *B* ramiona z drapaczami *r* z żelaza lanego, poruszone zapomocą koła zębatego *i*. Miałki piryty wrzuca się z góry przez lej *C*, przechodzi on przez wałce rozdzielające, spada na płyty i przesuwa się w kierunku, zaznaczonym na rysunku strzałkami, wreszcie po wyprażeniu wypada przez *f*; powietrze przepływa z dołu ponad pirytem, gazy uchodzą przez kanał *h*.

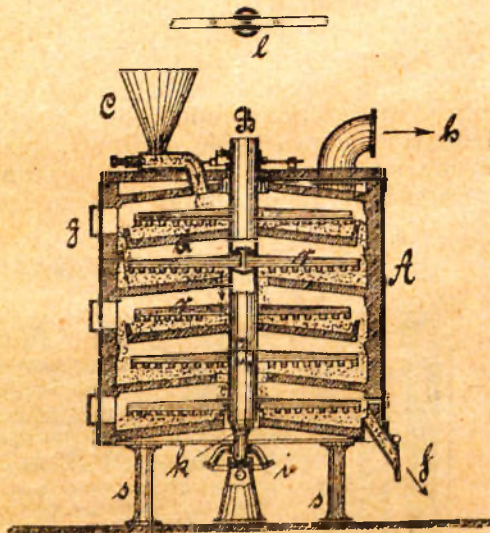


Fig. 23.

Przez oś, wewnątrz pustą przepływa zimne powietrze, dzięki temu oś ta nie tak prędko się niszczy; mieszadła różna z łatwością wymieniać na nowe. Przy uruchomieniu rozpala się ogień na węglu, później ciepło spalania piryty podtrzymuje potrzebną temperaturę. W piecach mechanicznych przerabiamy piryty miękki, wadą ich jest, że gazy unoszą wiele pyłu; ażeby pył ten zatrzymać prowadzi się gazy przez duże komory pyłowe i przez filtry gazowe z koksami o różnej grubości ziarna. W ostatnich czasach w użycie wchodzi piecy o znacznie większych rozmiarach, tak np. piec mechaniczny *Wedgęgo* o 7 m. średnicy, 10 m. wysokości, z 7 piętami przerabia dziennie 25 t. rudy. Na piecu u góry suszy się zwykle świeży piryty.

W dawnych komorach pyłowych lotny pył zatrzymuje się bardzo niedokładnie, dobrze pracują nowe elektryczne odpylacze Cottrella. Są to wąskie kanały ze zwi-



jącymi drutami metalowymi, nalażowanemi do wysokiego napięcia (10.000 woltów). Wskutek wyładowań elektrycznych między temi drutami a elektrodami z włóknistego materiału cząstki pyłu osiadają na drutach. Co jakiś czas pył usuwa się łatwo przez wdmuchiwanie powietrza. Zużycie prądu jest niewielkie, wynosi przy napięciu 10.000 woltów i natężeniu 25 miliamperów 250 watów czyli  $\frac{1}{3}$  K.M.

W wypalkach pirytowych znajdujemy jeszcze 1—2% S; w pirytach, zawierających cynk i ołów, znacznie więcej; z tego względu, a także z powodu zawartości Pb, Zn, As i t. p. wypalki takie nie nadają się do przerobu w hutach żelaznych. Z wypalków, zawierających miedź, można tę miedź łatwo wydzielić, przytem usuwa się również siarkę (por. „miedź“) w tym przypadku powstaje czysty niemal tlenek żelaza, który przerabiamy w wielkim piecu. Z wypalków bogatych w cynk można otrzymać bądźto siarczan cynku przez ługowanie, bądźto chlorek cynku przez prażenie z NaCl; sole te przerabia się na litopony, lub też otrzymuje się z nich (Brunner-Mond) cynk elektrolityczny.

Piryty można uważać właściwie za surowiec tylko dla kwasu siarkowego, blenda cynkowa natomiast ZnS (z Nadrenji i Śląska Górnego) daje jako produkt główny cynk, kwas siarkowy zaś, jako produkt uboczny. Celem spalania siarki w blendzie według równania  $ZnS + 3O^{2/2} = ZnO + SO_2$ , musimy ją prażyć w temp.  $900^{\circ} - 1000^{\circ}$ , ponieważ dopiero w tej temperaturze rozkłada się powstający ubocznie  $ZnSO_4$  na  $ZnO + SO_2 + O^{2/2}$ ; z tego względu, a także z powodu mniejszej zawartości siarki (33% w czystej blendzie; często niewiele wyżej od 20% w technicznej) ciepło reakcji nie wystarcza do podtrzymania procesu i trzeba ogrzewać z zewnątrz; wobec tego piece pirytowe nie nadają się do przerabiania blendy. Dawniej prażono blendę w piecach płomiennych z przesuwaniem, wtedy jednak gazy spalinowe z paleniska mieszały się z gazami, powstającymi przez prażenie siarczku, dając w rezultacie gaz o 1% zawartości  $SO_2$ ; takich gazów nie można było przerabiać w komorach ołowianych, uchodziły one w powietrze, działając szkodliwie na okolicę. 45 lat temu udało się Eichhornowi i Liebigowi oraz fabryce Rhenania zbudować piec muflowy, gazy z którego, o zawartości 5—7%  $SO_2$ , nie mieszały się z gazami spalinowymi, i dzięki temu można je przerabiać w komorach lub jeszcze lepiej według metody kontaktowej.

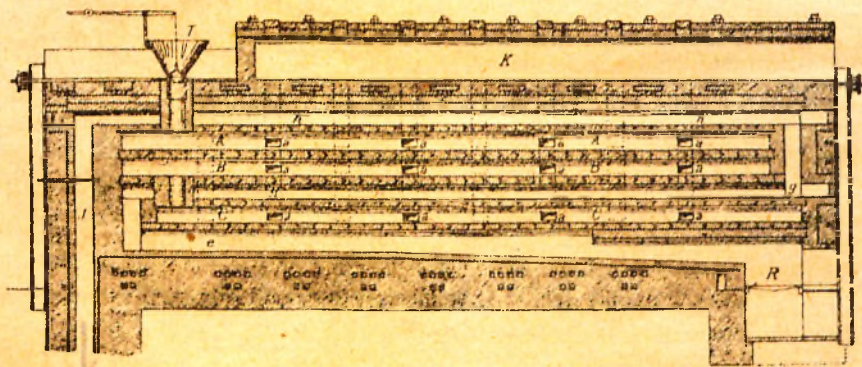


Fig. 24.

Na rys. 24 i 25 widzimy piec do blendy Rhenanii. Dwa długie piece muflowe łączą się ze sobą wspólną ścianą podłużną; w każdym piecu mamy trzy leżące jedna nad drugą muflę A,B,C. Blendę wrzuca się przez lej T, następnie przez drzwiczki aa przesuwają ją z muflki do muflki na dół; pod, nad i pomiędzy muflami znajdują się ka-



nały *e, g, h* dla gazów z paleniska rusztowego *R*; z kanałów tych gazy spalinowe uchodzą przez *l* do komina; ogrzewają one zawartość muflii do 900—1000°. Powietrze dopływa do najniższej muflii; gazy z muflii przechodzą najpierw do komory pyłowej *K*, a stamtąd do wieży Glovera. Wypalki usuwa się co czas pewien; składają się one z tlenku cynkowego, przerabianego dalej na cynk, nie powinny zawierać wcale siarki, co stosunkowo łatwo można osiągnąć. W ostatnich czasach zaczęto stosować do prażenia blendy ogrzewane z zewnątrz piece mechaniczne z obracalnemi okrągłemi dnami (Hegeler).

Przy przeróbce  $\text{CuFeS}_2$  chalkopirytu, oraz galeny  $\text{PbS}$  udaje się wyzyskać jedynie część siarki. Rudy te praży się zwykle, np. w Oker, zmieszane z pirytami lub blendą, w piecach szybowych bez rusztu; stosuje się duże kawałki i wysokie warstwy rudy; ciepło reakcji wystarcza do podtrzymania niezbędnej temperatury. Rudy ołowiane b. ubogie w siarkę, również pewne produkty pośrednie, jak kamień ołowiany, praży się wprost na stosach na powietrzu.

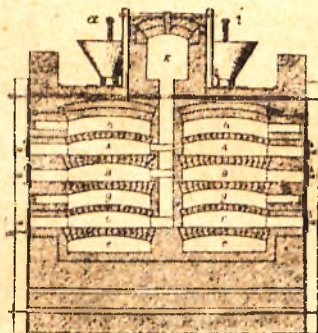


Fig. 25.

Gazy wychodzące z pieca, w którym prażymy dobry piryt, zawierają 7—8% (obj.)  $\text{SO}_2$ , w tem około 1%  $\text{SO}_3$ ; 10% O i 82—83% N. Spalając siarkę, możemy otrzymać gazy o zawartości 10%  $\text{SO}_2$ , prażąc blendę tylko 5—7%. Nadmiar tlenu niezbędny jest zarówno dla metody komorowej, jak i kontaktowej. Zawartość  $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$  oznaczamy pochłaniając gazy te w  $\text{NaOH}$  i miareczkując z fenoltaleiną; miareczkowanie jodem pozwala określić tylko  $\text{SO}_2$ .

Kwas siarkawy. Gazy, otrzymane przy prażeniu pirytów, blendy lub masy pogazowej można przerobić według metody Hänischa-Schrödera na ciekły bezwodny dwutlenek siarki. (w Niemczech 7500 t.)

W wieżach koksowych, zraszanych zimną wodą absorbuje się  $\text{SO}_2$  zawarty w gazach z pieców, następnie gotuje otrzymany roztwór celem wypędzenia czystego gazu; gaz ten chłodzi się, suszy i skrapla pod ciśnieniem zapomocą pomp. Ważną zaletą metody Hänischa-Schrödera jest wyzyskanie ciepła gorącej wody do podgrzewania świeżego roztworu. W handlu znajduje się zupełnie bezwodny ciekły dwutlenek siarki, o temp. wrzenia — 10°; sprzedawany w bombach stalowych; metali on nie atakuje, służy do bielenia wełny, do maszyn oziębiających i jako środek antyseptyczny przy uprawie winogron i przy przechowywaniu wina. Duże zastosowanie mają siarczyny sodu i wapnia. Kwaśny siarczyn sodowy używamy w stanie stałym, lub w postaci roztworu, jako „antychlor”, celem usunięcia resztek chloru z tkanin chlorem bielonych; stosujemy go również do bielenia wełny i jedwabiu, konserwowania i siarkowania beczek od wina zamiast palenia siarki. Roztwór kwaśnego siarczynu wapniowego służy do otrzymywania celulozy. Kwaśny siarczyn potasowy krystalizuje z ciepłego, przesyconego  $\text{SO}_2$  roztworu potażu jako pyrosiarczyn  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , często metasiarczynem zwany, w postaci bezwodnych trwałych na powietrzu kryształów: sól sodowa, zarówno w postaci  $\text{NaHSO}_3$ , jak i  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  jest uwodniona.

## 2. Metoda komorowa.

Gazy z pieców pirytowych i blendowych przechodzą najpierw przez komory pyłowe, osadzają tam pył i kwas arsenawy, po drodze oziębiają się nieco i wchodzi o temperaturze 200°—300° do wieży Glovera. Z wieży tej gazy wędrują dalej do komór ołowianych, gdzie dwutlenek siarki pod wpływem tlenu powietrza przy współdziałaniu tlenków azotu i wody przechodzi w kwas siarkowy o 45—55° Bé, tak zwany kwas komorowy.

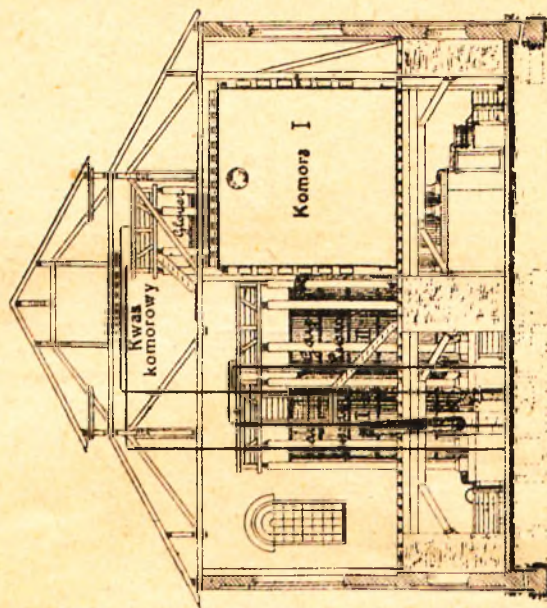


Gazy z komór przechodzą na zakończenie do wieży Gay-Lussaca, gdzie spływający kwas siarkowy pochłania z nich tlenki azotu, dając t. zw. nitrozę. Nitrozę i kwas komorowy prowadzimy do wieży Glovera, gdzie stężenie kwasu się zwiększa, nitroza się rozkłada i oddaje związki azotu płynącym w kierunku komór gazom z pieców; ewentualne straty pokrywamy, doprowadzając do wieży Glovera kwas azotowy. Układ cały daje nam gotowy produkt w postaci słabszego kwasu komorowego i mocniejszego z wieży Glovera (o 60° B $\acute{e}$ ).

Na rys. 26 tablicy II widzimy małą fabrykę kwasu siarkowego w przekroju podłużnym, poprzecznym i w rzucie poziomym. Na lewo widać ostatnie części pieców do prażenia pirytów, z których gazy wędrują najpierw do wieży Glovera, potem do komór ołowianych I i II i wreszcie do dwóch wież Gay-Lussaca. Cały system posiada dach oparty na konstrukcji żelaznej, lub drewnianej.

Komory ołowiane zbudowane są z płyt z miękkiego niezawierającego antymonu ołowiu, 3 mm. grubości, złutowanych zapomocą ołowiu w płomieniu wodorowym; pojemność komór wynosi od 1000—5000 m<sup>3</sup>. Płyta, stanowiąca dno, ma brzeg zagięty i tworzy w ten sposób płaską miskę, na której zbiera się kwas komorowy; stawia się ją na słupach, ażeby uży-

Przekrój poprzeczny według b-b



Przekrój podłużny według a-a

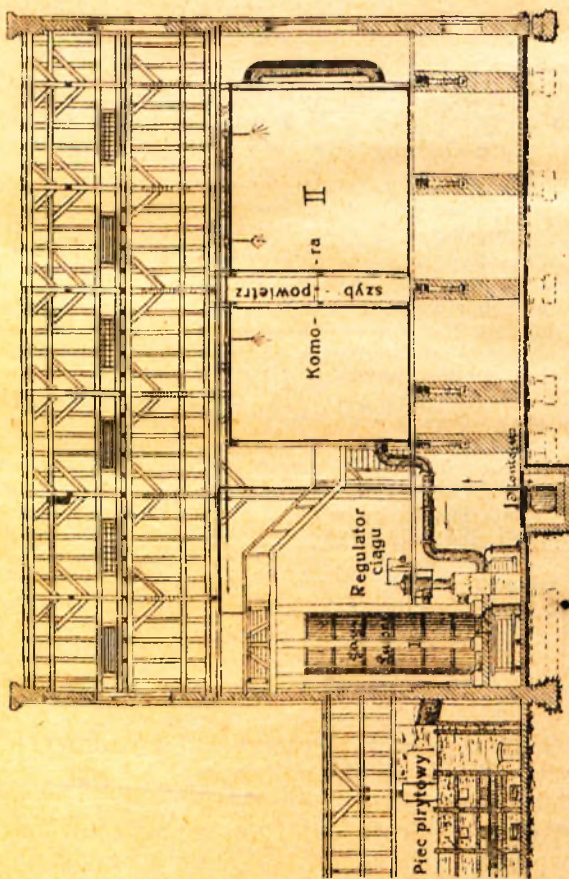


Fig. 26.



# Plan fabryki kwasu siarkowego

na 2500 t. kwasu siarkowego o 52°Bé rocznie  
według Hartmanna w Wiesbaden

Podziałka 1 : 300

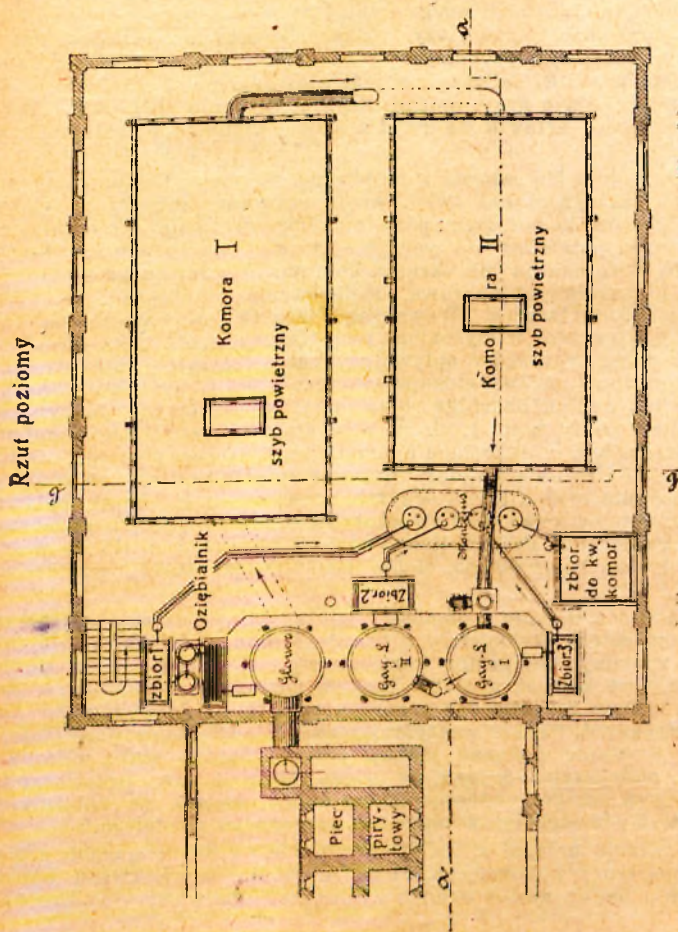


Fig. 26.

skąć dostęp od dołu, a także, by chłodzić ją przez działanie powietrza zewnętrznego. Pokrywe i ściany boczne umacnia się na rusztowaniu z drzewa lub żelaza i zawiesza w formie dzwona nad płytą dolną w ten sposób, że później kwas komorowy stanowi zamknięcie przestrzeni komorowej na zewnątrz. System składa się z 2 — 4 komór, sprawność systemu, jednocześnie wszakże i koszt instalacji wzrasta, gdy zwiększamy liczbę komór przy zachowaniu ogólnej pojemności. Szerokie rury ołowiane łączą komory pomiędzy sobą, z wieżami Glovera i Gay-Lussaca. Wodę doprowadza się dziś już nie jako parę, lecz w postaci zimnej mgły przez rozpylacze z platyny lub szkła, umieszczone w górnej części komór. Naokoło w ścianach bocznych umieszcza się termometry; wewnątrz zaś skrzynki, które prowadzą kwas skroplony na ścianach przez otwór na zewnątrz do areometru, na nim można stale badać moc kwasu; szybki szklane w rurach łączących komory i wieże pozwalają obserwować barwę gazów. Zbierający się na dnie komór kwas odpuszcza się co pewien czas zapomocą lewarów do zbiorników ołowianych.

Dawniej otrzymywano na 1m<sup>3</sup> pojemności komór około 4kg. kwasu w przeciągu 24 godzin; obecnie sposób t. zw. intensywny pozwala wyprodukować 8 — 10 kg. Próbowano zbudować wieże płytowe, zaopatrzone w szeregi płyt lub cegieł szamotowych



i zraszane kwasem rozcieńczonym; wieże takie umieszczone pomiędzy dwiema komorami wytwarzają znacznie więcej kwasu, niż komory niewypełnione. Duża powierzchnia kondensująca w tych wieżach sprzyja tworzeniu się kwasu, mimo to wieże takie niewielkie znalazły zastosowanie. Nie osiągnęły zamierzonego celu umieszczone w komorach „szyby chłodzące“ (p. tabl. II), jak również luźno wstawione (niechłodzone) płyty ołowiane, te ostatnie łatwo podlegają zniszczeniu. Dobre są wąskie, długie komory; nieźle pracują również komory systemu Th. Meyera o przekroju kolistym, do których gazy wchodzą z brzegów w kierunku stycznej, wychodzą zaś ze środka; duże znaczenie ma dobre wymieszanie gazów komorowych przez odpowiednie rozmieszczenie dysz do rozpylania wody. Najlepszym środkiem dla zwiększenia produkcji jest obfite doprowadzenie kwasu azotowego, tak aby stale znaczna ilość tlenków azotu znajdowała się w obiegu i oczywiście utleniała znaczną ilość  $\text{SO}_2$ ; a także włączenie jednego lub dwóch wentylatorów, które pozwalają prowadzić wielkie ilości gazu z równomierną szybkością od pieców przez cały układ bez większej zwyżki ciśnienia, i bez zniżki ciśnienia. Dawniej korzystano w tym celu jedynie z ciągu komina, umieszczonego na końcu całego układu, oraz z naturalnego pędu do góry gazów gorących na początku, ruch gazów doznawał zakłóceń wskutek wahań temperatury zewnętrznej. Dzisiejsze systemy intensywne w celu lepszego chłodzenia stosują długie i wąskie komory; czas używalności tych komór skrócił się znacznie, zamiast przez 30 lat, komora służy dziś zaledwie przez lat 15, lub mniej.

Wieża Gay-Lussaca, zwykle stosuje się razem dwie, są to, wypełnione kawałkami twardego koksu, wieże ołowiane o przekroju kolistym o 10 m. wysokości i 3 m. średnicy. Gazy z ostatniej komory bogate w  $\text{N}_2\text{O}_3$  i  $\text{NO}_2$ , nie zawierające natomiast już  $\text{SO}_2$  wchodzą od dołu kolejno do obu w szereg ustawionych wież, gdzie je przemywa spływający z góry kwas o mocy 60° Bé (kwas z wieży Glovera). Pokrywa ołowiana wieży jest podzielona na większą ilość pól, na które zapomocą koła obrotowego Segnera, lub zębatego talerza ołowianego względnie szamotowego rozlewa się równomiernie kwas służący do napełniania wieży. Zaabsorbowane przez kwas gazy tworzą z kwasem siarkowym kwas nitrozylo-siarkowy (p. n.), ten rozpuszcza się w nadmiarze kwasu siarkowego, dając t. zw. „nitrozę“; przez wprowadzenie węzłowic ołowianych, które chłodzą nadplywające gazy, można ułatwić znacznie absorbcję tlenków azotu. Wieża Gay-Lussaca ustawia się zwykle, celem ułatwienia obsługi obok wieży Glovera.

Do wieży Glovera gazy wchodzą wprost z pieców po usunięciu jednak, o ile to możliwe, pyłu; temperatura ich wynosi 200°—300°; wieżę zraszamy nitrozą z wieży Gay-Lussaca i prócz tego kwasem komorowym; poza tem doprowadza się w równomiernym strumieniu kwas azotowy, potrzebny do pokrycia strat tlenków azotu. Wieża Glovera (rys. 27) — jest to czworokątna lub okrągła kolumna zbudowana z szlifowanych cegieł szamotowych niezwiązanych zaprawą, z płaszczem ołowianym, lub też z pierścieni z lawy Volvic bez płaszcza. Wewnątrz wieża ta jest wypełniona cegłami szamotowymi, które są trwalsze w wysokich temperaturach, niż koks. Wypełniająca wieżę cegła winna dobrze rozdzielać spływający kwas, i przytem nie stawiać zbyt dużego oporu przepływowi gazów; stosuje się np. krótkie próżne cylindry, ustawione prawidłowo lub też według Raschiga rozrzucone, w niektórych fabrykach (patrz np. rys. 27) spotykamy cegły typu 1, 2, 3, 4 według Niedenführ-Rohrmanna z otworem *a* i rynienką otaczającą *r*, ustawione naprzemiennie, w szeregi poziome. Gazy z pieca wchodzą przez rurę *hi* i trafiają najpierw przez sklepienie kratowe, do komory *m*, którą w razie zaszlamowania można łatwo oczyścić przez otwór *n*. Kwas spływa z góry z 2 rozdzielaczy *li*; gotowy kwas Glovera odpływa przez *pq*. Ciepło gorących gazów powoduje stężanie kwasu;  $\text{SO}_2$  zabiera tlenki azotu z nitrozy i z  $\text{HNO}_3$ , przy czem współdziała woda z kwasu komorowego, ciepło zaś sprzyja reakcji, przebiegającej w tym kierunku.

Wentylatory. Przed wieżą Glovera i pomiędzy wieżami Gay-Lussaca umieszcza się dwa (niekiedy wystarcza jeden) ekshaustory z twardego ołowiu, żelaza lanego, lub z kamionki. Na rys. 28 widzimy ekshaustor kamionkowy. W nieruchomem pudle obraca się również kamionkowe koło skrzydłowe naokoło poziomego osłoniętego rurami kamionkowemi wału stalowego; ssie ono z góry gazy i tłoczy je w dół; do napędu służy motorek elektryczny *b*. Takie wentylatory skrzydłowe mogą przetłaczać wielkie ilości gazów, są w stanie pokonać jednak jedynie bardzo słabe ciśnienia (10 cm. słupa wody). Do podnoszenia kwasu na wieże służy t. zw. przetłoczniki „montejus“, naczynia z żelaza lanego; umieszczone na dole i zasilane ze zbiorników kwasu 1—4 (rys. 26), tłoczymy z nich kwas zapomocą sprężonego powietrza.

Kontrola biegu fabrykacji polega: a) na oznaczaniu  $\text{SO}_2$  i  $\text{SO}_3$  w gazach z pieców, b) na mierzeniu temperatury w komorach, c) na mierzeniu mocy kwasu komorowego, d) na obserwowaniu barwy gazów uchodzących przed i po wieży Gay-Lussaca



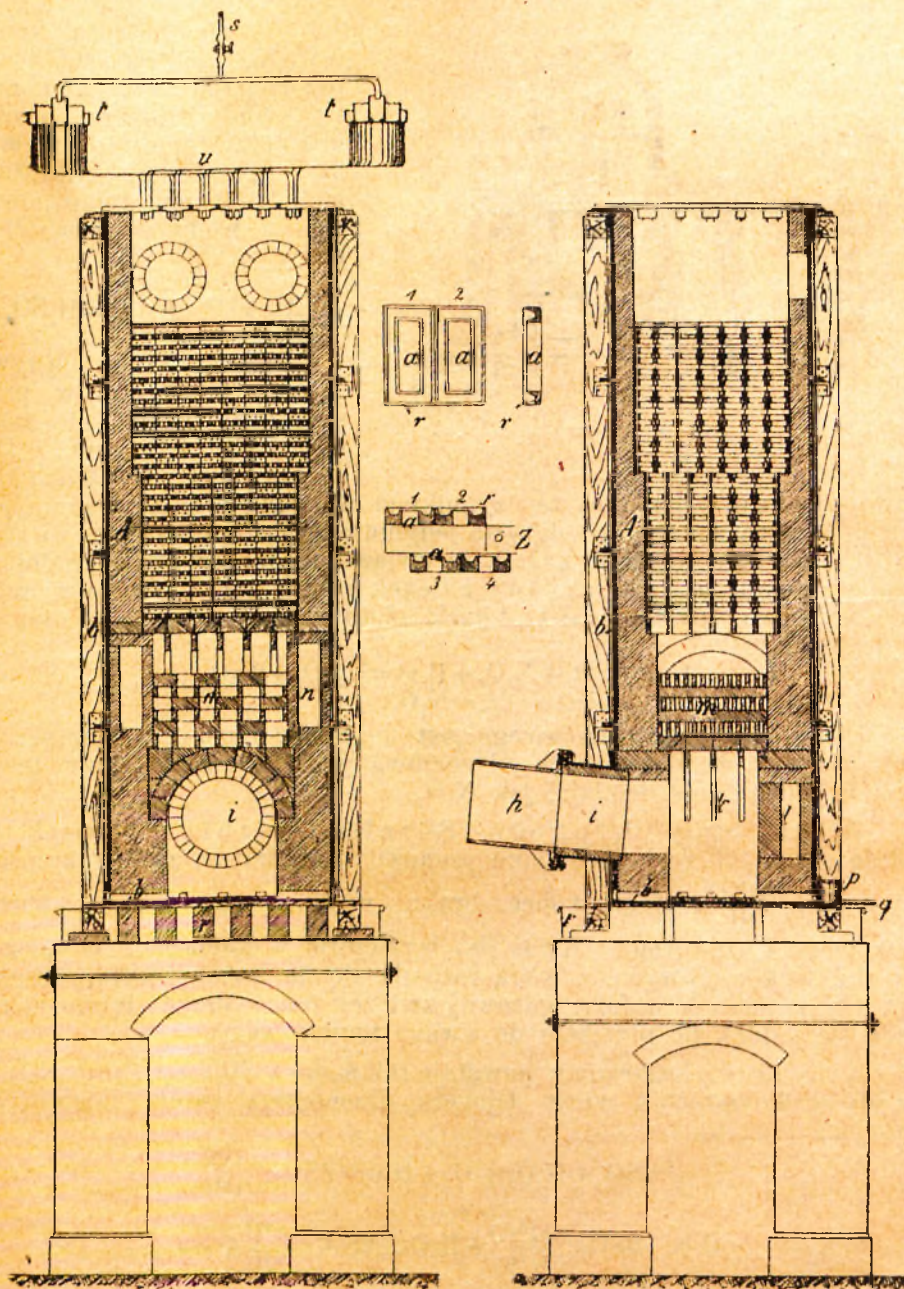


Fig. 27.

z pomocą szybek wstawionych do rur; oraz na oznaczaniu zawartości tlenu w gazach e) na oznaczaniu kwasu azotawego i ogólnej ilości azotu w nitrozie i w kwasie kromowym. Według przepisów pruskich zawartość ogólna kwasu w gazach uchodzących nie może przewyższać przy prażeniu paryków 5 gr., przy prażeniu blendy 8 gr. według przepisów angielskich gazy mogą zawierać co najwyżej 9,15 gr. kwasów po przerażowaniu na SO<sub>3</sub>.



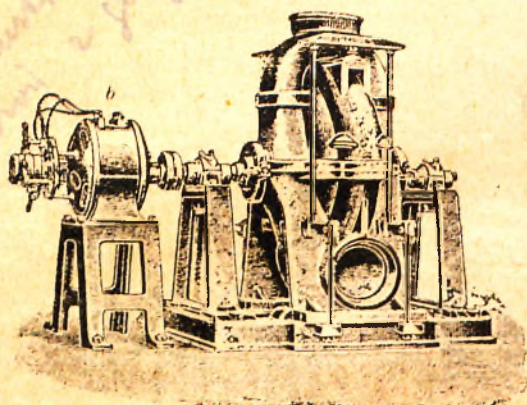
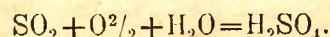


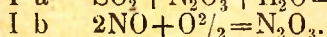
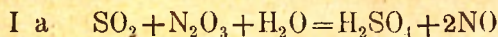
Fig 28.

Teorja procesu komorowego. Reakcje chemiczne, przebiegające w komorach i w wieży Glovera, prowadzą ostatecznie do przemiany bezwodnika siarkawego pod działaniem tlenu powietrza i wody w kwas siarkowy



Tlenki azotu odgrywają rolę katalizatorów przyspieszających jedynie reakcję. Już Clément i Desormes w r. 1795 dali pod-

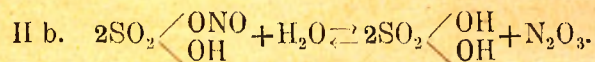
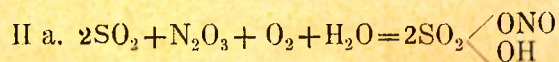
stawę tej teorji, wskazując, że czynnikiem właściwym utleniającym jest tlen powietrza, saletra zaś odgrywa jedynie rolę pośrednika. Berzelius (1830) i Weber (1866) wykazali, że związkami azotowymi pośredniczącymi w reakcji są kwas azotawy i tlenek azotu; kwas azotawy redukuje się łatwo działaniem  $\text{SO}_2$ ; tlenek azotu utlenia się pod działaniem tlenu powietrza:



Bezwodnik kwasu azotawego jest w istocie rzeczy w temperaturach, panujących w komorach zdysocjowany na  $\text{NO}_2$  i  $\text{NO}$ ; gazy te jednak w mieszaninie działają, jak  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Według badań Lungego, Sorela, Raschiga i innych powstaje przy tych reakcjach, jako produkt pośredni kwas nitrozylosiarkowy  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{ONO} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , który wobec braku wody tworzy się z kwasu siarkowego i azotowego. Kwas ten występuje w komorach w postaci kryształów komorowych; z wodą rozpada się na kwasy, z których powstał. W komorach w fazie gazowej związek ten tworzyć się może, rozkłada się jednak po przejściu do kwasu komorowego.

Kwas nitrozylosiarkowy powstaje tak samo z  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  (lub  $\text{NO}$ ),  $\text{O}_2$  i wody; w komorach i wieży Glovera przebiegają zatem następujące reakcje:



Na początku systemu gazy są bezbarwne, występuje tu tylko tlenek azotu  $\text{NO}$ ; na końcu mamy również  $\text{NO}_2$ .

Nie stwierdzono dotąd, czy powstawanie kwasu nitrozylosiarkowego w charakterze produktu pośredniego stanowi część istotną procesu komorowego, czy też jest to jedynie reakcja uboczna, towarzysząca bezpośrednim reakcjom według równań I. Zarówno utlenianie i redukcja tlenków azotu, jak i powstawanie i rozkład kwasu nitrozylosiarkowego



są to reakcje, których przebieg w tym, czy odwrotnym kierunku wywołują bardzo nieznaczne różnice warunków; jest to cecha ogólna wszystkich procesów katalitycznych tego typu. Warunki reakcji przy procesie komorowym zmieniają się ciągle wskutek dopływu porcji gazów i wody, wskutek kondensacji kwasu, oraz wskutek różnicy temperatur w środku komór i w pobliżu ścian.

Według Raschiga powstaje z  $\text{SO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$  i  $\text{H}_2\text{O}$  początkowo kwas nitrozo-sulfonowy  $\text{NOSO}_2\text{OH}$ , który natychmiast utlenia się na niebieski kwas nitrozisulfonowy  $\text{NO(OH)SO}_2\text{OH}$ . Możemy otrzymać ten ostatni kwas przez redukcję kwasu nitrozylosiarkowego (nitrozy) zapomocą  $\text{Cu}$ ,  $\text{Hg}$  lub  $\text{SO}_2$ ; rozpuszcza się on w stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dając roztwór niebieski, jest nietrwały, utlenia się na kwas nitrozylosiarkowy, który jednakowoż występuje tu w formie tautomerycznej kwasu nitrosulfonowego  $\text{NO}_2\text{SO}_2\text{OH}$ . Skład tego niebieskiego kwasu, oraz jego rola w procesie komorowym nie jest jeszcze dostatecznie wyjaśniona.

W wyniku powyższych reakcyj pośrednich, być może także i innych, powstaje ostatecznie trwały kwas komorowy, który wydziela się stale w postaci cieczy z mieszaniny reagujących par i gazów. Proces komorowy przebiega do końca, trwa jednak czas pewien, możemy przyspieszyć jego przebieg przez staranne wymieszanie gazów i zwiększenie powierzchni kondensującej. Najbardziej intensywnie pracuje wieża Glovera; wytwarza mianowicie co najmniej dziesięć razy tyle kwasu, co komora o tej samej pojemności; rzeczą najtrudniejszą jest usunięcie na końcu systemu resztek  $\text{SO}_2$ . Warunkiem prawidłowego przebiegu reakcji jest obfity dopływ kwasu azotowego, przeważnie w postaci nitrozy z wieży Gay-Lussaca. Niedostateczna ilość kwasu azotowego powoduje straty nie tylko kwasu siarkowego, lecz również niezmienionego tlenku azotu  $\text{NO}$ , którego wieża Gay-Lussaca nie absorbuje. Zbyt duża ilość kwasu azotowego zwiększa wprawdzie sprawność systemu, powoduje jednak zarazem szybkie zużycie komór olowianych, może być również, w razie zbyt małych wież Gay-Lussaca, przyczyną strat samego tego kwasu. Gazy odpływające przez komin, winny zawierać jeszcze 5—7% wolnego tlenu, nadmiar ten jest niezbędny do utlenienia całej ilości  $\text{NO}$  na  $\text{N}_2\text{O}_3$ .

Proces komorowy jest egzotermiczny, na 1 kg. kwasu siarkowego wydziela się 600—700 Kal, gdy wprowadzamy do komór rozpyloną wodę; w razie zastosowania pary ciepło reakcji na 1 kg. wynosi 800—900 Kal. Stosuje się zwykle wodę, ażeby nie podwyższać temperatury pierwszej komory ponad  $90^\circ$ , oszczędzać ołów i ułatwiać skraplanie się kwasu komorowego. Przy wyjściu z ostatniej komory temperatura wynosi około  $40^\circ$ ; obniża się ją jeszcze, ażeby ułatwić absorbcję w wieżach Gay-Lussaca. Należy regulować dopływ wody (sporo dostarcza wieża Glovera) w ten sposób, żeby kwas na początku systemu komór nie był mocniejszy, niż  $55^\circ\text{Bé}$ , w ostatniej zaś komorze nie był słabszy, niż  $45^\circ\text{Bé}$ . Kwas mocniejszy rozpuszcza kwas nitrozylosiarkowy i atakuje ołów; kwas słabszy rozpuszcza kwas azotowy.

Wydajność kwasu siarkowego wynosi w dobrze prowadzonych fabrykach 285—295 części  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (100%) na 100 części spalonej siarki, a zatem około 93—96% ilości teoretycznie obliczonej; liczby te dotyczą parytów dobrych; wydajność z parytów gorszych i z blendy cynkowej jest znacznie mniejsza; pewna ilość  $\text{H}_2\text{SO}_4$  uchodzi w postaci mgły wraz z gazami wylotowymi. Większe znaczenie mają straty związków azotowych, stanowią one poważną część kosztów produkcji; częściowo są to straty natury mechanicznej, częściowo chemicznej; pewna część uchodzi prawdopodobnie w postaci  $\text{N}_2\text{O}$ . Powiększenie rozmiarów wież



Gay-Lussaca pozwoliło znacznie zmniejszyć te straty; wynoszą one dziś od  $1\frac{1}{2}$ —3 kg. saletry na 100 kg. siarki, lub 0,5—1 kg. saletry na 100 kg. stężonego kwasu; stanowi to do 4—8%, wartości sprzedażnej kwasu.

### Metoda wieżowa.

Opl wypracował w Gruszowie bardzo ciekawą metodę fabrykacji kwasu siarkowego znaną pod nazwą metody wieżowej (u nas zastosowano ją w Rędzinach). System Opla nie stosuje wcale komór, urządzenie składa się z 6 wież kamiennych o przekroju  $3 \times 3$  m. i 12 m. wysokości, wypełnionych cegłą szamotową. Z góry zrasza się te wieże kwasem nitrozowym, od dołu przepływają gazy ssane przez wentylator. Reakcje przebiegają tu w fazie ciekłej podobnie, jak w zwykłym systemie w wieży Glovera; przebieg ich jest znacznie szybszy niż w uszaniowaniu gazów w komorach, potrzeba też znacznie mniej przestrzeni; produktem pośrednim jest kwas nitrozylosiarkowy. System wieżowy wytwarza trzy razy tyle kwasu, co system komorowy o tej samej pojemności.

Trzy przednie wieże, do których wchodzi gorące gazy, pracują jak wieża Glovera, wytwarzają one nowy kwas, przyczem najwięcej wytwarza wieża trzecia. w wieży pierwszej kwas prócz tego zwiększa koncentrację i traci tlenki azotu; powstaje w ten sposób produkt gotowy o mocy 60°Bé. Wieże 4, 5 i 6 pracują w istocie rzeczy podobnie, jak wieża Gay-Lussaca, wiążą mianowicie tlenki azotu zawarte w gazach przepływających; zrasza się je zapomocą chłodzonego kwasu siarkowego; najwięcej nitrozy wytwarza wieża 5, wieża 6 absorbuje resztki tlenków azotu. Zraszamy wieżę 6 kwasem z wieży 1 o mocy 60°; produkt utworzony wraca na wieżę 1; część kwasów z wieży 5 idzie na wieżę 2; z 4 na 3, resztę kwasów z tych wież zbiera się osobno i prowadzi na wieżę 1, gdzie powstaje produkt ostateczny. Na wieżę 2 dodaje się niezbędną dla pokrycia strat ilość kwasu azotowego, do wieży 2, 3, 4 doprowadza się wodę. Zresztą nie wszystkie fabryki pracują jednakowo. Gazy z ostatniej wieży prowadzi się jeszcze celem usunięcia resztek kwasu przez skrzynkę z koksem, stamtąd zaś przez wentylator. Do tłoczenia kwasów na wieże służą emulsory (str. 80); koszta z tem tłoczeniem związane powodują, że sam przebieg procesu wieżowego jest droższy. natomiast znacznie mniejsze są tu koszta instalacji; system ten zużywa również znacznie mniejszą powierzchnię gruntu.

### Czyszczenie i stężanie kwasu.

Z pośród zanieczyszczeń kwasu komorowego wymienić należy przede wszystkim arsen w postaci trującego arseniku; zawartość arsenu, wynosząca zwykle nie więcej, niż 0,1%, nie jest przeszkodą w stosowaniu kwasu do fabrykacji nawozów sztucznych i t. p. Natomiast jest rzeczą niezbędną całkowite usunięcie arsenu z kwasu, stosowanego do bejcowania metali, do otrzymywania wodoru, do wyrobu syropu kartoflanego i wogóle do wszelkich fabrykacji pomniejszych. Najłatwiej otrzymać kwas wolny od arsenu zapomocą metody kontaktowej; można jednak i w komorach otrzymywać kwas prawie niezawierający arsenu, jeśli przerabia się ubogie w arsen piryty norweskie i posiada sprawnie działające komory pyłowe i filtry do gazów, umieszczane zaraz po piecach. Można całkowicie usunąć arsen zapomocą siarkowodoru, uprzednio rozcieńczywszy kwas do 45°Bé; tak np. czyści się często kwas do akumulatorów przez dodanie BaS; siarkowódór strąca nie tylko arsen, lecz także i Pb, Cu, Sb, Bi, nie wytrąca natomiast żelaza. Kwas komorowy zawiera często tlenki azotu; by je usunąć dodaje się przy odparowywaniu nieco siarczanu amonowego; uchodzi wtedy  $N_2$  i  $N_2O$ ; w aparatach Kesslera  $SO_2$  zawarty w gazach ogrzewających, usuwa tlenki azotu z kwasu.



Stężenie kwasu komorowego do 60 Bé odbywa się już w wieży Glovera; kwas z tej wieży rozpuszcza jednak z materiału wieży sporo  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , których nie można później usunąć. Chcąc otrzymać kwas czysty również o mocy 60° Bé, trzeba odparowywać w naczyniach ołowianych, ogrzewając parą zapomocą węzownic ołowianych, lub też gazami gorącymi. Kwas mocniejszy, niż 60° Bé atakuje i ołów i szamotę. Celem dalszego stężania do 66 Bé stosowano dawniej retorty platynowe; dziś wysoka cena platyny uniemożliwia ten sposób; zarzucono również retorty szklane, ponieważ zbyt łatwo się tłuką. Dziś stosuje się przyrządy Kesslera, lub wieże Gaillarda; są to aparaty z bardzo odpornego materiału wulkanicznego, tak zwanej lawy Volvic z Clermont-Ferrand. Małe fabryki stosują również aparat złożony z szeregu parownic. Destylować kwas siarkowy z powodu wysokich kosztów nie oplaca się dla zwykłych celów.

Aparat Négrier, ulepszony przez Hartmanna składa się z 20 otwartych parownic o 25 cm. średnicy ustawionych w szeregu schodkowo ponad paleniskiem. Kwas o 60° Bé splywa powoli z jednej parownicy na drugą i wypływa stężony do 66° Bé; cały system parownic jest z góry pokryty celem zatrzymania i skroplenia wydzielającej się pary kwasu. Rozpowszechnieniu takich aparatów sprzyjało zastąpienie parownic porcelanowych, początkowo stosowanych, przez parownice kwarcowe, lub też zrobione z tak zw. żelaza „neutralnego“ o zawartości 15—20% Si, na które kwas nie działa, lecz które niestety trudno daje się obrabiać.

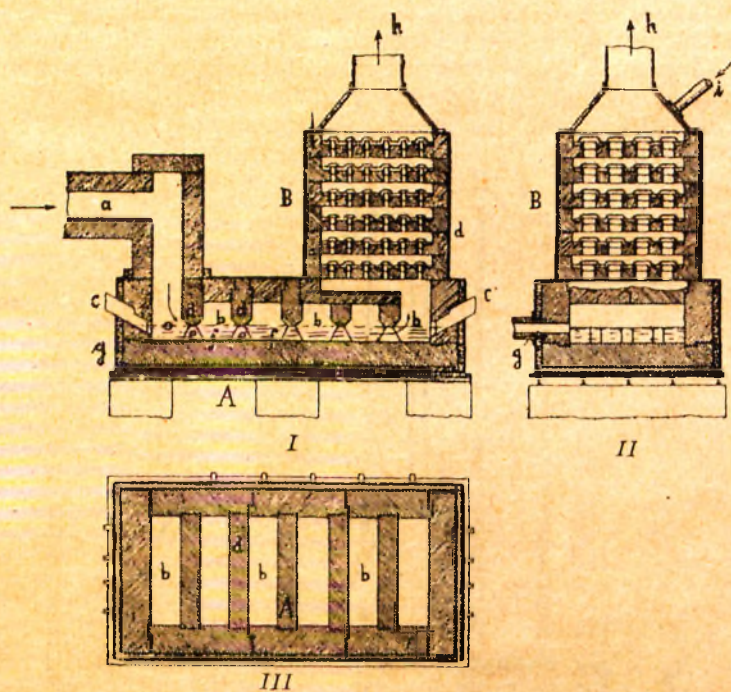


Fig. 29.

Głównymi częściami składowymi aparatu Kesslera są, tak zw. „saturator“ A (na rys. 29 I przekrój podłużny, II poprzeczny, III poziomy), oraz rekuperator B. Zarówno A, jak i B zrobione są z cegieł z lawy Volvic, połączonych kitem z lawy i szkła wodnego (dno A stanowi płyta); płaszcz ołowiany otacza obie części. Podłużną komorę A dzielą



ściany poprzeczne na 6 części, w ten sposób, że ściany poprzeczne *d* sięgają od góry aż do powierzchni kwasu i opierają się na podporach *e*, zanurzonych w kwasie. Kwas, przepływa warstwą o grubości 15—20 cm. od strony prawej ku lewej, spotykając po drodze gazy gorące z paleńska, płynące w kierunku przeciwnym; gazy rozpryskują kwas po ścianach poprzecznych, ułatwiając przez to parowanie. W przeciwieństwie do retort szklanych i platynowych mamy tu ogrzewanie wewnętrzne, dzięki czemu oszczędza się znacznie na opale. Gazy z generatora, zmieszane z powietrzem wtórnym, palą się w *a* i dochodzą do kwasu ogrzane nie wyżej 600°; w temp. wyższej nastąpiłby rozkład kwasu. Po przejściu przez część *A* gazy o temp. już tylko 200° przechodzą przez rekuperator *R*, zbudowany na wzór kolumny do destylacji spirytusu z 6 denek z lawy, których otwory przykrywane kapslami porcelanowymi. Do rekuperatora wprowadza się przez *i* kwas komorowy o mocy 50 Bé, kwas ten sływa przez denka kapslowe; stęży się do 60 Bé i wchodzi do *A*, skąd opuszcza aparat stężony do mocy 66Bé; na zakończenie chłodzi się kwas w chłodnicach ołowianych. Gazy wychodzące z rekuperatora *B* przez *h*, zawierają sporo pary wodnej oraz porwanego w postaci drobnej mgły kwasu; prowadzimy je przez skrzynkę ołowianą, wypełnioną koksem, gdzie skrapla się porwany kwas; tylko zapomocą takich filtrów gazowych zbudowanych ze stałego materiału ziarnistego udaje się całkowicie skondensować zawieszoną mgłę. Skroplony rozcieńczony kwas wraca na *B*. Wentylator stanowi część ostatnią całej aparatury. Zapomocą aparatu Kesslera można otrzymać kwas 97%; prócz tego zawarty w gazach z generatora  $\text{SO}_2$  usuwa z kwasu tlenki azotu; natomiast kwas stężony rozpuszcza z materiału aparatu nieco żelaza i glinu.

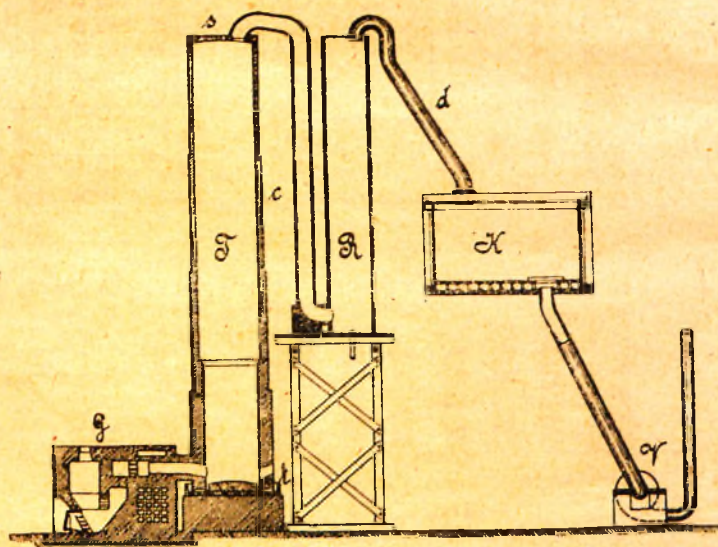


Fig. 30.

Wieża Gaillarda (rys. 30) zbudowana również z lawy Volvic ma również wewnętrzne ogrzewanie. Wieża *T* z pierścieni z lawy o 15 m. wysokości jest wewnątrz próżna, nie zawiera cegieł wypełniających; kwas rozpyla się u góry zapomocą odpowiednich dysz, od dołu wchodzi gazy palące się z generatora *G*, kwas o mocy 66° Bé zbiera się na dole kolo *t* w pierścieniowym zbiorniku, chłodzi się go zapomocą węzow-



nic. Porwany kwas kondensuje się w niewielkim szamotowym rekuperatorze *R* zraszany wodą, oraz w filtrze koksowym *K*, wentylator *V* umieszczony na końcu systemu ssie gazy przez wszystkie aparaty.

Przez odparowanie można otrzymać kwas siarkowy o mocy 98,3%  $H_2SO_4$ ; kwas taki ma temp. wrzenia 338°, wyższą niż kwasy wszelkiej innej mocy, w tej temp. pary dysocjują na  $SO_3 + H_2O$ . Zwykły handlowy kwas 66° Bé zawiera 93%  $H_2SO_4$ ; kwas 97,7° ma najwyższy ciężar właściwy. Kwas mocny i czysty o stężeniu powyżej 93%  $H_2SO_4$  otrzymuje się zwykle metodą kontaktową; dla zwykłego kwasu o 93% zapewne nadal stosować się będzie metodą komorową połączoną z odparowywaniem kwasu. Metodą tą można pracować taniej, niż metodą kontaktową.

Kwasy o stężeniu powyżej 50° Bé przesyła się w dużych cylindrach z żelaza kutego o pojemności 10 - 15 tonn, umocowanych na podstawie wagonu kolejowego (w cysternach), mniejsze ilości przesyłać można w balonach szklanych o 50—70 litr. pojemności.

Zawartość  $H_2SO_4$  w kwasach różnej mocy (Lunge i Isler)

Ciężar właściwy w temp. 15/4°	Stopnie Baumé	% $H_2SO_4$	Ciężar właściwy z temp. 15/4°	Stopnie Baumé	% $H_2SO_4$
1.000	0	0	1.520	49.4	61.59
1.010	1.4	1.57	1.540	50.6	63.43
1.020	2.7	3.03	1.560	51.8	65.20
1.030	4.1	4.49	1.580	53.0	66.95
1.040	5.4	5.96	1.600	54.1	68.70
1.050	6.7	7.37	1.620	55.2	70.42
1.060	8.0	8.77	1.640	56.3	72.12
1.070	9.4	10.19	1.660	57.4	73.81
1.080	10.6	11.60	1.680	58.4	75.50
1.090	11.9	12.99	1.700	59.5	77.17
1.100	13.0	14.35	1.710	60.0	78.04
1.120	15.4	17.01	1.720	60.4	78.92
1.140	17.7	19.61	1.730	60.9	79.80
1.160	19.8	22.19	1.740	61.4	80.68
1.180	22.0	24.76	1.750	61.8	81.56
1.200	24.0	27.32	1.760	62.3	82.44
1.220	26.0	29.84	1.770	62.8	83.51
1.240	27.9	32.28	1.780	63.2	84.50
1.260	29.7	34.57	1.790	63.7	85.70
1.280	31.5	36.87	1.800	64.2	86.92
1.300	33.3	39.19	1.810	64.6	88.30
1.320	35.0	41.50	1.820	65.0	90.05
1.340	36.6	43.74	1.830	65.4	92.10
1.360	38.2	45.88	1.835	65.7	93.56
1.380	39.8	48.00	1.840	65.9	95.60
1.400	41.2	50.11	1.841	65.9	96.38
1.420	42.7	52.15	1.8415	—	97.35
1.440	44.1	54.07	1.841	—	98.20
1.460	45.4	55.97	1.840	—	98.72
1.480	46.8	57.83	1.839	—	99.10
1.500	48.1	59.70	1.8385	—	99.31



### 3. Metoda kontaktowa.

W czasach ubiegłych otrzymywano kwas siarkowy przez prażenie siarczanów żelaza i glinu, które stosunkowo łatwo, bo już w temp. 600°—700° rozkładają się, dając SO<sub>3</sub> (w wyższych temperaturach SO<sub>2</sub>+O).

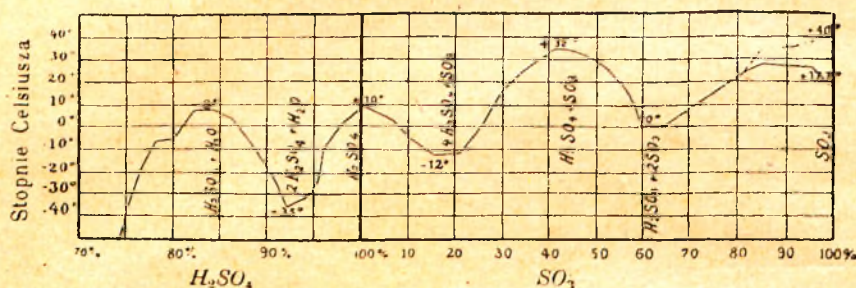
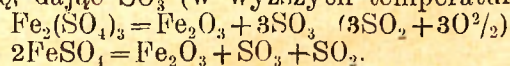


Fig. 31.

W obecności niewielkiej ilości wody, lub po wprowadzeniu gazów do zwykłego kwasu siarkowego, powstaje kwas dymiący, „oleum” roztwór bezwodnika w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (t. zw. „monohydracie”), tworzą się tu też związki, kwas pyrosiarkowy  $\begin{matrix} \text{OH} - \text{SO}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{OH} - \text{SO}_2 \end{matrix}$  o zawartości 45% SO<sub>3</sub> i inne jak wykazuje rys. 31.

Inne siarczany, jak ZnSO<sub>4</sub>, CuSO<sub>4</sub>; których temperatura rozkładu jest wyższa, dają przy prażeniu SO<sub>2</sub>+O.

Bezwodnik kwasu siarkowego SO<sub>3</sub> jest substancją stałą o temp. topnienia +17.7° (odmiana polimeryczna +40°) jest bardzo lotny i wykazuje wielkie powinowactwo do wody. Oleum o zawartości 42% SO<sub>3</sub> ma najwyższy punkt topnienia 35°, najniżej krzepnie oleum o zawartości 17% i 60%. Na rys. 31 widzimy krzywe punktów topnienia oleum i kwasu siarkowego o różnym składzie według pomiarów K n i e t s c h a.

Już około r. 1526 pod Pilzнем, później także w Harzu (stąd nazwa kwasu nordhauzeńskiego) wytwarzano kwas siarkowy dymiący; produkcja ta przybrała duże rozmiary w r. 1795 w zakładach Starcka koło Pilzna. Otrzymywano tam przez wietrzenie i ługowanie tamtejszych łupków, zawierających piryty, siarczany żelaza i glinu, destylowano otrzymany przez odparowanie i odwodnienie ługów kamień koperwasowy z kolb glinianych w temperaturze białego żaru i pochłaniano powstający bezwodnik siarkowy w kwasie siarkowym o mocy 66° B $\acute{e}$ , nalany do odbieralników; w ten sposób powstawało „oleum” o zawartości 10—15% SO<sub>3</sub>. Pozostałość, t. zw. „caput mortuum” stosowano, jako czerwoną farbę malarską. Dziś przemysł ten już nie istnieje.

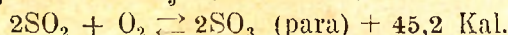
W i n k l e r zauważył w r. 1875, że przy takiej destylacji bezwodnik siarkowy rozpada się częściowo na bezwodnik siarkawy i tlen, oraz że obecność platyny wpływa dodatnio na ten rozkład. Platyna działa, jak to oddawna wiadano, jako substancja kontaktowa również na SO<sub>2</sub>+O, które łączą się ze sobą w jej obecności. W i n k l e r ogrzewał azbest napojony chlorkiem platyny z mrówczanem sodowym i otrzymywał w ten sposób t. z. azbest platynowany, zawierający niewiele tylko platyny, ale zato o dużej sprawności. Przez taki azbest W i n k l e r przepuszczał mieszaninę stechiometryczną tlenu i bezwodnika siarkowego, otrzymaną przez rozkład kwasu siarkowego przy prażeniu w żelaznych retortach; spodziewał się on otrzymać z takiej mieszaniny największą wydajność. Później zastosowały metodę kontaktową huty frejberskie—do gazów, otrzymanych przez prażenie pirytów; udawało im się przeprowadzić większą część SO<sub>2</sub> w SO<sub>3</sub>, resztę kierowano do komór ołowianych. Fabryka Schröder, Hänisch



& Grillo zaczęła wytwarzać bezwodnik siarkowy w r. 1887 z czystego ciekłego  $\text{SO}_2$ , mieszając go z 3 objętościami powietrza; w r. 1897 zastosowano tam gazy otrzymane przy prażeniu blendy, uzyskano 90% wydajności. Fabryka w Höchst również wypracowała metodę fabrykacji z zastosowaniem platyny, jako katalizatora.

Fabryce Badeńskiej (R. Knietseh) udało się w r. 1890/95 dzięki szczegółowemu przestudjowaniu reakcji z punktu widzenia chemiczno-fizycznego przeprowadzić dwutlenek siarki gazów, powstających przy prażeniu siarczków, za pomocą azbestu platynowanego całkowicie w bezwodnik siarkowy. Metoda ta miała wielkie znaczenie dla opracowywanej przez fabrykę Badeńską syntezy indyga, przy której powstają wielkie ilości  $\text{SO}_2$ . Wkrótce okazało się, że opłaca się, otrzymywać z gazów pirytowych nie tylko kwas dymiący, lecz także zwykły o stężeniu 66<sup>o</sup> B $\acute{e}$ .

Reakcja tworzenia się bezwodnika siarkowego w jednorodnej mieszaninie gazów jest to reakcja odwracalna.



Proces bez względu na kierunek, w którym go prowadzimy, przebiega do pewnej równowagi, określonej na podstawie prawa działania mas przez równanie

$$\frac{C^2(\text{SO}_3)}{C^2(\text{SO}_2) \cdot C(\text{O}_2)} = K \quad \text{lub} \quad \frac{C(\text{SO}_3)}{C(\text{SO}_2)} = \sqrt{C(\text{O}_2) \cdot K}$$

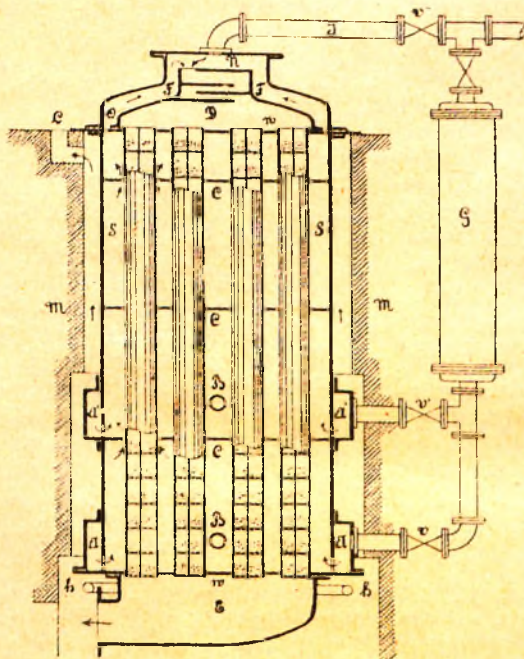
gdzie np.  $C(\text{SO}_3)$  oznacza koncentrację  $\text{SO}_3$ , t. j. liczbę moli  $\text{SO}_3$ , zawartych w litrze; kwadrat  $C^2(\text{SO}_3)$  odpowiada iloczynowi dwóch moli,  $k$  jest to pewien czynnik stały w określonej temperaturze, zmieniający się wraz ze zmianą temperatury, zależny od rodzaju substancyj reagujących; oznacza się go doświadczalnie. Zwiększenie ciśnienia sprzyja tworzeniu się  $\text{SO}_3$ , wpływ ciśnienia jest jednak nieznaczny wobec wpływu temperatury. Wartość stałej  $k$  jest znaczna w temp. 400<sup>o</sup> zmniejsza się natomiast wraz z podwyższeniem temperatury; w temp. 400<sup>o</sup>, można, stosując nadmiar tlenu, który, jak widać z wzoru, sprzyja tej przemianie, całkowicie prawie i w jednej operacji przeprowadzić  $\text{SO}_2$  z gazów, powstających przy prażeniu siarczków w  $\text{SO}_3$ .

Reakcja pomiędzy  $\text{SO}_2$  i tlenem przebiega jednak w zwykłych warunkach w temp. 400<sup>o</sup>, a nawet i w znacznie wyższej bardzo powoli, trudno ją poprostu skonstatować; reakcja staje się widoczną dopiero w obecności substancyj kontaktowych (katalizatorów), które przyspieszają bardzo znacznie przebieg reakcji, i w krótkim czasie prowadzą do ustalenia się równowagi; prawo działania mas nic nam nie mówi w sprawie przyspieszenia reakcji przez katalizatory. Najlepszą substancją kontaktową dla reakcji powstawania trójtlenku siarki jest platyna (P h i l i p p s); dobrymi katalizatorami są również tlenek żelaza, chromu, miedzi (Wöhler), siarczan niklu, kobaltu, tlenek wanadowy i t. p.; także kwarc, glina i inne substancje przyspieszają reakcję, wszystkie jednakowoż dopiero w znacznie wyższej temperaturze, niż platyna. K n i e t s e h wykazał, że platyna przyspiesza proces do tego stopnia w tych temperaturach, w których reakcja przebiega prawie ilościowo, a więc w temp. 400—450<sup>o</sup>, że można już myśleć o technicznem jego prowadzeniu. Działanie kontaktowe platyny próbowano tłumaczyć bądź przez tworzenie się nietrwałego tlenku platyny, który powstaje i rozkłada się w zależności od b. niewielkich zmian w warunkach, bądź przez zagęszczenie gazów na powierzchni platyny; sprawa nie jest ostatecznie wyjaśniona.

Istotnym warunkiem udatnego prowadzenia reakcji jest utrzymywanie sprzyjającej temperatury. Gazy, idące bezpośrednio z pieca, reagują narazie wobec platyny bardzo żywo; ponieważ zaś reakcja  $2\text{SO}_2 +$



$+O_2 = SO_3 + 45.2$  Kal. jest reakcją mocno egzotermiczną, platyna rozżarza się, powodując odwrotny przebieg reakcji, t. jest rozkład  $SO_3$ . Z chwilą gdy większa część  $SO_3$  już powstała, reakcja przebiega słabiej, wskutek czego potrzeba pewnego czasu, by osiągnąć równowagę. Im wyższą mamy temperaturę, tem szybciej osiągamy stan równowagi, tak np. w temp.  $500^{\circ}$  20 razy szybciej, niż przy  $400^{\circ}$ ; tem niekorzystniej ustala się równowaga, tem mniejsza jest wydajność  $SO_3$ . Poniżej  $400^{\circ}$  platyna działa zbyt słabo. Zwykle stosuje się wysokie warstwy platyny i utrzymuje na początku temperaturę  $450^{\circ}-500^{\circ}$ , ażeby możliwie przyspieszyć reakcję; na zakończenie obniża się temp. do  $400^{\circ}-450^{\circ}$ , aby uzyskać jaknajwiększą wydajność. Najbardziej celowo utrzymuje się odpowiednią temperaturę przez regulowanie dopływu zimniejszych gazów z pieca.



Rys. 32.

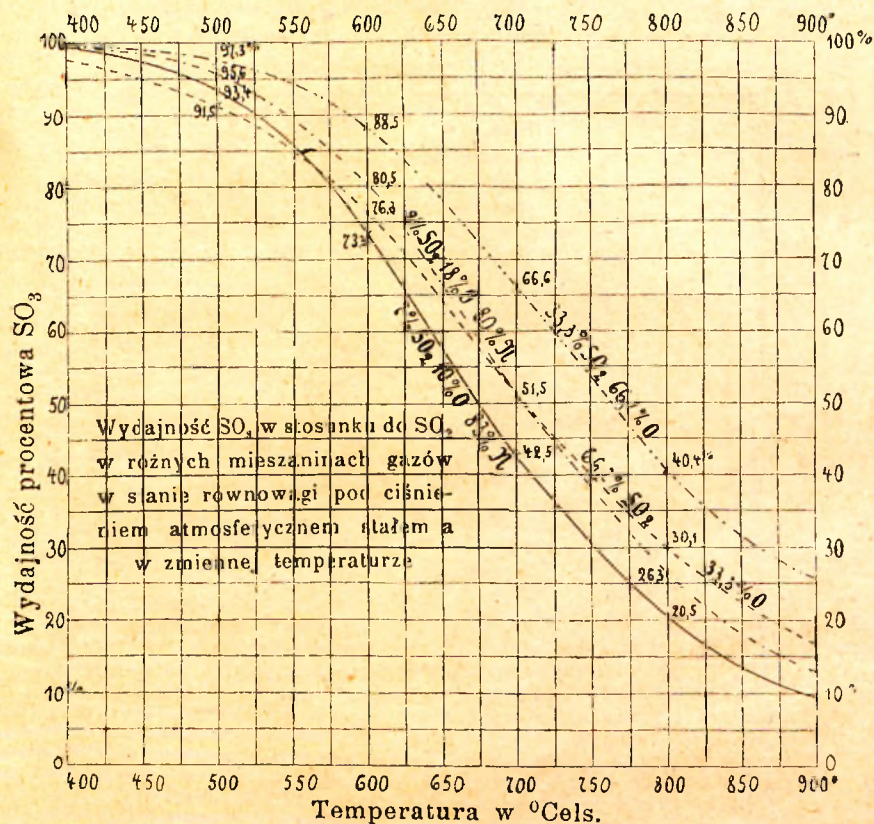
Na rys 32. widzimy dawniejszy aparat kontaktowy fabryki Badenkiej, według patentu niemieckiego 113932 z r. 1898. Cylinder żelazny o 3m. średnicy zawiera nie 4, jak na rysunku, lecz 30 i więcej rur kontaktowych. W rurach tych układa się luźno na dziurkowanych płytkach szamotowych azbest platynowany o zawartości 10% Pt. w ten sposób, że gazy, nie napotykając wielkiego oporu muszą przejść przez wszystkie warstwy azbestu. Platynowane wypalki pirytowe ( $Fe_2O_3$ ) w kawałkach działają równie dobrze jak azbest, mniej praktyczny jest pumeks platynowany. Oczyszczone i podgrzane gazy z pieców do prażenia, tłoczone zapomocą pompy ssąco-tłoczącej płyną z G przez zawór v koło A z dołu do cylindra, wędrują naokoło rur kontaktowych do góry, odcinając zbywające ciepło i jednocześnie same się ogrzewając; wchodzą następnie u góry przez D do rur kontaktowych, przepływają przez rury te ku dołowi i wychodzą z aparatu przez E. Można regulować temperaturę, przepuszczając część gazów przez w, część zaś przez w; prócz tego przyrząd zaopatrzony jest w urządzenia do ogrzewania k; można też oziębiać cały cylinder z zewnątrz zimnem powietrzem.

Duże fabryki stosują dziś zamiast takich aparatów dwa szerokie stojące cylindry o  $1\frac{1}{2}-2$  m. średnicy, na których denkach poprzecznych umieszczony jest azbest. W szerszym pierwszym cylindrze odbywa się pierwsza faza reakcji w temp.  $450^{\circ}-500^{\circ}$ ; w drugim węższym i wyższym reakcja dobiega do końca w temp.  $400^{\circ}-450^{\circ}$ , po drodze między obu cylindrami gazy się chłodzi.

Udatny wynik reakcji zależy w znacznym stopniu od starannego oczyszczenia gazów; w ten sposób można tylko utrzymać przez czas dłuższy sprawność masy kontaktowej. Należy usunąć nie tylko porwany pył (według Cottrella str. 47), lecz wszystkie, znajdujące się w postaci pary substancje obce, związki As, Fe, Bi, Sb, Se, P, Hg, także  $H_2SO_4$  i S. Nawet ślady arsenu działają jak silna trucizna na masę kontaktową z platyny, jest to zapewne działanie mechaniczne, platyna pokrywa się szklistą powłoką trudno lotnych związków  $As_2O_3+SO_3$ . Czyści się gazy drogą mokrą, przez kilkakrotne przemywanie w naczyniach ołowianych (żelazo pod działaniem kwasu wywiązuje obce gazy), lub prościej przez filtrowanie gazów na sucho przez miazko rozdrobione warstwy koksu, zasadowego żuźla wielkopieczowego, gliny, azbestu i t. p.;



glina niepalona wiąże w temp. 350° także parę arsenu. Duże trudności sprawia usunięcie  $\text{SiF}_4$  w gazach z blendy cynkowej, stosują tu jako podłoże dla platyny czysty  $\text{MgSO}_4$ ; rozpuszczając tę sól w wodzie możemy z łatwością wydzielić na nowo nieczynną wskutek zanieczyszczenia platynę.



Rys. 33.

Krzywe na rys. 33 wskazują maksymalne wydajności  $\text{SO}_3$  ze 100 części  $\text{SO}_2$  w różnych temperaturach od 400°–900° z mieszanin gazowych o różnym składzie. (według Bodensteina i Pohla). Liczby, znalezione doświadczalnie, zgadzają się z obliczonymi na podstawie prawa działania mas. Na osi odciętych mamy temperatury, na osi rzędnych wydajności  $\text{SO}_3$ . Wszystkie 4 krzywe wykazują w temp. 400° wydajność bardzo bliska do 100%; wydajność byłaby jeszcze lepsza poniżej 400°, niestety, reakcja przebiega tu zbyt wolno. Krzywa 1, oznaczona linią ciągłą, t. zw. normalna podaje wydajności dla mieszanin gazów, zawierającej 7% objętość  $\text{SO}_2$ , 10%  $\text{O}_2$  i 83%  $\text{N}_2$ . Wydajność w temp. 400° wynosi 99.3%, w temp. 500°—93.4%. Mieszanina stechiometryczna o składzie 66.7%  $\text{SO}_2$  i 33.3%  $\text{O}_2$  (krzywa 2) daje przy 400°—98.1%, przy 500°—91.3% wydajności; korzystnie działa nadmiar tlenu (krzywa 3), także powietrza (krzywa 4). Rozcieńczenie gazów powietrzem może działać korzystnie, ponieważ pozwala na zastosowanie wyższej temperatury, a więc na większą szybkość reakcji.

Towarzystwo fabryk chemicznych w Mannheimie stosuje od r. 1898, jako masę kontaktową tlenek żelazowy. Ten tlenek działa dość sprawnie dopiero powyżej 600°; wskutek tego nie może tu być mowy o całkowitem przeprowadzeniu  $\text{SO}_2$  w  $\text{SO}_3$ . Przy zastosowaniu normalnej mieszaniny gazowej (krzywa 1) podlega przemianie w temp. 600° zaledwie 73.3%  $\text{SO}_2$ ; przy znacznym rozcieńczeniu powietrzem (krzywa 4) do 80.5%. Fabryka w Mannheimie stosuje zatem dwie masy kontak-



towe; po przejściu przez każdą z nich absorbuje się wytworzony  $\text{SO}_3$ ; tlenek żelaza przeprowadza w  $\text{SO}_3$  około  $\frac{2}{3}$   $\text{SO}_2$ , resztę po zaabsorbowaniu  $\text{SO}_3$  prowadzi się przez masę platynową. Zaletą metody Mannheimskiej jest to, że nie potrzeba tu przed kontaktem z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  czyścić gazów, arsen nie działa tu szkodliwie.

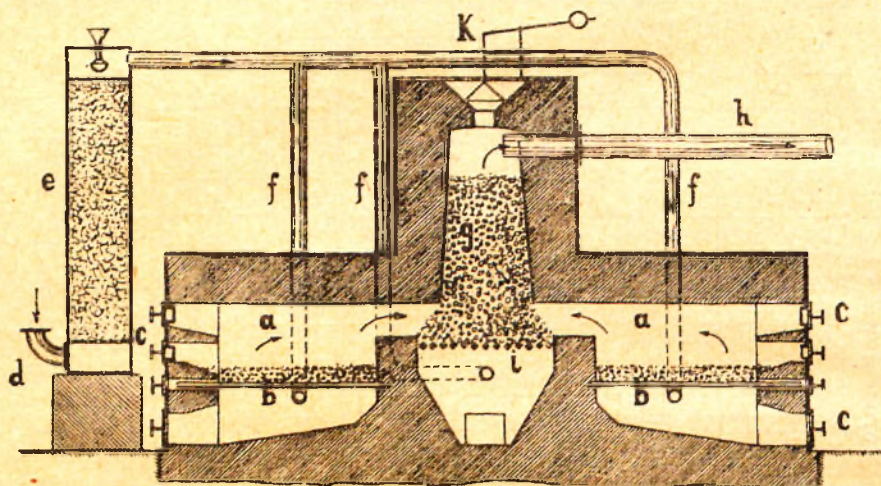


Fig. 34.

Na rys. 34 widzimy dwa piece do prażenia i jeden piec kontaktowy fabryki w Mannheimie. Piece do prażenia pirytu *aa* są z przodu szczelnie zamknięte, otwiera się je przy *C*, gdy przychodzi czas na ładowanie; powietrze do spalania suszy się w wieży *e* i wprowadza przez *ff* pod ruszty pieców. Gazy, powstające przy prażeniu idą bezpośrednio, a więc gorące i nieczyszczone, do przestrzeni kontaktowej *g*, napełnionej wysoką warstwą świeżych wypalków pirytowych, które przeprowadzają w  $\text{SO}_2$  około 80%  $\text{SO}_2$ . Warstwy dolne wypalków zatrzymują pył, a także całkowitą ilość arsenu w postaci arsenianu żelaza, usuwa się je co czas pewien: ażeby nie ponosić strat w kwasie siarkowym przez powstawanie siarczanu żelaza, temperatura dolnej warstwy wypalków powinna wynosić  $700^\circ$ .

Z góry wrzuca się wypalki pirytowe, temperatura górnych warstw wynosi  $600^\circ$ . Z pieca kontaktowego gazy po oziębieniu wędrują do urządzeń absorbcyjnych, następnie przez suchy filtr z drobnego żużla, stamtąd do kontaktu platynowego, gdzie reszta  $\text{SO}_2$  przechodzi z łatwością w  $\text{SO}_3$ , ponieważ z powodu większego rozcieńczenia wywiązują się mniejsze ilości ciepła. Wreszcie gazy chłodzi się po raz wtóry i prowadzi zuów do urządzeń absorbcyjnych.

Działanie kontaktowe tlenku żelaza wytłumaczyć można w ten sposób, że najpierw tworzy się siarczan żelazawy, który utlenia się zaraz na żelazowy; siarczan żelazowy zaś już koło  $500^\circ$  zaczyna rozkładać się na  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{SO}_3$ , w temp.  $650^\circ$  rozkład jest już ukończony. Najlepiej działa tlenek żelazowy świeżo otrzymany z rozkładu siarczanu.

Urządzenia do chłodzenia gazów, płynących z aparatów kontaktowych, składają się z chłodników rurowych, w których woda pośrednio przez ściany oziębia mieszaninę gazową; urządzenia do absorbcji lub kondensacji są to naczynia, w których stężony kwas siarkowy wymywa  $\text{SO}_3$  z mieszaniny gazowej. Kwas o zawartości 97—99%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  absorbuje najlepiej, ale i kwasy o innym rozcieńczeniu, a także woda łatwo rozpuszczają bezwodnik siarkowy w postaci pary; trudno kondensuje się część  $\text{SO}_3$  zawarta w gazie w postaci mgły, należy więc dbać o temp. dostatecznie wysoką, by  $\text{SO}_3$  utrzymało się w stanie pary. Pompa ssąco-tłocząca ssie gazy z pieców do prażenia (prażaków) i tłoczy je



przez urządzenia absorbcyjne. Cały system zbudowany jest z żelaza kutego; miejsce wielkich komór ołowianych zajmują tu małe aparaty, przez które pompy z łatwością tłoczą gazy. W praktyce otrzymuje się kwas dymiący o zawartości 20—25%, lub też 60% bezwodnika siarkowego, inne mieszaniny mają zbyt wysokie temp. topnienia (rys. 31).

Planowo urządzony system absorbcyjny widzimy na rys. 35. Składa się on z trzech kotłów z lanego żelaza I, II, III, napełnionych kwasem; gazy z zawartymi w nich parami bezwodnika siarkowego przepływają kolejno przez te kotły. Dzwony żąbkowane rur doprowadzających *a*, *b* i *c* zanurzone są na 20 cm. w kwasie. Ostatni kocioł III napełnia się  $H_2SO_4$  o mocy 60° Bé, gazy, przychodzące z kotła II, zwiększają stężenie kwasu do 96—98%  $H_2SO_4$ . Zawartość kotła III tłoczy się przez *e* zapomocą sprężonego powietrza do II, tutaj kwas pobiera dalej  $SO_3$ , aż do zawartości 25% bezwodnika siarkowego; z tego kwasu powstaje w kotle I oleum o zawartości 60%  $SO_3$ . Kotły umieszcza się w beczkach z wodą; dzięki temu można je zależnie od potrzeby chłodzić lub ogrzewać; ogrzewanie jest niezbędne dla utrzymania „oleum“ powyżej 30% w stanie ciekłym. Można też prowadzić absorbcję zapomocą trzech wież, zraszanych kwasem; na wieżę ostatnią pompuje się kwas 98% i otrzymuje tam 5% „oleum“; wieża II daje oleum 15%; wieża pierwsza 25—30%. „Oleum“ 60% używa się w przemyśle barwników, dla celów innych otrzymuje się zwykle oleum o zawartości 25—30%  $SO_3$ .

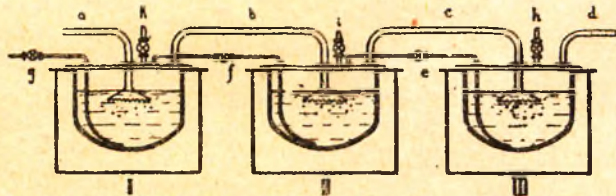


Fig. 35.

Bardziej stężone oleum i czysty bezwodnik otrzymuje się przez dystrylację oleum zwykłego z retort z żelaza krzemowego (żelazo obojętne str. 57), zapotrzebowanie na czysty bezwodnik siarkowy jest niewielkie. Można też otrzymywać z oleum zwykły nie dymiący kwas siarkowy przez zmieszanie z kwasem słabszym, lub wodą. Kwas siarkowy otrzymywany z bezwodnika jest czysty, przede wszystkim nie zawiera arsenu; jest natomiast zwykle zabarwiony na ciemno przez żelazo i związki organiczne; można go odbarwić dodając nieco  $BaO_2$  lub  $PbO_2$  i przesączając przez piasek.

Największa dziś istniejąca fabryka kwasu siarkowego (Fabryka Badeńska) wytwarza od r. 1897 kwas siarkowy wyłącznie metodą kontaktową (w r. 1900—116000 t.) w ogólności zaś we wszystkich krajach przemysłowych produkcja kwasu metodą kontaktową stanowi do 20%, całkowitej wytwórczości. Wprowadzenie metody kontaktowej nie zaszkodziło fabrykom, pracującym według metody komorowej, pobudziło je jedynie do ulepszeń i zmniejszenia kosztów produkcji. I w przyszłości zapewne wytwarzać się będzie kwas o mocy 50°, 60°, a nawet 66° Bé (93%) według tej metody; będzie ona zaopatrywać przemysł superfosfatów, siarczanu amonowego, sodowego i glinowego. Fabryki, pracujące metodą kontaktową, będą natomiast dostarczać czysty bezwodnik, oleum, także kwas o mocy 66°, a mianowicie 100% na potrzeby przemysłu barwników, materiałów wybuchowych i olejów mineralnych; kwas kontaktowy również lepiej nadaje się do dalekich transportów. Metoda kontaktowa będzie zapewne mogła również rozwiązać zagadnienie zużytkowania  $SO_2$ , zawartego w gazach kominowych i innych w znacznym bardzo rozcieńczeniu, nie pozwalającym na zastosowanie komór ołowianych.



*Kwas siarkowy z siarczanów.* Wobec braku pirytów podczas wojny otrzymywano kwas siarkowy w wielkich ilościach z gipsu według metod, z których część przynajmniej będzie miała niejakie znaczenie także i w czasach pokojowych. Siarczan wapnia, prażony bez dodatków, rozkłada się trudno nawet w temperaturze białego żaru (pomimo to próbowano np. w Lubaniu pod Poznaniem rozkładać go w ten sposób jak węglan wapnia w piecach wapiennych, to znaczy mieszając z koksem); można jednak obniżyć temperaturę rozkładu, mieszając z węglem i pewnymi dodatkami i prażąc w piecach szybowych lub rotacyjnych; zdaje się jednak, że we wszystkich przypadkach powstaje bardzo rozcieńczony  $\text{SO}_2$ . Przez odpowiednie dodatki otrzymuje się z gipsu rodzaj cementu portlandzkiego, który pokrywa znaczną część kosztów. Łatwiej i w niższej temperaturze można otrzymać przez redukcję gipsu węglem  $\text{CaS}$ , który, podobnie jak to podano przy opisie metody Chance-Clausa przerobu odpadków od sody Leblanca pod działaniem wody i  $\text{CO}_2$  daje siarkowodór, przeprowadzany następnie w siarkę. Można również otrzymywać z gipsu siarczan amonowy, działając nań węglanem amonowym, lub taniej amonjakiem syntetycznym i gazami spalinowymi; w ten sposób zaoszczędzamy wielkie ilości kwasu siarkowego, potrzebne dotychczas do otrzymywania siarczanu amonowego. Metoda ta napotkała na znaczne trudności przy zastosowaniu technicznym; fabryce Badeńskiej udało się jednak trudności te pokonać; dziś wielkie ilości siarczanu amonowego otrzymuje się tam w ten sposób.

### Siarka.

Siarka występuje w przyrodzie w postaci pierwiastka, jako produkt działalności wulkanicznej; największe pokłady o 30—40m. grubości występują w Sycylii pomiędzy gipsem i wapieniem warstw trzeciorzędowych, pokłady te zawierają 20—40% siarki. Bardzo wielkie pokłady wykryto przed laty 20 w Louisjanie; duże również w Texas; mniejsze pokłady znajdują się we Włoszech, Japonji, Chili; u nas w Czarkowej na południu Kieleckiego i Swoszowicach w pobliżu Krakowa. Wytwórczość Włoch wynosiła w r. 1913 — 394.000 t., z tego Sycylii 345.300 t.; Stany Zjednoczone otrzymały 317.000t, Japonja 49.000 t.

W Sycylii wytapia się siarkę z rud o zawartości 30% S częściowo jeszcze według starej metody w „kalkaronach” przy małym dostępie powietrza na wzór naszych mielerzy do otrzymywania węgla drzewnego, przytem  $\frac{1}{3}$  siarki. spala się; ciepło spalania służy do wytopienia pozostałej siarki, która splywa u dołu. Tak otrzymaną siarkę surową o barwie brudno-żółtej i zawartości 2% i więcej popiołu oczyszcza się na miejscu w Sycylii lub też dalej (Marsylja, Antwerpja, Harburg) przez dystalację z cylindrów z lanego żelaza; produkt dystalacji jest czysty, jasno-żółty i nie zawiera arsenu (temp. topn. 112°, wrzenia 448°). W handlu znajduje się ta siarka w postaci bryłek, lasek, także taśm lub nitok. Zamiast dawniej bardzo rozpowszechnionego kwiatu siarczanego, otrzymywanego przez szybkie oziębienie pary siarki odrazu na siarkę stałą, stosuje się dziś często siarkę mialko rozdrobioną, lub rozpyloną w strumieniu powietrza.

Pokłady w Louisjanie znajdują się na 200 m. w głębi ziemi pod warstwą piasku; wydobywa się tam siarkę metodą *Frasha* przez wytapianie zapomocą wprowadzonej w głąb gorącej wody i wytłoczenie do góry w stanie płynnym zapomocą sprężonego gorącego powietrza. Siarka ta nie wymaga czyszczenia.

Otrzymywanie siarki przez prażenie pirytów i innych siarczków nie odgrywa dziś żadnej roli; tak samo b. rzadko (nieco w Anglji i w fabryce Rhenania) stosuje się otrzymywanie siarki z odpadków sody; w większym już stopniu korzystamy z siarki z zużytej masy czyszczącej z gazowni, przerabiając ją przez prażenie na  $\text{SO}_2$  i kwas siarkowy; naogół jak dotychczas wielkie ilości siarki marnują się przy spalaniu węgla.

Zużytkowanie siarki do celów fabrykacji kwasu siarkowego i prochu strzelniczego odgrywa coraz to mniejszą rolę; pomimo to zapotrzebowanie na siarkę się zwiększyło. Duże ilości służą do posypywania listków winogron, celem zwalczania chorób, wywołanych przez grzybki; znaczne ilości siarki spala się celem siarkowania beczek od wina, chmielu, czyszczenia soku buraczanego, bielenia wełny i jedwabiu. Siarka służy również do fabrykacji siarczku węgla, ultramaryny, cynobru, do wulkanizowania kauczuku; do kitów.



## SÓL KUCHENNA.

Lit.: Fürer, Salzbergbau und Salinenkunde. 1900. Vant-Hoff, Oceanische Salzablagerungen 1912.

**Chlorek sodu, NaCl**, zwany „solą kamienną” jako minerał, a „warrzonką” gdy go otrzymujemy przez gotowanie roztworu (solanek lub wody morskiej) występuje w ogromnych ilościach w przyrodzie; jest on niezbędnym środkiem pokarmowym dla ludzi i zwierząt, surowcem do fabrykacji innych związków sodowych, a mianowicie sody, siarczanu sodu i wodorotlenku sodowego; wreszcie znajduje zastosowanie w farbiarstwie, metalurgji, do konserwacji i jako sól kąpielowa.

*Sól kamienna* tworzy ogromne złoża wewnątrz ziemi, w różnych formacjach, pod Wieliczką, w Karpatach, koło Liverpoolu, Cordony (w Hiszpanji), w Alpach koło Salburga, Berchtesgaden, Hall, Hallein, Ischlu, Aussee; w całej północno-niemieckiej nizinie tworzy warstwy o 1000 m. grubości, częstokroć przykryte solami magnezowymi i potasowymi; miejscami sól występuje razem z olejem skalnym. Sól dobywa się sposobem górniczym, w Wieliczce już od XI wieku, przez rozsadzanie pokładów prochem, przyczem pozostawia się część soli w charakterze filarów lub też zasypuje próżne komory gruzem. Większość soli kamiennej nie nadaje się do bezpośredniego użytku, z powodu dużego zanieczyszczenia solami magnezu i anhydrytem; stosunkowo czysta jest n p. „młodsza” sól stassfurecka zawierająca przeciętnie 97% NaCl, 1,5% CaSO<sub>4</sub>, 0,5% soli magnezowych i 1% wody, a w lepszych gatunkach nawet do 99% NaCl. Weszło bardzo w użycie dobywanie soli w postaci roztworu; rozpuszczamy sól pod ziemią, wpryskując stopniowo wodę, następnie zaś wydobywamy nasyconą solankę na wierzch, gdzie przerabiamy ją na warrzonkę lub bezpośrednio na sodę amonjakałną.

**Sól morską.** Największe zapasy soli w roztworze mamy w morzach; sól dostała się do mórz prawdopodobnie już przy zastyganiu skorupy ziemskiej; rzeki doprowadzają ją dalej bez przerwy, — wylugowując z ziemi lub tworząc na nowo ze zwietrzałych krzemianów sodu i chloroków. Morza stanowią zatem roztwory łatwo rozpuszczalnych soli, przedewszystkiem soli kuchennej i chlorku magnezu, których stężenie powoli wzrasta.

100. gr. wody morskiej zawiera:

	Oceany*	Morze Śródziemne**	Morze Martwe***	Na 100 g. NaCl oceany zawierają
NaCl	2,723 g.	3,007 g.	7,93 g.	NaCl 100,00 g.
MgCl <sub>2</sub>	0,334 „	0,385 „	10,31 „	MgCl <sub>2</sub> 12,27 „
MgSO <sub>4</sub>	0,225 „	0,249 „	— „	MgSO <sub>4</sub> 8,26 „
CaSO <sub>4</sub>	0,126 „	0,140 „	0,14 „	CaSO <sub>4</sub> 4,62 „
KCl	0,077 „	0,086 „	1,43 „	KCl 2,83 „
MgBr <sub>2</sub>	0,008 „	0,008 „	0,52 „	MgBr <sub>2</sub> 0,29 „
CaCO <sub>3</sub>	0,012 „	0,012 „	CaCl <sub>2</sub> 3,69 „	CaCO <sub>3</sub> 0,44 „
Sole	3,505 g.	3,887 g.	24,02 g.	

\*) Dane średnie z 77 prób z podróży Challengera 1873—1876. \*\*) Dane średnie z wschodniej części morza Śródziemnego. Podróż do bieguna 1890. — \*\*\*) Analizy z 1911 r. z 3 m. głębokości. — Porównaj van't Hoff „Oceanische Salzablagerungen” 1912.



Morze Północne zawiera w północnej swej części prawie te same ilości soli na litr co oceany; Morze Bałtyckie i Morze Czarne około połowy. Stosunkowa zawartość soli w oceanach i w morzu Śródziemnym jest prawie jednakowa, podczas gdy np. morze Kaspijskie jest o wiele bogatsze w siarczany. Morze Martwe zawiera ług macierzysty, z którego już wiele soli wydzieliło się w stanie stałym. Jezioro Utah, zawierające 20—30% soli, i wiele innych jezior stepowych w okolicach pozbawionych odpływu, zwykle wysycha częściowo w porach ubogich w opady; skład roztworu jest bardzo zmienny, czasami spotykamy tam również i sodę por. rozdz. „Sole potasowe”.

**Solanki (Saliny) morskie.** W krajach południowych, otrzymuje się sól przez odparowanie wody morskiej ciepłem promieni słonecznych; tak np. we Francji, Włoszech, Dalmacji, na Krymie, w Hiszpanji i w Stanach Zjednoczonych. Francja posiada 25 salin morskich, z których największe, znajdujące się przy ujściu Rodanu, należą do „Comp. des produits Chim. d'Alais et de la Camargue”. W Giraud np. wykopano na gliniastym brzegu wielkie zbiorniki, „sadzawki”, do których na wiosnę wpuszcza się wodę morską. Przedewszystkiem wodę morską zagęszcza się w wielkich sadzawkach o powierzchni kilkuset hektarów (stężenie wody morskiej wynosi 3.5°Bé) aż do stężenia 25°Bé, to znaczy prawie do nasycenia, w czasie tego wytrąca się glina, CaCO<sub>3</sub> i trochę gipsu. Następnie roztwór przepływa do dalszych sadzawek solnych gdzie w miarę dalszego stężania do 27°Bé wydziela się prawie czysta sól o 95—97% NaCl. Przy dalszym stężaniu aż do 32°Bé w następnych sadzawkach wypada sól mniejszej czystości. Przy sprzyjającej pogodzie można wydobyć w ciągu 40 dni 55 — 70 kg. soli na 1 m. kw. powierzchni sadzawek; sól tę zsypuje się na gromady, w których sól wysycha, a przechodzące od czasu do czasu deszcze wyplukują z niej sole magnezowe.

Pozostałe po wydzieleniu się soli ługi macierzyste, zagęszczone do  $\frac{1}{20}$  pierwotnej objętości, przerabia się w Giraud na sole potasowe i magnezowe dawnym sposobem Balarda, pomimo że, w międzyczasie, powstał w Stassfurcie przemysł potasowy niemiecki. Przy dalszym odparowywaniu ługów macierzystych morskich krystalizuje w tym samym porządku jak w pokładach stassfurek sol „gruzowych” najpierw „sel mixte”, mieszanina 60% NaCl i 40% MgSO<sub>4</sub> z której wyrabia się sól glauberska, później zaś karnalit, KCl, MgCl<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O, przerabiany na chlorek potasu; w tych ługach Balard wykrył brom. — Ostatniemi czasy w Giraud zastosowano nowe aparaty do odparowywania wody morskiej, jak również założono fabrykę sody amonjalkalnej metodą Solvay'a.

**Solanki.** W Niemczech dobywają sól jadalną i dla celów przemysłowych często z solanek, które wypompowuje się w wielu miejscowościach z głębszych warstw przez otwory świdrowe. Sól kamienna jest tańsza, mimo to „warzonka” znajduje duże zastosowanie, szczególnie dla celów spożywczych z powodu ładniejszego wyglądu pojedynczych kryształów. Solanki naturalne bywają czasami nasycone; i tak w Lüneburgu znajduje się znana od roku 956 solanka 25-stopniowa w Reichenhallu solanka 23-stopniowa; z reguły solanki są słabsze (Halle nad Saalą 18°). Stopień stężenia mierzony według skali Baume'go odpowiada procentowej zawartości soli na wagę; roztwór 26° jest roztworem nasyconym; por. str. 71.

Solanki słabsze niż 16° stopniowe przedewszystkiem stężamy i oczyszczamy, puszczając je kroplami na tak zwane tężnie t. j. ściany z wiązek chróstu cierniowego; gips i węglany osiadają na chróście jako „kameń cierniowy”; znaczną część soli porywa przytem wiatr wysycając nią powietrze. Tężnie kropliste spotykamy dziś jeszcze tylko w miejscowościach leczniczych w Ciechocinku; taniej bowiem jest wysycać solanki solą dokupioną, lub wierząc otwory do podziemnych pokładów soli i wy-



tworząc pod ziemią nasyconą solankę (Schönebeck Solvayhall). Nasyconą solankę wlewamy do panwi z blachy żelaznej i gotujemy; w miarę odparowywania wody krystalizuje sól. Urządzenia salin z wyjątkiem tężni

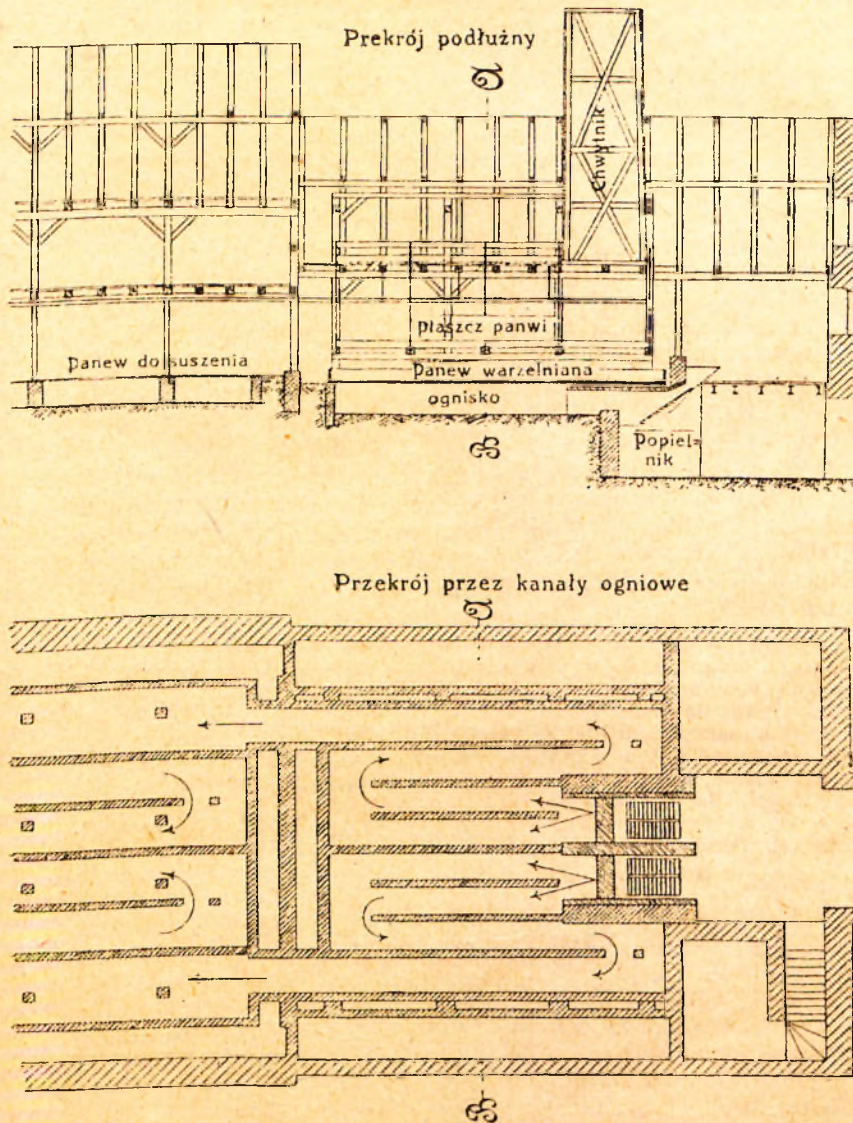


Fig. 36a.

mało się zmieniły w przeciągu ostatnich 100 lat, odparowywanie odbywa się dziś jeszcze w dawnych odkrytych panwiach.

Na rys. 36 a i b widzimy warzelnię z panwią warzelnianą największych na kontynencie salin w Schönebecku (60.000 t. warzonki rocznie). Za opał służy węgiel brunatny, spala się go w palenisku podolnym o dwóch rusztach schodkowych. Gazy ogniowe, przechodząc wielokrotnie tam i z powrotem pod panwią, ogrzewają jeszcze le-



żącą obok suszarnię panwiową, gdzie sól schnie. Odparowywanie odbywa się zwykle w dwóch fazach: najpierw w panwiach parowniczych, potem we właściwych panwiach do krystalizacji. Pierwsza faza gotowania np. w panwiach okrągłych z mieszadłem, ma na celu odparowanie jeszcze nie zupełnie nasyconej solanki aż do stanu nasyce-  
nia i jednoczesne oczyszczenie jej; wydziela się tu obok NaCl, gips,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  i związki organiczne. W drugiej fazie odparowywania z dużych, płaskich, czworokątnych (od 10—20 m. długości, 30—50-ciu wysokości), panwiach osiada mniej lub

Przekrój poprzeczny A B.

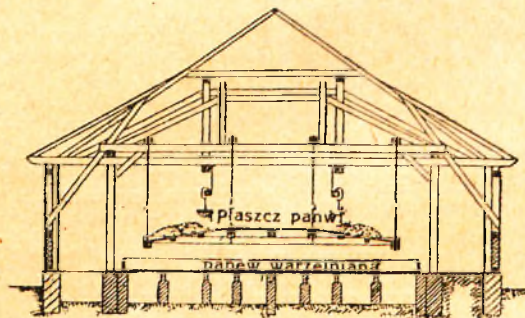


Fig. 36b.

więcej czysta sól, w doskonale wykształconych, regularnych, w lekko-  
wate utwory zbitych kryształach. Następnie wrzuca się sól zgarniętą z dna panwi zapomocą szufli i specjalnych żerdzi na pochyły, ponad panwią położony okap, gdzie woda ścieka, wreszcie transportuje się gotową sól kolejką wiszącą do suszarni.

Zależnie od temperatury panwi parowniczych, otrzymuje się albo sól „miałką” (w temperaturze wrzenia), albo „gruboziarnistą” (poniżej  $60^\circ$ ) lub średnią. Koszty otrzymywania soli gruboziarnistej są najwyższe, gatunek ten jest jednak bardzo poszukiwany przez odbiorców; z solanki o dużej zawartości  $\text{MgCl}_2$  otrzymać ją trudno. Na dnie panwi osiada przy parowaniu stopniowo twarde kamień panwiowy, złożony z soli z domieszką znaczną siarczanów; kamień ten trzeba często wyłamywać; znajduje on zastosowanie jako sól bydłęca lub nawozowa. Ługi macierzyste trzeba również często spuszczać, ługi te odpływają niezużytkowane.

Suszenie odbywa się na żelaznym lub murowanem z dołu ogrzewanem dnie, umieszczonem obok panwi parowniczych p. rys. 35; często w celu łatwiejszego uniknięcia zbijania się soli w bryłki, suszymy na płotach w suszarni, co jednak zwiększa koszt. Miałką sól „stołową” która musi być biała i błyszcząca i nie powinna zawierać grudek, oddziela się od ługu macierzystego w wirówkach i suszy przez wdmuchiwanie ciepłego powietrza w wyłożonych wewnątrz cementem miedzianych cylindrach Mentzla ( $\text{NaCl}$  nadgryza mocno  $\text{Cu}$  i  $\text{Sn}$ ), w których obraca się wał skrzydłowy. Chlorek magnezu czyni sól higroskopijną, chociaż czysty  $\text{NaCl}$  ma również skłonność do zbijania się. Nie zbijająca się sól stołowa zawiera małą domieszkę straconego fosforanu wapnia. Sole magnezowe zwiększają słony smak soli.

Trzy próby soli jadalnej zawierały:

	Sól morską	Sól warzelna	
NaCl	97,10	98,36	97,38
CaSO <sub>4</sub>	1,11	1,34	0,60
MgSO <sub>4</sub>	0,22	—	0,16
MgCl <sub>2</sub>	0,05	0,28	0,07
Pozostałość nierozpuszczalna:	0,05	0,03	—
H <sub>2</sub> O	1,40	—	1,70
	99,99	100,01	99,91.

Początkowo próby odparowywania solanek w aparatach próżniowych nie udawały się z powodu zawartości w solankach gipsu, który pokrywał po krótkim czasie rury ogrzewalne kamienną skorupą. Gips rozpuszcza się lepiej w roztworze soli warzelnej, niż w wodzie czystej, gorzej jednak w wodzie, zawierającej  $\text{CaCl}_2$  lub  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , t. zn. jeden z jonów, na które dysocjuje siarczan wapnia; pomimo bardzo różnej zawartości gipsu, większość solanek jest nasycona gipsem. Towarzystwo Triplex



w Lüneburgu oczyszcza solankę wapnem i węglanem amonowym, podobnie jak się oczyszcza solankę do fabrykacji sody amonjalkalnej i po oczyszczeniu odparowuje w aparatach próżniowych. Wapno strąca wszystkie magnez jako  $Mg(OH)_2$ ; strąca też kwaśny węglan wapnia, węglan amonowy zaś wydziela pozostałe sole wapniowe (gips) w postaci  $CaCO_3$ . Po odparowaniu pozostaje ług macierzysty zawierający siarczan amonowy; ług ten służy do oczyszczania świeżej solanki; w tym celu trzeba dodać każdorazowo tyle wapna, aby strącić  $Mg(OH)_2$  i t. d., oraz wydzielić  $NH_3$  w stanie wolnym, wprowadzając  $CO_2$ , zamieniamy następnie  $NH_3$  na węglan.

Tak oczyszczoną solankę, można odparowywać w aparatach wyparnych, zbudowanych na wzór aparatów znanych oddawna w eukrownictwie. Aparaty te muszą mieć jednak jeszcze specjalne urządzenie do ciągłego oddzielania krystalizującej soli. Opis takich aparatów znajdziemy w rozdziale „Elektroliza”. Drobną ziarnistą, błyszczącą sól, wirujemy, przemywamy i suszymy, sól ta jest prawie chemicznie czysta (99,8%  $NaCl$ ). Takie aparaty wyparne stosuje się od wielu lat z najlepszym rezultatem w wielu salinach. Dla wielu celów technicznych otrzymuje się również czysty chlorek sodu, przemywając zmieloną sól kamienną czystym, gorącym, zakwaszonym  $HCl$  roztworem soli warzelnej.

Rozpuszczalność chlorku sodu i ciężary właściwe roztworów.

t	Roztwory nasycone zawierają		Nienasycone roztwory d 15°/40	
	w 100 g. roztworu	na 100 g. $H_2O$	procent na wagę	Cięż. właśc.
0°	26,3 g. $NaCl$	35,7 g. $NaCl$	5% $NaCl$	1,0355
10°	26,4 „	35,8 „	10 „	1,0726
20°	26,4 „	35,9 „	15 „	1,1105
50°	26,9 „	36,8 „	20 „	1,1497
100°	28,1 „	39,1 „	25 „	1,1904
107,7°	28,4 „	39,7 „	26,8 „	1,2055

Cena soli kamiennej w Stassfurcie przed wojną wynosiła 45 fen. za 100 kg., cena warzonki 2 mk. 80 fen. za 100 kg., prócz tego akcyza 12 mk; w Galicji cena soli przed wojną wahała się w podobnych granicach, w Kongresówce sól była znacznie droższa z powodu wysokich cel na sól z Galicji i Poznańskiego oraz taryf kolejowych na sól z Rosji: We wszystkich krajach od soli dla celów pokarmowych płaci się podatek (akcyza); dla przemysłu, w celu zwolnienia od akcyzy sól denaturują (np. 1—8%  $H_2SO_4$  lub 2½% siarczanu sodu, lub 8% amonjaku dla fabryk sody i t. d.)

Produkcja Niemiec w r. 1913/14 wyniosła

1.332.200 t. soli kamiennej (1895 — 625.000 t.)  
 678.800 t. warzonki ( „ — 536.000 t.)  
 212.000 (soli zawierającej potas i odpadkowej)

razem 2.223.900 t.

Zużyto

544.700 t. (dla celów pokarmowych) (8.1 kg. na głowę, w r. 1895—7,8 kg.  
 498.100 t. (do wyrobu sody i siarczanu sodu)  
 260.100 t. (w innych działach przemysłu)  
 71.600 t. (do konserwacji)  
 223.500 t. (na pokarm dla bydła i t. p.)

razem 1.598.000 t.

Wywieziono 461.300 t., wwóz wyniósł 6600 t. Do celów przemysłowych stosowano również wprost solankę (tak np. 2, 267.700 t. w fabrykach sody). Produkcja Galicji w latach 1902—1911 wynosiła średnio 162.782 t., produkcja Inowrocławia w r. 1906—81.500 t., produkcja Ciechocinka (w 1913) około 4000 t. Polska ma obfite źródła soli, nie dość dziś jeszcze wyzyskane, prócz kopalni w Wieliczce. Bochni, Inowrocławiu, mamy wiele solanek szczególnie w okęgach naftowych; należy się spodziewać, że zmiana warunków politycznych wpłynie dodatnio na przemysł chemiczny, na soli oparty. W r. 1920 wyprodukowano w Wieliczce 190000 tonn; w Bochni 34000 t, w Ciechocinku 4000 t w Inowrocławiu 29000 t.



## Soda, siarczan sodu i kwas solny.

*Sorel.* La grande industrie minérale 1904. *Lunge.* Handbuch der Sodaindustrie t. II i III. 1909. *Schreib.* Soda nach dem Ammoniakverfahren 1905. *Th Meyer.* Sulfat und Salzsäure 1907.

Już w starożytności stosowano do wyrobu szkła i mydła alkalia „nitrum”, znajduwane w postaci wykwitów nad jeziorami egipskimi. Dziś jeszcze dostarczają jeziora sodowe, znajdujące się między Nilem i pustynią libijską wiele „trony”, osadu o składzie  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , zmieszanego z  $\text{NaCl}$ . W czasach nowożytnych odkryto wiele jezior sodowych, z których podczas suchej pory roku wydziela się wiele sody naturalnej; tak np. jeziora koło Araksesu, w Meksyku w Kalifornji (Owen-Lake), jezioro Magadi i inne w kolonjach angielskich i dawnych niemieckich we wschodniej Afryce; eksploatacja tych źródeł sody już się rozpoczęła. Soda naturalna powstała przez działanie  $\text{CO}_2$  na krzemiany, lub też jak np. w Egipcie z siarczanu sodu przy współdziałaniu wodorostów.

W wieku 18-ym głównem źródłem sody był popiół roślin morskich i nadbrzeżnych. Barillę, sodę z Alicante, otrzymywano na brzegach Hiszpanji z uprawianej na wybrzeżu rośliny, „Barilla”; była to masa szara o zawartości 10—30%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; wywożono ją w wielkich ilościach do Francji i Anglii; wywóz do Anglii wynosił w r. 1834 — 12.000 t. W południowej Francji otrzymywano sodę z „salicor”, w Normandji „warek”, w Szkocji „kelp”; są to rośliny morskie, które w tym celu spopielano i które dziś jeszcze odgrywają pewną rolę, ale jako źródła jodu i chlorku potasu.

Już w końcu wieku 18-go produkcja sody naturalnej i potażu była za mała, by zaspokoić wielkie zapotrzebowanie na alkalia i mydła przemysłu bawełnianego. Zagadnienie otrzymywania sody drogą chemiczną z soli kuchennej rozwiązał przy pomocy Dize Leblanc w roku 1791, opracował on najlepszą metodę na konkurs ogłoszony przez akademję francuską. Metoda Leblanca polega, jak wiadomo, na przemianie soli kuchennej działaniem kwasu siarkowego w siarczan sodu, a następnie tego w węglan sodu przez prażenie z węglanem wapnia i węglem. Walki polityczne we Francji uniemożliwiły wówczas rozwój przemysłu chemicznego w tym kraju. Leblanc zmarł w r. 1806 w schronisku dla ubogich, metoda zaś jego znalazła szersze zastosowanie dopiero w r. 1824 w Anglii, gdzie po zniesieniu wysokiego cła na sól Muspratt zbudował pierwszą fabrykę sody Leblanca. W ten sposób powstał angielski wielki przemysł chemiczny, narazie jako dział pomocniczy przemysłu bawełnianego. Ażeby otrzymać sodę, trzeba było mieć kwas siarkowy, który wskutek tego zaczęto wytwarzać na wielką skalę; produktem ubocznym stał się kwas solny — surowiec dla wapna bielącego. Zczasem powstały wielkie fabryki sody, w pobliżu pokładów węgla i portów w Newcastle nad Tyne'a, koło Glasgowa w Szkocji, i w Lancashire (Widnes, St. Helens) z portem w Liverpoolu; przez lat 50 panowały one na rynku wszechświatowym.

Nowy okres w rozwoju wielkiego przemysłu chemicznego rozpoczął się z chwilą zastosowania przez Solvay'a w r. 1866 metody



amonjakalnej; ścisły związek między sodą, a kwasem siarkowym i chlorem został zerwany; do otrzymywania sody według metody Solvay'a nie potrzeba kwasu siarkowego; nie powstaje również kwas solny i chlor, jako produkt uboczny; chloru, zawartego w soli kuchennej, metoda ta nie spożytkowuje do dziś. Metoda Solvay'a umożliwiła otrzymywanie sody znacznie taniej, cena 100 kg. sody spadła między rokiem 1870 a 1875 z 25 do 8 — 10 marek; pomimo to fabryki, stosujące metodę Leblanca, pracowały narazie dalej ze względu na zapotrzebowanie kwasu solnego i wapna bielącego. Dopiero w r. 1895 zastosowanie elektrolizy do otrzymywania chloru i jednocześnie alkaliów spowodowało łącznie z metodą Solvay'a ostateczny upadek produkcji sody Leblanca. Dziś jedynie w Anglii pracuje część dawnych fabryk Leblanca zjednoczonych w United Alkali Co, dawną metodą, jednakże towarzystwo to znacznie zmniejszyło swój kapitał (do  $\frac{1}{6}$ ).

Część dawnego procesu Leblanca, otrzymywanie siarczanu sodu, zachowała się natomiast do dziś bez zmiany w zwiększonym nawet zakresie. Przemysł szklany stosuje dziś zamiast sody tańszy siarczan; elektroliza zaś daje wprawdzie chlor i wapno bielące, nie daje natomiast kwasu solnego, który jeszcze 50 lat miał znaczenie głównie tylko jako źródło otrzymywania chloru, dziś zaś jest produktem poszukiwanym przez różne działy przemysłu i otrzymuje się prawie wyłącznie według dawnej metody.

Niemcy, które w r. 1870 miały jedynie słabo rozwinięty przemysł sody, liczyły w r. 1880 już 21 fabryk sody Leblanca; dzięki zastosowaniu zdobyczy chemji przez szybkie wprowadzenie metody Solvay'a, elektrolizy i metody kontaktowej fabrykacji kwasu siarkowego zajęły podobnie jak w przemyśle farbiarskim stanowisko przodujące w wielkim przemyśle nieorganicznym i wytwarzają po Anglii największą ilość sody metodą amonjakalną. Na ziemiach polskich pracują 2 fabryki sody według Solvay'a w Borku pod Krakowem i w Montwach pod Inowrocławiem.

Elektroliza nie zagraża rozwojowi przemysłu sody amonjakalnej, ponieważ zapotrzebowanie na sodę jest większe, niż na chlor i wapno bielące, przemysł elektrochemiczny zatem, nawet gdyby miał całkowicie zaspokajać zapotrzebowanie na chlor, nie mógłby dostarczyć dostatecznej ilości alkaliów. W przyszłości rozwijać się będą zapewne równolegle: przemysł sody amonjakalnej, jako źródło sody, wodorotlenku sodowego i kwaśnego węglanu sodowego, przemysł elektrochemiczny jako źródło chloru, wodorotlenku sodowego i potasowego, wreszcie przemysł siarczanu sodowego według Leblanca, jako źródło siarczanu i kwasu solnego.

Według Duisberga wynosiła produkcja sody, wodorotlenku sodowego i kwaśnego węglanu łącznie.

	w r. 1884		w r. 1911
	sody Leblanca	Solvay'a	Leblanca i Solvay'a razem
Anglja	380.000 t.	52.000 t.	700.000 t. (120.000 t. Leblanca)
Niemcy	56.000	44.000	400.000 „ (20.000 t. Lebl.)
Francja	70.000	57.000	200.000
Stany Zjednoczone		1.100	250.000
Austrja	39.000	1.000	100.000
Rosja			200.000 (1913)
Belgja		8.000	?
Razem	545.500 t.	163.000 t.	koło 2.000.000 t. (produkcja wszechśw.)



Na ziemiach polskich stosunki kształtowały się różnie, zależnie od dzielnic. Kongresówka wskutek wysokich ceł na sól innych zabiorów, oraz wysokich taryf kolejowych w Rosji zmuszona była sprowadzać i sodę, i siarczan sodu; obecnie mamy w Polsce Zjednoczonej warunki do rozwoju przemysłu sodowego, który z łatwością zaspokoić będzie mógł potrzeby rynku wewnętrznego: Anglja i Niemcy produkowały wszystkie preparaty sodowe częściowo także i na wywóz (w r. 1912 Niemcy wywoziły za 13.3 milj. marek; Anglja za 35.000.000 marek).

### Siarczan sodu.

Siarczan sodu („sulfat”) występuje w roztworze w większych ilościach w wielu jeziorach (Owen-lake), w postaci soli stałej w pokładach koło Tyflisu, Tomska i zatoki Kara-Boghas morza Kaspijskiego. W Europie używa się jedynie sztucznego siarczanu, otrzymuje się go z chlorku sodowego przez działanie kwasu siarkowego lub prażenie z kwasnym siarczanem, wytwarzającym się w retortach przy fabrykacji kwasu azotowego; wreszcie metodą Hargreavesa. Niewielkie ilości siarczanu sodu otrzymuje się przy przeróbce soli stassfureckich.

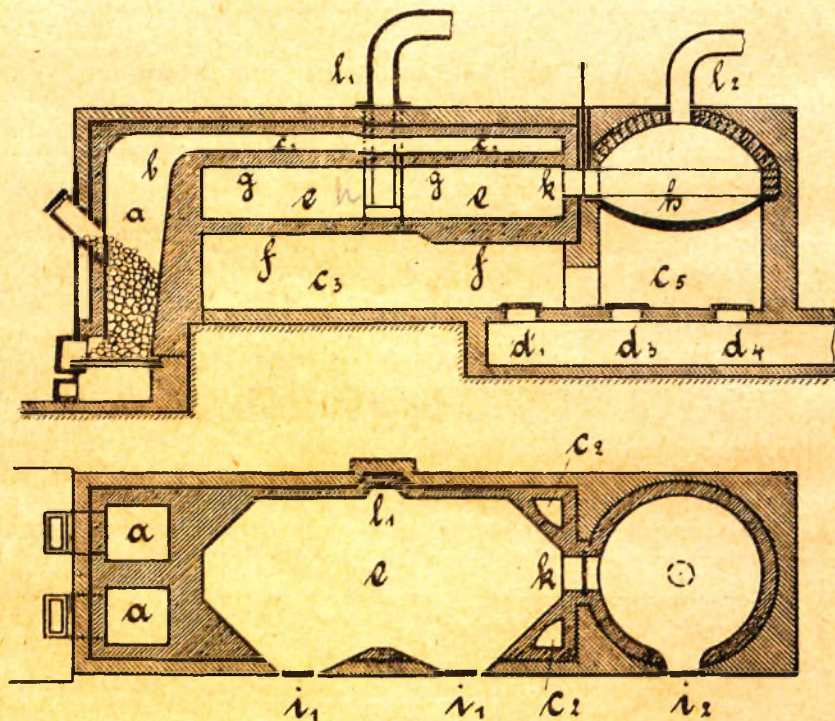


Fig. 37.

*Siarczan sodu według Leblanca.* Stosuje się zlekką rozdrobnioną czystą sól kamienną, lub grubokrystaliczną warzonkę, i kwas siarkowy o gęstości 58—62° Bè (kwas z wież Glovera). Reakcja przebiega w dwóch nie odgraniczonych ostro fazach, z których pierwsza rozpoczyna się już w temperaturze zwykłej, druga dopiero przy prażeniu do czerwonego żaru; mniej



więcej według równań I  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$  i II  $\text{NaCl} + \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ . Stosuje się dziś przeważnie piece mufłowe; wprowadzamy sól do słabo ogrzanej płaskiej panwi z lanego żelaza, niekiedy z ołowiu; oblewamy kwasem siarkowym; otrzymany kwaśny siarczan przesuwamy do zamkniętej mufli i prażymy w temperaturze czerwonego żaru.

Na rys. 37 i 38 (według Th. Meyera) widzimy piec do otrzymywania siarczanu w przekroju pionowym i dwóch poziomych; przekrój poziomy rys. 37 przeprowadzono przez mufłę, rys. 38 przez dolne przewody dla gazów spalinowych. Panew z żelaza lanego  $h$  o 3 m, średnicy, 60 cm. głębokości, ze ściankami 18 cm. wspiera się brzegami o obmurowanie; ponad nią znajduje się sklepienie z cegły odpornej na działanie kwasów z rurą wylotową  $l_2$  dla chlorowodoru. Przez otwór  $i_2$  wprowadzamy sól kuchenną i zaraz potem wlewamy na sól przez rurę ołowianą kwas siarkowy. Z chwilą, gdy chlorowódz wywiązuje się przestaje, przesuwamy po podniesieniu uprzednio zasuw  $k$  masę reagującą do mufli  $e$ , wyrównujemy ją przez drzwi robocze  $i_1$  i ogrzewamy zapomocą okrążających mufłę gazów paleniska do czerwonego żaru. Mufła z płyt i cegieł szamotowych musi mieć cienkie ściany, szczelne jednak dla gazów. Ażeby nie dopuścić do uchodzenia chlorowodoru, wytwarza się często pewną nadwyżkę ciśnienia gazów ogrzewających przez wdmuchiwanie powietrza pod ruszt. Kwas solny z mufli uchodzi przez rurę z piaskowca  $l_1$ , osobno przez przewód  $l_2$  uchodzi gaz z panwi. Gazy z obu palenisk  $a$  idą ponad mufłą przez  $c_1$ , potem na dół przez  $c_2$ , następnie poziomo przez  $c_3$  i  $c_4$  pod mufłą, lub też także do  $c_5$  pod panew, wreszcie uchodzą przez  $d_1, d_2, d_3,$  i  $d_4$  do komina. Nie można pozwolić na stopienie się siarczanu, należy go często przewracać w piecu i rozdrabniać. Produkt gotowy zabarwiony od żelaza na żółtawo, ciągnie się z pieca przez otwory robocze do skrzyń żelaznych. Produkt ten jest oczywiście gorący i wydziela jeszcze pary kwasu, skrzynie muszą być wietrzone i zamykane. Tymczasem w panwi rozkłada się nowe porcje soli. W piecu średniej wielkości przerobić można w ciągu doby 12 ładunków po 500 kg. siarczanu sodu, który z reguły się jeszcze miele.

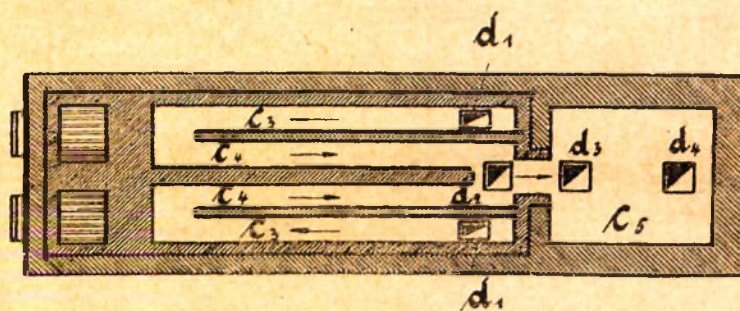


Fig. 38,

Dawniej stosowano zamiast pieców mufłowych piece płomienne, dziś je zarzucono, ponieważ chlorowódz miesza się w nich z gazami spalinowymi i wskutek rozcieńczenia trudno daje się skondensować; sprawność natomiast pieców płomienych jest większa, a zużycie węgla mniejsze, niż w piecach mufłowych. Dobre panwie żelazne mogą wytrzymać tysiąc ładunków; żelazo powinno zawierać dużo chemicznie związanego węgla, ale mało grafitu i krzemu, przedewszystkiem zaś odlew powinien być jednorodny. Ażeby otrzymać siarczan sodu niezanieczyszczony żelazem, a niezbędny dla hut szklanych, wyrabiających szkło do luster, stosuje się zamiast panwi żelaznych grubościenne panwie ołowiane, o 6 m<sup>2</sup> powierzchni dna; panwie takie są bardzo drogie i łatwo się topią.

Piece mechaniczne nadają się najlepiej do przerobu kwaśnego siarczanu sodowego, otrzymywanego przy fabrykacji kwasu siarkowego z saletry. Na (rys. 39) widzimy, piec wprowadzony przez fabrykę w Mannheimie na 7 t. siarczanu sodu, jest to zamknięta mufła z lanego żelaza, ogrzewana z paleniska  $r$  do 700°. Kwaśny siarczan, zmieszany z NaCl,



po starannem zmieleniu wrzuca się przez *n*; ślinak kieruje mieszaninę do *g*. (Przez *t* można także doprowadzić  $H_2SO_4$ ). Skrobaczka z lanego żelaza *m*, obracająca się wraz z szyną *l* około osi *i* przesuwą substancje reagujące powoli ze środka nazewnątrz; wywiązujący się chlorowódz o stężeniu 30—33% objętości uchodzi przez *g*; przez *e*, *p*, *q* wyrzuca się gotowy siarczan sodu. Żelazo lane wytrzymuje dobrze temperaturę do  $700^\circ$ . Fabryka w Aussig zastosowała piece mechaniczne do otrzymywania  $Na_2SO_4$  z  $NaCl$  i  $H_2SO_4$ ; urządzenie jej składa się z 2 pieców mechanicznych, pierwszy z nich jest ogrzewany z zewnątrz, drugi ma ogrzewanie wewnętrzne. Rozcieńczony kwas solny z drugiego pieca wzbogaca się przez absorbcję stężonych gazów z pieca pierwszego.

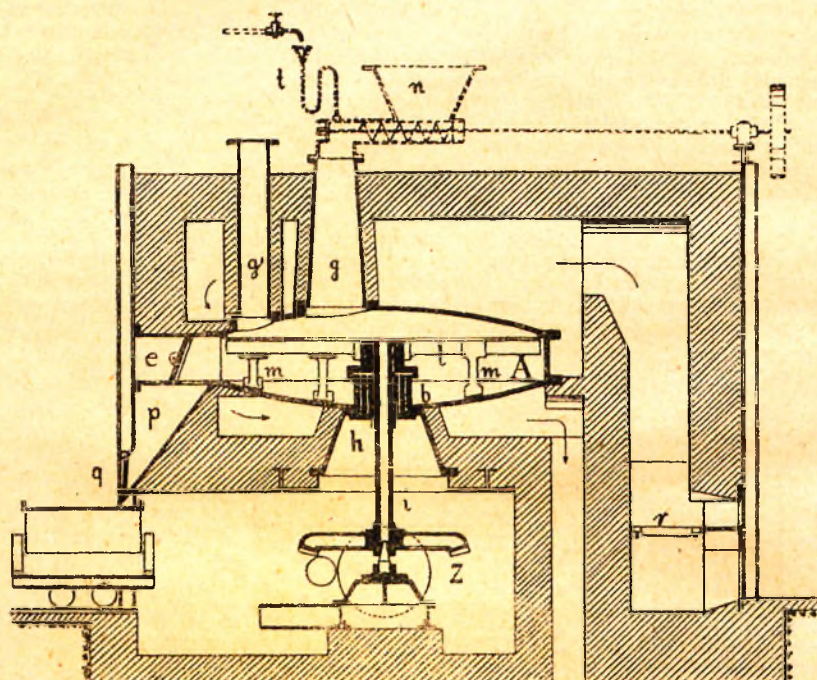


Fig. 39.

*Metoda Hargreavesa.* Hargreaves opracował metodę otrzymywania siarczanu sodu, nie z gotowego kwasu siarkowego, lecz wprost z gazów powstających przy prażeniu siarki ( $SO_2$ ), powietrza, wody i oczywiście  $NaCl$ . Sól kuchenna tworzy z  $SO_2$  najpierw siarczyn, który w temp.  $500^\circ$  daje z tlenem siarczan. Otrzymujemy zatem z  $NaCl$  siarczan sodu i chlorowódz:  $4NaCl + 2SO_2 + O_2 + 2H_2O = 2Na_2SO_4 + 4HCl$ . Ta nader ciekawa metoda znalazła zastosowanie w wielu fabrykach angielskich, w St. Gobain (Francja), oraz w Rhenanji i Rheinau w Niemczech.

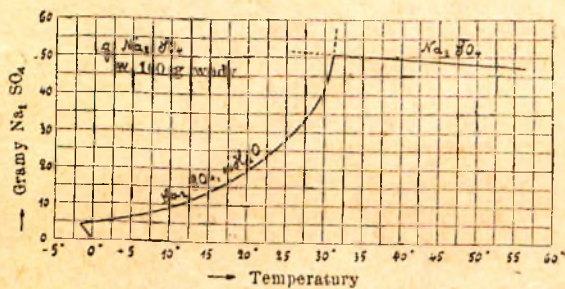
Aparatura składa się z dziesięciu wielkich cylindrów z lanego żelaza o 5,5 m. średnicy i 3,7 m. wysokości; połączonych w baterję złożoną z 2 rzędów. Cylindry te napełnia się cegielkami z soli kuchennej, uformowanymi na wilgotno i wysuszonemi. Przez baterję napełnioną przepuszcza się gazy, otrzymane przy prażeniu pirytów lub blendy, z nadmiarem powietrza, takim jak przy metodzie komorowej i z odpowiednią ilością pary wodnej. Gazy prowadzimy w ten sposób, że świeże napotyka ją już prawie gotowy siarczan sodu, gdy końcowe, już prawie zużyte, — świeżą sól kuchenną; gazy płyną w cylindrach z góry na dół. Naraz pracuje 8 cylindrów, dwa pozostałe



w tym czasie ładuje się i wyladowuje. Reakcja przebiega powoli, temperatura potrzebna wynosi 500°, w cylindrach środkowych osiągamy ją dzięki ciepłu samej reakcji, cylindry przednie i tylne trzeba ogrzewać; w tym celu wszystkie cylindry są zaopatrzone w urządzenia do ogrzewania z zewnątrz i są obmurowane. Sól nie powinna się topić, w pewnych przypadkach niezbędne jest więc również chłodzenie; temperatura topnienia NaCl wynosi 801°, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>—860°; temperatura topnienia mieszaniny obniża się aż do 600°. Wentylator gliniany ssie gazy z ostatniego cylindra przez cały system i kieruje je do absorpcji, gazy zawierają zamiast SO<sub>2</sub> około 10% HCl. 1 objętość SO<sub>2</sub> daje teoretycznie 2 obj. HCl. Metoda Hargreavesa wymaga starannej kontroli i opłaca się tylko przy wyżej podanych dużych wymiarach cylindrów. Bateria taka daje rocznie 7000 t.: jeden cylinder mieści w sobie 50 t., które pozostają w nim jednak całe trzy tygodnie.

Siarczan sodu stosuje się przede wszystkim do wyrobu szkła, otrzymujemy zeń również siarczki sodu, ultramarynę i sodę Leblanca, ma również zastosowanie w przemyśle celulozy sodowej. Dobry siarczan nie powinien zawierać więcej, niż 1% wolnego kwasu (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 0,3—0,5% NaCl i 0,1% Fe. Zawartość Fe w siarczanie do wyrobu szkła lustrzanego nie może przewyższać 0,01—0,02%; taki siarczan wyrabiać trzeba z surowców, nie zawierających żelaza, w panwiach ołowianych. Po wytrąceniu z roztworu siarczanu żelaza i t. p. wapnem można otrzymać przez krystalizację sól czystą i obojętną; na zimno krystalizuje sól z 10 cząsteczkami wody (sól glauberska), w temp. wrzenia wypada bezwodny siarczan. Na rys. 40 widzimy krzywą rozpuszczalności siarczanu sodowego w różnych temperaturach, oraz punkt przejścia soli uwodnionej w bezwodną w temp. +32°.

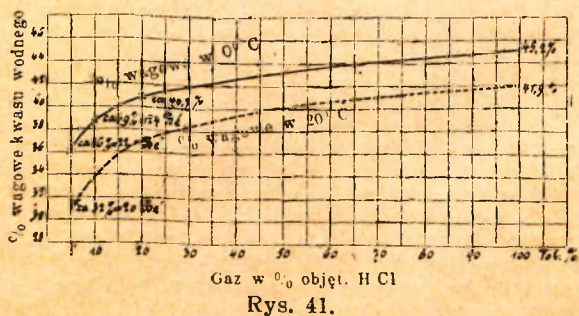
Siarczek sodu, Na<sub>2</sub>S otrzymuje się w dość dużych ilościach na potrzeby przemysłu barwników siarkowych oraz dla garbarni. Stapiamy siarczan sodu z węglem w piecach płomiennych, podobnych do starych pieców do sody (str. 82); dno kotłowni roboczej, podlegające działaniu substancji reagujących, buduje się z zasadowej cegły szamotowej. Stop początkowo łatwo płynny gęstnieje, przyczem ukazują się płomyki CO. Stop ten o barwie czerwonej po rozbitiu na bryłki ługuje się wodą, podobnie jak sodę surową, otrzymany klarowny roztwór odparowuje się celem krystalizacji. W handlu znajduje się siarczek sodu w postaci rozplywających się kryształów Na<sub>2</sub>S+9H<sub>2</sub>O (o zawartości 30—32% Na<sub>2</sub>S), lub też częściowo odwodniony („skoncentrowany”) o zawartości 60—65,0%; całkowicie odwodnić siarczku sodu niepodobna.



Rys. 40.

## Kwas solny.

Do r. 1850 chlorowódz, wywiązujący się przy wyrobie siarczanu sodu uchodził w powietrze, zatruwając pomimo zastosowania wysokich kominów, powietrze w okolicy. Kres temu stanowił rzecz położyło w Anglii wydanie w r. 1863 tak zwanej ustawy o „alkaljach”, która zmusiła fabryki do za-



Rys. 41.



gęszczenia chlorowodoru, tak, by nie więcej niż 5% uchodziło w powietrze. Miało to donieść znaczenie wobec stale wzrastającego zapotrzebowania na kwas solny dla wytwarzania wapna bielącego. Zadaniem fabryki siarczanu sodu i kwasu solnego jest otrzymywanie tego kwasu przez absorpcję wodą wyłącznie w postaci kwasu stężonego.

Moc otrzymywanego przez absorpcję roztworu wodnego chlorowodoru zależy od temperatury oraz od procentowej zawartości HCl w gazach. Według krzywych, podanych na rys. 41 gaz stu procentowy daje w temp. 0° w najlepszym razie kwas o zawartości 45,2% wagowych HCl; gaz pięcioprocentowy daje w 0° kwas tylko 36% (= 22° Bé), gaz dziesięcioprocentowy kwas 39% (= 24° Bé). W temperaturze 20° można, mając gaz pięcioprocentowy, otrzymać kwas zaledwie o mocy 20° Bé. Gaz z muflki do wyrobu siarczanu sodu ma skład zmienny, zawiera do 10% HCl lub mniej; gazy z pieców płomiennych i otrzymywane według Hargreavesa są jeszcze słabsze.

Znaczne ciepło rozpuszczalności HCl w wodzie utrudnia chłodzenie; nie sprzyja oziębieniu i to, że musimy prowadzić wodę w kierunku przeciwnym do biegu ciepłych gazów. Zapomocą dzisiejszych pomp do kwasu solnego można jednakowoż prowadzić ciecz kilkakrotnie przez części systemu i w ten sposób otrzymać kwas o mocy 20° Bé nawet z gazów, otrzymywanych w piecach Hargreavesa.

Na rysunkach 42a i b widzimy stary system do absorpcji chlorowodoru zastosowany przez fabrykę w Aussig; jest on obliczony na instalację wyrabiającą 4800 kg. siarczanu sodu na dobę.

Gaz z pieca do siarczanu A wędruje przez 2 odrębne przewody (jeden dla gazów z panwi (B), drugi dla gazów z muflki (B<sub>1</sub>)) do 2 wieżyczek C i C<sub>1</sub>, a stamtąd przez długie szeregi turyl (D i D<sub>1</sub>), przez wieże Schaffnera (E i E<sub>1</sub>) i wreszcie po zaabsorbowaniu całej ilości HCl już przez wspólny przewód gliniany F do komina. Przewód dla gorętszych gazów z muflki jest zrobiony, przynajmniej w części bliższej pieca, ze smółowanego płaskowca. Zadaniem wieżyczek C jest chłodzenie gazów, przemywanie ich celem usunięcia porwanego pyłu i większej części zawartego w nich kwasu siarkowego. Ustawione z kolei w dwóch rzędach turyle, po 53 dla każdego przewodu są to butle Woulffa o 1 m wysokości zrobione z odpornej na działanie kwasów ostro wypalanej gliny, połączone między sobą przez szerokie rury gliniane;

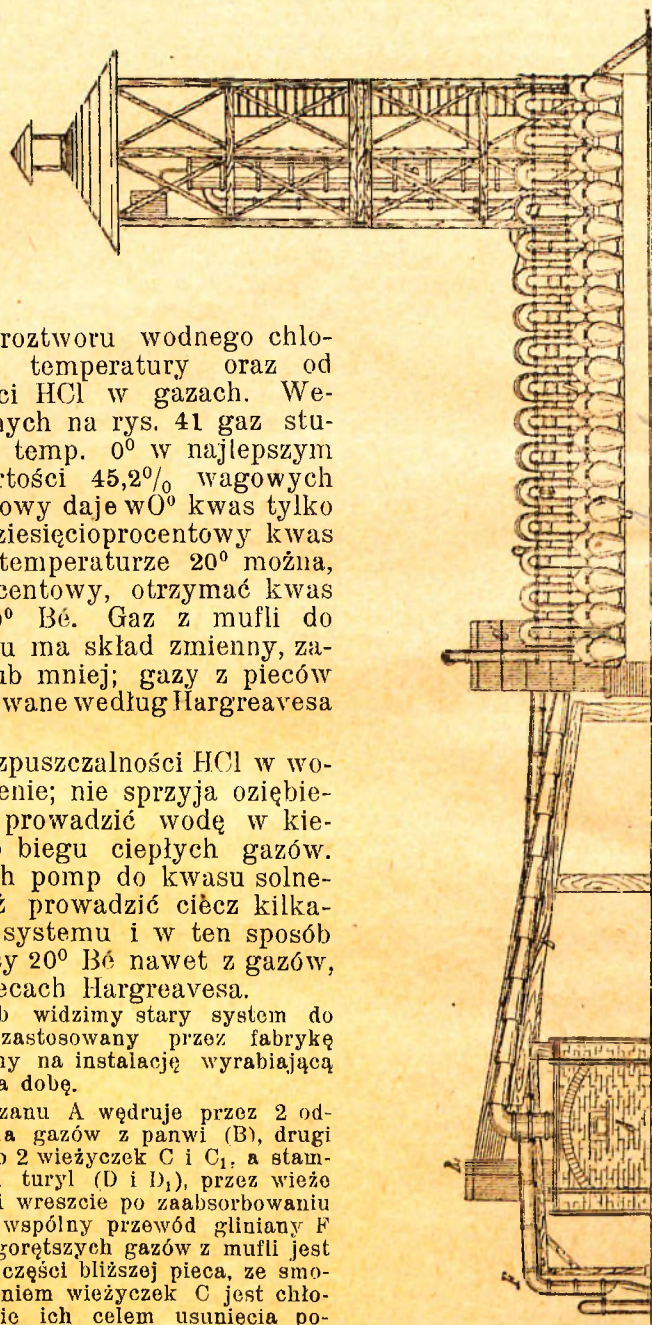


Fig. 42a.



przekrój ich widzimy na rys. 43. Woda przepływa przez turyle w kierunku przeciwnym do ruchu gazów (w tym celu są one ustawione w ten sposób, że im bliżej pieca

tem stoją nieco niżej), z jednej flaszki do drugiej przez rurki szklane; gotowy kwas spuszcza się do stojących obok naczyń glinianych (G i G<sub>1</sub>).

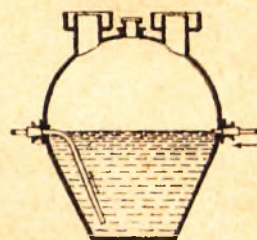
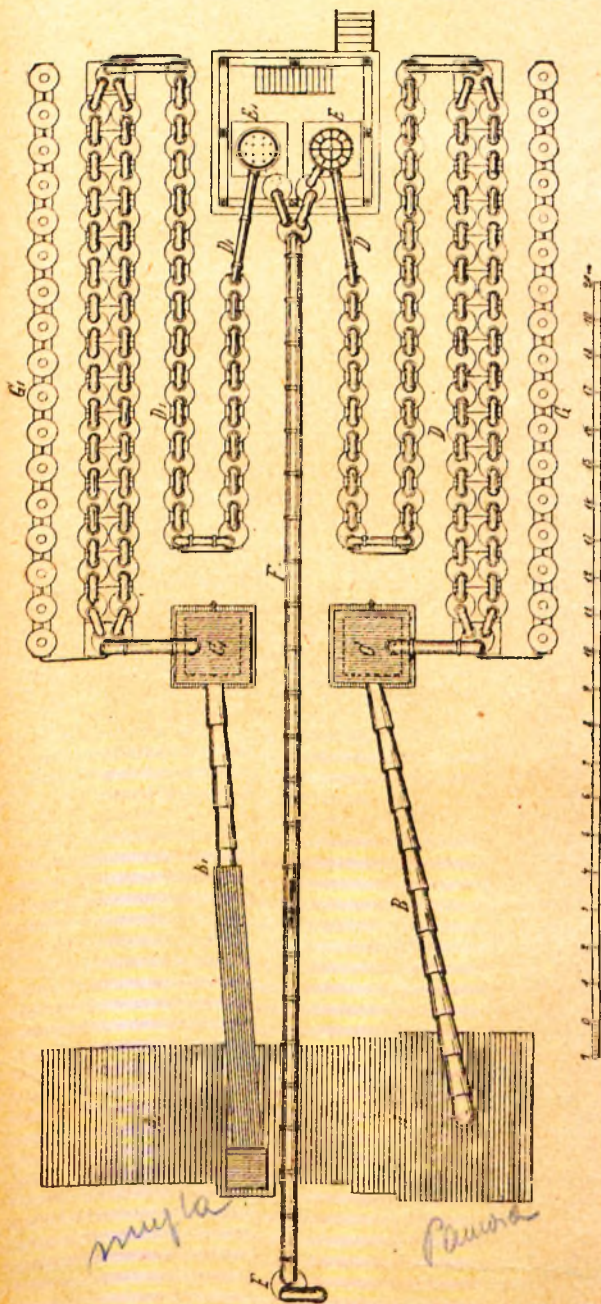


Fig. 43.

Fig. 42 b.

Tak zwane turyle Cellariususa (rys. 43) chłodzą lepiej od turyli zwykłych, ozłębianych powietrzem; mają one większą powierzchnię i wstawia się je do beczek z zimną wodą. Gaz wchodzi przez *c*, wychodzi przez *d*; woda z *a* musi przepłynąć do *b* przez siodło, wskutek czego styka się z gazami na dużej powierzchni, lepiej się miesza i chłodzi, zdarza się natomiast, że przez rysy (szczeliny) w ścianach woda z beczek dostaje się do środka, co oczywiście działa szkodliwie na bieg absorpcji. Długie przewody z pieców powodują lepsze chłodzenie gorących gazów, filtry gazowe usuwają zanieczyszczenia. Absorbcję resztek kwasu solnego udaje się przeprowadzić jedynie w wieżach, zraszanych wodą, zbudowanych np. według Schaffnera z okrągłych pierścieni glinianych o 1 m. średnicy i napełnionych na dole płytami szamotowymi, u góry kawałkami twardego koksu. Woda spływa z góry ze

zbiornika *H*, rozdziela ją koło obrotowe Segnera. Otrzymany w wieży słaby kwas płynie dalej przez turyle. Gazy wchodzi z dołu przez *I* do wieży i wychodzą u góry przez *K*; z *L* można brać próby i badać je na zawartość chlorowodoru.



Stary angielski system absorpcji składa się wyłącznie z jednej bardzo wysokiej 20—30 m) zraszanej wodą wieży z piaskowca, przed którą znajduje się jedynie kilka naczyń, wszystko z płyt z piaskowca, wygotowanych w smole ze żłobkami, uszczelnio-

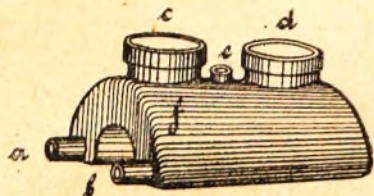


Fig. 44.

nym kitem z gliny i smoły, i umocowanych zapomocą klamer żelaznych. Wieże napełnia się twardymi kawałkami koksu, które dobrze rozdzielają ciecz; kwas odplywa na dole, jest jednak względnie słaby, ponieważ do wieży wchodzi ciepła gazy.

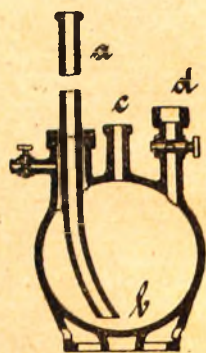


Fig. 46.

Do podnoszenia i przesyłania kwasu służą pompy z kamionki lub ebonitu, lub też pompy z błoną, w których tylko części napełnione kwasem są z ebonitu, a kwas przesyła błona kauczukowa, zamykająca tę część. Często przesyła się kwasy zapomocą przetłoczniaka „montejus” według rys. 46, wypalonego z dobrej kamionki. Powietrze sprężone z *c* tłoczy ciecz przez rurę *ba*. Stosuje się również t. zw. emulsory, w których kwas zmieszany z pęcherzykami sprężonego powietrza z łatwością podnosi się w rurach. Do transportu kwasu solnego służą balony szklane, lub duże naczynia gliniane o 1 m<sup>3</sup> pojemności. Postępy w fabrykacji wyrobów kamionkowych miały doniosłe znaczenie dla przemysłu kwasu solnego; kwas ten bowiem działa na metale: żelazo i ołów.

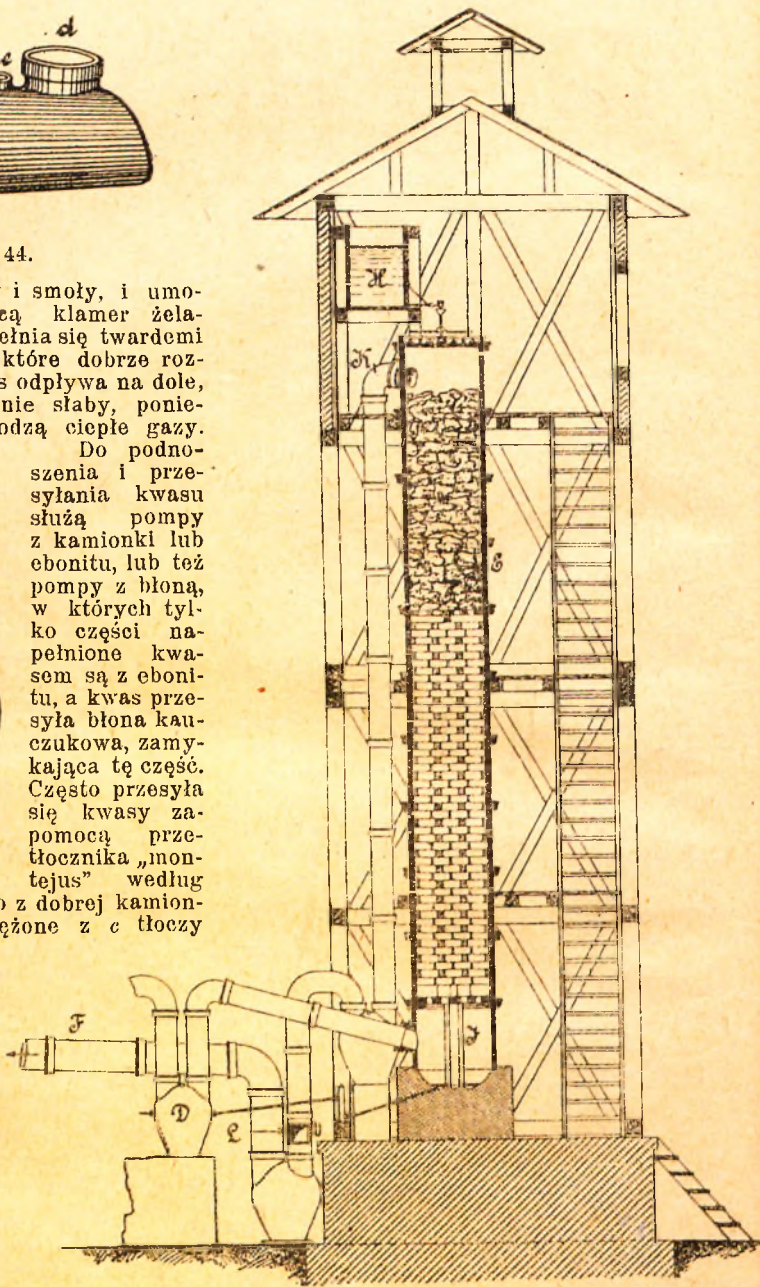


Fig. 45.

Postępy w fabrykacji wyrobów kamionkowych miały doniosłe znaczenie dla przemysłu kwasu solnego; kwas ten bowiem działa na metale: żelazo i ołów.



*Zastosowanie.* Kwas solny o mocy 20—24°Bé używa się w przemyśle barwników, w metalurgji—niekiedy jeszcze do fabrykacji wapna bielącego i t. p. Z powodu dużego zapotrzebowania na siarczan sodu na rynku zjawiają się często zbyt duże ilości tego kwasu; dlatego kwas rozcieńczony z trudem znajduje nabywców. Osobne fabryki czyszczą kwas surowy, usuwając zeń kwas siarkowy, arsen, żelazo, SO<sub>2</sub>, chlor i t. p.

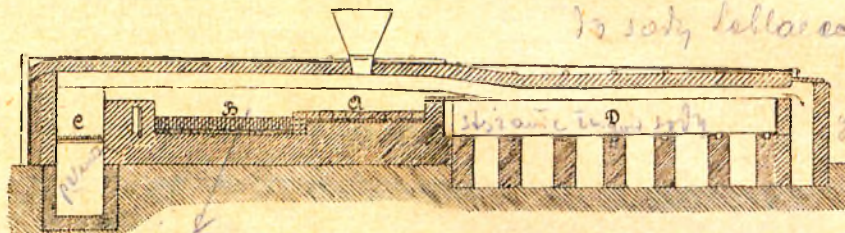


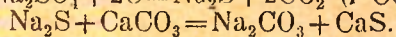
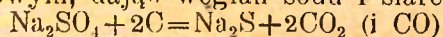
Fig. 47.

Kwas siarkowy można usunąć częściowo już przez kondensację, resztę zapomocą chlorku barowego; kwas wolny od arsenu otrzymujemy, stosując do otrzymywania kwasu solnego nie zawierający arsenu kwas siarkowy; można jednak także usunąć arsen z gazów, przemawiając je olejami smołowymi, w których AsCl<sub>3</sub> z łatwością się rozpuszcza. Czysty chemicznie kwas otrzymuje się przez dystylację w naczyniach platynowych. Zawartość HCl w kwasach o różnym ciężarze właściwym podaje następująca tablica (według Lungego i Marchlewskiego).

Ciężar właściwy w temp. 15°/4°	Stopnie Baumého	Gramów HCl w 100 gr. w 100 cm <sup>3</sup> kwasu	Ciężar właściwy w temp. 15°/4°	Stopnie Baumého	Gramów HCl w 100 gr. w 100 cm <sup>3</sup> kwasu		
1.010	1.4	2.14	2.2	1.110	14.2	21.92	24.3
1.020	2.7	4.13	4.2	1.120	15.4	23.82	26.7
1.030	4.1	6.15	6.4	1.130	16.5	25.75	29.1
1.040	5.4	8.16	8.5	1.140	17.7	27.66	31.5
1.050	6.7	10.17	10.7	1.150	18.8	29.57	34.0
1.060	8.0	12.19	12.9	1.160	19.9	31.52	36.6
1.070	9.4	14.17	15.2	1.170	20.9	33.46	39.2
1.080	10.6	16.12	17.4	1.180	22.0	35.39	41.8
1.090	11.9	18.11	19.7	1.190	23.0	37.23	44.3
1.100	13.0	20.01	22.0	1.200	24.0	39.11	46.9

### Soda według metody Leblanca.

Według Leblanca stapia się siarczan sodu z węglem i węglanem wapnia, węgiel redukuje siarczan na siarczek sodu, ten zaś reaguje z węglanem wapniowym, dając węglan sodu i siarczek wapnia.



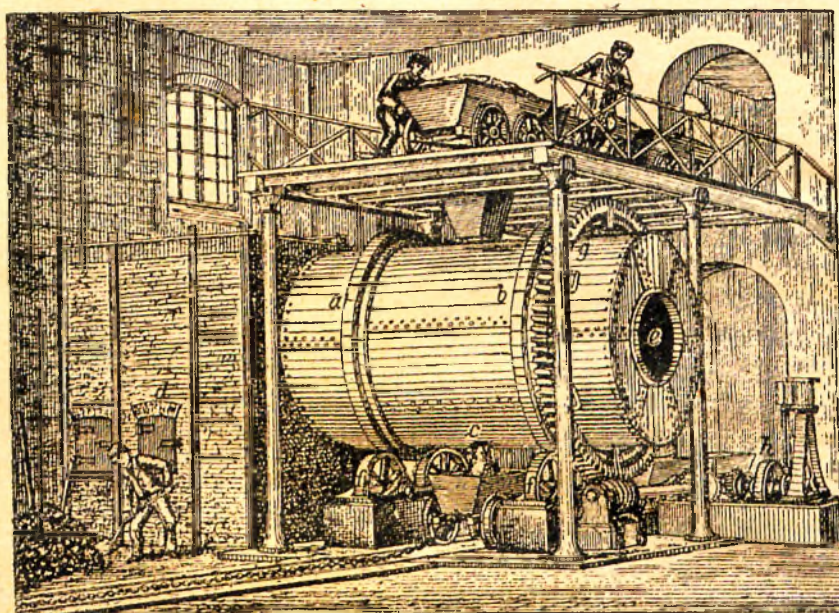
Dzięki nierozpuszczalności siarczku wapnia można wyosobnić sodę ze stopu przez wyługowanie wodą. Do reakcji bierze się zwykle znaczny nadmiar węglanu wapnia i węgla, dzięki czemu tworzy się też tlenek wapnia, który przez rozpad przy gaszeniu umożliwia szybkie ługowanie.

*Stapianie.* Stapia się mieszaninę 100 części siarczanu sodu, 90—120 części węglanu wapnia i 70—80 części węgla kamiennego, lub brunatnego. W mniejszych fabrykach stapiano w tak zwanych piecach ręcznych (rys. 47); są to piece płomienne o dwóch kotlinach roboczych, z dnami zbudowanymi z cegieł ogniotrwałych, wstawionych pionowo bez zaprawy w warstwę ubitej gliny.



Mieszanina podgrzewa się najpierw w kotlinie tylnej A, później przesuwają ją do B i tu praży do jasnego czerwonego żaru. Z chwilą utworzenia się siarczku sodu zaczyna się właściwa reakcja, mieszanina staje się łatwo płynną, później nieco gęstnieje (należy stale mieszać). Wielkie ilości dwutlenku węgla ulatniają się podczas reakcji, pod koniec wydziela się też tlenek węgla, który łatwo rozpoznać po pokazujących się zabarwionych płomykach („candles”). W tym momencie przystępuje się do spuszczenia masy z pieca; zbyt długie ogrzewanie prowadzi do  $\text{Na}_2\text{O}$ , który na nowo przechodzi w  $\text{Na}_2\text{S}$  i  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ; wskutek tego masa się zbija, i trudno daje się ługować. Piec ręczny przerabia na raz 150 kg. siarczku sodu; stapianie trwa 50 minut. Na rys. 47 widzimy, w jaki sposób zużytkowują się gazy gorące z pieca do odparowywania roztworu sody surowej w naczyniach żelaznych D, ogrzewanych z góry.

Od roku 1860 wprowadzono wielkie piece obrotowe, zwane rewolwerami, długość tych pieców wynosi 4 - 9 m., średnica 3 - 4 m.,



Rys. 48.

ogrzewane są od wewnątrz; przerabiają na raz kilka ton siarczku sodu. W piecach tych otrzymuje się lepszą sodę surową, wydajność reakcji jest lepsza a zużycie opału mniejsze; mniej też potrzeba pracy ręcznej. Piece te stały się wzorem dla dziś powszechnie stosowanych olbrzymich pieców obrotowych, stosowanych np. w cementowniach (50—80 m. długości.) W fabrykach angielskich pracują od szeregu lat wyłącznie piece rewolwerowe, fabryka Rhenania ma 3 takie piece.

Na rys. 48 widzimy piec rewolwerowy, cylinder leżący z blachy kotłowej, wyłożony wewnątrz cegłą ogniotrwałą.

Otwór *c*. służy do napełniania i wyładowania, gazy palące się idą z paleniska *d*. przez cylinder i ogrzewają na ostatku panwie Thelena. Cylinder obraca się na 2 szynach stalowych *a* i *b*, posuwających się po 2 parach rolek *ff*; koło zębate *g*, napędzane przez maszynę parową *h*, wprowadza cylinder w ruch. Ładunek pieca składa się z 2 t. siarczku sodu, 2 t. ziarnistego kamienia wapiennego i 1 t. chudego węgla kamiennego. W chwili, gdy przy wyjściu gazów z pieca ukażą się właściwe dla CC płomyki, spuszcza się stop przez *e* do podstawionych wózków. Proces stapiania trwa 2 godziny.

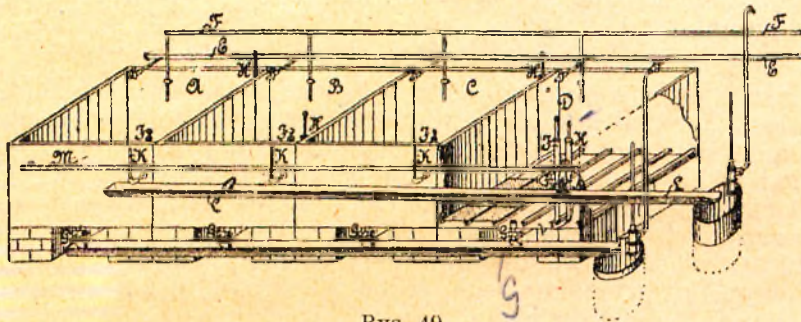
*Ługowanie.* Otrzymana w postaci szarej porowatej masy soda surowa składa się z 40—44%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 27—30%  $\text{CaS}$ , 10%  $\text{CaO}$ , 5% węgla prócz tego zawiera nieco  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i krzemianów. Pewna zawartość



CaO i budowa porowata, są niezbędne dla ułatwienia ługowania przez rozpadanie się brył, znaczna część sody przechodzi przytem w ług sodowy. Ługuje się w temp: 50°, tak by soda surowa całkowicie była pokryta wodą; otrzymuje się ług o mocy 30—32° Bé, w razie przerw przy ługowaniu lub w razie dostępu powietrza powstaje nieco Na<sub>2</sub>S i tiosiarczanu; ług zabarwia się na zielono.

Dawne urządzenie do ługowania sody składało się z ustawionych schodkowato skrzynek, przez które z góry na dół przepływała woda; sodę w koszach wstawiano do skrzynek, przyczem co pewien czas koszyki posuwano o jedną skrzynkę w górę. Daleko lepsza okazała się wprowadzona w r. 1860 metoda ługowania Shanksa; skrzynki stoją tu na jednakowym poziomie, soda pozostaje przez cały czas na miejscu; niezbędna dla przepływu cieczy różnica poziomów ustala się sama przez się.

Na rys. 49 widzimy urządzenie do ługowania według Shanksa, złożone z 4 — 6 skrzynek żelaznych A. B. C. D., z których każda jest zaopatrzona w rurę do wody E, przewód parowy F, kurek do spuszczenia G i dwie rury przelewowe H i I. Bryły sody surowej wrzuca się na dna dziurkowane. Woda płynie z przewodu E, np. z góry do skrzynki A, gdzie znajduje się najłagodniejszy ług i prawie zupełnie wyługowana soda surowa; wypiera cięższy ług na dół i przez rurę przelewową H do góry do skrzynki B; ług ten wypiera z kolei znajdujący się w B ług mocniejszy przez H do skrzynki C, gdzie wrzucono świeżą sodę surową; stamtąd ług nasycony płynie przez rurę przelewową I (H tu zamykamy) do rynny L. Przez ten czas ładuje się świeżą sodę surową do skrzynki D, następnie wprowadza wodę do B; ług zaś nasycony spuszcza z skrzynki D; rura M tworzy połączenie między D i A. Wyługowane resztki sodowe usuwa się z A, następnie ładuje do tej skrzynki świeżą sodę i t. p.



Rys. 49.

*Otrzymywanie sody.* Roztwór sody surowej według Leblanca przeobraża się dziś prawie wyłącznie na sodę kaustyczną (wodorotlenek sodowy), którego już bardzo dużo znajduje się w tym roztworze. Ażeby otrzymać z roztworu tego sodę, należy najpierw go utlenić i nasycić CO<sub>2</sub> przez wdmuchiwanie powietrza i dwutlenku węgla; CO<sub>2</sub> przeprowadza NaOH w Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> skutkiem czego strącają się jednocześnie Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i SiO<sub>2</sub>; tlen utlenia siarczki (Na<sub>2</sub>S, FeS) na siarczany, szczególnie łatwo w obecności niewielkich ilości wodorotlenku manganowego. Tak oczyszczony roztwór sody sączy się przez prasy filtracyjne, odparowuje przez ogrzewanie z góry, które jest niewątpliwie najtańsze, lecz zanieczyszcza ług pyłem. Przy zastosowaniu ogrzewania z dołu przypala się na dnie twarda skorupa sody, która działa, jak kamień kotłowy. Fabryki sody metodą Leblanca wypracowały wzorową panew do odparowywania roztworu soli, t. zw. panew Thelena (majstra z fabryki Rhenania).

Na rys. 50 widzimy panew Thelena z dolnym paleniskiem rusztowem; częściej ogrzewa się panwie zapomocą gazów spalinowych z pieców rewolwerowych. Wał poziomy główny W podtrzymuje na 4 równoległych wałach pobocznych ruchome, związające wskutek własnego ciężaru drapacze M z zakrzywionem ostrzem, które ślizgają się przy obracaniu się wału głównego po półkolistem dnie panwi, zdrapując wykry-



stalizowaną sodę i przesuwając ją jednocześnie do krajów panwi, tam łopata zgarnia sodę do skrzynki, zaopatrzonej w sito, przez które spływają resztki cieczy. Osad sody, który wytrąca się w temp. wrzenia, tworzy małe igielki o składzie  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Sodę tę kalcynuje się, to znaczy usuwa przez ogrzanie wodę; do tego służą również panwie Thelena, tylko nieco odmienniej konstrukcji z innym mieszadłem i z walcami do rozdrabniania (rys. 53 i 54).

*paniew Thelena  
do mycia  
masz*

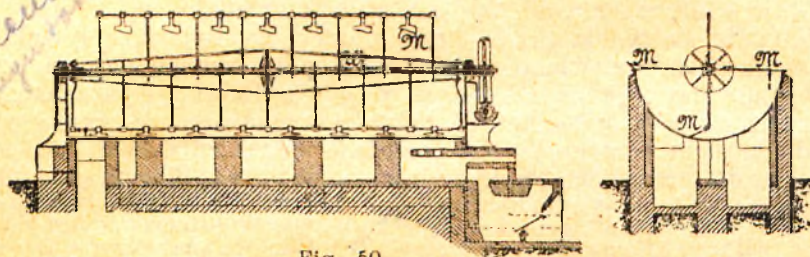


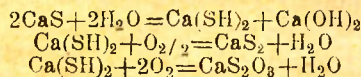
Fig. 50.

Jako produkt ostateczny otrzymujemy sodę kalcynowaną I o zawartości 98—99%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (w Anglii oblicza się na procenty  $\text{Na}_2\text{O}$ , co stanowi 58%). Soda taka składa się np. z 98%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 0,8%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,1% siarczynu i tiosiarczanu, 0,1%  $\text{NaCl}$ , 0,1% związków nierozpuszczalnych, oraz 0,7% wody. Z ługów macierzystych, które rzadko się jednak osobno przerabia, można otrzymać t. zw. drugi gatunek II. Konkurencja z sodą amonjalkalną całkowicie zabiła wytwórczość tych gorszych gatunków.

### Odpadki fabrykacji sody.

Nader uciążliwą stroną metody Leblanca stanowią odpadki, składające się z siarczku i węgla wapnia, które pozostają w osadzie przy ługowaniu sody surowej; na 1 t. sody przypada przeszło 1 t. odpadków. Odpadki te nagromadzały się na terenach fabrycznych w wielkich górach i zatrwały rzeki oraz powietrze wskutek powstawania siarczków rozpuszczalnych i siarkowodoru. W odpadkach tych zawarta jest ponad to cała ilość siarki, wprowadzona do fabrykacji w postaci kwasu siarkowego; nic więc dziwnego, że od pierwszych chwil swego istnienia fabryki sody pracowały nad ich zużytkowaniem.

Pierwszą, znośną metodę regeneracji siarki z odpadków podali Schaffner i Mond. Według metody tej utleniało mokre odpadki przez wdmuchiwanie sprężonego powietrza, skutkiem czego powstają wodorosiarczki, wielosiarczki i tiosiarczki (także siarczyny i siarczany):



Otrzymaną masę ługowano wodą i rozkładano roztwór rozcieńczonym kwasem solnym. Pod działaniem tego kwasu wydzielają się wolny  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{SO}_2$ , które, o ile siarczki i tiosiarczki znajdują się w odpowiednim stosunku, przechodzą ilościowo w siarkę i wodę,  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ . Przez przetopienie z wodą w kotłach pod ciśnieniem oddziela się siarkę od gipsu; otrzymuje jednak w ostatecznym wyniku mało zadowalające wydajności. Schaffner i Helbig zaproponowali zatem inną metodę, polegającą na działaniu na  $\text{CaS}$  chlorkiem magnezu i wodą według równania  $\text{CaS} + \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 + \text{MgO} + \text{H}_2\text{S}$ , i w ten sposób jednak nie udało się całkowicie odzyskać wprowadzonej do fabrykacji siarki.

Bardziej udatny sposób rozwiązania tego zagadnienia podali dopiero Chance i Claus w r. 1885 w Anglii. Chance'owi udało się rozłożyć  $\text{CaS}$  działaniem wody i  $\text{CO}_2$  (Gossage próbował już przed 50 laty postępować w ten sposób, ale bez powodzenia); Claus spala z łatwością wywiązujący się  $\text{H}_2\text{S}$  na siarkę i wodę wobec tlenku żelaza, jako substancji



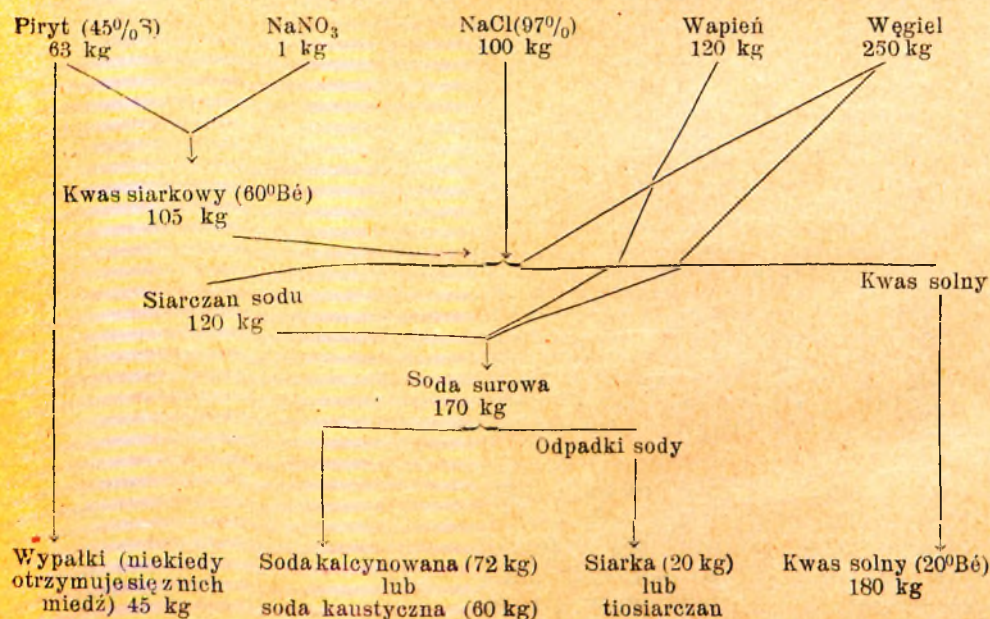
kontaktowej. Metoda Chance'a i Clausa jest dość rozpowszechniona w Anglii, stosuje ją także fabryka „Rhenania”; koszty instalacji są jednakowoż bardzo duże.

Odpadki sody, rozrobione z wodą na rzadką breję, wrzuca się do siedmiu wysokich żelaznych cylindrów i wdmuchuje przez te cylindry  $\text{CO}_2$  z pieców wapiennych. W cylindrze pierwszym  $\text{CO}_2$  wysyci wodorotlenek wapienny i przeprowadza powoli siarczek w wodorosiarczek  $\text{Ca}(\text{SH})_2 : 2\text{CaS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + \text{Ca}(\text{SH})_2$ . Narazie nie wywiązuje się zatem wolny  $\text{H}_2\text{S}$  i dopiero nadmiar  $\text{CO}_2$  działa według równania  $\text{Ca}(\text{SH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{S}$ . Gazy uchodzące z baterji cylindrów powinny zawierać teoretycznie 30%  $\text{H}_2\text{S}$  (1 objęt.  $\text{CO}_2$  daje 1 obj.  $\text{H}_2\text{S}$ ); w praktyce zawartość  $\text{H}_2\text{S}$  dochodzi w najlepszym razie do 10%  $\text{H}_2\text{S}$ , dużo  $\text{CO}_2$  przechodzi niezmienione. Gazy te prowadzi się do zbiorników, miesza następnie z obliczoną ilością powietrza i kieruje do pieców Clausa, pieców cylindrycznych, zaopatrzonych w ruszty, na których leżą kawałki rudy żakowej, lub boksytu, w temperaturze słabego czerwonego żaru  $\text{H}_2\text{S}$  spala się dość gładko na  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{S}$ . Ciepło reakcji podtrzymuje samo raz zapoczątkowaną reakcję. Wydajność wynosi około 6% ogólnej ilości siarki, a około 70—90% siarki, znajdującej się w postaci siarczków; reakcja nie przebiega całkowicie, pewne ilości  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{CO}_2$  uchodzą, zanieczyszczając okolice.

W zasadzie możnaby użytkować pozostający w cylindrach węgiel wapnia, w ten sposób nie byłoby przy procesie Leblanca wogóle żadnych odpadków, traf sprawił jednak, że metoda Leblanca upadła w chwili, gdy osiągnęła zakreszony przez teorię cel.

Pewna część odpadków sody, łącznie z odpadkami, powstającymi przy fabrykacji chlorku barowego, (również  $\text{CaS}$ ) służy do otrzymywania tiosiarczanu  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ . W tym celu miesza się te odpadki z siarczanem sodu, utlenia na powietrzu i łączy tiosiarczan wodą ( $\text{CaSO}_4$  pozostaje w osadzie). O ile w odpadkach znajduje się także siarczek sodu, to należy przepuścić przez roztwór (w wieżach) odpowiednią ilość  $\text{SO}_2$ ; przez odparowanie i krystalizację otrzymuje się gotowy produkt. Tiosiarczan sodu ma zastosowanie w fotografii, jako utrwalacz dzięki swej własności rozpuszczania chlorku i bromku srebra; następnie jako „antichlor” przy bieleniu tkanin, gdzie usuwa resztki chloru, wreszcie w przemyśle barwnikowym, farbiarskim, jako odczynnik oraz przy fabrykacji skóry chromowej. Tiosiarczan wapnia w postaci soli stałej nie jest trwały.

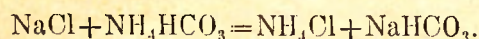
#### Przebieg procesu Leblanca.





## Soda amonjakalna.

Prościej i znacznie taniej, niż przez stapianie według Leblanca, możemy otrzymać sodę drogą reakcji w roztworach zapomocą metody amonjakalnej, wypracowanej przez Solvay'a. Jeżeli na stały kwaśny węglan amonowy działamy nasyconym zimnym roztworem soli kuchennej, to  $\text{NH}_4\text{Cl}$  przechodzi do roztworu, a zamiast kwaśnego węglanu amonowego, wydziela się trudno rozpuszczalny kwaśny węglan sodowy



Wytrącony osad kwaśnego węglanu sodowego rozkłada się przy słabem ogrzewaniu na węglan obojętny, dwutlenek węgla i wodę:  $2 \text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Bezpośrednio nie można wydzielić sody z roztworów wodnych z powodu jej zbyt wielkiej rozpuszczalności.

Dyar i Hemming opatentowali w Anglii sposób powyższy już w roku 1838. Muspratt wybudował w r. 1840 fabrykę, która jednakowoż, podobnie jak próba jego poprzedników, krótki miała żywot; nie więcej szczęścia mieli Kunheim w Berlinie, Gossage i Deacon w Anglii, Schlösing i Rolland we Francji. W roku 1863 podjął Solvay doświadczenia na nowo; według własnych słów jego nie byłby zapewne się na to odważył, gdyby zgóry wiedział, jak wielkie napotka trudności. Po 10 latach udało się Solvay'owi stanąć do współzawodnictwa z metodą Leblanca, po dalszych latach dziesięciu zwyciężył całkowicie. Solvay zdawał sobie jasno sprawę z wielkiej istotnej wyższości metody otrzymywania sody „drogą mokrą” nad „drogą suchą” według Leblanca; wyższość techniczną osiągnął przez skonstruowanie odpowiednich aparatów dla nawskroś nowych w fabryce chemicznej przemian, oraz przez staranny dozór nad biegiem procesu, który dozwolił mu uniknąć większych strat amonjaku i określić warunki strącania się największej ilości kwaśnego węglanu sodowego.

Pierwszą fabryczkę próbną założył Solvay w Couillet pod Charleroi w Belgii (1864), w r. 1874 powstały dwie fabryki w Dombasle pod Nancy i w Nortwich (Brunner, Mond & Co), dziś dwie największe fabryki sody; Dombasle wraz z Giraud wytwarza 150,000 t. Nortwich wraz z filjami przeszło 200,000 t. Później powstały fabryki Bernburg (1883), Bereśniki w Rosji (1883), Syrakuza (Nowy Jork) (1884), Detroit (Michigan), Ebensee w Austrii i wiele innych. Fabryki Solvay'a w Niemczech, Bernburg (70000 t.), Wyhlen, Saarlben, Château-Salins i Rheinberg (1908) wytwarzają połowę sody niemieckiej; fabryki te pracują w nader dogodnych warunkach, mając pod ręką sól, (solanki), węgiel i wapień, oraz drogi wodne do dyspozycji. Niezależnie od fabryk Solvay'a wytwarza sodę Honigmann zapomocą aparatów częściowo swego pomysłu w fabrykach pod Akwizgranem, w Heilbronn-Mannheim (zamiast dawnej fabryki sody metodą Leblanca w Wohlgelegen) Stassfurt-Buckau, Dieuze i innych. Słynna fabryka w Aussig w Czechach zwinęła również oddział sody metodą Leblanca i uruchomiła fabrykę sody amonjakalnej. U nas pracuje według metody Solvay'a fabryka w Podgórzu pod Krakowem i w Montwach pod Inowrocławiem.

Otrzymujemy sodę metodą amonjakalną w sposób następujący: Do roztworu nasyconego soli kuchennej wprowadzamy równoważną ilość amonjaku, roztwór przez ten czas chłodzimy; następnie amonjakalny roztwór solny po oczyszczeniu i wyklarowaniu, wysycamy w innych aparatach dwutlenkiem węgla, przyczem strąca się kwaśny węglan



sodowy. Odsączamy osad od cieczy, osad przemywamy i prażymy, wydzielający się przytem dwutlenek węgla, także amonjak, wraca z powrotem do procesu, podobnie jak amonjak, wydzielony przez gotowanie z wapnem zawierającego głównie chlorek amonowy przesączu; pozostały roztwór chlorku wapniowego nie znajduje zastosowania. Schloesing próbował zastosować sposób inny, polegający na działaniu nasyconego roztworu soli kuchennej na stały kwaśny węglan amonowy i otrzymaniu w ten sposób stałego  $\text{NaHCO}_3$ ; wyników dodatnich jednak tą drogą nie osiągnął.

1. Nasycony roztwór soli. W najlepszych warunkach znajdują się fabryki, które mają na miejscu nasyconą solankę; (Bernburg, Dieuze, Heilbronn, Stassfurt) często jest do rozporządzenia solanka rozcieńczona, którą nasyca się solą kamienną; najmniej dogodnie leżą te fabryki (Duisburg, Kalk pod Kolonją), które muszą sprowadzać sól. We wszystkich przypadkach należy roztwór soli oczyścić; o ile jest dużo magnezu, trzeba ją strącić mlekiem wapiennem, a następnie usunąć wapno zapomocą zawierającego węglan amonowy amonjaku. Istotne znaczenie ma całkowite nasycenie roztworu  $\text{NaCl}$ .

2. Wprowadzanie amonjaku. Gdy do nasyconego roztworu soli kuchennej wprowadzamy suchy amonjak, to objętość roztworu się zwiększa, a zdolność rozpuszczania  $\text{NaCl}$  zmniejsza. Roztwory amonjakalne  $\text{NaCl}$  nasycone w temp.  $15^\circ$  zawierają według Schreiba:

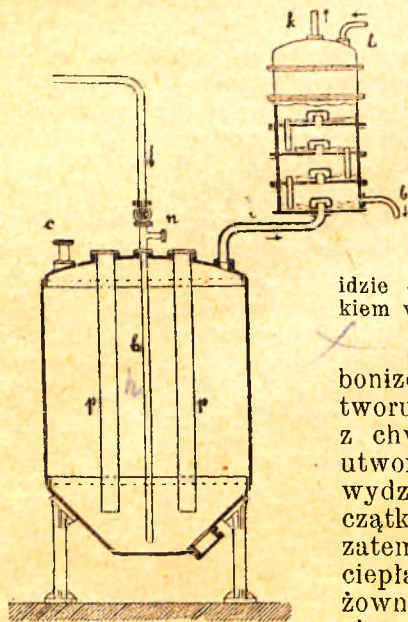
$\text{NH}_3$	$\text{NaCl}$	$\text{NH}_3$	$\text{NaCl}$	$\text{NH}_3$	$\text{NaCl}$
—	318 g.	60 g.	280 g.	80 g.	268 g.
40 g.	292 „	70 „	274 „	90 „	261 „
50 „	286 „	78 „	269 „		

W procesie tym musimy mieć równoważne ilości  $\text{NH}_3$  i  $\text{NaCl}$ ; temu wymaganiu odpowiada roztwór nasycony soli, zawierający w litrze 78 g.  $\text{NH}_3$  i 269 g.  $\text{NaCl}$ . W praktyce doprowadza się najpierw nieco więcej amonjaku, ponieważ ostatni zawiera zawsze wodę i wskutek tego trzeba potem raz jeszcze nasycać roztwór, dodając stałego  $\text{NaCl}$ , i ponieważ prócz tego przy nasycaniu dwutlenkiem węgla ulatnia się sporo  $\text{NH}_3$ . Wraz z amonjakiem wprowadza się jednocześnie nieco  $\text{CO}_2$  (z węglanu amonowego lugu ostatniego), wskutek czego strąca się wapno, tlenek żelazowy, krzemionka i część magnezu; roztwór oczyszcza się. Chemik oznacza stale zawartość chloru i amonjaku w litrze; tak np. znajduje w roztworze nasyconym 322 g.  $\text{NaCl}$  na litr; po doprowadzeniu  $\text{NH}_3$  — 246 g.  $\text{NaCl}$  i 81.6  $\text{NH}_3$ , po wysyceniu po raz drugi solą kuchenną — 265 g.  $\text{NaCl}$  i 81.6 g.  $\text{NH}_3$ . Ostatnie liczby odpowiadają stosunkowi jednego równoważnika  $\text{NaCl}$ , na 1,06 równoważnika  $\text{NH}_3$ .

Na rys. 51 widzimy, jak wykonywa się te czynności. Amonjak, oddystylowany z ługów powstających po wykrystalizowaniu kwaśnego węglanu (patrz str. 91) częściowo odwodniony, z pewną jednak zawartością  $\text{CO}_2$  wchodzi do wielkiego kotła absorbcyjnego od dołu przez rurę *k*. Kocioł ten zrobiony wyłącznie, jak zresztą i wszystkie inne tutaj aparaty z żelaza kutego o 5 m. wysokości i 3 m. szerokości ma u dołu zakończenie stożkowate celem łatwiejszego wypróżniania. Przez *o* wprowadzamy nasycony roztwór soli. Amonjak z łatwością się rozpuszcza, wywiązujące się przytem ciepło odprowadza się zapomocą czterech zawieszonych chłodników płytowych oraz przez zewnętrzne nakrapianie kotła wodą. Należy uważać, by nie oziębić poniżej  $60^\circ$  dopływającego gazowego amonjaku, mogłoby to bowiem z powodu obecności



w gazach także  $\text{CO}_2$  spowodować zatkanie się rur przez wytworzony w tej temperaturze węglan amonowy (sól ta powyżej  $60^\circ$  dysocjuje). Aby uniknąć strat amonjaku,



Rys. 51.

ustawia się kilka takich kotłów w szereg, ostatni z nich zaś łączy się jeszcze z kolumną *i*, przez którą płynię z *l* do *b* świeży roztwór soli i z łatwością rozpuszcza resztę  $\text{NH}_3$ , zawartego w uchodzących przez *k* gazach. Kocioł pierwszy wyłączamy w chwili, gdy osiągniemy w nim właściwą zawartość amonjaku, wtedy nastawia się amonjak na kocioł drugi. Tymczasem tłoczy się zawartość kotła pierwszego zapomocą kompresora do  $\text{CO}_2$  przez rurę *h* i przysad *a* do zbiornika z solą kamienną w celu wysycenia na nowo. Ze zbiornika tego roztwór po przesączeniu idzie do naczyń, w których wysycamy go dwutlenkiem węgla.

3. *Wysycanie dwutlenkiem węgla* (karbonizowanie). Zkolei następuje wysycanie roztworu amonjakalnego dwutlenkiem węgla; z chwilą przekroczenia ilości potrzebnych do utworzenia węglanu amonowego, rozpoczyna się wydzielanie kwaśnego węglanu sodowego. Z początku  $\text{CO}_2$  absorbuje się bardzo żywo; trzeba zatem wobec wydzielania się znacznych ilości ciepła chłodzić starannie bądź zapomocą węzownic, bądź z zewnątrz; po pewnym czasie absorbcja staje się coraz wolniejszą, wiele niezwiązanego  $\text{CO}_2$  uchodzi. Stosuje się dwutlenek węgla z pieców wapiennych o zawar-

*dwutlenkiem*

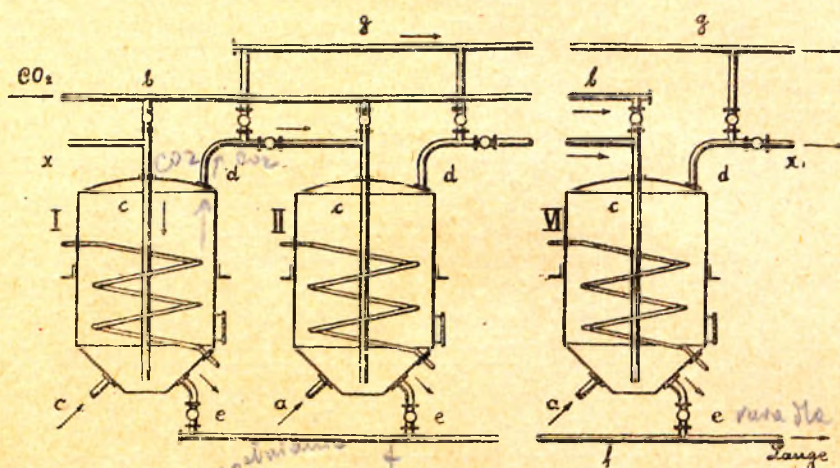
tości 30 — 33%  $\text{CO}_2$ ; prócz tego stężony  $\text{CO}_2$  otrzymany przy prażeniu kwaśnego węglanu. Strącać należy w temp.  $30 - 40^\circ$ , w tej temperaturze kwaśny węglan wydziela się w postaci grubszych kryształków; na zimno wytrąca się drobno krystaliczny szlam, który trudno przez odsysanie oddzielić od lugu i który łatwo z powrotem się rozpuszcza przy przemywaniu. Pod koniec procesu można obniżyć cokolwiek temperaturę i w ten sposób zwiększyć wydajność.

W wyższych temperaturach wskutek dysocjacji kwaśnego węglanu ulatnia się stopniowo coraz więcej  $\text{NH}_3$  i  $\text{CO}_2$ , z powodu czego reakcja ustaje, a nawet zaczyna przebiegać w kierunku odwrotnym; prócz tego rury się zatykają i już w temp.  $40^\circ$  liczyć się trzeba z tą dysocjacją i ulatnianiem. Dysocjację można zmniejszyć, pracując pod ciśnieniem; wprowadzając np.  $\text{CO}_2$  pod ciśnieniem 2—3 atmosfer przez słup cieczy o 20 m. wysokości; pompa do  $\text{CO}_2$  musi przewyciężyć to ciśnienie.

W fabrykach Solvay'a służą do absorbcji wysokie kolumny, cylindry żelazne o wysokości 20 m., które wewnątrz zawierają dna sitowane. Dna te rozdzielają unoszący się z dołu dwutlenek węgla na wiele pęcherzyków i ułatwiają dokładne zmieszanie gazu z roztworem amonjakalnym, sprzyjają natomiast tworzeniu się skorupy. W innych fabrykach stosuje się t. zw. absorbcję naczyniową według Honigmanna; dwutlenek węgla przepływa pokolei przez 4 — 6 żelaznych cylindrów średniej wysokości, złączonych w baterję. Z chwilą ukończenia reakcji w pierwszym cylindrze wyłącza się go, opróżnia, ładuje na nowo



i włącza w charakterze ostatniego do baterji. Cylindry te są prawie próżne, wewnątrz znajduje się tylko jedna węzownica—chłodnik, z tego powodu sprawia mniejsze trudności tworzenie się skorupy; kilka naczyń absorbuje również lepiej, niż jedna kolumna.



Rys. 52.

Na rys. 52 widzimy urządzenie do absorpcji naczyniowej. 6 cylindrów żelaznych (na rysunku widać tylko trzy I, II i VI) napełnia się przez *a* klarownym roztworem amonjaku. Pompa tłoczy dwutlenek węgla np. do cylindra I przez rurę *b* a następnie przez rurę *c*, kończącą się tuż nad dnem naczynia; gazy niezaabsorbowane wędrują przez *d* dalej do cylindra II, również przez rurę *c* i t. d., aż do cylindra VI; z tego ostatniego cylindra idą gazy, zawierające jeszcze około 5%  $\text{CO}_2$  i nieco  $\text{NH}_3$  przez *d* do rury *g*. Rura ta prowadzi do płóczki amonjaku, kolumny zraszamy roztworem soli, który rozpuszcza zawarty w gazach amonjak. Po ukończeniu reakcji strącania kwaśnego węglanu ciśnienie wewnętrzne wypycha całą zawartość naczynia, łącznie ze stałą solą przez przewód *f* na filtry.

Dwutlenek węgla otrzymuje się przez prażenie wapienia z koksem w piecach szybowych, przyczem jednocześnie powstaje wapno palone, potrzebne do regeneracji amonjaku z ługów. Podwójnie działająca pompa ssąco-tłocząca ssie gazy z pieców wapiennych przez płóczkę wodną, która je chłodzi i oczyszcza od pyłu, a następnie tłoczy do aparatów absorbcyjnych (por. cukrownictwo). W wielu miejscowościach znajdują się naturalne źródła dwutlenku węgla; o zużytkowaniu ich dla fabrykacji sody możnaby jednak myśleć tylko tam, gdzie obok nich byłyby pokłady soli kamiennej, lub solanki.

4. *Sączenie.* Zawartość przyrządów absorbcyjnych spływa do okrągłych skrzynek żelaznych z dnem z blachy dziurkowanej, pokrytej materiałem filtrującym; po oddzieleniu ługu przemywa się osad niewielką ilością wody; w razie zastosowania pompy ssącej mieszadło zapobiega powstawaniu rys w osadzie na filtrze. Kwaśny węglan sodu dość dobrze rozpuszcza się w czystej wodzie, trzeba więc przemywać bardzo ostrożnie; właściwie wypiera się jedynie roztwór soli, potem zaś odwirowuje sól na wirówkach. Odwirowana sól zawiera zawsze nieco amonjaku, częściowo w postaci kryształków węglanu, częściowo w postaci zatrzymanego chlorku amonu; obie te sole rozkładają się przy kalcynowaniu sody, przyczem jednak  $\text{NH}_4\text{Cl}$  przemienia równoważną ilość  $\text{NaHCO}_3$  z powrotem w sól kuchenną.

5. *Wypalanie kwaśnego węglanu,* połączone z jednoczesnym odzyskiwaniem dwutlenku węgla i amonjaku, jest operacją niełatwą, po-



nieważ kwaśny węglan ma skłonności do przypalania się. Początkowo stosowano piece z paleniskiem wewnętrznym, z jednym lub kilkoma dnami, na których rozkładano kwaśny węglan i przesuwano zapomocą drapaczy z góry na dół. Soda kalcynuje się w ten sposób bardzo dobrze, ale gazy spalinowe rozcieńczają nadmiernie  $\text{CO}_2$  i  $\text{NH}_3$  i uniemożliwiają ich zużytkowanie. Dlatego też dzisiaj stosujemy przeważnie piece z paleniskiem (pośrednim) zewnętrznym, które pozwalają na odzyskiwanie wysokoprocentowego  $\text{CO}_2$  i  $\text{NH}_3$ ; najlepiej nadają się tu nieco zmienione kryte panwie Thelena.

Na rys. 53 i 54 widzimy krytą panew Thelena do prażenia kwaśnego węglanu sodu w przekroju podłużnym i poprzecznym. Przekrój daje półkole, w którego środku

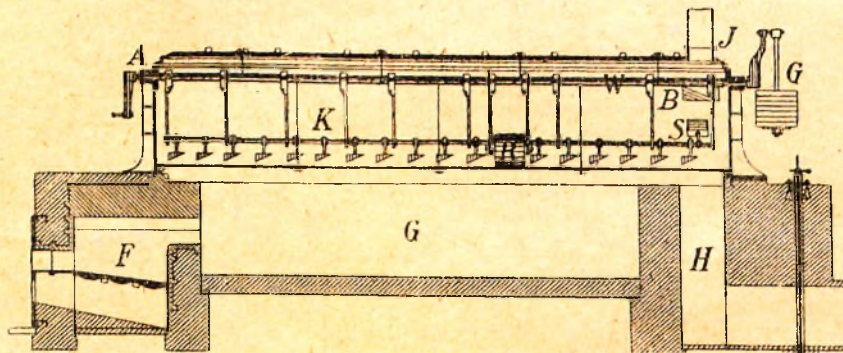


Fig. 53.

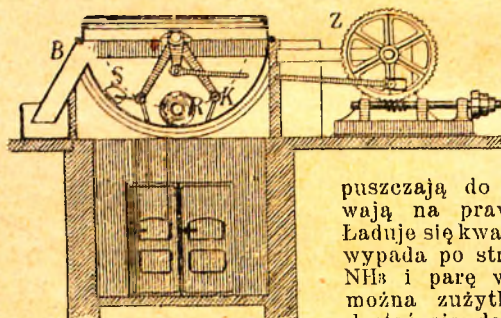


Fig. 54.

leży poziomy wał *W*, z przymocowanymi dwoma wałami pobocznymi. Na tych wałach wiszą ciężkie żelazne drapacze *K*, walec *R*, i na końcu na prawo szuffla *S*. Koło zębate *Z* nadaje wałowi głównemu ruch tam i z powrotem, podtrzymywany przez ciężarek *G*, w ten sposób, że drapacze, jak to widać na rysunku, zgarniają sól z dna, nie dopuszczają do przypalania się, a jednocześnie przesuwają na prawo; walec *R* rozdrabnia grudki soli. Ładuje się kwaśny węglan ze strony lewej, gotowa soda wypada po stronie prawej. Pompy powietrzne ssą  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  i parę wodną przez rurę *I*; gazy te z łatwością można zużytkować. Przez pokrywę z góry można dostać się do panwi, w razie gdyby tam coś poprawić było trzeba.

Gazy z paleniska *F* ogrzewają z dołu dno panwi i uchodzą przez *H*. Lepiej jeszcze, niż w panwiach Thelena, kalcynuje się w piecach solanki „Dieuze”, składających się z dwóch okrągłych, poziomych, leżących jedno nad drugim topnisk z ogrzewaniem zewnętrznym z paleniska.

Soda amonjakalna, kalcynowana w takich piecach, jest dość luźna, i dla wielu celów mniej się nadaje niż ścisła soda Leblanca. Dlatego też często ogrzewają ją raz jeszcze w otwartych piecach płomiennych do temperatury, w której prawie już zaczyna się nadtapiać. Produkt otrzymany miele się jeszcze w młynach rzutowych.

*Regeneracja amonjaku.* Ługi, otrzymane po odsączeniu kwaśnego węglanu, zawierają chlorek amonu, chlorek sodu, kwaśny węglan sodu i amonu; dystylujemy je najpierw bez dodatków, przyczem ułatwia się tak zwany amonjak lotny, później z wapnem, które rozkłada chlorek amonu.



Aparaty, wypracowane w gazownictwie dla dystalacji wody pogazowej, nie nadają się tutaj, ponieważ w wodzie pogazowej przeważa amonjak lotny, tu natomiast chlorek amonu. Do dystalacji służy bar dzo wysoka na 25 — 40 m. kolumna.

Na rys. 55 mamy kolumnę dystalacyjną, złożoną z trzech części A, B i C. Ług wpływa przez węzownicę *gi* z góry do B, podgrzewa się w węzownicy przez dążącą ku górze parę, splywa na dół po dnach talerzowatych, na których zagotowuje się, za każdym razem oddając lotny amonjak, a przedewszystkiem związany z nim dwutlenek węgla. Po dojściu do A płyn miesza się z mlekiem wapiennem, doprowadzonym przez *d*, i splywa dalej przez dna kapslowe kolumny A poprzez rury przelewowe *n*. Na każdym denku para gorąca, która wchodzi do kolumny A od dołu przez *f*, a następnie wędruje coraz wyżej przez środkowe nasadki rury, zagotowuje splywający ług. Wolny od amonjaku roztwór odpływa stale przez *c*. Wywiązany amonjak wraz z CO<sub>2</sub> i parą wodną przechodzi przez chłodnik w C, gdzie para wodna w znacznej części się skrapla; chłodzić można tylko do 70°, a co najwyżej do 60°, ponieważ w temperaturze niższej rury zatkałyby się na skutek wydzielenia się stałego węglanu amonowego. Gaz, pozbawiony znacznej części wody, idzie przez *h*, do aparatów z nasyconą solanką (rys. 51). Ciśnienie całej kolumny nie powinno o ile możności przewyższać 0.3 atm. W celu zaoszczędzenia wapna wstawia się zwykle pomiędzy A i B naczynie, w którym ług i mleko wapienne mieszają się dokładnie ze sobą i z którego mieszanina dopiero splywa do A; wystarcza wtedy 5—10% nadmiaru Ca(OH)<sub>2</sub> w stosunku do ilości obliczonej.

7. Po wypędzeniu amonjaku pozostaje ług chlorku wapnia, który oprócz tej soli zawiera także wapno i sporo chlorku sodu; w ługu tym znajduje się cała wprowadzona w soli kuchennej ilość chloru. Ług ten po odstaniu spuszcza się do rzek, niewielką tylko część zużytkowuje się w urządzeniach do otrzymywania zimna i t. p. Przed spuszczeniem ług pozostaje przez czas dłuższy w dużych odstojnikach, gdzie osadza się szlam wapienny, który po wysuszeniu można sprzedać na nawóz. Otrzymywanie chloru z ługów nie opłaca się, ponieważ dostateczne ilości chloru dostarcza sól kuchenna.

*Przebieg reakcyj chemicznych.* Przemiana chlorku sodu i kwasnego węglanu amonu w kwaśny węglan sodu zależy, jak u wszystkich reakcyj w roztworach wodnych soli, od rozpuszczalności soli reagujących; przemiana polega na wydzieleniu się do osadu jednego lub kilku składników i kończy się w chwili ustalenia się równowagi pomiędzy substancjami, znajdującymi się w osadzie a roztworem. Równowagę tę określa rozpuszczalność czterech, wchodzących w grę soli. Rozpuszczalność tych soli w temp. 15° i 30° w czystej wodzie wynosi:

	w 1 litrze roztworu		Na 1000 g. wody	
	15°	30°	15°	30°
NaCl	316 g	317 g	358 g	360 g
NH <sub>4</sub> Cl	283 "	—	355 "	416 "
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	167 "	—	186 "	270 "
NaHCO <sub>3</sub>	85 "	106 g	88 "	110 "

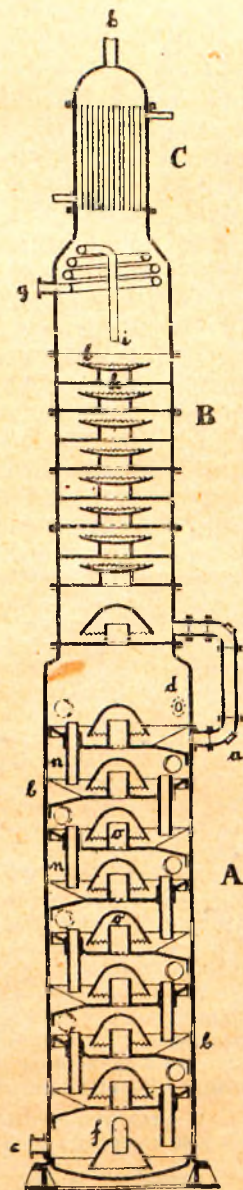


Fig. 55.



Kwaśny węglan sodowy jest więc najmniej rozpuszczalny z soli powyższych, dlatego też pierwszy wytrąca się z roztworu; sole NaCl i  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  wobec wody stanowią więc układ nietrwały. Proces otrzymywania sody amonjakalnej należy prowadzić w ten sposób, ażeby wytrącał się *tylko* kwaśny węglan sodowy. Dzieje się tak w istocie, gdy nasycamy dwutlenkiem węgla roztwór nasycony NaCl, zawierający równoważną ilość  $\text{NH}_3$  i gdy temperatura nie opada poniżej  $15^\circ$ . W temperaturach niższych wytrąca się  $\text{NH}_4\text{Cl}$  wobec większej ilości  $\text{NH}_3$  także  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Reakcja nie przebiega do końca, ponieważ rozpuszczalność  $\text{NaHCO}_3$  bynajmniej nie jest znikoma.

W temperaturze wyższej węglan amonu rozkłada się i uchodzi, wskutek czego reakcja przebiegać może w kierunku odwrotnym  $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NaCl}$ . Z tego powodu nie możemy wydobyć pozostałego w roztworze  $\text{NaHCO}_3$  przez odparowanie roztworu; tem różni się proces otrzymywania soli amonjakalnej od innych procesów tego typu, np. od reakcji pomiędzy chlorkiem potasu i saletrą chilijską. Już w niskich temperaturach węglan amonu ulatnia się nieco, tak że gdyby karbonizowanie trwało zbyt długo (co zresztą w praktyce się nie zdarza),  $\text{NaHCO}_3$  stopniowo przeszedłby z powrotem do roztworu w postaci NaCl. Ciśnienie w naczyńkach do wysycania  $\text{CO}_2$  przeciwdziała zresztą ulatnianiu się  $\text{NH}_3$  i węglanu amonowego.

Fedotieff oznaczył rozpuszczalność wszystkich czterech w grę wchodzących soli w wodzie i maksymalną wydajność w temp.  $15^\circ$  z wziętego do reakcji NaCl na 78.8% (w temp.  $30^\circ - 83.4^\circ$ ). Wyniki badań swych Fedotieff przedstawił zapomocą modelu przestrzennego. Tę maksymalną wydajność można uzyskać tylko w tym przypadku, gdy działamy na stały NaCl i  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  ściśle odmierzoną ilością wody, tak że powstaje roztwór nasycony względem  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . W technice natomiast możemy pracować jedynie w ten sposób, że wysycamy dwutlenkiem węgla oczyszczony roztwór amonjakalny soli kuchennej w temp. przynajmniej  $30^\circ$ , nie możemy więc na 1000 gr. wody wziąć więcej NaCl, niż się rozpuszcza wobec równoważnej ilości amonjaku. Roztwór taki zawiera w litrze 269 g. NaCl + 78 g.  $\text{NH}_3$ , czyli na 1000 g. wody 338 g. NaCl (1 równow.) + 98 g.  $\text{NH}_3$  (1 równow.); idealny roztwór zaś według Fedotieffa winien zawierać na 1000 g. wody 357 g. NaCl (1 równ.) + 96 g.  $\text{NH}_3$  (0.925 równ.), a po wysyceniu dwutlenkiem węgla, któremu towarzyszy wiązanie chemiczne 1 mola  $\text{H}_2\text{O}$ , na 1000 g. wody — 398 g. NaCl i 497 g.  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ .

Trzebaby więc do nasyconego amonjakalnego roztworu soli podczas wprowadzania  $\text{CO}_2$  dodać jeszcze nieco NaCl stałego, lub, co łatwiej wykonać można i co się faktycznie robi, dodawać do nasyconego roztworu soli tylko część potrzebnego amonjaku, resztę natomiast dopiero po częściowem wysyceniu  $\text{CO}_2$ ; zbyt wielka ilość NaCl wywołuje strącanie się  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

W obliczeniach, opartych na zastosowaniu „Idealnej mieszaniny Fedotieffa, zakładamy również, że cała ilość amonjaku przechodzi w kwaśny węglan amonu, co w praktyce się nie sprawdza; przy wprowadzaniu  $\text{CO}_2$  znaczna część  $\text{NH}_3$  się ulatnia, nie można zresztą doprowadzić wysycenia dwutlenkiem węgla do końca, ponieważ wiązanie  $\text{CO}_2$  pod koniec procesu trwa zbyt długo.

W praktyce możliwe jest zastosowanie następujących roztworów, z których 1 i 2 jest nasycony solą kuchenną, 3-ci niezupełnie.

№	Zawartość w litrze		Cięż. właściwy	Zawartość na 1000 g. $\text{H}_2\text{O}$		Wydajność $\text{NaHCO}_3$	
	NaCl	$\text{NH}_3$		NaCl	$\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{NH}_3)$	z NaCl	z 1 obj. roztw.
1	272 g	72 g (0.91 równow.)	1.146	375 g.	461 g. (99.2)	około 77%	301 g.
2	258 „	89 g (1.19 równow.)	1.138	370 „	593 „ (128)	„ 77%	285 „
4	228 „	72 g. (1.10 równow.)	1.113	306 „	453 „ (97.4)	„ 76%	247 „

Wydajność obliczono według Fedotieffa, zakładając, że wysycanie  $\text{CO}_2$  przebiega ilościowo; przy zastosowaniu roztworu nienasyconego soli № 3 nie jest ona wiele



gorsza, niż przy użyciu roztworów nasyconych, o ile ją obliczamy na 100 kg. NaCl. Natomiast wydajność ta jest znacznie gorsza, gdy ją obliczać na 1 objętość roztworu; a ponieważ wyzyskanie objętości ma dla praktyki większe znaczenie, niż wyzyskanie soli, więc należy bezwarunkowo stosować roztwory nasycone. Wprowadzenie większych ilości  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  w roztworze już wysyconym  $\text{CO}_2$ , niż to odpowiada równoważnej ilości NaCl, byłoby bezcelowe; roztwory 2 i 3 zawierają tej soli za dużo.

W praktyce, z powodu niemożności przeprowadzenia ilościowo wysycenia dwutlenkiem węgla, nie osiągamy nigdy tych wydajności, teoretycznie obliczonych. Schreïb, stosując trzy podane wyżej roztwory, otrzymał.

№	Wydajność obliczona			Wydajność faktyczna		
	% NaCl	$\text{NaHCO}_3$	(na litr.) $\text{Na}_2\text{CO}_3$	% NaCl	$\text{NaHCO}_3$	(na litr.) $\text{Na}_2\text{CO}_3$
1	około 77%	301 gr.	190 gr.	67.8%	265 gr.	167 gr.
2	77%	285 „	180 „	73.6%	273 „	172 „
3	76%	247 „	156 „	70.5%	229 „	144 „

Jak widzimy, liczby praktycznie uzyskane odbiegają od przewidywanych teoretycznie. Najlepszą wydajność dał roztwór № 2 z nadmiarem  $\text{NH}_3$ , gdzie po wysyceniu  $\text{CO}_2$  jest znaczna ilość węglanu amonowego.

Następujące przykłady obrazują wyniki otrzymywane faktycznie w przemyśle; liczby wyrażają zawartość soli w *litrze roztworu*. Nasycony oczyszczony roztwór amonjakalny soli zawierał w litrze 161 g. Cl (=265 g. NaCl) i 81.6 g.  $\text{NH}_3$  (1.06 równow.). Po wprowadzeniu  $\text{CO}_2$  mamy w roztworze 174 g. Cl i 78.2 g.  $\text{NH}_3$  (=0.94 równ.); wzrost zawartości chloru wskazuje, że objętość gazu zmniejszyła się o 7.5%. Wskutek strącenia  $\text{NaHCO}_3$  i odparowania. Zamiast 1.06 równow.  $\text{NH}_3$  mamy zaledwie 0.94 równow.; zawartość  $\text{NH}_3$  zmniejszyła się więc o 9% z powodu ulotnienia się, oraz strącenia nieco  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ . Na ogólną ilość amonjaku w ługu po wysyceniu  $\text{CO}_2$  (78.2 g.) było 21.0 g.  $\text{NH}_3$  lotnego, t j. w postaci węglanu, powstającego z rozpuszczonego  $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ ; reszta  $\text{NH}_3$  (57.2 g.  $\text{NH}_3$ ) pozostała w roztworze jako  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; jest to część, odpowiadająca straconemu  $\text{NaHCO}_3$ . Na ogólną ilość chloru w ługu mamy 174 g.; 57.2 g.  $\text{NH}_3$  odpowiada — 119 g. Cl, a więc 68.4%. Straciło się więc kwaśnego węglanu sodowego 68.4%, licząc na NaCl; na litr roztworu 260 g.  $\text{NaHCO}_3$ . Przy przemysłowym przechodzie pewna niewielka część straconego  $\text{NaHCO}_3$  znów do roztworu, wobec czego wydajność w skali fabrycznej rzadko przewyższa 65%. W pewnych warunkach te straty NaCl mogą mieć poważne znaczenie; tracimy wszak na 100 kg. sody około 65 kg. NaCl, który w postaci solanki kosztował przed wojną wprawdzie tylko 10 fen.; w postaci soli kamiennej jednak już koło 80 fen., tak że w tym ostatnim przypadku straty NaCl odpowiadały około 10% ceny sprzedażnej soli. Z tego względu jest rzeczą ważną mieć w fabryce sody do rozporządzenia na miejscu solankę.

Duże znaczenie ma również ograniczenie do minimum *strat amonjaku*, straty te były jednym z głównych powodów niepowodzenia metody amonjakalnej aż do czasu, gdy Solvay'owi udało się ograniczyć straty do 4% siarczanu amonowego na 100 sody. I te straty były jeszcze za duże wobec braku na rynku amonjaku; dopiero zużytkowanie amonjaku, powstającego przy dystalacji węgla w koksowniach i obniżenie wskutek tego cen, oraz dalsze zmniejszenie strat amonjaku zapewniło powodzenie metodzie Solvay'a. Dziś straty amonjaku, wynoszące od 1—2 kg. siarczanu amonowego na 100 kg. wody, stanowią, o ile weźmiemy ceny przedwojenne, 9 Mk. za 100 kg. sody i 25 Mk. za 100 kg.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ —zaledwie 3—6% wartości sody.

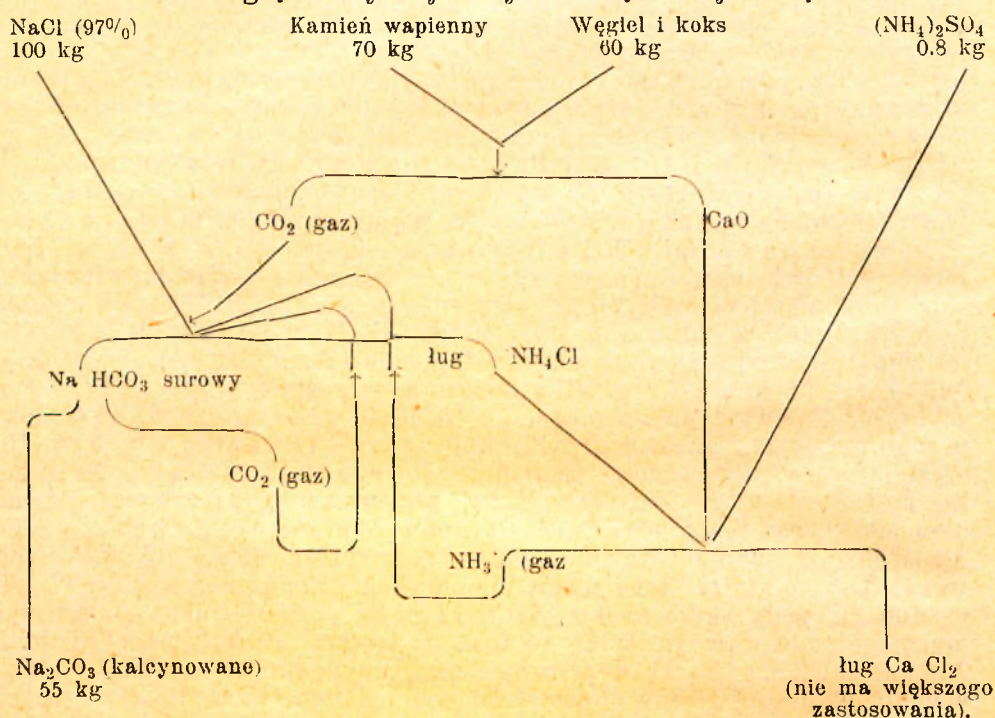
Fabrykacja sody amonjakalnej zużywa 100—110 kg. węgla i koksu na 100 kg. sody; to mniejsze zużycie paliwa dało metodzie Solvay'a przewagę nad metodą Leblanca, zużywającą 350 kg. węgla; przyczyniły się



do tej przewagi również mniejsze wydatki na robociznę z powodu większej prostoty czynności. Koszta otrzymywania 100 kg. sody, o ile nie liczyć amortyzacji i t. p., wynosiły przed wojną 4—5 Mk. na 100 kg. sody.

*Soda amonjakalna* jest bardzo czysta; zawiera 98-99%,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oraz z zanieczyszczeń głównie  $\text{NaCl}$ —0.5—1% (nieco więcej, niż soda Leblanca); prażenie sody usuwa całkowicie sole amonowe, których zatem w gotowym produkcie nie znajdujemy. O ile soda amonjakalna nie prażyć po raz wtóry, jest ona mniej ściśta i gęsta niż soda Leblanca, co jest wadą, gdy chodzi o zastosowanie do otrzymywania szkła i ultramaryny, oraz o przewożenie na dalsze odległości.

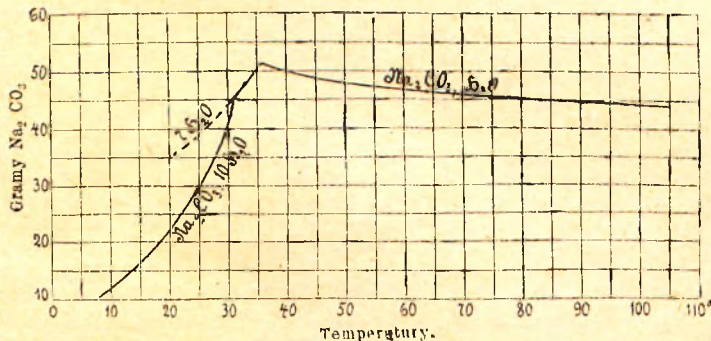
Przegląd fabrykacji sody metodą amonjakalną.



*Soda krystaliczna*  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$  zawiera 63% wody i wskutek tego nie opłaca się jej przewóz na dalsze odległości; wytwarza się ją na potrzeby domowe i pralni wobec tego, że znacznie łatwiej rozpuszcza się w wodzie. Możemy otrzymać sodę krystaliczną, gotując gorszy gatunek kwaśnego węglanu z odpowiednią ilością wodorotlenku wapniowego (gotowanie bez dodatku daje produkt identyczny z „trona” str. 72) i krystalizując roztwór po przesączeniu w naczyniach z lanego żelaza. Powstają kryształy jednoskośne, szczególnie piękne w razie obecności w roztworze niewielkiej ilości siarczynu; kryształy te wietrzeją na powietrzu, tracąc wodę krystalizacyjną. W handlu znajduje się także soda z 1 cząst.  $\text{H}_2\text{O}$  w postaci drobnego proszku (w Anglii „crystal carbonate” zwana). Na rys. 56 widzimy krzywe rozpuszczalności sody w 100 gr., maximum w temp.  $36^\circ$  i przejście w sól  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  w tej temperaturze.



Kwaśny węglan sodowy  $\text{NaHCO}_3$  (dwuwęglan sodu). Surowy kwaśny węglan, otrzymany przy fabrykacji sody metodą amonjakałną, nie nadaje się do użytku, ponieważ zawiera  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  i ma zapach amonjaku; trzeba więc go oczyścić, co najlepiej osiągamy, przekryształizując w temp.  $65^\circ$  z dużej ilości wody, lub w temperaturze jeszcze wyższej pod ciśnieniem dwutlenku węgla. Łatwiej można otrzymać tę sól z sody krystalicznej działaniem  $\text{CO}_2$ , przyczem woda z pewną ilością  $\text{NaCl}$  spływa, zostawiając drobne kryształki  $\text{NaHCO}_3$ , które następnie suszymy w temp.  $40^\circ$ . Kwaśny węglan sodu mało rozpuszcza się w wodzie. 100 części wody rozpuszczają w temp.  $10^\circ$  — 8.2 części, w temp.  $60^\circ$  16.4 części  $\text{NaHCO}_3$ ; ma on zastosowanie do proszków burzących, a w Anglii i Ameryce jako proszek do pieczenia.



Rys. 56.

### Wodorotlenek sodowy (soda kaustyczna).

Wytwórczość wodorotlenku sodowego zwiększa się stale od czasu, gdy mydlarze, którzy dawniej sami go sobie sporządzali z sody, obecnie chętniej nabywają w stanie stałym i od czasu, gdy powstało znaczne zapotrzebowanie na wodorotlenek fabryk barwników (alizaryny), papierni, przemysłu włókienniczego oraz tłuszczowego. Wytwórczość wodorotlenku w Niemczech np. wynosiła przed wojną około 100,000 t. t. j.  $\frac{1}{3}$  produkcji sody; same fabryki alizaryny zużywały 10000 t.; u nas produkują wodorotlenek fabryki w Zabkowicach i Podgórzu. W angielskich i niemieckich fabrykach sody metodą Leblanca otrzymują obecnie wyłącznie wodorotlenek sodowy. Produkt otrzymany nie jest jednak bardzo czysty, lepszy otrzymać można z sody amonjakałnej. Gotując roztwór sody z mlekiem wapiennym, otrzymujemy ług sodowy według równania  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ ; strąca się tu węglan wapniowy, którego rozpuszczalność jest znacznie mniejsza, niż rozpuszczalność  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Ponieważ jednak rozpuszczalność wodorotlenku wapniowego, znacznie się zmniejsza w miarę wzrastania stężenia powstającego ługu sodowego, reakcja szczególnie w roztworach stężonych ustaje, nie dobiegłszy do końca; tak np. nawet w stosunkowo rozcieńczonym, bo 10% roztworze sody tylko 97,3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  przechodzi w  $\text{NaOH}$ . W rzeczywistości, chcąc uniknąć kosztów odparowywania zbyt rozcieńczonych płynów, stosujemy roztwory bardziej stężone i usuwamy następnie pozostały  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  przez krystalizację przy odparowywaniu. Reakcję przemiany sody w ług sodowy możnaby przeprowadzić ilościowo, stosując zamiast wodorotlenku wapniowego wodorotlenek strontowy. Ogrzewanie roztworu podczas reakcji przyspiesza jej przebieg, nie wpływa natomiast w większym stopniu na równowagę.

Reakcję prowadzi się w okrągłych kotłach żelaznych; napelnia się je roztworem 18°Bé (=13%  $\text{NaOH}$ ) i zawieszają w nich kosze z drutu z wapnem palonym, następnie ogrzewa do wrzenia parą bezpośrednią i wdmuchuje celem mieszania powietrze. Gdy osad strącony osiadł, ściągają klarowny roztwór; szlam zaś sączy przez filtry z żarnistego wapienia i przemywa. Do odparowywania roztworu służą aparaty z lanej żelaza, pracujące według zasady t. zw. wyparki wielodziałowej; w pierwszym aparacie



odparowuje się ług do koncentracji 16—26°Bé, w drugim do 26—40°Bé; sól, wypadająca przy odparowywaniu, oddzielają filtry, umieszczone pomiędzy obu aparatami. Dalsze odparowywanie i stapianie odbywa się w głębokich grubościennych kotlech z lanego żelaza o pojemności 10 t. i więcej na wolnym ogniu w temp. 400—500°; stop po odstaniu czerpie się i przelewa do płaskich misek żelaznych; rozbija się po skrzepnięciu na bryły i pakuje do zalutowanych bębnow z blachy żelaznej albo miele na zakrytych gniotownikach. Przez krystalizację z wody nie można otrzymywać technicznie wodorotlenku sodowego z powodu zbyt wielkiej rozpuszczalności, łatwiej krystalizować można z 90% stopu; przez odwirowanie można w ten sposób otrzymać produkt 100%, Temp. topliwości wynosi 310°.

Ług sodowy, otrzymany metodą Leblanca, zawiera wiele soli, między innymi  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  w postaci siareczków podwójnych, oraz  $\text{NaCN}$  powstający z azotu węgla, z którym stapiamy  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Stop czyszczy się przez dodanie saletry, która utlenia siareczki, rozkłada cyjanki i strąca razem z solami całą ilość żelaza w postaci wodorotlenku; zbyt duża ilość dodanej saletry zabarwia stop na zielonkawo z powodu tworzenia się śladów manganianu. Po oczyszczeniu ługu czekamy, aż osad osiadzie, i czerpiemy płynny wodorotlenek, jak wyżej podano.

W fabrykach Solvay'a wyrabiają niekiedy wodorotlenek sodowy według metody Löwiga; metodę tę stosować można tylko do sody amonjalkalnej. Sodę kalcynowaną, lub wprost surowy kwaśny węgiel mieszamy z tlenkiem żelaza i ogrzewamy bezpośrednio gazami z paleniska do czerwonego żaru w obracających się cylindrach, podobnych do pieców, stosowanych przy fabrykacji sody według Leblanca; wszystek  $\text{CO}_2$  uchodzi, powstaje związek  $\text{NaFeO}_2$ , który wobec wody rozpada się na tlenek żelaza i stężony wodorotlenek:  $2\text{NaFeO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH}$ . Otrzymany ług jest bardzo czysty, nie potrzeba więc nic dodawać celem oczyszczenia przy odparowywaniu i stapianiu.

Od kilkunastu lat otrzymuje się wielkie ilości wodorotlenku sodowego przez elektrolizę soli kuchennej. Metoda przeponowa i dzwonowa dają ług sodowy, zawierający dużo  $\text{NaCl}$ ; przy odparowaniu większa część  $\text{NaCl}$  wydziela się z powodu małej rozpuszczalności soli w stężonym ługu; metoda rtęciowa daje ług sodowy wolny od chloru. Ługi przerabia się zwykle na stały wodorotlenek sodowy przez odparowanie i stopienie; wyjątkowo tylko np. dla fabrykacji alizaryny bierze się bezpośrednio otrzymany ług sodowy.

Techniczny wodorotlenek sodowy, otrzymany z sody amonjalkalnej, zawiera nieco  $\text{NaCl}$  i  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; znacznie mniej czysty jest produkt z sody Leblanca. W wielu przypadkach domieszki te nie szkodzą, tak np. przy fabrykacji mydła, gdzie często dodaje się jeszcze 20—50%  $\text{NaCl}$ . Warto wspomnieć, że w Niemczech utarł się zwyczaj obliczania procentowego składu wodorotlenku według %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , w Anglii według %  $\text{Na}_2\text{O}$ : w ten sposób czysty wodorotlenek będzie w Niemczech 132,5%, w Anglii 77,5%; w związku z tem pozostaje też stara nazwa sody kaustycznej, lub gryzącej. W handlu znajdują się produkty 120, 126, 130% (według skali niemieckiej). Wodorotlenek chemicznie czysty otrzymać można z sodu metalicznego.

### S ó d.

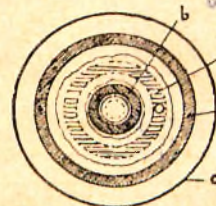
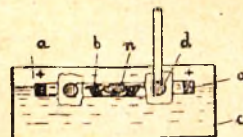
Dawniej wytwarzano sól dla fabryk glinu, obecnie znaczne ilości sodu zużywa fabrykacja cyjanku sodowego, nadtlenku sodu i amidku sodu. Dziś zarzucono zupełnie dawne metody otrzymywania sodu przez dystalację sody lub wodorotlenku sodowego z węglem, żelazem lub węglikiem żelaza; wytwarzamy sól wyłącznie przez elektrolizę. Dla rozłożenia stopionego wodorotlenku sodowego niezbędne jest napięcie co najmniej 2,2 wolta; jon  $\text{Na}^+$  wyładowuje się na katodzie i tworzy małe kulki sodu koło katody; jon  $\text{OH}^-$ , wyładowując się daje tlen i wodę. Gdybyśmy nie oddzielili produktów elektrolizy, utworzyłby się z powrotem



wodorotlenek, prócz tego w temp. 450° działa sód na NaOH, tworząc Na<sub>2</sub>O i wodór. Ażeby więc elektroliza dała pożądane wyniki, trzeba utrzymywać temperaturę stopu 350° i usuwać szybko powstającą wodę. Prócz sodu wyładowuje się na katodzie także nieco wodoru (z rozkładu wody).

Przegrody porowate nie nadają się do stopionego wodorotlenku, siatki z drutu żelaznego nie oddzielają dostatecznie, woda dyfunduje przez nie do katody, wskutek czego wydajność metalu spada do 50% i niżej. Najlepsza jest przegroda ze stałego NaOH (p. r. 57). U góry na stopie leżą obie pierścieniowate elektrody *a* i *b*, pomiędzy nimi tuż przy katodzie *a* pierścień chłodzący *d*, oziębiany wodą do tego stopnia, że pokrywa się warstwą zestalonego nie przewodzącego NaOH. W środku pierścienia katodowego, mającego formę lejka, koło *n* unosi się do góry sód obok pewnej ilości wodoru, stamtąd można go czerpać łyżką; duża powierzchnia koło anody powoduje, że powstająca woda paruje bardzo szybko i nie zdąża przedyfundować do katody. Metoda powyższa, stosowana w Aussig daje 80% wydajności. Badeńska Fabryka aniliny i sody osiąga ten sam cel w ten sposób, że doprowadza koło katody stale świeży stop bezwodnego wodorotlenku, koło anody spływa stop wodorotlenku, zawierający wodę, NaCl, a także mieszanina NaCl+KCl nie nadają się do otrzymywania sodu przez elektrolizę z powodu zbyt wysokiej temperatury topliwości.

Otrzymanie potasu z wodorotlenku potasowego napotyka na większe trudności, ponieważ potas spala się zaraz na powietrzu; katoda musi być zabezpieczona przed dostępem powietrza. Łatwiej otrzymać można potas przez dystalację fluorku potasowego z węglikiem wapnia. Potas nie ma do dziś znaczenia technicznego.



Rys. 57.



## Sole potasowe.

Liter. *Michelis und Przibylla*. Die Kalirohsalze 1916. *Precht-Ehrhardt* Die Norddeutsche Kaliindustrie 1907. *Kubierschky*. Die deutsche Kaliindustrie 1907. *E. Erdmann*. Chemie und Industrie der Kalisalze 1907. *Vogel*. Die Abwässer aus der Kaliindustrie 1913. *Van't Hoff*. Die oceanischen Salzablagerungen 1912. *Lachmann*. Das Salzauftrieb 1911/12.

Sole potasowe tak są podobne do soli sodowych, że w wielu przypadkach mogą one się wzajemnie zastępować. Szkło i mydło jeszcze 100 lat temu wyrabiano, stosując przeważnie węglan potasowy (potaż), gdyż wtedy łatwiej niż sodę można go było otrzymywać z popiołu roślinnego. Z czasem jednak znacznie tańsza sztuczna soda coraz bardziej wypierała potaż i dziś już, a także w przyszłości sole sodowe—wobec ich obfitszego występowania w przyrodzie—utrzymają pierwszeństwo w stosunku do soli potasowych wszędzie tam, gdzie zarówno jedne jak i drugie mogą znaleźć zastosowanie.

Nie do zastąpienia jednak przez sól jest potas, jako  *nawóz dla roślin*. Podobnie jak chlorek sodowy jest niezbędnym pokarmem dla człowieka i zwierzęcia i nie może być w tym celu zastąpiony przez chlorek potasu, tak znowu rośliny mogą się obejść bez soli sodowych, ale nie bez soli potasowych. Przy fabrykacji prochu strzelniczego nie da się zastąpić saletry potasowej przez sodową, a liczne sole potasowe, jak chloran, chromian i nadmanganian, jodek i żelazo-cyjanek potasowy, wskutek swej większej zdolności do krystalizacji od odpowiednich soli sodowych, dają się łatwiej otrzymywać w stanie czystym.

Brak potasu dał się odczuć przed 60-ciu laty, kiedy zużycie prochu strzelniczego przez wzrastające stale armje ogromnie się podniosło i kiedy wyprowadzono wnioski praktyczne z badań Liebiga nad znaczeniem kwasu fosforowego i potasu dla rolnictwa. Popiół roślinny i saletra potasowa, sprowadzana z Indyj Wschodnich i otrzymywana w europejskich saletrarniach, nie mogły już pokryć zapotrzebowania; inne źródła potasu, jak francuskie saliny morskie i popiół z roślin morskich, były jeszcze mniej wydajne, tak że *stassfurcki chlorek potasu*, który w roku 1861 zjawiał się na rynku, szybko znalazł wielki popyt.

Od tej pory powstał w Niemczech potężny przemysł soli potasowych i rozwija się dziś jeszcze żywo, dostarczając materiału rolnictwu i licznym gałęziom przemysłu na całej kuli ziemskiej. Dotychczas jedynie w Niemczech i Alzacji odkryto bogate w potas złoża soli kamiennej; w innych krajach, np. w Polsce na Podkarpaciu (Kalusz) i w Hiszpanji pokłady odkryte są niewielkie, i dotychczas wydajność ich nieznaczna. Wszystkie pozostałe źródła potasu, jak *popiół roślinny*, *węgiel z wywaru cukrowego*, saletra wschodnio-indyjska, pot z wełny, saliny morskie, dają razem zaledwie 5% całkowitej produkcji potasu; obornik dostarcza ziemi jednak więcej potasu niż sole przemysłowe.

W Stassfurcie już od wieków istniały saliny. Aby zwiększyć produkcję, rozpoczęły Prusy w 1837 r. wiercenia celem wykrycia pokładów soli kamiennej, które też w roku 1843 wykryto; w latach 1851-56 przebito pierwsze szyby „v. d. Heydt” i „Manteuffel”. Szukano tylko soli kamiennej i początkowo wywołało rozczarowanie znalezienie ponad jej pokładem obcych soli bogatych w magnez i potas; wkrótce jednak zrozumiano znaczenie tych soli gruzowych (Abraumsalze) i w r. 1861 założono w Strassfurcie pierwsze fabryki chlorku potasowego. Potem



wykryto też sole potasowe w Turynji, w całej nizinie północno-niemieckiej, a ostatnio i w Alzacji. Powstanie tego „starszego” stassfurckiego pokładu soli, dochodzącego do 1000 m. głębokości, próbowano sobie dawniej tłumaczyć przez „teorię zlewiska“, dzisiaj geolodzy dają pierwszeństwo „teorii jeziora śródziemnego“. Niemcy północne i graniczące z nimi kraje były w okresie permskim pokryte ogromnych rozmiarów jeziorem śródziemnym, które w ciągu tysięcy lat wysychało, podobnie jak dzisiaj jezioro Utah lub Martwe i morze Kaspjskie. Z pozostałego pod Stassfurtem jeziora, które zasilaly napływające, bogate w sól wody, strącały się corocznie następujące po sobie na 8—10 cm głębokie warstwy soli kamiennej i cienkie warstwy anhydrytu (bezwodnego  $\text{CaSO}_4$ ); liczba warstw tych wskazuje, że powstawanie tych pokładów trwało około 10 tysięcy lat. Wreszcie wykrystalizowały sole ługów macierzystych, nad warstwą „anhydrytu“ spoczywa sól kamienna z polihalitem — „warstwa polihalitu“, — powyżej — sól kamienna z kizerytem, — „warstwa kizerytu“, a nad nimi w warstwie od 25 do 50 m. głębokiej karnalit z wartościowym potasem; ostatnie ługi chlorku magnezu zniknęły (porównaj profil 58). Te same sole można otrzymać w tem samym

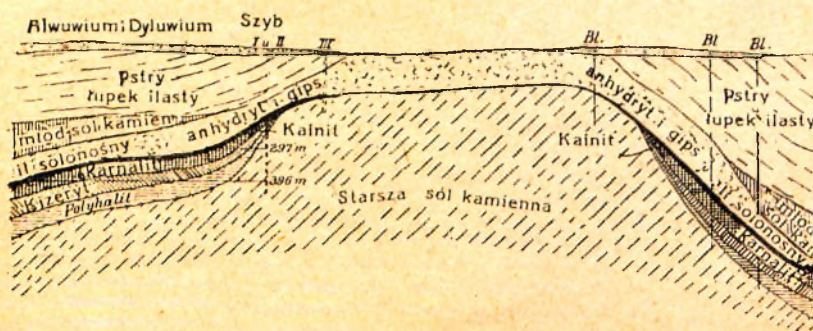


Fig. 58.

uszeregowaniu, wyparowując dzisiejszą wodę morską, występować one jednak będą, w innych stosunkach ilościowych. Wreszcie pokryły to złoża soli masy pyłu, które dzisiaj jako „ił solny“ tworzą zbocza złoża i które najwięcej chroniły pokład od ponownego rozpuszczania się; mimo to jednak część pierwotnego pokładu soli wskutek zmian klimatu znów rozpuściła się i następnie znowu osiadła jako „młodsza“ sól kamienna albo jako sylwinit, sól twarda i t. p. Zakończył się ten cały okres osadzania się soli, gdy nastąpiło odwodnienie tego do tej pory bezodpływowego pustynnego kraju zapomocą rzek, zmierzających do oceanu. W następnych okresach czasu pokłady soli zostały pokryte warstwami anhydrytu i piaskowca. Warstwy te łącznie z pokładami soli pod działaniem ciśnienia gór pofaldowały się, a wskutek swej małej odporności na duże ciśnienie i swego małego ciężaru właściwego zostały wyparte do góry w postaci gniazd i w poszczególnych warstwach często w dziwne kształty powyginane. Van't Hoff wykazał, że „parageneza“ (powstawanie obok siebie) jest dla niektórych soli możliwa tylko w wyższych temperaturach, np. dla sylwinitu i kizerytu w twardej soli przy temperaturze wyższej od  $78^\circ$ ; a więc sole takie powstały i wykrystalizowały prawdopodobnie dopiero w późniejszych epokach we wnętrzu ziemi wtórnie z pierwotnych działaniem wody i ciśnienia w wyższych temperaturach.



Najważniejszą solą potasową jest *karnalit*,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , który wykrył się bezpośrednio z mocnego roztworu chlorku magnezowego. Przez działanie wody na karnalit (i kizeryt) w temperaturze powyżej  $73^\circ$  powstała również bardzo rozpowszechniona *sól twarda*, mechaniczna mieszanina sylwinitu ( $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ ) i kizerytu w ilościach zmiennych. Także *kainit*,  $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  i *syłwinit*, mieszanina  $\text{KCl}$  i  $\text{NaCl}$ , są pochodzenia wtórnego. Mniej pospolite z soli potasowych są: *szenit*,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i *polihalit*,  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Ciekawym jest, w małych ilościach razem ze starszym karnalitem krystalizujący, *douglazyt* ( $\text{KCl} \cdot \text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), który rozkłada się pod działaniem wody i tworzy tlenek żelaza i wodór; tlenek żelaza nadaje karnalitowi czerwone zabarwienie, a wodór nierzadko wywołuje w kopalniach potasu wybuchy gazów. — Bardzo rozpowszechniony jest, nie zawierający potasu, *kizeryt*,  $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , który krystalizuje z ługów chlorku magnezowego; mniej *bischofit*,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . W postaci niewielkich bryłek nagromadził się kwas borowy jako *boracyt*  $6\text{MgO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2$ . Nieznaczne ilości *bromu* zawiera karnalit jako bromokarnalit; jodu występują jedynie ślady. *Anhydryt*  $\text{CaSO}_4$  i *sól kamienna* zawsze w znacznych ilościach towarzyszą solom potasowym.

Zakłady potasowe składają się z kopalni i fabryki; główną rolę odgrywa górnik. Z dwóch szybów (prawodawstwo nakazuje budować dwa ze względu na bezpieczeństwo robotników) prowadzi się korytarze, rozsadzając sole materiałami wybuchowymi; część soli pozostawia się jako filar, przestrzenie opróżnione zapelnia się solą kamienną i t. p. Katastrofą dla kopalni jest wdarcie się wody, co już niejedną kopalnię zniszczyło. Wydobyte sole w stanie surowym sortują i, jeśli zawierają dostateczną ilość potasu, bezpośrednio mielą i sprzedają jako nawóz; tak postępuje się z sylwinitem, kainitem i solą twardą; karnalit i inne, uboższe w potas sole surowe idą do fabryk „chlorku potasowego” i siarczanu, gdzie przez rozpuszczenie i ponowną krystalizację przerabia się je z produktami ubocznymi na wysokoprocentowy chlorek potasu i na siarczany.

Sole potasowe dzielimy na pięć grup:

- 1) Karnalit o zawartości 9—12%  $\text{K}_2\text{O}$ ;
- 2) Kainit, sól twarda, sylwinit (12—15%  $\text{K}_2\text{O}$ );
- 3) Sole nawozowe (20, 30 i 40%  $\text{K}_2\text{O}$ ); (uboższe przeważnie są to sole surowe, zbliżone do sylwinitu);
- 4) Chlorek potasu (co najmniej 80%  $\text{KCl} = 50\% \text{K}_2\text{O}$ );
- 5) Siarczany.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (co najmniej 42%  $\text{K}_2\text{O}$ ) i siarczan potasowo-magnezowy.

W r. 1913 wydobyto w Niemczech (licząc i Alzację) 5.3 miliona ton karnalitu i 6.3 miliona ton soli twardej i sylwinitu; w fabrykach przerobiono 5.2 mil. ton karnalitu i 2.8 mil. ton innych soli surowych.

Sprzedano w r. 1900 soli za 50 milj. marek, w r. 1913 za 200 milj. marek.

	1900	1913
chlorku potasu (80% $\text{KCl}$ )	187.000 t.	522.100 t. (264.000 t. $\text{K}_2\text{O}$ )
siarczanu potasu (90%)	31.300 t.	110.800 t. (53.900 „ )
siarczanów potasowo-magnez.	13.000 t.	58.400 t. (15.200 „ )
soli nawozowych № 3	125.100 t.	906.200 t. (313.400 „ )
soli surowych № 2	1.100.000 t.	5.509.000 t. (437.100 „ )
soli surowych № 1	58.400 t.	68.200 t. ( 6.800 „ )
kizerytu	28.900 t.	37.900 t. ( — „ )
		<hr/> Razem 1.110.400 t. $\text{K}_2\text{O}$



90% tych soli zużyło rolnictwo, a mianowicie w r. 1913

	w Niemczech	w innych krajach
rolnictwo	48.3%	42.1%
przemysł	6.1%	3.5%
	54.4%	45.6%

Niemcy zużywały głównie sole grupy 2 i 3, za granicę szły przeważnie sole wysokoprocentowe; 22% ogólnej ilości zużywały Stany Zjednoczone. Nawożenie solami potasowymi można jeszcze znacznie zwiększyć; dziś najczęściej stosują te sole Holandia, Niemcy i Belgja.

Najważniejszy produkt fabryczny KCl znalazł następujące zastosowanie w r. 1913, licząc na sól 80%)

	w Niemczech	w innych krajach
w rolnictwie	530 t.	281.580 t.
do przerobu na KOH i K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	93.420 t.	11.040 t.
„ „ KNO <sub>3</sub>	28.260 t.	30.590 t.
„ „ KClO <sub>3</sub>	170 t.	20.230 t.
„ „ chromiany	1.950 t.	5.230 t.
„ „ inne cele	6.570 t.	4.690 t.
	Razem 130.900 t.	353.360 t.

Produkcja Katusza wynosiła w r. 1911 około 20.000, t., w r. 16.400 (głównie kainit i sylwinit), obecnie produkcja wzrasta.

### Chlorek potasu.

Podobnie jak wśród soli sodowych najważniejszym jest chlorek sodu, tak i z soli potasowych dzisiaj największe znaczenie posiada chlorek potasu. Otrzymuje się go o zawartości 80-90%, z domieszką soli kuchennej; dla celów chemicznych stosuje się sól 90-99%-ową. Jako produkt surowy służy przeważnie karnalit, w ostatnich czasach także sól twarda i sylwinit.

*Karnalit*, KCl. MgCl<sub>2</sub>. 6H<sub>2</sub>O rzadko jest czysty i biały, przeważnie ma zabarwienie czerwone (od tlenku żelaza), rozplywa się na powietrzu, bywa silnie przerośnięty solą kamienną, kizerytem, a także anhydrytem. Dobry stassfurecki karnalit surowy składa się z 60% karnalitu, i 23% NaCl, 15% kizerytu i 2% CaSO<sub>4</sub> i gliny; zawartość chlorku potasu wynosi 16%; w gorszych gatunkach do 12%. Czysty karnalit można łatwo rozłożyć wodą na trudniej rozpuszczalny KCl i łatwiej rozpuszczalny MgCl<sub>2</sub>; występująca stale domieszka NaCl utrudnia jednakowoż w wysokim stopniu otrzymywanie KCl w stanie czystym. W temp. 20° zarówno KCl jak i NaCl rozpuszczają się w wodzie prawie jednakowo, lecz rozpuszczalność chlorku potasu wzrasta znacznie w wyższej temperaturze, NaCl natomiast rozpuszcza się cokolwiek lepiej niż KCl w wodzie zimnej. Rozpuszczalność obu tych soli, oddzielnie i razem, w temp. 10°, 50°, 100° przedstawiono graficznie na rys. 59.

\*\*) Przyjęto obliczać procentowość soli potasowych, przerachowując zawartość potasu na K<sub>2</sub>O; nawet w tych solach, które, jak np. KCl wcale K<sub>2</sub>O nie zawierają.  
(przyp. tłum.).



Na osi poziomej OB oznaczono rozpuszczalność NaCl w 1000 gr. wody w 10°, 50° i 100°, wynosi ona 358 gr., 370 gr. i 396 gr.; na osi pionowej mamy rozpuszczalność KCl; wynosi ona w tychże temperaturach 320 gr., 428 gr. i 566 gr. Jeśli do nasyconego w 100° roztworu KCl dodać stałego NaCl, to wyprze on część chlorku potasu z roztworu—równowaga nastąpi w punkcie  $C_{100}$ , co odpowiada zawartości 359 gr. KCl+257 gr. NaCl w 1000 gr. wody.

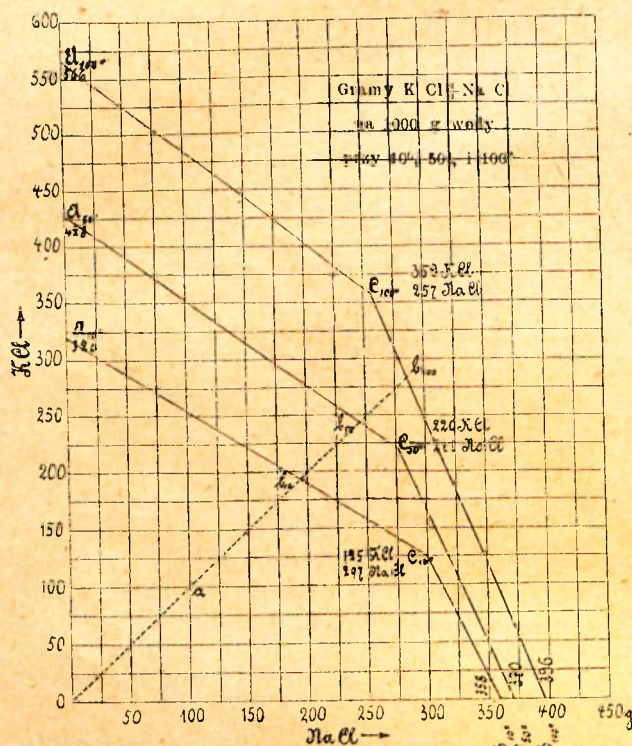


Fig. 59.

w punkcie tym zacznie krystalizować NaCl. Z roztworu obu soli, nasyconego w 100° (punkt  $C_{100}$ ), wydziela się przy oziębieniu do 10° sam tylko KCl, w ilości 359—155=204 gr., roztwór otrzymany nie jest już nasycony chlorkiem sodowym.

Odpowiedni wykres dla mieszaniny chlorku potasu i chlorku magnezu jest bardziej zawikłany wskutek powstawania soli podwójnej karnalitu (p. rys. 60). Pionowa oś OA wskazuje rozpuszczalność KCl, pozioma OD—rozpuszczalność  $MgCl_2$  w ilościach: 364 gr. dla KCl, zaś 570 gr. dla  $MgCl_2$  w 1000 gr. wody przy 25°C. Prosta BA stanowi granicę rozpuszczalności chlorku potasu w obecności  $MgCl_2$ , prosta BC—granicę karnalitu, zaś CD—chlorku magnezowego w obecności chlorku potasu; w punktach B i C roztwór jest nasycony obiema sąsiadującymi solami. Jeśli odparowywać roztwór czystego karnalitu (prosta Oab), to przy stężeniu  $b$  rozpocznie się krystalizacja czystego KCl i trwać ona będzie (wzdłuż  $bB$ ) do chwili, gdy roztwór (w B) zawierać będzie 45,5 gr.

Punkty  $C_{100}$ ,  $C_{50}$  i  $C_{10}$  wskazują roztwory nasycone obu soli w temp. 100°, 50° i 10°. Proste AC są granicami nasycenia dla KCl, linie zaś BC—dla NaCl; powierzchnie OACB ograniczają wszystkie roztwory KCl-NaCl. Np. roztwór 100 gr. KCl+100 gr. NaCl w 1000 gr. wody odpowiada punktowi  $a$ ; jeśli roztwór odparowujemy, to posuwamy się po linii  $Oa$  do  $b$ ; stosunek obu soli pozostaje ten sam—1 : 1, ponieważ wcale sól stała się nie wytrąca; jeśli odparowywać w dalszym ciągu, to w 10° nastąpi zetknięcie z granicą chlorku potasowego (w  $b_{10}$ ), z roztworu wytrącać się zacznie KCl i wytrącanie to trwać będzie wzdłuż prostej  $b_{10}C_{10}$ , dopóki nie dojdziemy do punktu nasycenia NaCl; jeśli wyparowywać przy 100°, to posuwamy się od  $a$  do  $b_{100}$ ,



KCl+383 gr. MgCl<sub>2</sub>; w tym momencie następuje krystalizacja karnalitu. Przez stężanie i krystalizację roztworu karnalitu w 25° można jeszcze 85%—zawartego w nim—KCl otrzymać w stanie czystym, pozostałe zaś 15% wykrystalizowuje już w postaci soli podwójnej. Wogóle, z mieszaniny KCl—MgCl<sub>2</sub> daje się przez wyparowanie i krystalizację przy 25° tak długo otrzymywać czysty KCl, dopóki ług pokrystaliczny nie zawiera 383 gr. MgCl<sub>2</sub> w 1000 gr. wody, co odpowiada 27,7% MgCl<sub>2</sub>.

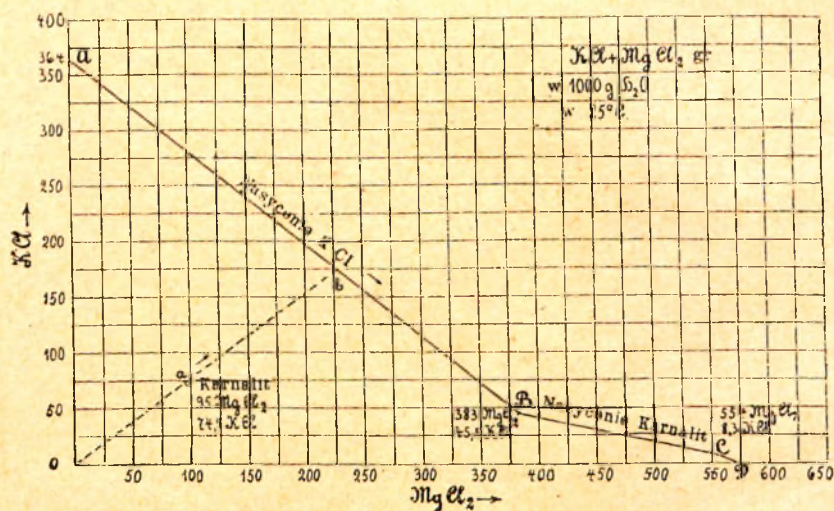


Fig. 60.

Obecność chlorku magnezowego zmniejsza w wysokim stopniu rozpuszczalność w wodzie zarówno chlorku potasowego, jak i sodowego, ale niejednakowo. Z gorących nasyconych roztworów chlorku potasu i chlorku sodu wytrąca się przy oziębianiu obok KCl także i NaCl, np. z gorącego ługu, zawierającego 210 gr. MgCl<sub>2</sub> w litrze, wytrąca się przy oziębianiu 82% owy KCl; jeżeli zawartość MgCl<sub>2</sub> wynosi 90 gr., to wytrąca się KCl, już 94%-owy; jeśli zaś zawartość MgCl<sub>2</sub> w litrze jest niższą niż 60 gr., to można wykrystalizować czysty KCl; tłumaczy się to tem, że w ługach o zawartości chlorku magnezowego mniejszej, niż 90 gr. w litrze, NaCl jest lepiej rozpuszczalny na zimno, niż na gorąco, KCl zaś w każdym przypadku rozpuszcza się łatwiej na gorąco niż na zimno. Także i kizeryt trudniej rozpuszcza się w ługu chlorku magnezowego, niż w wodzie czystej.

Przerabianie karnalitu. Karnalit surowy poddajemy ługowaniu w temperaturze wrzenia „ługiem surowym”, zawierającym 10—20% MgCl<sub>2</sub> i nasyconym na zimno chlorkiem sodowym; w tych warunkach rozpuszcza się prawie wyłącznie karnalit, sole obce zaś pozostają w osadzie, czysta woda rozpuszczałaby również chlorek sodowy i sporo kizerytu. Roztwór poddaje się klarowaniu na gorąco; przy oziębianiu wykrystalizowuje <sup>2</sup>/<sub>3</sub> do <sup>3</sup>/<sub>4</sub> zawartego w nim chlorku potasu; chlorek ten jest jednak zaledwie 70%-owy, zawiera bowiem 25% i więcej NaCl. Ługi pozostałe po krystalizacji dają przy odparowywaniu w próżniowych aparatach wyparnych „sztuczny karnalit”, zawierający resztę



potasu; ten karnalit z kolei rozkładamy wodą lub rozcieńczonym roztworem chlorku magnezowego.

Na rys. 61 widzimy urządzenie do wylugowywania surowego karnalitu. Kocioł *d* z lanego żelaza, o pojemności 12 m<sup>3</sup> posiada u dołu wygięte w kształcie kolana dno dziurkowane, na którym leży wrzucony przez *bc* karnalit; powyżej, po bokach znajdują się dwa włazy, poniżej zaś

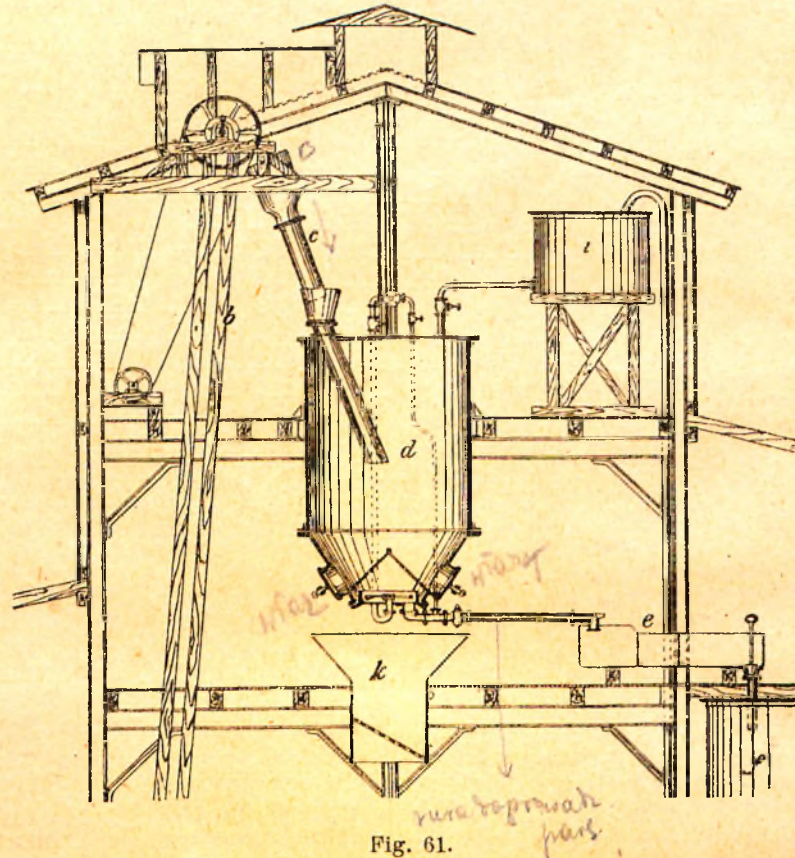


Fig. 61.

rura doprowadzająca parę, służącą do ogrzewania, oraz rura odpływowa. Ług surowy, do rozpuszczania karnalitu, dopływa — po uprzednim podgrzaniu, do kotła przez *i*, gotuje się w temp. 120°, dopóki karnalit, stopniowo dodawany do soli surowej całkowicie się nie rozpuści, dając ług przepisaney mocy; nie rozpuszczone pozostają twarde bryły soli kamiennej, oraz kizeryt w kawałkach i w postaci szlamu. Gorący ług płynie przez cedzidło *e*, w którym część szlamu zatrzymuje się, do naczynia *f*, gdzie roztwór klarujemy; następnie prowadzi się klarowny, lecz jeszcze gorący ług do żelaznych skrzyń, w których przy oziębianiu następuje krystalizacja. Kryształy (KCl I) o zawartości około 70% KCl, 28% NaCl i 2% MgCl, przemywa się najpierw słabym roztworem, już raz użytym do przemywania, a potem kilkakrotnie wodą w skrzyńkach o dnach dziurkowanych; w ten sposób usuwa się mniej lub więcej całkowicie z kryształów ług pokrystaliczny i chlorek sodowy, otrzymując KCl 80-cio do 98%-owy. Celem otrzymania 98%-ego KCl trzeba



przemywać wodą 4 — 6 razy; wtedy usuwa się całkowicie NaCl, ale wraz z nim rozpuszcza się również  $\frac{1}{3}$  i więcej chlorku potasu. Oddzielanie na wirówkach lub odsączanie przy pomocy pompy ssącej w tym wypadku nie znajduje zastosowania, ponieważ trzeba tu rozpuścić stały chlorek sodowy.

Ługi pokrystaliczne po chlorku potasu I ym, t. zw. ług pokrystaliczny I-szy (p. tablica na str. 106) odparowuje się do ciężaru właściwego = 1,3; podczas tego odparowywania stale wydziela się NaCl. Poddany klarowaniu gorący ług z zawartością przeszło 30%  $MgCl_2$  wprowadzamy następnie do naczyń krystalizacyjnych, w których wypada „sztuczny karnalit” i NaCl. Osad ten rozpuszcza się w ługach, pozostałych po przemywaniu KCl I, i otrzymuje się w ten sposób KCl II-gi, który z kolei przemywa się kilkakrotnie wodą, ług pokrystaliczny po KCl II-im (ług pokrystaliczny II) idzie do odparowania. Ługi pokrystaliczne po „sztucznym karnalicie”, tak zwane „ługi ostatnie”, bogate w  $MgCl_2$ , idą do przerobu w fabrykach bromu, a następnie spuszcza się je do rzek (str. 111). Wydajność chlorku potasu wynosi 88-90%, resztę zaś traci się w pozostałościach stałych i w ługach ostatnich.

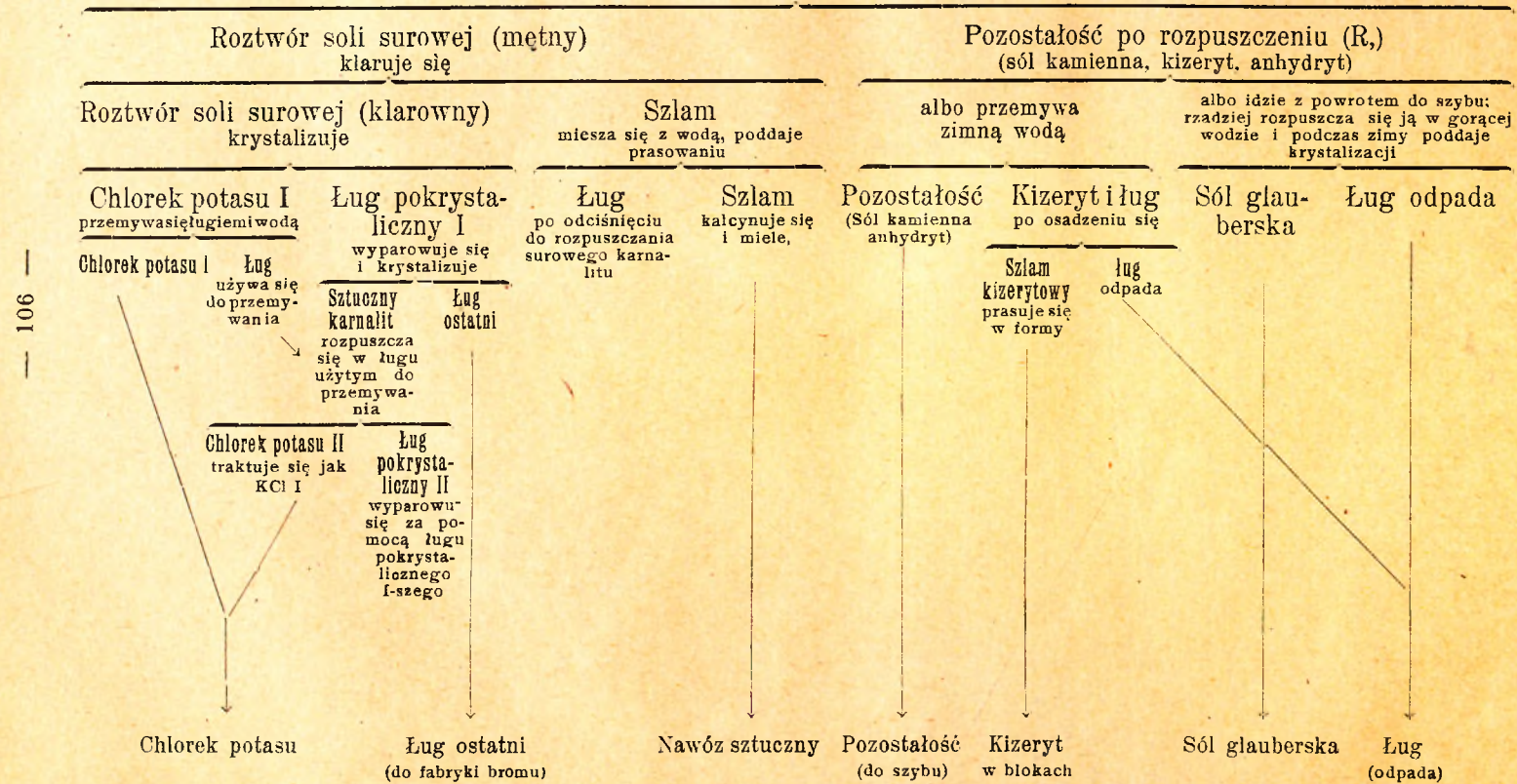
*Sylwinit* i *sole twarde* stosuje się przeważnie bezpośrednio jako „sole nawozowe” klasy 2-ej i 3-ej po uprzednim zmieleniu w fabrykach. Sylwinit zawiera zwykle około 80% KCl i 65% NaCl, sole twarde — 15—20% KCl, 30—50% kizerytu i 20—60% NaCl; *kainity* są już przeważnie na wyczerpaniu. Sole te przerabia się w podobny sposób, jak i karnalit, na KCl w stojących kotłach cylindrycznych, dno tych kotłów jednak nie jest dziurkowane, przytem stosuje się tu węzownice do doprowadzania pary i mieszdła. Utrudnia proces domieszka kizerytu; o ile bowiem znaczna ilość siarczanu magnezu przejdzie do roztworu, to potem razem z chlorkiem potasu krystalizuje także siarczan potasowo-magnezowy. Ażeby tego uniknąć, miele się dokładnie sól surową i dodaje przy rozpuszczaniu na gorąco ługu, zawierającego  $MgCl_2$ . Obecność chlorku magnezu w znacznym stopniu utrudnia rozpuszczanie się kizerytu. Zawartość kotła spuszcza się do stojących pod nim zakrytych cedzideł, a stąd — po odstaniu się — prowadzimy gorący klarowny roztwór do krystalizacji, pozostałość zaś wrzucamy z powrotem do kopalni do zasypywania wyeksploatowanych już miejsc. Ługi pokrystaliczne po chlorku potasu służą do rozpuszczania soli surowej, wyzyskuje się je więc całkowicie; otrzymane przetwory zawierają pewne nieznaczne ilości chlorku magnezu. Jeżeli w solach surowych znajdują się tylko niewielkie ilości chlorku magnezu, to ługów ostatnich nie odrzuca się jako odpadków i wtedy nie są niezbędne urządzenia do oczyszczania wód ściekowych.

Ważnym działem fabryk soli potasowych jest *stacja wyparna*, w szczególności przy przerabianiu ługów pokrystalicznych z karnalitu. Dawniej odparowywanie to odbywało się w kotłach płomiennorurkowych o pojemności 60—80 m<sup>3</sup>; kotły te — w celu uniknięcia przypalania się soli — ogrzewano nie od dołu, lecz przez przechodzące wewnątrz kotła rurki płomienne, podobnie jak w parowych kotłach płomiennorurkowych. Kotły te były zamknięte, tak że można było użyć pary z nich do podgrzewania ługów lub do ogrzewania aparatów próżniowych. Znacznie doskonalszemi są — dzisiaj używane — *aparaty wyparne wielodziałowe*, zbudowane podobnie, jak aparaty wyparne, używane w cukrownictwie: stojące lub leżące z rurkami, ogrzewanemi wewnątrz parą; dolna część



# PRZERÓBKA KARNALITU.

Karnalit surowy  
rozpuszcza się w „ługu surowym”





takiego aparatu posiada stożkowe zwężenie lub też inne urządzenia, mające na celu stałe usuwanie wypadających soli; wskutek jednak znacznego spadku temperatur roztworów soli stacja wyparna może składać się najwyżej z trzech korpusów (p. fig. str. 130). Do suszenia wilgotnych soli potasowych, dla celów nawozowych, służą długie piece obrotowe z opalaniem wewnętrznym, t. zw. suszarki bębnowe, w których sól przesuwa się w tym samym kierunku, co i gazy płomienne, podobnie jak w suszarce bębnowej Möllera i Pfeifera, opisanej w rozdziale: „Zaprawy”; suszarki te łączą się z komorą pyłową i wentylatorem. Suszarki bębnowe nie nadają się do usuwania wody z soli z wodą krystalizacyjną.

Powszechne dążenie do zastąpienia pracy rąk przez siłę maszynową stworzyło w przemyśle potasowym od lat dziesięciu mechanicznie i nieprzerwanie pracujące *aparaty do rozpuszczania, krystalizacji i przemywania soli*. Np. do rozpuszczania soli surowej służy koryto długości 15 m., podzielone poprzecznymi ściankami na szereg działów; przesuwanie i przenoszenie soli z działu do działu uskutecznia się przy pomocy ślimaków i czerpaków. Albo też sól przesuwa się w korycie długości 30 m., nie posiadającym ścianek poprzecznych, przy pomocy ślimaka, jednocześnie przesuwanego i mieszającego. Ług ogrzany węzownicą parową płynie w kierunku przeciwnym. Oddzielanie pozostałości nie rozpuszczonej od ługu nie jest w tych urządzeniach tak dobre, jak to ma miejsce w zwykłych kotłach do rozpuszczania. Do nieprzerwanej krystalizacji gorących ługów chlorku potasu używa się — jako chłodników długich koryt ze ściankami poprzecznymi; w każdym dziale wisi naczynie, wypełnione albo ługiem, który ma być podgrzany, albo zimną wodą; na dnie zaś koryta obraca się ślimak, który odprowadza wykryształizującą sól do zbiornika, umieszczonego w końcu koryta. Ważną jest rzeczą, aby chłodzenie odbywało się powoli i z określonym spadkiem temperatur, nie wypadają wtedy zbyt drobne kryształy i sól daje się z łatwością płókać i suszyć. Wykryształowaną sól po przesączeniu przemywa się również w aparatach, pracujących w sposób ciągły.

### Siarczan potasu.

Dawną metodę wytwarzania siarczanu potasowego z chlorku potasu i kwasu siarkowego zarzucono, dziś otrzymuje się go „na drodze mckrej” przez wzajemne działanie chlorku potasowego i siarczanu magnezowego w roztworze wodnym, przyczem powstaje: sól podwójna produkt przejściowy — siarczan potasowo-magnezowy. Materiałem surowym jest tu oczyszczony 80—90% KCl i sól gorzka, otrzymywana przez rozpuszczenie kizerytu. Jeśli rozpuścić jednakowe ilości gramocząstek KCl i  $MgSO_4$  w gorącej wodzie, to przy stygnięciu krystalizuje siarczan potasowo-magnezowy:  $2KCl + 2MgSO_4 = K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + MgCl_2$ , przyczem tworzy się chlerek magnezowy, który tę reakcję odwracalną hamuje i szkodzi w dalszej pracy przy zamianie soli podwójnej na siarczan potasu. W razie obecności NaCl wypaść może także siarczan potasowo-sodowy  $2K_2SO_4 + Na_2SO_4$ , identyczny z naturalnym „glazerytem”.

*Siarczan potasowo-magnezowy*,  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$  krystalizuje z łatwością w dużych twardych kryształach, identycznie z naturalnym



szenitem” (o ile potasu jest mniej, to powstaje langbeinit  $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ). Ma on szerokie zastosowanie jako nawóz po uprzednim kalcynowaniu i zmieleniu; zawiera 48—52%  $K_2SO_4$ . Większą jednak część tej soli podwójnej przerabia się dalej na *siarczan potasowy*. Do nasyconego roztworu siarczanu potasowo-magnezowego wprowadza się stały KCl w ilości cokolwiek większej, niż ta, jaka odpowiada zawartości Mg; przy mieszaniu i ogrzaniu do niezbyt wysokiej temperatury wypada czysty siarczan potasowy:  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 3KCl = 2K_2SO_4 + MgCl_2 + KCl$ . Jeśli roztwór zawiera więcej nad 7%  $MgCl_2$ , to reakcja nie przebiega do końca. Ługi pokrystaliczne odparowuje się w fabryce chlorku potasu. Siarczan potasu,  $K_2SO_4$ , który wypada z roztworu w postaci mączki, suszy się do zawartości 90%, idzie on na sprzedaż jako cenny, wolny od chloru nawóz potasowy; lepszych gatunków używa się np. do fabrykacji alunu. Chemicznie czysty siarczan krystalizuje bez wody w postaci twardych pryzm i rozpuszcza się w dziesięciokrotnej ilości zimnej wody.

*Siarczan sodowy*,  $Na_2SO_4$ . Podobnie jak siarczan potasu, tak i siarczan sodu otrzymuje się w niektórych fabrykach chlorku potasu na drodze mokrej z chlorku sodu i siarczanu magnezu. Reakcja podwójnej wymiany między NaCl i  $MgSO_4$  przebiega w wodnym roztworze w niskich temperaturach, gdyż siarczan sodu jest na zimno trudno rozpuszczalny:  $2NaCl + MgSO_4 = MgCl_2 + Na_2SO_4$ . Prawie całkowicie przebiega ta reakcja w temp. — 5 do — 10°. Fig. 40 na str. 77 przedstawia krzywą rozpuszczalności  $Na_2SO_4$ ; w temp. 0° rozpuszcza się w 100 gr. wody tylko 4,7 gr.  $Na_2SO_4$ , zaś — 35,7 gr. NaCl i 26 gr.  $MgSO_4$ . Pozostałość po rozpuszczeniu karnalitu, zawierającą sól kamienną i kizeryt, przerabia się tylko zimną (patrz tabela str. 106). Po wyklarowaniu roztworu rozlewa się go na drewniane pomosty, stojące na otwartym powietrzu; w chłodną noc zimową następuje reakcja, którą można przyspieszyć przez mieszanie cieczy. Sól po oczyszczeniu przy pomocy  $Ca(OH)_2$  przekrystalizowuje się; idzie ona do handlu albo z dziesięcioma częściowymi wodą krystalizacyjną, albo — jeśli krystalizacja odbywa się w temperaturze wrzenia — jako zupełnie czysty bezwodny siarczan sodu.

### Sole magnezowe.

Jeszcze bardziej niż dla potasu, niewyczerpanem źródłem, są surowe sole: karnalit i sól twarda dla otrzymywania soli magnezowych; znajdują się one zarówno w pozostałości po rozpuszczeniu surowych soli, jako *kizeryt*,  $MgSO_4 \cdot H_2O$ , jak i też rozpuszczone w ługach ostatecznych, jako *chlerek magnezu*,  $MgCl_2$ . Niezależnie od soli potasowych występują sole magnezowe w przyrodzie jako *magnezyt*,  $MgCO_3$ , krystalizujący izomorficznie ze szpatem wapiennym, w wielkich pokładach i w bardzo czystym stanie na Eubei i w Styrii.

*Sól gorzka*,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ . Surowy kizeryt otrzymuje się z łatwością z pozostałości po rozpuszczeniu karnalitu, jeśli ją spryskiwać zimną wodą, co powoduje rozpuszczanie się NaCl; kizeryt jest w zimnej wodzie mało rozpuszczalny. Drobnitkie kryształy kizerytu wlewa się w postaci szlamu do form żelaznych, w których wskutek przyłączenia



cząsteczek wody krystalizacyjnej zastygają, tworząc t. zw. kizeryt w blokach.

*Kizeryt w blokach* z zawartością około 60%  $MgSO_4$  (resztę stanowi gips itd. i woda) poddaje się po oczyszczeniu przy pomocy  $Ca(OH)_2$  powtórnej krystalizacji z gorącej wody w naczyniach wyłożonych ołowiem (sole magnezowe rozpuszczają żelazo); otrzymuje się w ten sposób sól gorzką, która ma zastosowanie w aptekarstwie, lecz (niestety) głównie służy do apreturowania lekkich tkanin bewelnianych. Duże ilości gorzkiej soli otrzymuje się też z greckiego magnezytu przy jego przeróbce na kwas węglowy.

*Ługi ostatnie.* W niemieckim przemyśle potasowym odpada rocznie przeszło 2 miliony  $m^3$  ługu chlorku magnezowego o c. wł. 1,3—1,33, zawierającego 800 tysięcy tonn  $MgCl_2$  i 80 tysięcy tonn  $MgSO_4$ ; do tego dochodzi jeszcze 400 tysięcy tonn soli, przeważnie  $NaCl$ , z przemysłowania kizerytu — razem około 1280 tysięcy tonn soli (według H. Prechta za rok 1913). Ługi te spuszcza się do dopływów Elby i Wezery. Przy równomiernym dopływie tych wód ściekowych zawierałaby woda Elby pod Magdeburgiem i woda Wezery pod Bremą przeciętnie 40 mgr. chloru i 10 mgr. magnezu, co odpowiada  $2\frac{1}{3}^\circ$  twardości. Ponieważ w wodzie do picia dopuszczalna jest zawartość 250 mgr. chloru (100 mgr.  $MgCl_2$  obok  $NaCl$ ) i twardość nawet ponad  $30^\circ$ , więc też wody ściekowe przemysłu potasowego nie obciążają większych rzek w sposób dotkliwy i obciążenie to jest w każdym razie mniejsze, niż przez odpadki pochodzenia organicznego z przemysłu i gospodarstwa domowego. W mniejszych natomiast rzekach dopuszczalny tutaj stopień twardości  $50^\circ$  przy niskim poziomie wody bywa często przekraczany; dalszy wzrost przemysłu potasowego mógłby się stać niebezpiecznym i dla większych rzek. Ze względu też na doniosłość tego pytania już od dziesiątków lat poszukują innego sposobu usuwania ługów ostatnich.

Około 1900 roku przemysł potasowy próbował z pewnym powodzeniem opracować zagadnienie pokrycia z chlorku magnezu ogromnego zapotrzebowania na chlor i kwas solny, zamiast kwasu solnego otrzymywanego przy procesie Leblanca; jednakowoż postępy metody otrzymywania chloru na drodze elektrolitycznej próby te powstrzymały, aczkolwiek nie usunęły ich zupełnie. Pewna część chlorku magnezu służy do otrzymywania z niej cementu magnezowego, chlorku magnezu stałego i innych preparatów magnezowych; na całą tę produkcję zużywa się wszakże razem zaledwie 5% ługów ostatnich. Próby wyparowania tych ługów i użycia ich w postaci stałej do zasypywania w kopalniach terenów wyeksploatowanych rozbiły się o niski stopień wytrzymałości tej soli. Planowany „kanał dla ługu” lub też transport ługów w wagonach-cysternach do morza Północnego jest, pominiawszy kosztą, ze względu na trudności natury technicznej niemożliwy; dobry jest bardzo sposób nagromadzania ługów w stawach-zbiornikach i spuszczenie ich tylko podczas przyborów, kiedy masy wód płynących są znaczne. Przerabianie zamiast karnalitów tylko soli twardych i sylwinitów, które ługów ostatnich nie dają, byłoby w wysokim stopniu nieekonomiczne. Powiększenie kosztów podniosłoby cenę soli potasowych, a więc nawożenia potasowego. Rychłe i pomyslnie rozwiązanie zagadnienia wód ściekowych w przemyśle potasowym jest warunkiem dalszego rozwoju przemysłu potasowego na zdrowych podstawach.



*Chlorek magnezu* krystaliczny,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , otrzymany przez wyparowanie ługu ostatecznego, po strąceniu żelaza wapnem, topi się w  $117^\circ$ , zaś w  $170^\circ$  oddaje wodę i kwas solny; znajduje on zastosowanie np. w tkactwie jako klej tkacki i w apreturze do nadania materiałowi miękkości; zmieszany zaś z magnezją paloną służy do wyrobienia cementu magnezowego, ksyolitu i t. d. — *Wodorotlenek magnezu*  $Mg(OH)_2$  otrzymuje się z roztworu chlorku magnezu przez działanie nań mlekiem wapiennym, używa się go dzięki rozpuszczalności siarczanu magnezowego często zamiast wodorotlenku wapniowego np. do zmydlenia tłuszczów i do strącania wodorotlenku chromu. — *Magnesia alba*, lekki biały proszek, mieszanina węglanu i wodorotlenku magnezu, znajduje zastosowanie w lecznictwie. *Magnez* metaliczny otrzymany został po raz pierwszy w 1852 r. przez Bunsena na drodze elektrolizy stopionego chlorku magnezu. Dzisiaj metal ten wytwarza się fabrycznie, w szczyłym wprawdzie zakresie, przez elektrolizę stopionego karnalitu, do którego dodaje się jeszcze pewnych ilości  $NaCl$ , fluspatu itd. w fabrykach Hemelingen i Griesheim-Elektron; mieszanina soli daje się łatwiej odvodnić i topi się w temperaturze niższej niż czysty  $MgCl_2$ . Dawniejszą metodą chemiczną, polegającą na redukcji chlorku magnezu zapomocą sodu, zarzucono. Magnez ma barwę srebrno-białą, jest lżejszy od glinu, c. wł. jego 1,74; na wilgotnem powietrzu utlenia się powoli; pod działaniem wyższej temperatury rozkłada wodę, wydzielając wodór. W postaci proszku lub wstążki  $Mg$  służy do oświetlania, spalając się bowiem, wydaje nadzwyczaj intensywne białe światło. Cennym jest stop magnezu z glinem, *magnal*, z zawartością 10—25% magnezu; jest on srebrystobiały, odporny na działanie powietrza, jest lżejszy od glinu i łatwy bardzo do obróbki.

## B r o m.

Przed ostatecznem usunięciem odpadkowych ługów ostatecznych chlorku magnezowego pozbawia się je zawartego w nich bromu. Brom jest w przyrodzie bardzo rozpowszechniony, jest stałym towarzyszem chloru; występuje w świecie mineralnym jako bromek srebra, także w wodzie morskiej (0,008% = 80 gr. w metrze sześciennym), obficie w niektórych solankach (Schönebeck, Stany Zjednoczone) i w solach stassfurckich. Ługi ostateczne zawierają 0,15—0,35% bromu, a więc około 3 kg. w metrze sześciennym, w postaci  $MgBr_2(NaBr)$ ; jako bromokarnalit,  $MgBr_2 \cdot KBr \cdot 6H_2O$ , który krystalizuje w postaci izomorficznej mieszaniny ze zwykłym karnalitem. Jod, którego zaledwie ślady znajdują się w solach potasowych, ginie przeważnie z ostatecznymi ługami chlorku magnezu. Najczęściej otrzymuje się brom z ługów ostatecznych przez działanie chloru w postaci gazowej; metoda ta ma tę przewagę, że produkcja jest nieprzerwaną; próbowano stosować też metodę elektrolityczną, prąd bowiem uwalnia brom przed chlorem, lecz metoda ta nie utrzymała się. Pewne ilości bromu otrzymują, prócz fabryk potasowych także niektóre solanki północno-amerykańskie (Ohio, Wirginia); produkcja niemiecka wynosi około tysiąca tonn, amerykańska — połowę tej ilości. Rynek regulują konwencje, przerywane „wojnami bromowemi”. Gdy w roku 1865 organizował A. Frank przemysł w Stassfurcie, kosztował 1 kg. bromu 50 Mk. przed wojną cena jego wynosiła 2 Mk. za kg.



Do odpędzania bromu z ługów ostatnich sposobem ciągłym służy zamiast dawniej stosowanej „wieży deszczowej” znacznie od niej lepsza wieża bromowa Kubierschky’ego, rys. 62. Zbudowana jest ona z granitu albo lawy—Volvic z wstawkami szamotowymi; dna poziome dzielą ją na osiem komór, z których górne w przekroju widzimy na rysunku. Ług końcowy spływa z góry przy B, rozdziela się na krople, przecho-

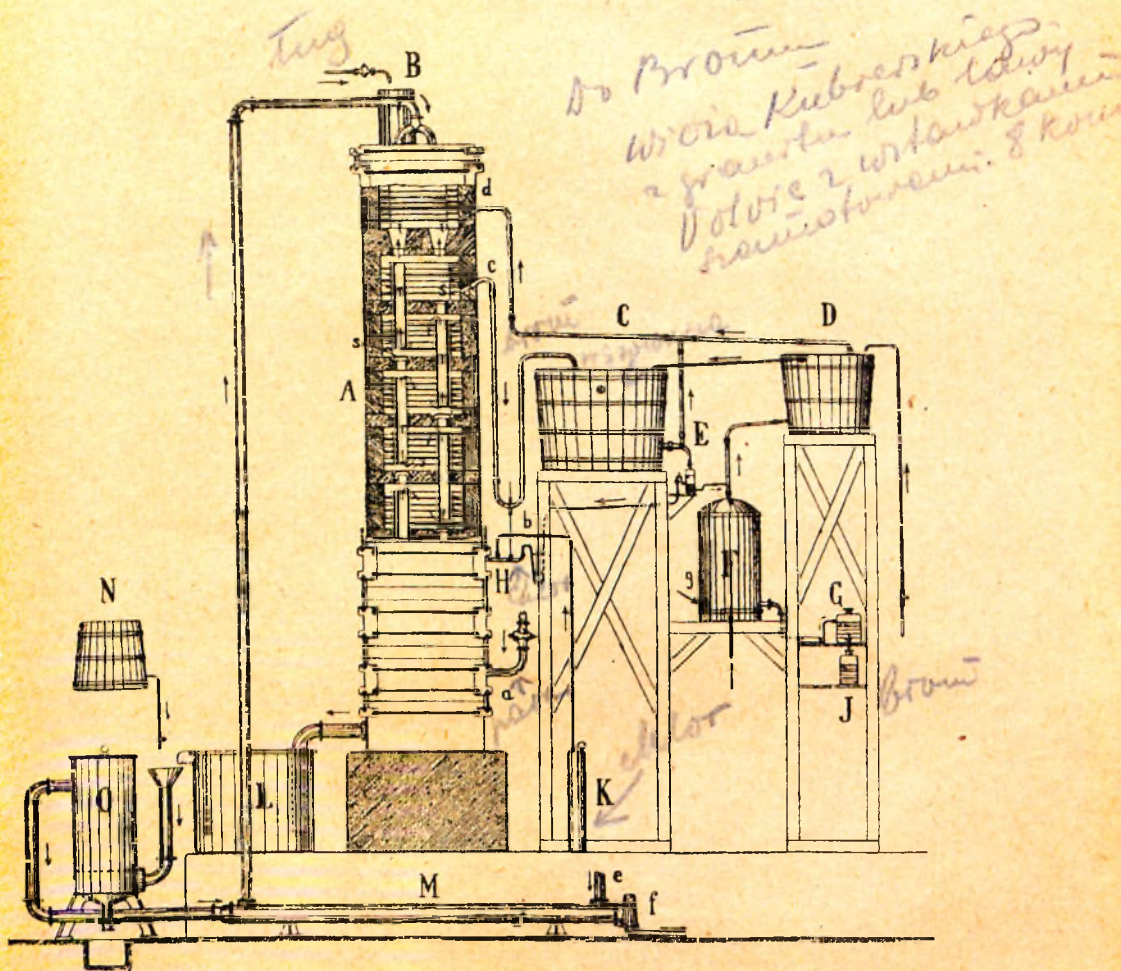


Fig. 62.

dząc przez odpowiednią kratę i spływa na dół stopniowo przez dwa pokryte kapslami znajdujące się w każdym dnie otwory; opuszcza wieżę A przez GO, gdzie pochłaniają się resztki bromu i HCl; wreszcie w rurze o podwójnych ścianach M służy jeszcze do podgrzania świeżych ługów końcowych. Przez H doprowadza się obliczoną ilość chloru z bomby K; przez a wchodzi para do ogrzewania. Brom, wyparty z bromków przez chlor, unosi się wraz z parą wodną szerokimi rurami r ku górze, zesuwa w każdej z komór na dół, aby znów poprzez deszcz kropel ługu wejść



do następnej rury *r*. W przeciwstawieniu do zwykle stosowanych wież dystylacyjnych nie zmusza się tutaj ciężkich par bromu do wznoszenia się razem z lekką parą wodną (objętości molowe 160 : 18), mogą one swobodnie w komorach opuszczać się na dół i dzięki temu o wiele lepiej oddzielać się od pary wodnej. Wskutek tego przechodzi mniej pary wodnej wraz z bromem, a sama wieża dzięki nieznacznemu oporowi w rurach parowych *r* pracuje bardzo równomiernie i pewnie. Wieże Kubierschky'ego (kolumny) powinno się stosować wszędzie tam, gdzie mamy rozdzielić pary lub ciecze o znaczniejszych różnicach ciężaru właściwego.

Pary bromu i wody opuszczają wieżę *A* przez U-rurę *cb* i skraplają się w wężownicy glinianej w *C*; w *E* brom oddziela się od wody, która przez *H* powraca do wieży. Przez ogrzewanie w ołowianym garnku *F* pozbawia się surowy brom chloru, który przez *DCd* powraca do wieży; czysty brom zbiera się w stanie ciekłym w odbieralniku *G* i w butli *I*. W tego rodzaju wieży wydzielamy brom z ługów ostatnich prawie całkowicie, stosując nieznaczny tylko nadmiar chloru; otrzymany brom jest już zupełnie czysty. Metody dawniejsze natomiast zmuszały do rafinowania otrzymanego bromu o pewnej domieszce chloru przez powtórna rektyfikację z nad bromku żelazawego. Wobec tego, że pary bromu są w wysokim stopniu trujące, winny aparaty być doskonale uszczelnione, a sale dobrze wentylowane. Brom stassfurcki jest wysokiej czystości; nie zawiera więcej ponad 0,1% Cl, wrze w temp. 63°, krzepnie w — 7,3° i w temp. 0° posiada ciężar właściwy 3,187. Idzie do handlu w mocnych szklanych butelkach i znajduje zastosowanie do otrzymywania bromku potasu, bromku sodu, cyjanku bromu, eozyny i innych produktów przemysłu barwnikowego. Do fabrykacji bromku potasu służy bromek żelazawo-żelazowy  $Fe_3Br_8$ , który otrzymujemy, przepuszczając pary bromu przez mokre wiórki żelazne w naczyniach granitowych; tworzy on łatwo rozpuszczalną, czarną, metalicznie lśniąca masę krystaliczną, która z węglanem potasu daje się łatwo przemienić w bromek potasu.

## Potaż.

Fabrykacja potażu od sześćdziesięciu lat przechodziła najrozmaitsze koleje, opracowano wiele nowych metod otrzymywania potażu, ale w niewielu dziedzinach utrzymują się tak uporczywie jak tu stare sposoby otrzymywania obok nowych. Jeszcze dziś ścina się całe lasy i spala je, aby wyługować zawarte w popiele 0,1 — 0,2% potażu (na wagę drzewa). Od roku 1850/60 otrzymuje się także potaż z wywaru z melasy, i pomimo niewielkiej zawartości procentowej potasu, metoda ta posiada duże znaczenie gospodarcze, zarówno dla przemysłu potasowego, jak i cukrowniczego. Głównie znajduje się dziś na rynku potaż „sztuczny” z chlorku potasu. Otrzymywać potaż w stanie czystym jest znacznie trudniej, niż sodę, gdyż potaż w odróżnieniu od licznych innych soli potasowych — jest łatwiej rozpuszczalny, krystalizuje zaś trudniej; z tego powodu idzie do handlu przeważnie w postaci niekształtnych bryłek.



## A. Potaż z chlorku potasu. (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Vorster i Grüneberg w r. 1864 rozpoczęli w Kalk pod Kolonją fabrykację potażu ze stassfurckiego chlorku potasu w sposób analogiczny do metody Leblanca. Z czasem zaczęły według tej metody pracować i inne fabryki, ale wkrótce wszystkie musiały zaprzestać produkcji, wskutek nadmiernego zużycia węgla, a jednocześnie z powodu zbyt niskich cen na kwas solny, fabrykacja ta przestała się opłacać. Największe zastosowanie znalazła metoda elektrolizy chlorku potasu, która przede wszystkim dostarcza ługu potasowego dla fabrykacji mydeł potasowych, ale przerabia także część ługu na potaż. Prócz wymienionych istnieje jeszcze metoda magnezowa, przypominająca amonjakalną metodę otrzymywania sody; sposób Solvay'a dla potażu stosować się nie daje ze względu na zbyt łatwą rozpuszczalność kwaśnego węglanu potasu. W r. 1913 przerobiono 104.500 tonn chlorku potasu na potaż i ług potasowy, z tego 0,9 w Niemczech, głównie metodą elektrolityczną (str. 130). Potaż i ług sodowy znajdują zastosowanie przy fabrykacji mydła, szkła, w przemyśle barwnikowym, a także dla otrzymywania bromku, jodku i cyjanku potasu, dla otrzymywania kwasu szczawowego i innych preparatów. Wywóz z Niemiec (przewyższał on wwóz) wynosił w 1913 r. 13.500 tonn potażu po 340 mk. tonna i 44.000 t. ługu potasowego po 212 mk. tonna.

*Metoda magnezowa.* Według metody Engla (1885), ulepszonej przez Prechta, wytwarza się od 15-tu lat w Neustassfurt potaż na drodze mokrej przy pomocy węglanu magnezu. Sposób ten oparty jest na małej rozpuszczalności węglanu potasowo-magnezowego,  $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , który powstaje w postaci krystalicznego osadu przy działaniu węglanu magnezu i dwutlenku węgla na roztwór chlorku potasu:  $3\text{MgCO}_3 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + \text{MgCl}_2$ . Otrzymaną sól podwójną wmywa się mlekiem węglanu magnezowego, a następnie rozkłada na węglan potasu i węglan magnezu. Przy metodzie tej trzeba było walczyć z wieloma trudnościami i dlatego produkt otrzymywany nie jest tańszy od wytwarzanego na drodze elektrolitycznej.

Tlenek magnezu daje z wodą wodorotlenek, pod działaniem zaś kwasu węglowego z pieców wapiennych przechodzi w temperaturze 30 — 40° w węglan  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; tylko ten krystaliczny trójwodzian reaguje łatwo z roztworem chlorku potasu; uboższe w wodę węglany, powstające w wyższych temperaturach, są kleiste i nie dają się saczyć. Otrzymany węglan wprowadza się do nadmiaru stężonego roztworu chlorku potasu (nadmiar ten przez wyparowanie otrzymuje z powrotem) i przez roztwór, umieszczony w szeregu aparatów absorbcyjnych, podobnych do używanych w fabrykach sody amonjakalnej przepuszcza się w 20° dwutlenek węgla z pieców wapiennych. Sól podwójną odsącza się w próżni, płócznie i rozkłada wodą pod ciśnieniem; powstaje wtedy z jednej strony nierozpuszczalny bezwodny  $\text{MgCO}_3$ , z drugiej stężony roztwór potażu; węglan magnezu praży się i otrzymuje się z powrotem tlenek, a ten znów poddaje się działaniu  $\text{CO}_2$  i otrzymuje się „trójwodzian”. Albo też sól podwójną rozkłada się na zimno przez dodanie do niej takiej ilości elektrolitycznie otrzymywanego ługu potasowego, że potas przechodzi w obojętny węglan, a magnez wprost w  $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .



Bardzo czysty roztwór potażu odparowuje się w próżni, podczas odparowywania wypada w postaci drobnych kryształów potaż krystaliczny,  $K_2CO_3 \cdot 2H_2O$ , który często jako taki idzie do handlu. Niekiedy prażymy go w specjalnych tyglach, otrzymując potaż kalcynowany. Oba produkty są bardzo czyste, wolne od sodu, gdyż sól nie daje analogicznej soli podwójnej z węglanem magnezu. Używa się ich do fabrykacji wyborowych szkieł potasowych, które muszą być zupełnie wolne od sodu i żelaza.

*Wodorotlenek potasowy.* Otrzymywać można wodorotlenek potasowy (potaż żrący)—i dawniej go w ten sposób otrzymywano — podobnie jak sodę żrącą przez traktowanie wapnem roztworu węglanu potasowego. Otrzymany ług oczyszcza się podobnie jak ług sodowy przez odparowanie, wykrystalizowanie obcych soli, przez ogrzewanie z saletrą i wreszcie stapianie. Metody tej w Niemczech już się obecnie nie stosuje: potaż żrący otrzymuje się wyłącznie na drodze elektrolitycznej z chlorku potasu (patrz „elektroliza”).

*$K_2CO_3 + CaO$*

## B. Potaż z popiołu drzewnego.

Kraje bogate w lasy, a nie posiadające dostatecznie rozwiniętych sieci komunikacyjnych, jak Kanada, Rosja, Szwecja, Węgry, Illyria i inne spalają jeszcze dziś drzewo, trawy i rośliny stepowe w celu otrzymania potażu; w południowo-wschodniej Rosji hodowany jest słonecznik, którego badyle zawierają dużo soli potasowych; otrzymuje się z niego potaż i olej słonecznikowy. Potas przy spopielaniu, o ile w roślinach był związany z kwasami organicznymi, przechodzi w węglan. W r. 1867 było w Rosji 188 zakładów, produkujących potaż; w 1901 r. jeden z zakładów w Saratowie z 1.260 t. popiołu słonecznikowego otrzymał 295 t. potażu; jeszcze w ostatnich czasach wwożono do Niemiec pewne ilości potażu roślinnego rosyjskiego. Stany Zjednoczone wyprodukowały w 1900 r. 1755 t. potażu z popiołu drzewnego. Wogóle produkowano w tym czasie rocznie około 10-ciu tys. t. potażu z popiołu drzewnego.

100 części drzewa, zależnie od gatunku drzewa i własności gruntu, daje 0,2—2% popiołu, badyle słonecznikowe znacznie więcej; popiół ten składa się z węglanów, siarczanów, fosforanów, chlorków i krzemianów metali alkalicznych, metali ziem alkalicznych, i t. d. w zmiennych stężeniach; kora i liście są bogatsze w popiół niż samo drewno. Według v. Schrödera otrzymano np. z 100 kg. jodły osuszonej (na powietrzu) 830 gr. popiołu, który zawierał 23,6%  $K_2O$  i 6%  $Na_2O$ ; 100 kg. sosny dało 570 gr. popiołu z 14%  $K_2O$  i 1,2%  $Na_2O$ ; 100 kg. brzozy dało 420 gr. popiołu z 19,3%  $K_2O$  i 0,7%  $Na_2O$ .

W fabrykach potażu poddaje się popiół lutowaniu wodą w drewnianych kadziach z dnem dziurkowanym; ług po wzbogaceniu go do 20—25% zawartości soli odparowujemy (dawniej w garnkach, stąd nazwa potaż = Pottasche; Pott-garne), aż do sucha i wreszcie prażymy w piecach płomiennych. Oddzielając przez czerpanie strącające się podczas odparowywania siarczany, można otrzymać „potaż oczyszczony”. Wydajność wynosi często zaledwie 10% użytego popiołu drzewnego. Potaż drzewny zawiera 50—80%  $K_2CO_3$ , 5—20%  $K_2SO_4$ , prócz tego  $Na_2CO_3$ ,  $KCl$  i inne



sole. Ponieważ niełatwo było przerobić potaż na czysty węglan potasu, wytwarzano tę sól przez spopielenie kamienia winnego, kwaśnego wianu potasu, z łogatyh w potas winogron.

### C. Potaż z melasy.

Z popiołów roślinnych posiada dla otrzymywania potażu duże znaczenie popiół z buraków cukrowych, t. zw. „węgiel z wywaru”, pozostałość po wyprażeniu wywaru melasowego; węgiel ten zawiera całkowity potas buraka, przyczem cała ilość potasu, związana z kwasami organicznymi, przechodzi w węglan. Przemysł ten, zapoczątkowany przez Dubrunfauta w r. 1838 we Francji, jest ściśle związany z cukrownictwem; Niemcy otrzymują rocznie 25 — 30 tys. t. węgla z wywaru, co stanowi 15 tys. t. potażu; 100 kg. melasy daje około 10 kg. węgla z wywaru.

Melase buraczaną najpierw się albo odcukrza, albo też poddaje fermentacji alkoholowej. Zarówno duże zakłady, odcukrzające melasę np. metodą strontową, jak i gorzelnie pracujące na melasie, przerabiają wywar z melasy całkowicie na „węgiel z wywaru”. Dawniejsze natomiast metody odcukrzania (osmoza, wydzielenie) dawały ługi wywarowe tak rozcieńczone, że odparowywanie ich nie opłacało się. Wywar, zagęszczony do konsystencji syropu, spala się w otwartych piecach płomiennych tak, że pozostaje masa, zawierająca niewiele tylko węgla; można też również dystalować wywar w retortach zamkniętych, chwytając uchodzące związki azotowe i przerabiając je na cyjanki i amonjak; (p. cyjan); pozostaje czarny węgiel z wywaru, zawierający 10% węgla; węglowi temu daje się jeszcze dotleć na powietrzu, aby utlenić siarczki.

Węgiel z wywaru zawiera, prócz C, 40 — 70% potażu, prócz tego  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , KCl i  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; o ile burak pochodzi z gruntów, bogatych w sól kuchenną, to zawartość chlorków i soli sodowych w węglu z wywaru zwiększa się. Dwa gatunki węgla z wywaru, prażonego w piecu płomiennym zawierały:

	I	II
$\text{K}_2\text{CO}_3$ —	59,0%	37,7%
KCl —	15,2%	20,8%
$\text{K}_2\text{SO}_4$ —	4,3%	3,1%
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ —	15,1%	30,8%
$\text{K}_2\text{S}$ i $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ —	0,5%	} 7,6%
woda i pozostałość nierozpuszczalna	0,6%	

Sole te rozdziela się przez frakcjonowaną krystalizację; metodę tę podał pierwszy dr. Dürre, obecnie stosują ją fabryki w Rosslau i w Pradze.

Węgiel z wywaru miele się i luguje wodą; roztwór musi być zupełnie bezbarwny, to znaczy substancje organiczne winny się całkowicie rozłożyć. Po sączeniu odparowuje się przesącz w żelaznych naczyniach, zaopatrzonych w rury ogrzewne; wytrąca się wtedy  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , KCl,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i  $\text{NaKCO}_3$ , przeważna zaś ilość potasu pozostaje w postaci węglanu w roztworze. W ciągu parowania wypada najpierw trudno rozpuszczalny w ługach potażowych  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , potem przy stygnięciu — KCl,



następnie w temperaturze wrzenia —  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , przy stygnięciu zaś — znów  $\text{KCl}$ . Parowanie i ostudzenie powtarza się kilka razy, aby prawie całkowicie usunąć chlorki. W końcu obficie wykrystalizowuje jednoskośny *węglan potasowo-sodowy*,  $\text{KNaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , który rozpuszcza się ponownie w świeżym ługu. Ług pozostały, zawierający większą część węglanu potasu, odparowujemy w piecach płomiennych do sucha i prążymy, otrzymując produkt w bryłach o zawartości np. 95%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ; można też gotować go „na ziarno” celem otrzymania potażu krystalicznego. Produkty uboczne: sodę,  $\text{KCl}$  i  $\text{K}_2\text{SO}_4$  oddziela się na wirówkach i płócze. Często rozdziłu tego nie prowadzi się do końca i sprzedaje potaż 85—70%-owy. Niestety, zdaje się, jest rzeczą niemożliwą prowadzić krystalizację tak, aby stracić  $\text{Cl}$  i  $\text{SO}_4$  jony razem z  $\text{Na}$  i w ten sposób zwiększyć wydajność  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . W temp.  $0^\circ$  wypadłby najtrudniej rozpuszczalny  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (str. 77), jednak węgiel z wywaru zawiera bardzo tylko małe ilości kwasu siarkowego.

#### D. Potaż z potu wełny owczej.

Owce dostarczają rocznie(?) 2—5.000 t. potażu. Wełna surowa zawiera 50% i więcej potu i zanieczyszczeń oddzielanych przy myciu. Wody od mycia wełny zawierają 20% soli potasowych:  $\text{KCl}$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , sole potasowe kwasów tłuszczowych, które powstały zapewne przez zmydlenie tłuszczów; prócz tego z tłuszczów—ester cholesteryny i izocholesteryny. Delikatne wełny zawierają więcej potasu, niż gatunki gorsze. Od r. 1859 przerabia się we Francji wody po wymyciu wełny na potaż; dzisiaj czynią to wszystkie wielkie pralnie wełny (Brema, Dohren); jednocześnie otrzymuje się też tłuszcz z wełny.

Surowe, na owcy nie wymyte runo poddaje się kilkakrotnemu ługowaniu na zimno w kadziach; ługi po wzbogaceniu ich do  $10 - 12^\circ \text{Bé}$  odparowuje się w piecach płomiennych i kalcynuje. W Döhren—Hanover otrzymywano z 5.000 kg. wełny codziennie 152 kg. potażu surowego o średnim składzie: 78,5%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 5,7%  $\text{KCl}$ , 2,8%  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 4,6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 5,% substancyj nierozpuszczalnych i 3,0% substancyj organicznych. Popiół, pochodzący z potu w wełnie, jest znacznie czystszy od węgla z wywaru a czyści się go przez rozpuszczanie i frakcjonowaną krystalizację. Przy wyługowaniu na zimno surowej wełny rozpuszcza się też część estru cholesteryny, część spala się przy spopieleniu, przeważną ilość tłuszczu z wełny daje następne mycie gorącą wodą z mydłem (patrz tłuszcz z wełny).

#### Popiół z roślin morskich. Jod.

Na wybrzeżach Normandji, Bretanji i Szkocji otrzymuje się od dawna popiół z roślin morskich, zwany varech (Normandja), albo kelp (Szkocja); mieszkańcy wybrzeży spalają rośliny morskie (algi, gatunki *lucus'u*), wyrzucone na brzeg, większa jednak część tych roślin gnije, niekiedy używa się ich jako nawozu. Także Norwegja, Japonja i Kalifornja zaczęły uprawiać ten drobny przemysł; Norwegja wyprodukowała w 9-ciu fabrykach 200 t. jodu (1912 r.). Popiół z roślin morskich, który dawniej był źródłem otrzymywania sody, a dzisiaj ma



pewną wartość jako źródło soli potasowych i jodu, ostatnio stracił wiele na znaczeniu wskutek konkurencji kopalnianych soli potasowych i jodu z saletry chilijskiej. W popiele tym jest więcej soli sodowych, niż potasowych; jod zaś, który nie uległ rozpuszczeniu w wodzie morskiej, lecz pozostał w morskich organizmach, przy spopieleniu częściowo uchodzi; zwęglanie w naczyniach zamkniętych zapobiegłoby stratom, ale byłoby zbyt kosztowne. Projekty Stanów Zjednoczonych otrzymania soli potasowych z ogromnych mas roślin morskich z okolic wybrzeży oceanu Spokojnego—gdzie całe „łaki roślin morskich” utrudniają komunikację okrętową,—celem uniezależnienia się od potasu niemieckiego, napotykać na zbyt wiele trudności do przewyciężenia.

Wypalony popiół zawiera 0,1—1,0% jodu, głównie w postaci jodku i jodanu; skład jego waha się w bardzo szerokich granicach. Wylugowuje się wodą i oddziela poszczególne sole przez frakcjonowaną krystalizację. Ostatnie ługi pokrystaliczne dają jod albo jodany, można też przez dodanie podchlorynu i alkoholu otrzymywać z nich bezpośrednio jodoform. Pewna fabryka w Glasgowie produkuje z 12 tys. t. „kelpu” rocznie 5 tys. t. soli sodowych (głównie sody), 2.500 t. chlorku potasu, 1.500 t. siarczanu potasu, 1.000 t. siarki i 65 t. jodu. We Francji przerabia popiół z roślin morskich 12 fabryk, w Norwegji—9, w Japonji—5.—Substancja organiczna roślin morskich daje z alkalkami nadzwyczaj klejącą masę, zwaną „norginą”, stosowaną jako materiał klejący i jako środek do apreturowania tkanin.

Głównem źródłem jodu są ługi pokrystaliczne z południowo - amerykańskich fabryk saletry; są one w stanie same pokryć całkowite światowe zapotrzebowanie na jod; produkcja i ceny regulowane są przez konwencje. Chili jest w możności produkowania 5 tys. t. jodu rocznie; największe zapotrzebowanie na jod jest w Niemczech; w r. 1913 wwóz przewyższał wywóz o 166 t. po 23 mk. kilogram; jodku potasu i jodoformu wwieziono o 147 t. więcej, niż wywieziono. Jod jako taki ma zastosowanie do fabrykacji barwników, głównie jednak używa się go pod postacią jodku potasu i jodoformu.

Zawartość jodu w surowej saletrze chilijskiej (caliche) waha się w bardzo szerokich granicach, od 0,006—0,38%; występuje on głównie w postaci jodanu sodu. Do ługów pokrystalicznych, pozostających po wykryształizowaniu saletry, dodaje się odpowiednią ilość siarczynu sodowego; wówczas przebiega reakcja:  $2\text{NaIO}_3 + 2\text{NaHSO}_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_3 = 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Jeżeli kwaśnego siarczynu dodać trochę więcej, tak że roztwór staje się kwaśnym, wtedy wypada także jod z jodku:  $\text{HIO}_3 + 5\text{HI} = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Strącony w postaci szlamu jod wyciska się w workach lub na prasach filtracyjnych, a potem sublimuje powoli z żelaznych cylindrów do szeregu glinianych odbieralników, zatkniętych jeden w drugi.

### Chromiany potasu i sodu.

Przez prażenie żelaziaka chromowego,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  $\text{FeO}$  przy dostępie powietrza z sodą i wapnem tworzy się chromian sodowy, który po wylugowaniu wodą i dodaniu kwasu siarkowego oraz obliczonej ilości chlorku potasu daje trudno rozpuszczalny, czerwony *dwuchromian potasowy*,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Miejsce tego dawniej najważniejszego chromianu za-



jęła obecnie *sól sodowa*, łatwo rozpuszczalna i trudniej dająca się otrzymać w stanie czystym, ale zato jednak tańsza. „Stop” ługuje się a następnie odparowuje ług, dodając kwasu siarkowego, póki nie utworzy się dwuchromian; już z ogrzanego roztworu krystalizuje bezwodny  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , po oziębieniu zaś roztworu wypada — w gorącej wodzie łatwo rozpuszczalny — *czysty dwuchromian sodu*,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  w postaci dużych czerwonych kryształów. *Chromiany*  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  i  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  otrzymuje się z dwuchromianów działaniem KOH lub NaOH.

Dawniej otrzymywano chromian potasowy tylko w Szkocji, obecnie także i Niemcy (Solvay, Pommerensdorf, Albert et C—ie) produkują i wywołują znaczne ilości chromianów, głównie chromianu sodowego i alunu chromowego. Chromiany stosuje się do otrzymywania skóry chromowej, farb chromowych, żółtych i czerwonych, chromianu ołowiu, zieleni chromowej, alunu chromowego; w dużych ilościach używa się ich do utleniania, tak np. przy fabrykacji antrachinonu.

*Nadmanganian potasu*,  $\text{KMnO}_4$  otrzymuje się przez prażenie (nie przez stapianie) brunatniaka z potażem żrącym, wyługowanie zielonego manganianu potasu i elektrolizę. Gorący roztwór płynie przez przesrzeń anodową licznych ustawionych w postaci schodków komór z diafragmą, gdzie się utlenia; przy dość dużej gęstości prądu na katodzie diafragma (przepona) staje się zbyt gęstą; wypływający z ostatniej komory roztwór nadmanganianu krystalizuje przy oziębianiu. Nadmanganian potasu służy do utleniania, dezynfekcji i bielenia.

### Boraks, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ( $=\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) + $10\text{H}_2\text{O}$ .

Z eksploatowanych już od 1815 r. tokańskich fumaroli otrzymuje się rocznie jeszcze około 2.500 t. kwasu borowego i boraksu, podczas gdy całkowita produkcja światowa wynosi około 80 tys. tonn. Przemysł tokański utracił swoje pierwszorzędne znaczenie z chwilą, gdy w Kalifornji odkryte zostało wielkie jezioro boraksowe, w Kordyljerach chilijskich duże pokłady *boronatrokalcytu*,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 6\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , a w Azji Mniejszej i w Nowej Zelandji *borany wapniowe* (*borokalcyt*, *pandermit*,  $\text{CaO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ; *kolemanit*,  $2\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{aq}$ ). W średniowieczu sprowadzano bardzo cenny naturalny boraks z Tybetu, t. zw. „tinkal”. Stassfurt dostarcza rocznie około 100 t. *boracytu*,  $6\text{MgO} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgCl}_2$ . W śladach występuje kwas borowy w wodzie morskiej i powszechnie w glebie. Obecnie wytwarza się boraks przeważnie metodą rozpuszczania naturalnych borokalcytów i boronatrokalcytów we wrzącym roztworze sody, z dodaniem  $\text{NaHCO}_3$ ; wapno wytrąca się w postaci węglanu, a z gorącego roztworu wydziela się surowy boraks, który rafinujemy przez bardzo powolne przekrystalizowanie. Fabrykacja staje się utrudnioną, jeśli surowce zawierają większe ilości gipsu i NaCl. *Wolny kwas borowy*, o ile go nie sprowadzamy wprost z Włoch, otrzymuje się przez działanie kwasu solnego na boracyt. Boraksu używamy do fabrykacji łatwo topliwych szkieł, emalii, glazur, farb porcelanowych, do topienia i spajania metali (ponieważ rozpuszcza tlenki metali) i jako dodatku do mydła i krochmalu. Kwas borowy służy także do konserwowania produktów spożywczych, zwłaszcza w Ameryce, czego jednak czynić nie należy, ponieważ kwas borowy bynajmniej nie jest zupełnie nieszkodliwy.

Nowym produktem handlu jest *nadboran*,  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  z 10,4% czynnego tlenu; zawiera on kwas nadborowy,  $\text{B}_2\text{O}_5$  i krystalizuje w po-



staci trudno rozpuszczalnych ziaren, jeśli do roztworu boraksu dodać na zimno wody utlenionej (p. str. 134) i pewną ilość sody żrącej. Nadboran oddaje z łatwością jeden atom = 10,4% czynnego tlenu i zmieszany z sodą, mydłem, stearyną i innymi ciałami ma szerokie zastosowanie jako środek do bielenia i prania pod nazwą „persyl”, boryl i t. p.

### Związki barowe.

Rozwinięta już do rozmiarów wielkiego przemysłu fabrykacja preparatów barowych: chlorku barowego, nadtlenuku baru, „blanc fixe'u” i bieli litoponowej korzysta jako z surowca z obficie występującego w przyrodzie, krystalizującego w układzie rombowym *barytu*,  $BaSO_4$ . Baryt przez prażenie z węglem daje się z łatwością zredukować, o ile mieszaninę szybko ogrzać do wysokiej temperatury tak, by powstający siarczek zaraz się topił i nie podlegał utlenieniu.

*Chlorek baru*,  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  wytwarza się w opuszczonych stacjach sody dawnych fabryk Leblanca przez prażenie mieszaniny mielonego barytu, węgla i zgęszczonego roztworu chlorku wapniowego, odpadku fabryk sody amonjalkalnej. W dużych fabrykach mieszaninę tę stapia się w piecu obrotowym, otrzymując podobny do surowej sody surowy chlorek baru, który jest w istocie mieszaniną chlorku barowego i siarczku wapnia.

Przez ługowanie w aparatach Shanksa oddziela się chlorek baru od siarczku wapnia, odpędza pozostałe w roztworze małe ilości siarkowodoru przez przepuszczenie  $CO_2$  i odparowuje roztwór do krystalizacji w naczyniach żelaznych. Chlorek barowy idzie do handlu krystaliczny rafinowany lub bezwodny kalcynowany. Pozostałość po wylugowaniu, zawierająca siarczek wapnia, służy podobnie jak odpadki z fabrykacji sody do otrzymywania tiosiarczuanu (porówn. str. 84); można też je rozkładać kwasem solnym na siarkowódór i wracający do procesu  $CaCl_2$ .

*Azotan baru*,  $Ba(NO_3)_2$  otrzymujemy przez gotowanie roztworu chlorku barowego z nadmiarem saletry chilijskiej, lub łatwiej jeszcze z saletry wapniowej i wityrytu,  $BaCO_3$ , które z wodą pod ciśnieniem 5 atm. z łatwością przechodzą w rozpuszczalny  $Ba(NO_3)_2$  i nierozpuszczalny  $CaCO_3$ . Azotan baru jest dość trudno rozpuszczalny i daje się łatwo oczyszczać przez dwukrotną krystalizację; służy on do fabrykacji materiałów wybuchowych i do otrzymywania *nadtlenku baru*,  $BaO_2$ . Azotan praży się w retortach szamotowych, kondensując tlenki azotu, następnie zaś, ponad potłuczonym na kawalki, silnie porowatym tlenkiem baru prowadzi się w temp. 600 — 700° strumień suchego, wolnego od kwasu węglowego, powietrza. Czysty wodzian nadtlenku baru,  $BaO_2 \cdot 8H_2O$  otrzymuje się przez rozpuszczenie surowego  $BaO_2$  w rozcieńczonym zimnym HCl nasycenie go wodorotlenkiem barowym. Nadtlenek baru służy do otrzymywania *nadtlenku wodoru*, używanego do bielenia piór strusich, rogu i jedwabiu. Wytwarza się go również z nadtlenku sodu,  $Na_2O_2$  (z Na i powietrza przy 800°) lub z nadsiarczuanu,  $K_2S_2O_8$ ; rozcieńczony roztwór poddaje się stężeniu do 30% (perhydrol) w skali fabrycznej przez odparowanie w próżni. W małych ilościach można otrzymać zupełnie bezwodny nadtlenek wodoru przez dystalację. Mniej pospolicym minerałem barowym niż baryt jest *wityryt*,  $BaCO_3$ . Na zwykłym ogniu nie można przez wyprażenie węglanu otrzymać tlenku, dopiero w tem-



peraturze białego żaru powstaje zbity tlenek, który jednak niełatwo daje się utlenić na  $BaO_2$ . Sztuczny węglan baru otrzymuje się z barytu przez redukcję i przepuszczanie kwasu węglowego przez roztwór otrzymanego siarczku. Uchodzący  $H_2S$  spala się w piecach Clausa, dając siarkę, podobnie jak przy odpadkach od fabrykacji sody metodą Leblanca. *Wodorotlenek barowy*,  $Ba(OH)_2 + 8H_2O$  wytwarza się z siarczku baru, który z wodą rozpada się na wodorotlenek i wodorosiareczek:  $2BaS + 2H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2$ ; siarkę usuwa się z roztworu przy pomocy tlenku miedzi albo tlenku cynku. Obecnie wodorotlenek wyrabia się także z tlenku, otrzymywanego z węglanu. Największe zastosowanie znajdują farby *blanc fixe*,  $BaSO_4$  i *biel litoponowa*,  $BaSO_4 + ZnS$ . Znaczne ilości witerytu i straconego węglanu baru znajdują zastosowanie w przemyśle szklarskim do otrzymywania szkieł barytowych.

---



## Przemysł chloru.

Liter. *Lunge*. Handbuch der Sodaindustrie t. II 1906 *Höbbling*. Fabrikation der Bleichmaterialien 1902.

Przemysł chlorowy rozwinął się łącznie z przemysłem sody Leblanca, i dziś jeszcze otrzymujemy znaczną część chloru i produktów chlorowych z kwasu solnego, powstającego przy fabrykacji siarczanu sodu.

Większą część jednak chloru dostarcza obecnie elektroliza chlorków potasowców, która na nowo nawiązała dawną łączność między produkcją chloru i zasad. Obok chloru powstaje przy elektrolizie jednocześnie cenny wodorotlenek sodowy lub potasowy, pomimo to oplaca się często nawet przy niskich cenach wapna bielącego wytwarzać chlor z kwasu solnego metodą Deacona, wodorotlenek sodowy zaś z sody amonjakalnej.

Chloru używamy do bielenia w formie podchlorynów, znanych bądź w postaci płynów bielących (Eau de Javel — Paryż) od r. 1786, bądź w postaci stałego wapna bielącego (Tennant-Glasgow) od r. 1799. Anglja wprowadziła w połowie ubiegłego stulecia na wielką skalę bielenie chlorkiem wapna bawełny, później zastosowano produkt ten do bielenia papieru. Prócz wapna bielącego stosuje się dziś do bielenia roztwory podchlorynów, otrzymywane elektrolitycznie; są one wprawdzie nietrwałe i nie nadają się do przesyłania, często jednak wytwarza się je dla bezpośredniego zużycia na miejscu. Najnowszym wytworem przemysłu chlorowego jest *chlor ciekły* (od r. 1888), w znacznych ilościach używany w przemyśle barwników i preparatów organicznych. Znaczne rozmiary przybrała dziś także fabrykacja znanych od r. 1780 *chloranów*, stosowanych do utleniania i do materiałów wybuchowych.

Produkcję chlorku wapna na kuli ziemskiej oceniają na 3—400,000 t. (sody 2,000,000 t.),  $\frac{3}{4}$  tej ilości z chloru elektrolitycznego. Głównymi producentami są Stany Zjednoczone, Anglja i Niemcy, wytwórczość u nas, wystarczająca na pokrycie zapotrzebowania rynku wewnętrznego, wynosiła w Kongresówce blisko 3000 t.; Niemcy, początkowo zależne od dowozu z Anglji, produkują dziś na wywóz, głównie do Stanów Zjednoczonych. Chlorany otrzymuje się dziś przeważnie metodą elektrolityczną, głównie w krajach, rozporządzających taną siłą wodną (Alpy, Skandynawja, Niagara); u nas przemysł ten rozwija się od lat kilkunastu z powodzeniem w Zagłębiu węglowym. Cena wapna bielącego w Niemczech wynosiła przed kilku laty w czasach normalnych 60—80 Mk., cena chloranów 600—700 Mk. za tonnę.

### Chlor z kwasu solnego.

Otrzymywanie chloru z kwasu solnego polega na utlenianiu chlorowodoru, bądź zapomocą związków bogatych w tlen, jak brunatniak, bądź tlenem powietrza wobec katalizatorów. Reakcja pierwsza przy zastosowaniu brunatniaka przebiega według równania:  $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O$ ;  $MnCl_2 = MnCl_2 + Cl_2$ ; z powstających przytem roztworów chlorku manganu można z powrotem otrzymać dwutlenek man-







ściach szlam Weldona; wreszcie ogrzewa się do wrzenia parą wodną, doprowadzoną przez rurę z piaskowca. Jeżeli kwas solny wziąć o dostatecznej mocy, to zużywa się go prawie całkowicie. Małe fabryczki używały dawniej naczyń do wywiązywania z gliny palonej, dziś kupują one przeważnie chlor ciekły.

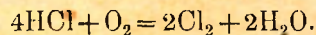
*Regeneracja dwutlenku manganu* została wprowadzona w r. 1865 przez Weldona, jednego z twórców angielskiego wielkiego przemysłu chemicznego. Chlorek manganu strąca się nadmiarem mleka wapiennego w postaci wodorotlenku manganawego, następnie zaś do mieszaniny wdmuchuje się powietrze w temp. 50—55°. Wobec nadmiaru  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  lub  $\text{NaOH}$ , biały  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  utlenia się na związek bardziej utleniony, niż zwykle przy utlenieniu powstający brunatny  $\text{Mn}(\text{OH})_3$ , mianowicie na czarny związek z wapniem „manganian wapniowy” o składzie  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}_2$  aq do  $\text{CaO}$ ,  $2\text{MnO}_2$ , aq; regenerowany dwutlenek manganu zawiera więc chemicznie związane wapno.

Na rys. 63 widzimy przyrząd Weldona. Ług chlorku manganu, spływający z naczyń do wywiązywania chloru *A* do zbiorników *B*, zubożeniu się  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  pompuje zapomocą pompy *C* do żelaznych osadników *D*; stamtąd zaś roztwór klarowny przepływa do żelaznych wież *E* o 10 m. wysokości i 2 m. średnicy. Tutaj roztwór ogrzewamy do 55°; następnie doprowadzamy w ilościach oznaczonych z *F* mleko wapienne, przyrządzane w *GH* i pompowane zapomocą pompy *I*, wreszcie wdmuchujemy, zapomocą podwójnej dmuchawy *K* z kotłem powietrznym *L*, powietrze przez rurę, sięgającą do dna wieży, zaopatrzoną w szereg otworów. Przebieg utleniania kontrolujemy, biorąc próbki i miareczkując coraz to bardziej czerniejący szlam kwaśnym roztworem soli żelazawych i nadmanganianu potasowego.

Pod koniec dodaje się tak zw. ługu ostatniego, to zn. roztworu chlorku manganawego, dopóki jeszcze strąca się wodorotlenek manganawy. Chodzi tu o otrzymanie dwutlenku manganu, zawierającego jak najmniej wapna; szlam o składzie  $\text{CaO}\text{MnO}_2$  daje z  $6\text{HCl} \rightarrow \text{Cl}_2$ , szlam o składzie  $\text{CaO}2\text{MnO}_2$  z  $10\text{HCl}$  daje  $2\text{Cl}_2$ . Utlenianie trwa 4—5 godzin; dla udatnego przeprowadzenia procesu utleniania niezbędna jest obecność ługu chlorku wapniowego. Szlam Weldona spływa z wieży przez *MN* do osadnika *O*, skąd zlewa się roztwór chlorku wapnia i spuszcza do ścieków. W ten sposób traci się 70% całej ilości chloru, szlam zaś pozostały przeprowadza do naczyń do wywiązywania chloru. Wspomniane wielkie straty kwasu solnego przy tym procesie stały się przyczyną jego upadku.

### Metoda Deacona.

Według Hurtera i Deacona utleniamy chlorowódor zapomocą tlenu powietrza wobec katalizatorów



Reakcja nie przebiega wprawdzie do końca, możemy jednak wydzielić niezmienną część chlorowodoru. Jako katalizator służy tu chlorek miedziowy, który z tlenem przechodzi zapewne w tlenochlorek i chlor; tlenochlorek zaś z kwasem solnym daje z powrotem chlorek i wodę. Do procesu Deacona zastosować możemy te same rozważania, co przy omawianiu procesu tworzenia się bezwodnika siarkowego; i tu mamy reakcję odwracalną  $4\text{HCl} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}_2 + 29.4\text{Kal}$ ; w temperaturach niskich przebiega ona w kierunku od lewej strony ku prawej, wodór łączy się z tlenem; w temp. wyższych przeważa powinowactwo wodoru do chloru. Jak we wszelkich procesach egzotermicznych, tak i tutaj, temperatury niskie są pomyślnie dla procesu, ponieważ im niższa temp., tem większa część  $\text{HCl}$  przechodzi w chlor; niestety jednakowoż dopiero w temp. 400°—430° katalizator dostatecznie zwiększa szybkość reakcji. Oczywiście w temp. 450° równowaga ustala się jeszcze szybciej, wydajność chloru jednak się zmniejsza; prócz tego zaczyna się ulatniać chlorek miedzi (mniej lotny jest chlorek miedziowo-sodowy). Według Habera przy zastosowaniu zwykle używanej mieszaniny chlorowodoru z powietrzem w temp. 430° przechodzi 75—80%  $\text{HCl}$  w  $\text{Cl}_2$ ; w temp. 577° zaledwie 50%; przemianę całkowitą uzyskać można, gdyby się znalazł katalizator czynny już w temp. 200°—300°. Powtarzać reakcji

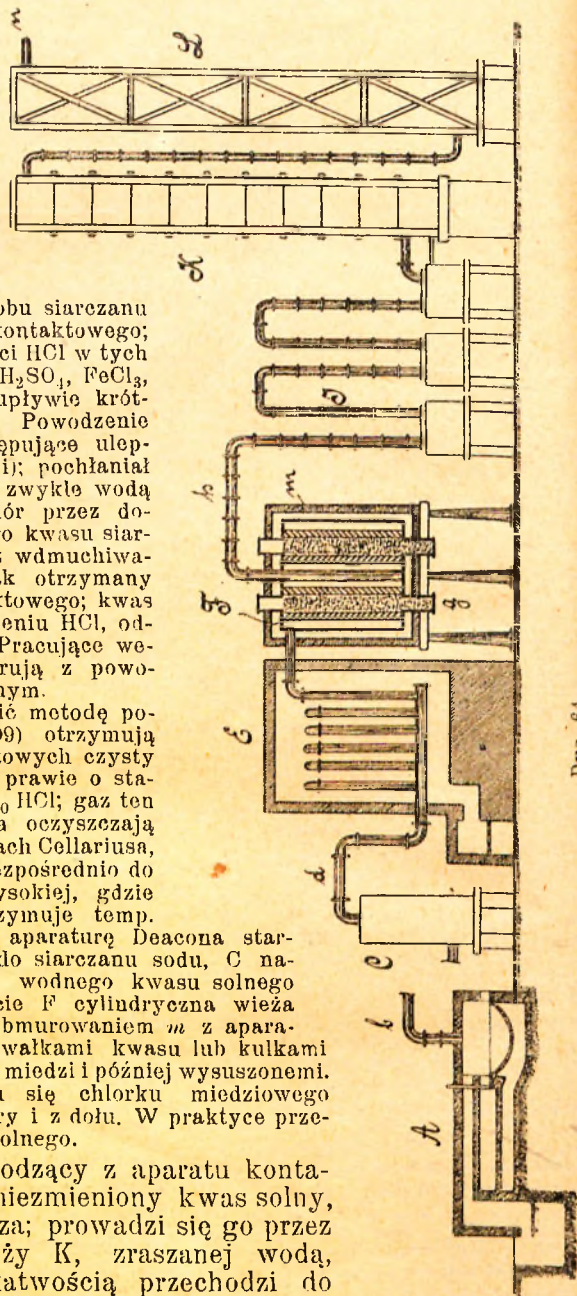


z tą samą mieszaniną reagującą, po usunięciu chloru przez absorbcję, nie można wobec łatwej rozpuszczalności kwasu solnego w płynach, które pochłaniają chlor.

W swej postaci pierwotnej była metoda Deacona niezdolna do życia, to też nie utrzymała się wobec konkurencji z metodą Weldona. Deacon prowadził gazy z pieca do wyrobu siarczanu sodu bezpośrednio do przyrządu kontaktowego; wobec jednak zmiennej zawartości HCl w tych gazach i zanieczyszczenia przez  $H_2SO_4$ ,  $FeCl_3$ , As i pył, masa kontaktowa po upływie krótkiego czasu przestawała działać. Powodzenie zapewnił metodzie dopiero następujące ulepszenie Hasenclevera (z Rhenanii); pochłaniał on gazy z pieca początkowo jak zwykle wodą i wywiązywał czysty chlorowodór przez dopływ do stężonego kwasu solnego kwasu siarkowego 60° B $\acute{e}$ , pod koniec przez wdmuchiwanie powietrza; chlorowodór tak otrzymany prowadził dopiero do pieca kontaktowego; kwas siarkowy powstający po wypędzeniu HCl, odparowywał na nowo do 60° B $\acute{e}$ . Pracujące według tej metody fabryki konkurują z powodzeniem z chlorem elektrolitycznym.

Ostatnio udało się uprościć metodę powyższą. W Mannheimie (1909) otrzymują w piecach mechanicznych siarczkowych czysty wysoko procentowy chlorowodór prawie o stałym składzie, w przybliżeniu 30% HCl; gaz ten z odpowiednią ilością powietrza oczyszczają od  $H_2SO_4$  i pyłu w kilku naczyniach Cellariusza, ogrzewają do 220° i prowadzą bezpośrednio do wieży kontaktowej na 8 m. wysokiej, gdzie ciepło reakcji samorzutnie utrzymuje temp. 400—450°. Na rys. 64 widzimy aparaturę Deacona starszego systemu: A jest to piec do siarczanu sodu, C naczynie chłodzące do kondensacji wodnego kwasu solnego  $H_2SO_4$ ; E podgrzewacz, wreszcie F cylindryczna wieża kontaktowa żelazna, otoczona obmurowaniem *m* z aparatami rurowymi, wypełnionymi kawałkami kwasu lub kulkami glinianymi, napojonemi chlorkiem miedzi i później wysuszonemi. Celem zapobieżenia ulatnianiu się chlorku miedziowego prowadzi się gazy kolejno z góry i z dołu. W praktyce przechodzi w chlor około 65% kwasu solnego.

Strumień chloru, uchodzący z aparatu kontaktowego przez *h*, zawiera niezmienny kwas solny, parę wodną i sporo powietrza; prowadzi się go przez rury chłodzące I do wieży K, zraszanej wodą, w której kwas solny z łatwością przechodzi do roztworu, chlor zaś pozostaje w mieszaninie gazowej; tę osuszają następnie w wieży L, zraszanej kwasem siarkowym. Z odzyskanego w wieży K kwasu solnego usuwamy z łatwością chlor przez wdmuchiwanie powietrza. Otrzymany tą drogą suchy chlor Deacona różni się od chloru Weldona i elektrolitycznego znaczną zawartością bogatego w azot powietrza; zawiera zaledwie 10—12% Cl



Rys. 64.

*NaCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*



i nie nadaje się wskutek tego do fabrykacji wapna bielącego w zwykłych komorach. Hasenclever zarządził temu, wprowadzając aparat opisany na str. 137, powszechnie używany w fabrykach chloru, pracujących według metody Deacona.

### Chlor i kwas solny z chlorku magnezowego.

Od czasu wprowadzenia do fabrykacji sody metody Solvay'a pracowano usilnie nad sposobem otrzymywania chloru niezależnie od siarczynu sodowego. Prace Solvay'a i Monda nad zużyciem chloru z roztworów chlorku wapniowego i amonowego, powstających w metodzie amonjalkalnej, nie dały jednak rezultatów. Zwrócono wówczas uwagę na wielkie ilości (800000 t.) chlorku magnezu w ściekach z fabryk soli potasowych stassfurckich. Krystaliczny chlorek magnezu rozkłada się przy stąpieniu, dając chlorowodór, początkowo uchodzi połowa chloru zawartego w soli, zostawiając tlenochlorek; ostatni można jednak rozłożyć całkowicie na kwas solny i tlenek magnezu, działając nań parą wodną. Bezwodny chlorek lub tlenochlorek magnezu, prażony w strumieniu powietrza, oddaje natomiast chlor, wtedy jednak tylko prawie wszystko, gdy się sam nie stapia, lecz pozostaje porowatym. Pierwsi Weldon i Pechiney w Salindres (Francja) próbowali zastosować metodę tę w skali fabrycznej celem użytkowania soli z ługów macierzystych tamtejszych salin morskich. Zarówno jednak ich doświadczenie, jak próby fabryk soli potasowych w Neustassfurt i Leopoldshall nie dały wyników dodatnich; wyrób chloru zwinięto we wszystkich tych fabrykach; w Leopoldshall wytwarzają uadal kwas solny w sposób następujący: przez zmieszanie zagęszczonego roztworu chlorku magnezu z tlenkiem manganu otrzymuje się płyty z tlenochlorku magnezu o zawartości 40%  $MgCl_2$ , 10%  $MgO$  i 50% wody, płyty te ustawia się jedne obok drugich i nad drugimi w żłobkach w szamotowym piecu szybowym i ogrzewa do żaru płomieniem z paleniska, umieszczonego poniżej. Płyty zesuują się na dół i oddają przy współdziałaniu wody ze spalonego węgla brunatnego większą część swego chloru w postaci niezanieczyszczonego wolnym chlorem, lecz rozcieńczonego gazami spalinowymi chlorowodoru, który kondensuje się w wieżach, zraszanych wodą; otrzymuje się tą drogą kwas solny o mocy zaledwie 15° Bé, lecz zato wolny od arsenu. Produkt prażenia o składzie 85%  $MgO$  i 15%  $MgCl_2$ , po zmieleniu wraca częściowo na nowo do fabrykacji. Większą część produktu zwykle ługują i prażą raz jeszcze, używa się jej do otrzymywania cementu magnezowego. Metody powyższe otrzymywania  $Cl_2$  i  $HCl$  nie rozwiną się prawdopodobnie na większą skalę; trudno im, jak się okazało konkurować z chlorem elektrolitycznym i kwasem solnym z pieców do siarczynu sodu.

Wspomnieć należy o otrzymywaniu kwasu solnego jako produktu ubocznego przy chlorowaniu kwasu octowego, benzolu i t. p. ma to do dziś jedynie lokalne znaczenie; fabrykacja kwasu solnego syntetycznego z pierwiastków wydaje się dziś przynajmniej technicznie nieziszczalną.

### Elektroliza chlorków metali alkalicznych.

Liter. Förster Elektrochemie wässriger Lösungen 1915. Askenazy Die technische Elektrochemie t. 2 1916. Billiter. Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Grossindustrie 1911, 3 tomy; tenże. Die elektrolytische Alkalichloridzerlegung, 1912. Dony - Herauld, Gall, Guye. Principes et Applications de l'Electrochimie. Encyclopédie de Science Chimique appliquée. 1914. Allmand. The principles of applied electrochemistry. 1912.

Od lat 25 weszła w życie metoda otrzymywania chloru, wapna bielącego jednocześnie z zasadami, oraz chloranów i ługów bielących przez elektrolizę chlorku potasu i sodu.

Gdy przepuszczamy prąd elektryczny przez roztwór wodny soli, to części składowe soli, jony wędrują ku elektrodom; tak np. jon dodatni siarczynu miedzi  $Cu^{++}$  wędruje do katody, tam oddaje swój ładunek dodatni, i wydziela się jako miedź metaliczna; jon ujemny ( $SO_4^{--}$ ) wędruje do anody, gdzie oddaje swój ładunek i wytwarza z wodą kwas siarkowy i tlen. Jeżeli anoda jest z miedzi, to bierze udział w reakcji,



anjon  $\text{SO}_4$ ”, wyladowując się, daje z miedzią anody siarczan miedzi  $\text{CuSO}_4$ . W roztworach bardzo rozcieńczonych, przy dużym natężeniu prądu procesom powyższym towarzyszy również rozkład wody. Prócz przemiany zasadniczej, odbywają się przemiany wtórne; w roztworze soli kuchennej mamy jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$ , elektroliza daje jednak wtórnie wodór i ług sodowy; chlor zaś działa na dyfundujący ku anodzie ług sodowy, dając podchloryn i chloran \*).

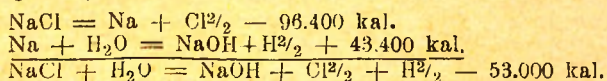
Jeden z twórców współczesnej elektrochemii Ilttorf nauczał w roku 1859, że wszystkie elektrolity, sole, kwasy i zasady, także sole złożone (podwójne cyjanki) składają się z dwóch jonów o przeciwnych ładunkach, i że jony te są identyczne z atomami i grupami atomów, występującymi przy reakcjach chemicznych w roztworach wodnych. Według teorii Arrheniusa z roku 1887, elektrolity są w roztworze wodnym już początki zdysocjowane na wolne jony (dysocjacja elektrolityczna) i jedynie jony wolne przewodzą prąd elektryczny.

Prąd przechodzi przez elektrolit dzięki wędrówce jonów, które wyladowują się na elektrodach. Każdy równoważnik jonowy: 1g. H, 35.5g Cl, 108g Ag, 8gO, 31.8g Cu, 48g  $\text{SO}_4$  posiada ten sam ładunek elektryczny dodatni lub ujemny równy 96.540 kulombom, skąd wynika, że celem wyladowania równoważnika gramowego należy przepuścić prądu 96.540 ampero-sekund (prawo Faraday'a); natężenie prądu, mierzone w amperach, określa, niezależnie od napięcia, ilość wydzielonych na elektrodach pierwiastków i związków.

Jony, pomimo że według Arrheniusa nazywamy je wolnemi, wykazują względem siebie różne powinowactwo, jon tlenowy lub jon  $\text{SO}_4$ ” większe do wodoru niż do Cu; większe do Cu niż do Ag; celem przewyciężenia tego powinowactwa, musimy, ażeby utrzymać trwały prąd, zastosować źródło prądu o pewnym napięciu (mierzonem w woltach), któreby przewyciężyło polaryzację produktów rozkładu, jak gdyby pewne ciśnienie, większe od przeciwi ciśnienia. Całkowita energia elektryczna, potrzebna do elektrolizy, wyraża się iloczynem z natężenia prądu przez napięcie, wyrażonym w woltamperach; 1 woltamper/sek lub 1 wat/sek jest równoważny 0.24 gram. kalorii.

Często porównujemy energję elektryczną z siłą wodną, tę ostatnią mierzymy iloczynem z ilości wody w  $\text{m}^3/\text{sek}$  przez wysokość spadku (ciśnienie w metrach), podobnie energję elektryczną wyrażamy iloczynem z ilości elektryczności w amp/sek przez napięcie w woltach. Nie możemy napełnić nawet najmniejszego zbiornika o wysokości 1.8 m ze zbiornika o 1.1 m wysokości przez rury połączone, ponieważ wysokość ciśnienia jest w tym ostatnim za mała; podobnie nie można rozłożyć rozcieńzonego kwasu siarkowego nawet 100 równolegle połączonemi ogniwami Daniella o napięciu 1.1 wolta, ponieważ działające w kierunku przeciwnym napięcie, wywołane przez powstanie produktów rozkładu wodoru i tlenu, wynosi 1.8 wolta; dwa natomiast takie ogniwa ustawione w szereg, a więc dające napięcie 2.2 woltów, z łatwością wywołują rozkład. Prawo Ohma w zastosowaniu do procesów elektrolizy wyraża się równaniem  $I = \frac{E - e}{W}$ , gdzie E oznacza napięcie źródła prądu, e zaś napięcie polaryzacji.

Energję elektryczną, potrzebną do rozkładu, możemy obliczyć w przybliżeniu z ciepła reakcji; tak np. dla elektrolizy soli kuchennej w roztworze wodnym  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}^{2/2} + \text{Cl}^{2/2}$  obliczamy:



\*) Autor niezbyt ściśle przedstawia procesy elektrolizy; wydzielanie się wodoru przy elektrolizie soli kuchennej nie jest bynajmniej procesem wtórnym, lecz wynikiem faktu, że do wydzielenia wodoru nawet z roztworów alkalicznych, gdzie jonów wodorowych jest minimalna ilość, potrzebne jest napięcie znacznie mniejsze, niż do wydzielenia sodu, nawet z bardzo stężonych roztworów soli sodowych (przyp. tłumacza).



Ażeby z 58.5g NaCl otrzymać 40g NaOH, 1 g. H i 35.5g. Cl, trzeba zastosować  $53.000 \text{ kal} = \frac{53.000}{0.21} = 220.800 \text{ volt/sek}$ , lub 220.8 kilowatów na sekundę lub ponieważ 736 watów równa się sile konia mechanicznego K.M = 300 K.M/sek. Wartość ta pozwala nam obliczyć najmniejsze napięcie, niezbędne dla rozkładu; zużycie prądu w amperach na równoważnik gramowy wynosi 96.540, napięcie więc równa się  $\frac{220.800}{96.540} = 2.3 \text{ wolta}$ .

Znaczną część napięcia zużywa się na pokonanie wysokiego oporu elektrolitu, energia elektryczna przechodzi przytem w ciepło; należy więc, aby otrzymać dostateczne natężenie prądu, stosować większe napięcie na elektrodach, niż napięcie teoretycznie obliczone. Z drugiej strony wydajność elektrolizy zależy wyłącznie od natężenia prądu, najekonomiczniej więc jest pracować z silnymi prądami o niewielkiem napięciu, w tym celu trzeba o ile możności starać się zmniejszyć opór elektrolizy. Stąd wynika istotna potrzeba stosowania elektrod o dużych powierzchniach, oraz dobrze przewodzących, stężonych i gorących roztworów.

Za najtańsze źródło energii elektrycznej uważa się siłę wodną, w związku z tem przemysł elektrochemiczny rozwija się głównie w Alpach, w Norwegji lub koło wodospadu Niagary. Kraje, nie rozporządzające wielką ilością sił wodnych, jak np. Niemcy użytkują do otrzymywania energii elektrycznej tańsze gatunki paliwa, jak węgiel brunatny, torf, gazy w koksowni i w wielkich piecach. Energia elektryczna z węgla brunatnego kosztuje np. fabrykę w Bitterfeld taniej, niż fabrykę w Griesheim z węgla kamiennego. Prąd elektryczny z maszyny rozdziela się pomiędzy liczne niewielkie ogniwa; przyrządów do elektrolizy nie można dowolnie zwiększać, to też setki, a nawet tysiące małych ogniw nadają fabrykom elektrochemicznym charakterystyczny wygląd.

Elektrolizę chlorków prowadzi się technicznie celem otrzymywania 1) chloru i zasady, 2) ługów bielących, 3) chloranów.

Gdy chodzi o otrzymanie 1) chloru i wodorotlenków, należy zapomocą porowatej przepony, „diafragmy” lub inną jaką drogą zapobiec, by ciecz katodowa, zawierająca wodorotlenek, nie mieszała się z chlorem, rozpuszczonym w roztworze przy anodzie; w razie przeciwnym powstają zależnie od warunków dzięki reakcji chemicznej tych produktów bądź 2) podchloryny, bądź 3) chlorany.

### Chlor i wodorotlenki.

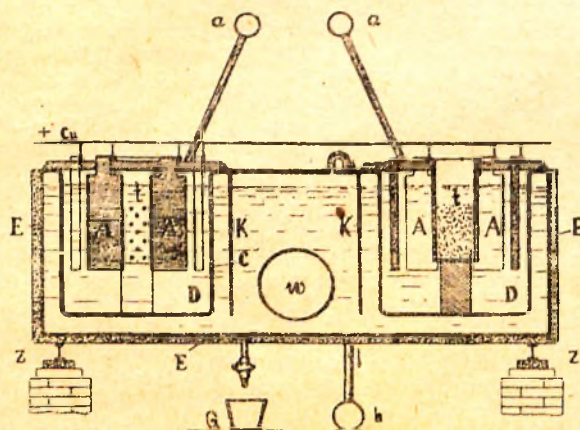
Zasługę stworzenia tej gałęzi przemysłu przyznać należy fabryce Griesheim Elektron (Stroof), która zbudowała szereg fabryk, pracujących według t. zw. metody przeponowej (w Griesheim, Bitterfeld oraz w Rheinfelden pod Bazyleą, gdzie siła wodna 16.000 K.M obsługuje prócz tego fabrykę glinu i sodu. Według tej samej metody pracuje szereg innych fabryk, jak np. Badeńska. Inną metodę, rtęciową zastosowało w r. 1892 towarzystwo Castner - Kellner - Company w Anglii i koło Niagary, na tej samej podstawie pracuje Solvay w Osternienburgu koło Cöthen i w Jemappe (Belgja). Według trzeciej metody, tak zw. dzwonowej pracują fabryki w Aussig, w Bitterfeld, w Buckau—Ammendorf i Greppin. Najnowszą metodę, wypracowaną przez Billitera, stosuje między innymi fabryka w Höchst.

Jednakowe ilości moli chlorku potasu i chlorku sodu zużywają jednakową ilość energii, inaczej ten sam prąd wytwarza 56 gr. wodorotlenku potasowego, a 40 gr. sodowego; z tego względu poddawano początkowo elektrolizie głównie chlorek potasu, dziś naogół elektrolizuje się więcej chlorku sodowego. Na ziemiach polskich w Żabkowiecach elektrolizuje się chlorek sodowy. Produkcja Niemiec wynosiła w r. 1904 50—60.000 t. wapna bielącego, obok 28.000 t. wodorotlenku potasowego i 15.000 t sodowego (włączając potaż i sodę), w r. 1913 produkcja chloru wzrosła do ilości równoważnej 70.000 t.

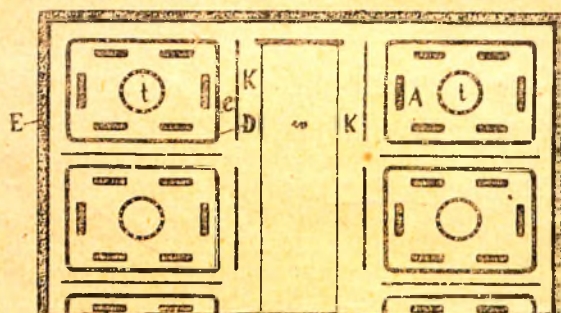


wapna bielącego, odpowiednio zwiększyła się też wytwórczość wodorotlenków. Znaczną ilość chloru elektrolitycznego przerabia się dziś na chlor ciekły.

*Metoda przeponowa fabryki Griesheim-Elektron.* Obszerna skrzynka żelazna o  $5 \times 3,5$  m. powierzchni, pokryta złym przewodnikiem ciepła, podzielona jest na 12 części; na rys. 65 widzimy dwie takie części w przekroju pionowym, na rys. 66 cztery w planie, (według Askenasy'ego). W każdej części zawieszają się skrzynkę anodową *D* o  $1,1 \times 0,75$  m. szerokości i 1 m. wysokości ze ścisłego cementu w żelaznym obramowaniu.



Rys. 65.



Rys. 66.

wyładowuje się, jako chlor gazowy na płytach węglowych; jednocześnie na katodzie wyładowują się jony  $\text{Na}^+$  i  $\text{H}^+$  \*), przyczem z  $\text{Na}^+$  i wody powstaje  $\text{NaOH}$  i  $\text{H}_2$ . Obie części każdego ogniwa są zamknięte z góry, tak że można odprowadzać chlor i wodór osobno przewodami *a* i *h*. W przestrzeni anodowej, która traci zarówno  $\text{Na}$ , jak i  $\text{Cl}$  utrzymuje się stale koncentrację nasyconego roztworu soli przez umieszczenie garnków *z* solą stałą; w przestrzeni katodowej roztwór soli kuchennej przechodzi stopniowo w roztwór wodorotlenku. Ażeby zwiększyć przewodnictwo elektryczne, bierze się elektrody o dużej powierzchni i przy-

\*) Patrz powyżej str. 126 przyp. tłum.

W ścianach tej skrzynki znajduje się 6 przepon porowatych *c* z cementu, a mianowicie po dwie w ścianach podłużnych, po jednej w ścianach węższych. Naprzeciwko przepon umieszcza się w każdej skrzynce anodowej sześć grubych płyt anodowych z węgla *A*, połączonych ze wspólnym przewodem miedzianym *Cu*; w środku skrzynki znajduje się dziurkowany garnek kamionkowy *t*, napełniony stałą solą. W zewnętrznej przestrzeni katodowej wiszą w pobliżu przepon żelazne płyty katodowe *k*, złączone w jeden kompleks przewodników ze ścianami naczynia. Całą skrzynkę napienia się nasyconym roztworem soli;  $\text{NaCl}$  nie powinien o ile możliwości zawierać  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$  i siarczanów; w  $\text{KCl}$  nie powinno być również domieszki  $\text{NaCl}$ . Gdy przepuszczamy prąd,  $\text{Cl}^-$  wędruje przez przeponę do przestrzeni anodowej, gdzie



suwa się o ile to możliwe jak najbliżej jedną do drugiej (10 cm); plyn w kąpeli ogrzewamy zapomocą rury parowej *w* do 80—90°.

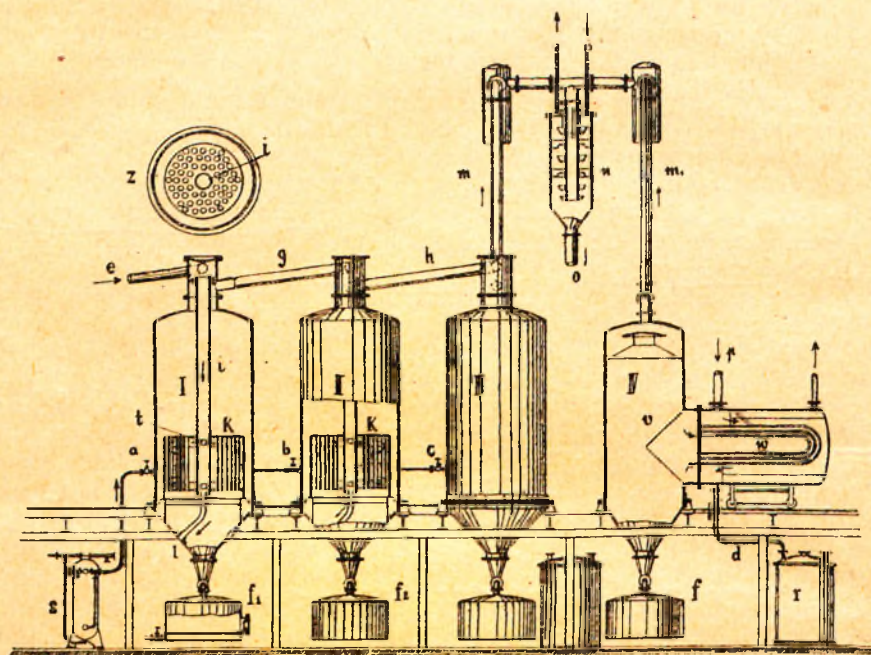
Zapomocą metody przeponowej nie można przeprowadzić całkowicie chlorków w wodorotlenki. Kiedy powstanie większa ilość wodorotlenku, zaczyna on brać coraz to większy udział w przenoszeniu elektryczności, zaczyna się elektroliza także według równania  $2\text{NaOH} = 2\text{Na}' + 2\text{OH}'$ , w której wyniku powstaje na katodzie  $2\text{NaOH} + \text{H}_2$ , na anodzie woda i tlen. Część pracy prądu wtedy, w swym wyniku ostatecznym daje poprostu rozkład wody, marnuje się więc nieużytecznie, a wiążący się tlen jest dla elektrod węglowych szkodliwy. Przerywamy więc elektrolizę, gdy rozłoży się  $\frac{1}{3}$  znajdującego się w roztworze chlorku; plyn katodowy, zawierający około 80g NaOH, względnie 110g KOH w litrze, spuszczaamy i prowadzimy do wyparki, gdzie przy odparowywaniu oddzielamy również wodorotlenek od soli kuchennej.

Dwa razy dziennie należy zapełniać garnek *t* stałą solą i dodawać wody na miejsce odparowanej; co trzy dni opróżnia się całkowicie przestrzeń katodową przez rynnę *G* i napełnia całą skrzynkę świeżym roztworem soli. Dla izolacji skrzynki stoją na podstawkach szklanych z. 30 (28) skrzynek ustawia się w szereg (12 oddziałów każdej skrzynki ustawione są równolegle); prądem zasila je dynamomaszyna o napięciu 110 woltów i natężeniu prądu 2.500 amperów; w ten sposób na każde ogniwo przypada napięcie 3,7 wolta; przy zastosowaniu silniejszych prądów i napięcie jest wyższe. Przy napięciu 4 woltów należy doprowadzić celem otrzymania 35.5g. Cl+40g NaOH+1g. H: —  $4 \times 96.540 = 386.140$  woltamperów lub watekund, t. j. 525 koni mechanicznych  $\times$  na sekundę; czyli że 1 koń mechaniczny może wytworzyć w przeciągu 24 godzin: 5.85 kg chloru = 16 kg wapna bielącego, 6.6 kg NaOH i 0.17 kg. ( $2\text{m}^3$ ) wodoru. Stosując napięcie 3.5 wolta, otrzymalibyśmy przy tem samem zużyciu energii  $\frac{3}{7}$ ; 4.5 wolta —  $\frac{9}{10}$  tych ilości, zato w ostatnim przypadku np. w krótszym czasie. Liczby powyższe są to liczby teoretyczne, w rzeczywistości uwzględnić należy straty prądu, które przecięciowo wynoszą koło 20%.

*Przepony cementowe*, zapomocą których fabryka Griesheim — Elektron zdołała po raz pierwszy wprowadzić elektrolizę do techniki, formuje się według Brenera z cementu portlandzkiego, do którego domieszano nieco stałego NaCl. Po stwardnieniu łąguje się je wodą, wskutek czego NaCl się rozpuszcza, pozostawiając pory w cemencie; przepony takie są bardzo wytrzymałe na działanie łągów i chloru, Azbest natomiast nie jest dość odporny na działanie tych substancyj, jeszcze mniej trwale są zwykłe wyroby gliniane; mocno wypalona kaolina (masa Pukalla) jest za droga. Anody węglowe wyrabia się z mielonego, nie zawierającego popiołu grafitu retortowego lub z koksu ze smoły, zmieszanego ze smołą i wypala dwukrotnie w temp. białego żaru. Anody te są wprawdzie odporne na działanie chloru i zasad, ale tlen in statu nascendi atakuje je, dając dwutlenek węgla, który miesza się z chlorem. O ile do płynu koło anody dostanie się dużo wodorotlenku, zawartość  $\text{CO}_2$  w chlorze dojść może do 10%; z takiego chloru nie można zaś otrzymać wysokoprocentowego i trwałego wapna bielącego. Znacznie lepszym materiałem na elektrody jest grafit Achesona, który otrzymuje się z mielonego koksu przez wypalenie w powłoce z proszku węglowego w piecu elektrycznym na prądzie zmiennym. Koks tworzy po wypaleniu ścisłą masę grafitu, pozbawionego  $\text{SiO}_2$  i wo-



góle popiołu, który ulatnia się w wysokiej temperaturze pieca. Ten grafit Achesona przewodzi dobrze elektryczność i jest bardzo trwały; pod działaniem tlenu powstaje bardzo niewiele  $\text{CO}_2$ . Najbardziej trwałe są elektrody magnetytowe (Griesheim—Elektron) z  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , otrzymywane przez stapianie tlenku żelaza w piecu elektrycznym; elektrody te przewodzą nieco gorzej, niż węgiel, nie tworzą jednak  $\text{CO}_2$  i są trwalsze. Tlen „in statu nascendi” utlenia w tym przypadku chlorek na chloran; przy elektrolizie  $\text{NaCl}$  chloran ten przepada, przy elektrolizie  $\text{KCl}$  natomiast można łatwo oddzielić trudno rozpuszczalny  $\text{KClO}_3$ ; część tlenu, która w postaci gazowego tlenu miesza się z chlorem nie jest szkodliwa. Chloran powstaje również z wodorotlenku, który dyfunduje do przestrzeni anodowej.





Rys. 67.

Do odparowywania ługu sodowego i potasowego elektrolitycznego, służą już oddawna aparaty próżniowe z żelaza lanego; zbudowane na wzór stosowanych w cukrownictwie aparatów do wyparki wielodziałowej. Aparaty te muszą być zaopatrzone w specjalne urządzenia do usuwania strącających się chlorków. Na rys 67 widzimy nowoczesne urządzenie do odparowywania ługu, składające się z aparatów do wyparki trójdziałowej I, II i III, oraz dodatkowego czwartego aparatu IV, według rysunku „Frankfurter Maschinenbau” A. G.

Ług, który odparowywać mamy, o zawartości 80 g  $\text{NaOH}$  lub 110 g  $\text{KOH}$  i około 200—250 g chlorków w litrze dopływa z podgrzewacza przeciwwprądowego przez *a* do aparatu I; para z kotła doprowadzana z góry przez *e*, a następnie przez znajdującą się w środku pionową rurę *i* do części ogrzewalnej *K*, ogrzewa ług do wrzenia. W części ogrzewalnej para przechodzi naokoło z góry na dół, a woda kondensacyjna



spływa przez *I*, ług płynie przez umieszczone w części ogrzewalnej wąskie rury—*s* (patrz przekrój *z*), oraz przez pierścieniową przestrzeń naokoło tej części do góry i na dół. Ponieważ ług i para płyną obok siebie w przeciwnym kierunku, więc też i parowanie jest bardziej energiczne niż w dawnych urządzeniach—np. Roberta. Ług przechodzi z aparatu I przez rury *b* i *c*, kolejno do II i III, para z ługu aparatu I ogrzewa ług w II; para z II—ług w III, różnica temperatur pomiędzy kotłami jest dość duża. Sól, wykrystalizująca przy gotowaniu, spada przez dolny stożek do skrzynki *f* na dno sitowane, skąd ściąga się ciecz zatrzymana w osadzie. Wreszcie ług przechodzi do warnika IV; tutaj w części poziomej *w* znajduje się szereg długich leżących rurek , które łączą się ze stojącą częścią aparatu V, są zaśrubowane w przegrodzie pomiędzy cylindrem pionowym i częścią poziomą; rury te zachowują się, jak sprężyny i znoszą łatwo zmiany temperatury. Para z kotła wchodzi przez *p*, powoduje szybki ruch wrzącej w rurkach  cieczy pomiędzy temi rurkami, a cylindrem *v*, sprzyja to bardzo szybkiemu odparowywaniu. Para z aparatów III i IV idzie przez *m* do kondensatora *n*, połączonego z pompą powietrzną. Spływająca do kondensatora zimna woda skrapla parę i wytwarza zmniejszenie ciśnienia w kotłach; długa rura *o* odprowadza wodę zraszającą i kondensacyjną.

Ług po odparowaniu spuszcza się z warnika IV przez zbiornik z odpowietrznikiem *r*; ług potasowy ma wtedy stężenie 50° Bé i więcej; ług sodowy 45° Bé; chlorków pozostaje w nich bardzo niewiele. 100 g ługu sodowego o stężeniu 45° Bé, t. zn. ciężarze właściwym 1.45 zawierają 42 g NaOH, około 1 g NaCl; 100 g. ługu potasowego o c. wł. 1.53 (=50° Bé) zawierają 51 g. KOH i tylko 0,6 g. KCl. W tej postaci ług idzie zwykle na sprzedaż; do wyrobu mydeł potasowych stosuje się go dziś wyłącznie zamiast używanego dawniej mniej czystego ługu z potażu. Przez dalsze odparowywanie w miskach niklowych i odwirowanie otrzymuje się stały wodorotlenek potasowy o zawartości 90—92%; bardzo czysty produkt otrzymać można przez krystalizację w temp. 60° w postaci wodzianu KOH+H<sub>2</sub>O; poniżej temp. 32° wodzian KOH+2H<sub>2</sub>O. Fabryki elektrochemiczne wytwarzają również potaż (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Ług sodowy odparowujemy zwykle dalej w naczyniach z lanego żelaza, następnie zaś stapiamy (p. str. 97).

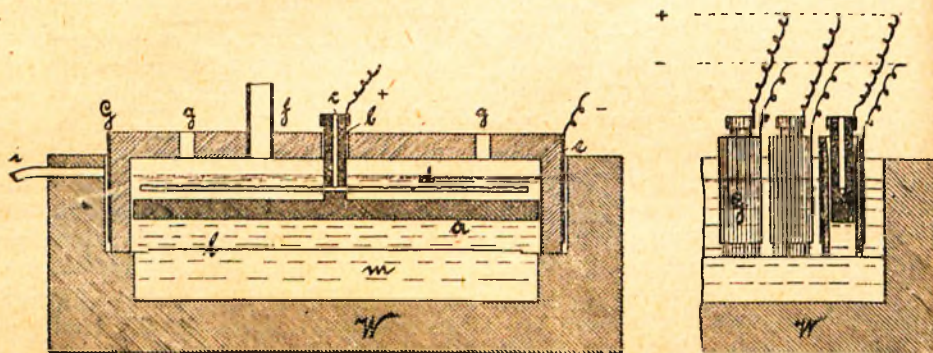
Chlor, który uchodzi w postaci 80—90% gazu, idzie wprost przez wspólne przewody do komór do wapna bielącego; często poddaje się go skropleniu. Wielkie ilości wywiązującego się wodoru (w Niemczech około 10 milionów m.<sup>3</sup> rocznie) prowadzi się do bomb stalowych, napełnianych pod ciśnieniem 150 atm. Wodór ten służy do samospawania oraz przecinania płyt, a także do napełniania balonów sterowych.

*Metoda dzwonowa* nie stosuje ani przepon, ani rtęci, lecz korzysta z różnicy ciężarów właściwych cieczy anodowej i katodowej, by utrzymać pewne uwarstwienie i nie dopuścić przy pomocy „dzwona” do mieszania się tych cieczy. Na rys. 68 widzimy urządzenie opatentowane przez fabrykę w Aussig, do dziś dnia będące w użyciu.

W wannie *W* stoją 22 małe, wąskie otwarte od dołu dzwony kamienne, dzwony są obłożone z zewnątrz blachami żelaznymi, stanowiącymi elektrody. W górnej części przestrzeni wewnątrz dzwona znajduje się anoda z grafitu Achesona *a*, w ten sposób umieszczona, że pomiędzy nią a ścianami dzwona pozostają tylko wąskie szczeliny; wszystkie dzwony są włączone równolegle. Przez otwór w anodzie dopływa od

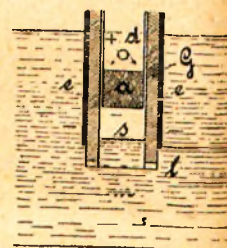


czasu do czasu nasycony roztwór chlorku potasowego, który powoli spływa na dół przez szereg otworków w rurze *d*. Podczas przechodzenia prądu opuszcza się powstający ciężki ług potasowy na dół, wypełnia całe naczynie i odpływa przez przelew *i*. Chlor uchodzi przez *f*, otwory *g* łączą między sobą przestrzeń gazową wszystkich 22 dzwonów. Celem chwywania także i wodoru, umieszcza się katody pomiędzy dzwonami, które są wobec tego nieco dalej od siebie wzajemnie ustawione, a nie tak jak podaje rysunek; gaz uchodzi przez odwrócone rynny, leżące ponad katodami.



Rys. 68.

Alkaliczny roztwór katodowy tworzy w dolnej części dzwona koło *s* (rys. 69) ostrą warstwę graniczną, której utrzymanie jest głównym zadaniem racjonalnego prowadzenia metody dzwonowej. Warstwa ta nie powinna przesunąć się ani do góry, ani na dół, tem bardziej nie powinno się dopuszczać do jej skłócenia. Gdyby ciecz dopływała w sposób przerywany, pas obojętny przesunąłby się do góry z powodu wędrówki jonów  $\text{OH}'$  ku anodzie; w warstwie katodowej elektrolizie podlega głównie  $\text{KOH}$ , w warstwie anodowej  $\text{KCl}$ ; im bliżej do anody, tem mniejszy udział w przenoszeniu elektryczności biorą jony  $\text{OH}'$ , tem większy jony  $\text{Cl}'$ ; na anodzie wyładowują się już prawie tylko jony  $\text{Cl}'$ . Przy ciągłym procesie przesuwaniu się ku górze warstwy obojętnej przeciwstawia się dopływ świeżego roztworu chlorku potasowego z góry; dopływ ten zależy od napięcia na elektrodach i temperatury należy w ten sposób regulować, by warstwa graniczna *s* w dzwonie pozostawała stale w odległości kilku centymetrów od dolnej części anody. Powodzenie procesu zależy w znacznym stopniu od równomiernego doprowadzania i odprowadzania ługów. Przy fabrykacji na wielką skalę odbywa się to samorzutnie odrazu dla tysięcy poszczególnych ogniw.



Rys. 69.

Metoda dzwonowa dostarcza ługi dość stężone o zawartości 120 g. i więcej  $\text{KOH}$  ( $\text{NaOH}$ ) w litrze, i tu jednak nie można doprowadzić elektrolizy chlorków do końca, ponieważ coraz to więcej tlenu występuje w chlorze, tworzy się również nieco chloranu z chloru, rozpuszczonego w spływającej na dół cieczy anodowej, pod działaniem tlenu „in statu nascendi”. Niezbędne napięcie na elektrodach wynosi 4 wolty.

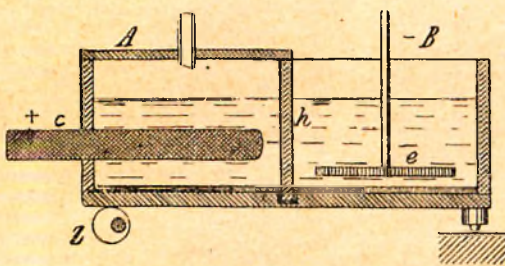


wydajność prądu 85—90%. Wadą są zbyt małe rozmiary aparatów, które muszą być bardzo starannie wykończone i ściśle poziomo ustawione; zaletą prócz znacznej trwałości aparatów, że proces nie wymaga większej kontroli.

*Metoda Billitera* jest napół metodą przeponową, napół dzwonową, względnie warstwową. W płaskiej cementowej wannie żelaznej leży poziomo w dolnej przestrzeni katodowej katoda z siatki z drutu żelaznego i tuż nad nią przepona z tkaniny azbestowej, posypana proszkiem ze szpatu ciężkiego i waty azbestowej, w górnej anodowej części umieszczone są anody z grafitu Achesona. Doprowadzony z góry roztwór soli kuchennej przesiąka powoli przez przeponę na dół, nad przeponą tworzy się warstwa obojętna. Przemiana w NaOH odbywa się tu bardziej równomiernie, dyfuzja wobec braku różnic ciśnienia mniejsza, a przepona otoczona jedynie ługiem trzyma się lepiej, niż przy ustawieniu pionowym. Ług o zawartości 125 g NaOH w litrze ścieka powoli na dół i stamtąd idzie do wyparki. Billiter opracował zresztą jeszcze inne urządzenie do elektrolizy, na metodzie warstwowej oparte, bez przepony.

*Metoda rtęciowa.* Według metody rtęciowej otrzymujemy z roztworu soli początkowo chlor i rtęć (amalgamat sodu); katodę w ogniwie stanowi rtęć, z którą łączy się wyładowany sól, nie reagując narazie z wodą. Rtcęć już w innym naczyniu poddaje się działaniu wody, pod której wpływem powstaje NaOH i wodór, oraz wydziela w stanie wolnym zużyta rtęć. Ta piękna metoda, po pokonaniu wielu trudności, znalazła zastosowanie w kilku odmianach; dostarcza ona bezpośrednio ług sodowy wolny od chloru o zawartości 20—30% NaOH; napięcie na elektrodach musi tu być wyższe, niż w metodach poprzednich i wynosi 5 woltów.

Na rys. 70 widzimy urządzenie według Castnera. W naczyniu A. B. na dnie znajduje się warstwa rtęci, w środku szczelna przegroda *h* oddziela 2 części A i B; przegroda ta jest umieszczona w zagłębieniu w ten sposób, że oddziela w zupełności roztwory w A i B, natomiast zostawia komunikację dla rtęci. (Zwykle stosuje się naczynia złożone z 3 części,



Rys. 70.

przyczem przestrzeń anodowa znajduje się w środku). Przestrzeń anodowa *A* jest napełniona roztworem soli kuchennej, przestrzeń katodowa *B* roztworem ługu sodowego. Rtcęć odgrywa rolę elektrody dwubiegunowej, prąd płynie od anody *c* (węgiel, siatka platynowa) przez rtęć do katody *e* (żelazo). W *A* rtęć jest katodą i tworzy z wyładowującym się sodem amalgamat, podczas gdy chlor wyładowuje się na anodzie węglowej i stamtąd uchodzi nazewnątrz; w *B* amalgamat stanowi anodę, blacha żelazna zaś *e* katodę; tutaj elektrolizuje się roztwór ługu; jon  $\text{Na}^+$  dąży ku katodzie, gdzie wydziela się  $\text{NaOH} + \text{H}$ ; pod działaniem jonu  $\text{OH}'$  na anodzie amalgamat traci sól, tworząc NaOH. Koniecznym warunkiem tego powstawania i rozkładu amalgamatu jest stały dopływ wytwarzanego w *A* amalgamatu do *B*, co osiągamy przez powolne bujanie całego naczynia zapomocą urządzenia ekscentrycznego *z*;



prócz tego powinno w B utleniać się tyleż samo sodu, co redukuje się w A. Zadanie ostatnie nie daje się ściśle osiągnąć, już w A woda i chlor rozkładają nieco amalgamatu, zabierając sód, z tego powodu istnieje w B nadmiar prądu, powodujący utlenianie się rtęci. Ażeby temu zapobiec, Castner-Kellner Co usuwają nadmiar prądu przez połączenie uboczne między żelazem i amalgamatem w B. To powoduje jednak straty prądu, przewyższające 10%. Rtęć wprowadza się w ruch z pomocą sprężonego powietrza.

Solvay stosuje duże ogniwa, w których elektrolizuje tylko chlorek. Z jednej strony nieruchomego korytka dopływa stale powoli rtęć, z drugiej odpływa górna warstwa amalgamatu; roztwór chlorku przepływa w kierunku przeciwnym. Odpływający amalgamat o zawartości 0.2% lub mniej Na rozkłada się w drugim naczyniu gorącą wodą przy pomocy płyt żelaznych, sód przechodzi do roztworu, jako NaOH; koło czerpakowe przenosi odpływającą z tego naczynia rtęć i prowadzi ją do pierwszego korytka. Elektroliza metodą Solvay'a wymaga większego napięcia na elektrodach, niż metoda Castnera. W metodzie Solvay'a, praca prądu odpowiada reakcji  $\text{NaCl} \rightarrow \text{Na(Hg)} + \text{Cl}^{2/2}$ , która zużywa więcej energii, niż reakcja w metodzie Castnera  $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}^{2/2} + \text{Cl}^{2/2}$ .

## PRODUKTY CHLOROWE.

### Chlor ciekły.

Lit. *Teichmann*. Komprimierte Gase 1908.

Skroplony bezwodny chlor oddawna już znajduje się w handlu; możliwość jego otrzymywania na większą skalę zawdzięczamy spostrzeżeniu Knietscha z Fabryki Badeńskiej (r. 1888), że ciecz bezwodna nie działa na żelazo. Przesyła się ciekły chlor w cysternach żelaznych; z tych cystern przelewa się przez sięgającą do dna rurę lewarową do kotłów zapasowych, z których czerpie się chlor już w postaci gazu; na małą skalę stosuje się znane bomby stalowe z dwoma wentylami z brązu. W ten sposób pierwiastek ten, z którym w postaci gazu praca była i niełatwa i niebezpieczna i który był, jako środek bielący i utleniający dostępny jedynie w swych związkach, podchlorynach i chloranach, znalazł duże bezpośrednie zastosowanie w wielkim i drobnym przemyśle do otrzymywania przez chlorowanie kwasu jednochloroocetowego (dla indyga), chlorobenzolu, chlorotoluolu, chloroacetyleny, chloroformu, chloralu,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ; do wywiązywania bromu i t. p. Nawet w jednej fabryce opłaca się chlor, otrzymany w większej instalacji, skroplić po oczyszczeniu od wody, HCl,  $\text{CO}_2$  i  $\text{O}_2$  i rozwieźć w butlach do innych oddziałów. Do otrzymywania ciekłego chloru służy tylko stężony chlor elektrolityczny; rozcieńczony chlor Deacona nie nadaje się zupełnie.

Chlor elektrolityczny wprost z ogniwa idzie przez rury kamionkowe, w których się chłodzi, aby skroplić wodę wraz z kwasem solnym; następnie przez kwas siarkowy, który go suszy, wędruje do zbiorników, stamtąd zaś do aparatury, gdzie następuje skroplenie. Chlor wrze w temp. — 34°, a w temp. + 15° przężność pary wynosi 5,8 atm.; można



go więc skroplić albo tylko przez oziębienie do  $-50^{\circ}$  zapomocą ciekłego dwutlenku węgla, pod zwykłym ciśnieniem; lub też, stosując jedynie chłodzenie wodą pod ciśnieniem 8 atm.

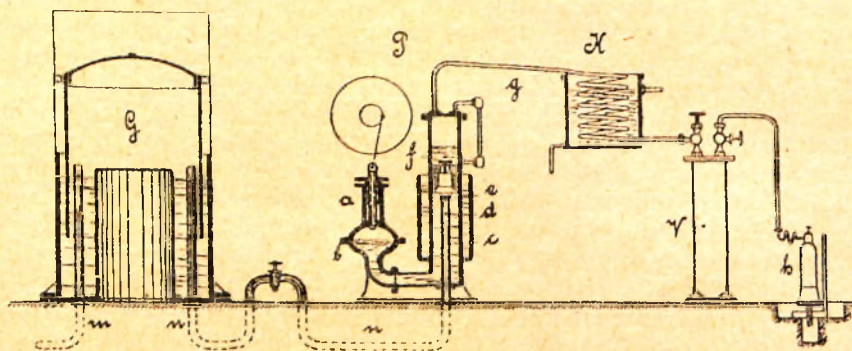
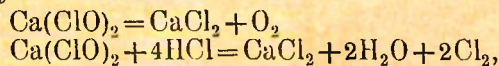


Fig. 71.

Jak widzimy na rys. 71, suchy chlor płynie ze zbiornika G przez *npd* do pompy tłoczącej P, napełnionej w części od *b* do *f* stężonym  $H_2SO_4$ . Tłok *a* przesuwany przy *b* naftą stężoną  $H_2SO_4$ ; wskutek tego chlor zostaje wessany przez wentyl ssący *d* i wtłoczony do góry przez wentyl *f* (w *e* znajduje się ciepła woda), następnie przez *g* do chłodnika K, gdzie się skrapla, i stamtąd do zbiornika V i do stojącej na wadze butli H. Butle te ze stali z wentylami z brązu, o zawartości np. 50 kg., należy co dwa lata sprawdzać na ciśnienie 22 atm.; na litr pojemności butli nie powinno się napełniać ilością większą, niż 1.25 kg. chloru. Ciężar właściwy ciekłego chloru wynosi w temp.  $-10^{\circ}$  około 1.5.

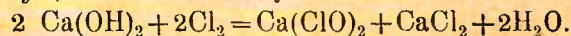
### Wapno bielące (Chlorek wapna).

Do bielenia bawełny i masy papierowej, gdzie chlor się nie nadaje, służą podchloryny. Zwykle stosuje się stały chlorek wapna, mieszaninę podchlorynu, chlorku i wodorotlenku wapnia, oraz wody. Składnikiem czynnym wapna bielącego jest luźno związany tlen podchlorynu, który w roztworze alkalicznym wydziela się powoli, jako taki; wobec kwasów natomiast wydziela chlor:



Kwas siarkowy w nadmiarze wydziela również z wapna bielącego dzięki domieszce chlorku wapniowego tę samą, co solny ilość wolnego chloru.

Wodorotlenek wapniowy, absorbując na zimno chlor, przechodzi w podchloryn, chlorek i wodę:



gdyby reakcja ta przebiegała ilościowo, to produkt otrzymany zawierałby 49% na wagę chloru, w postaci chloru czynnego. W rzeczywistości nie można doprowadzić reakcji do końca wskutek rozkładu podchlorynu na chlorek i chloran; w doświadczeniach na małą skalę można osiągnąć zawartość 42% czynnego chloru; w fabrykach zaledwie 36%. Wobec tego w praktyce przerywa się doprowadzanie chloru do wapna z chwilą osiągnięcia zawartości 36%. Istnieje przypuszczenie, że pozostały wodorotlenek wapniowy łączy się z obu powstającymi solami na sole zasadowe  $Ca(OH)OCl$ , i  $Ca(OH)Cl$ ; na potwierdzenie tego poglądu przytoczyć



można, że z wapna bielącego alkohol nie rozpuszcza  $\text{CaCl}_2$  i że sam produkt nie rozplywa się na powietrzu.

Wapno bielące (chlorek wapna, poprostu chlorkiem często zwany) jest to białe suchy proszek o odczynie silnie alkalicznym; chlor jest w nim zawarty w formie stałej, zdatnej do transportu; wartość wapna bielącego ocenia się według procentów czynnego chloru, lub według stopni Gay-Lussaca, które wyrażają ilość litrów chloru gazowego, jaką wywiązuje 1 kg. chlorku; 36% zawartości chloru odpowiada 113.5 stopniom Gay-Lussaca. Chlorek wapna rozkłada się powoli, przyczem powstaje chloran i wywiązuje się tlen:  $\text{Ca}(\text{ClO})_2 = \text{CaCl}_2 + \text{O}_2$  i  $3\text{Ca}(\text{ClO})_2 = \text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{CaCl}_2$ ; rozkład następuje szybko na świetle słonecznym; powoli w ciemności na zimno. Zapakowany do beczek traci miesięcznie około  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ % czynnego chloru, dlatego też, nie należy wytwarzać większych ilości na zapas; produkt o mniejszej zawartości czynnego chloru jest trwalszy. Bardzo nietrwale są roztwory „chlorku”.

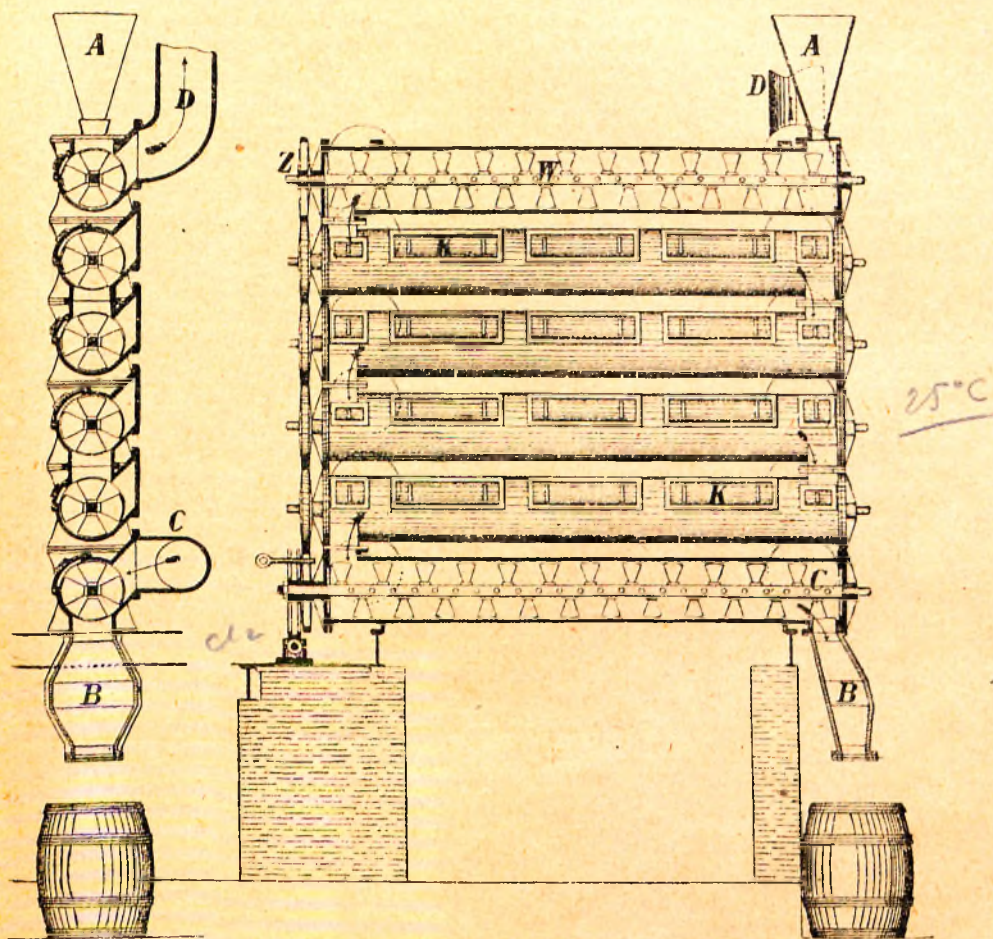
Możemy otrzymywać chlorek wapna zarówno z chloru stężonego elektrolitycznego, (lub Weldona) jak i z chloru rozcieńczonego (Deacona). Wiążemy chlor obu typów zapomocą suchego wodorotlenku wapniowego; w różnych jednakowych aparatach; stężony chlor działa szybko i energicznie na wapno, umieszczone w zwykłych komorach, do wiązania chloru rozcieńczonego służą specjalne aparaty cylindrowe, wprowadzone przez Hasenclevera w Rhenanji. Wapno gaszone powinno być możliwie czyste i zawierać 4% wody w nadmiarze; na zupełnie suchy  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  chlor nie działa. Chlor stosowany nie powinien zawierać kwasu solnego, niewielka domieszka  $\text{CO}_2$  w chlorze elektrolitycznym nie szkodzi; natomiast zawartość  $\text{CO}_2$ , wynosząca powyżej 3—5%, zmniejsza zawartość chloru w gotowym produkcie wskutek tworzenia się  $\text{CaCO}_3$ , oraz wpływa ujemnie na trwałość; 64 części wapna gaszonego dają teoretycznie 100 części 36%-ego wapna bielącego.

Komory do chlorku wapna są zazwyczaj bardzo długie, mają 2 m. wysokości; ściany i dno są z płyt ołowianych zlutowanych i pokrytych asfaltem. Asfalt nie podlega działaniu chloru. Dno i ściany boczne do wysokości 0.5 m wyłożone są nadto płytami z piaskowca, pokrytego grubą warstwą asfaltu; je t to niezbędne wobec tego, że „chlorek wapna“ silniej działa na ołów, niż chlor. Wapno gaszone wrzuca się przez otwory z góry i rozkłada na dnie warstwą grubości 7—10-ciu cm. Chlor doprowadza się przez przewód rurowy gliniany, znajdujący się koło dna, i rozprowadza stamtąd po całej długości komory. Chlor wypiera lżejsze powietrze przez otwory na górze; otwory te po pewnym czasie zamykamy. Wapno pochłania chlor z początku szybko, później wolniej, reakcji towarzyszy wydzielanie się ciepła; temperatura nie powinna jednak w żadnym razie przekroczyć  $25^\circ$ , należy zwracać na to uwagę szczególnie w lecie, należy również unikać nadmiaru chloru. Po doprowadzeniu określonej ilości gazu zamyka się komory i pozostawia w spokoju na 12—24 godzin; w tym czasie chlor zostaje pochłonięty przez wapno. Przed wypróżnieniem komory należy zapomocą ssącej pompy powietrznej usunąć resztki niezaabsorbowanego chloru; dopiero potem mogą robotnicy przystąpić do roboty. Komory umieszcza się na 2—3 m. nad ziemią, ażeby było można wyrzucać gotowy „chlorek“ na dół. Dawniej budowano komory w całości z płyt piaskowcowych, pokrytych asfaltem i stawiano je wprost na ziemi; w tych warunkach trzeba było pakować wapno bielące do beczek w samej komorze, co pomimo zastosowania wentylacji i gąbek ochronnych było bardzo szkodliwe dla zdrowia.

Na rys. 72 widzimy aparat cylindrowy Hasenclevera do otrzymywania wapna bielącego z chloru Deacona. Składa się on z 6, dziś częściej z 8 poziomych, umieszczonych jeden nad drugim cylindrów z lanego żelaza, wyłożonych cegłą 4—6 m długości. W cylindrach tych ślimaki zapomocą kół zębatach z obracają się naokoło poziomych osi W. Wapno gaszone wrzuca się przez A do górnego cylindra; ślimaki przesuwają je na dół kolejno przez wszystkie cylindry w kierunku zaznaczonym strzałkami; chlor wchodzi od dołu przy C i płynie w kierunku odwrotnym do ruchu substancji stałej; gazy, uchodzące przez D, nie zawierają już chloru. Od czasu do czasu



wyrzuca się chlorek wapna nagromadzony w zbiorniku B, zamkniętym zapomocą zasuw, do podstawionych beczek. Ażeby zabezpieczyć żelazne mieszadła przed działaniem chloru, powleka się je warstwą  $BaSO_4$  (Blanc fixe); pokrywy K pozwalają dostać się do wnętrza w razie zakłóceń normalnego biegu. W fabrykach w Stolberg, Rheinau i Wohlegelegen znajduje się po 30 takich aparatów, w których z bardzo rozcieńzonego nawet chloru otrzymują 36% wapno bielące; wszelkie niebezpieczeństwo dla zdrowia robotników jest tam usunięte. Aparaty te nie nadają się do przerabiania stężonego (elektrolitycznego) chloru z powodu zbyt wielkiego ciepła reakcji; chcąc je zastosować, trzeba chlor sztucznie rozcieńczyć powietrzem, tak aby zawartość jego wynosiła 10%.



Rys. 72.

Do bielenia służą świeżo sporządzone bardzo rozcieńczone klarowne roztwory wapna bielącego, które przy beltaniu z wodą oddają powoli do roztworu podchloryn; w osadzie pozostaje tlenochlorek wapnia; ogrzewać nie należy. Bielenie prowadzi się w roztworze alkalicznym, z którego wywiązuje się tlen; pod koniec zakwaszamy, aby zużytkować resztki podchlorynu w postaci chloru. Chlor ten w roztworze wodnym działa również utleniająco, tak że naogół bielenie chlorkiem polega na podobnych przemianach, jak bielenie na słońcu i bielenie wodą utle-



nioną. 1 mol HClO jest równoważny 1 molowi Cl<sub>2</sub> i 1 gramoatomowi O. Wapno bielące możemy również stosować zamiast ozonu do dezynfekcji wody do picia.

Przepuszczając chlor (nie w nadmiarze) pod pewnym ciśnieniem i przy podwyższonej temperaturze przez gęstą breję wapna możemy otrzymać czysty podchloryn wapniowy Ca(OCl)<sub>2</sub> aq w postaci bezbarwnych łusek krystalicznych; w tych warunkach wydzielony podchloryn nie zawiera soli zasadowych. Kryształki podchlorynu zawierają dużo wody i tracą chlor, przez szybkie odwodnienie można z nich otrzymać trwałe 80% chlorek wapna.

Na drodze chemicznej można otrzymywać również wytwarzane dziś częściej elektrolitycznie płyny bielące; tak np. przepuszczając chlor z bomby z ciekłym Cl<sub>2</sub> do rozcieńczonego mleka wapiennego, otrzymujemy roztwór wapna bielącego; przez podwójną wymianę roztworu chlorku wapna z siarczanami sodu, magnezu lub glinu powstają płyny z podchlorynami tych metali. Ostatnio wymieniono płyny bielące działające w roztworze alkalicznym nieco szybciej niż roztwory chlorku wapna; soli stałych natomiast otrzymać nie można.

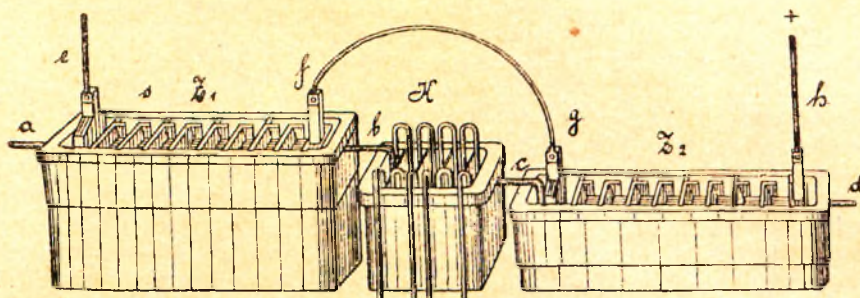
### Elektrolityczne płyny bielące.

Jeżeli poddajemy elektrolizie roztwór soli kuchennej bez przepony i w ten sposób, że ciecz anodowa i katodowa mogą swobodnie mieszać się ze sobą, to nie otrzymujemy osobno chloru i wodorotlenku sodowego, lecz powstaje działaniem na siebie tych substancji podchloryn:  $2\text{NaOH} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{NaOCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Roztwór otrzymany służy bezpośrednio do bielenia. Elektrolityczne bielenie wprowadzone zostało przez Hermite'a i Kellnera i znajduje coraz to większe zastosowanie.

Elektrolizie poddaje się 10% obojętny roztwór soli kuchennej między elektrodami platyno-irydowymi, stosuje się dużą gęstość prądu 1000—1500 amperów na m<sup>2</sup>; podczas elektrolizy należy chłodzić roztwór. Wydajność podchlorynu (HClO=2Cl) wynosi w pierwszej fazie przeszło 90%, wkrótce jednak spada; nie można otrzymać płynów bielących o zawartości większej, niż 3% czynnego chloru, jeżeli się nie chce marnować zbyt dużych ilości prądu. Podchloryn redukuje się mianowicie koło katody na chlorek, szczególnie o ile gęstość prądu na katodzie jest nie duża, na anodzie tworzy się podczas elektrolizy coraz więcej chloranu. Przez dodanie CaCl<sub>2</sub> (str. 140) można zwiększyć wydajność. Pracując z roztworami stężonymi, można lepiej wyzyskać prąd, wychodzi jednak więcej soli; tak np. z 10% roztworu soli otrzymuje się płyn, zawierający 2% bielącego chloru, wydajność prądu wynosi 50%; przy zastosowaniu 20% roztworu osiągamy 3% chloru, gdy wydajność prądu się nie zmienia. Istotne znaczenie ma staranne chłodzenie.

Na rys. 73. widzimy przyrząd do elektrolizy według Schuckerta & Cie. W obu garnkach kamionkowych umieszczono po 9 ustawionych w szereg ogniów, w ścianach szklanych oddzielających ogniwa znajdują się naprzemian u góry i u dołu wąskie otwory przelewowe. Pomiedzy ogniwami znajduje się dwubiegunowa elektroda platynowo-grafitowa; platyna stanowi anodę dla jednego ogniwa, grafit katodę dla drugiego. Przez 18 ogniw płynie od *h* do *e* prąd o napięciu 110 woltów, na każde więc ogniwo przypada napięcie 6 woltów. Z góry przez *a* dopływa 10% roztwór soli kuchennej, zaprawiony niewielką ilością chlorku wapniowego i soli sodowej kwasu żywicowego; roztwór ten płynie zygzakowato przez oba naczynia kamionkowe i znajdujące się między nimi naczynie pośrednie *K*, służące do chłodzenia; przez *d* wypływa roztwór o zawartości 2% bielącego chloru. W przyrządzie Kellnera — Siemensa i Halske naczynie zewnętrzne jest również podzielone ścianami poprzecznymi na szereg oddziałów, roztwór płynie przez wąskie kanały z boku z oddziału do oddziału. Tuż nad dnem leżą płyty szklane owinięte drutem platynowo-irydowym; elektrody te przechodzą pod przegrodami z oddziału do oddziału, w ten sposób, że w jednym oddziale elektroda jest anodą, w drugim katodą. Słaby roztwór otrzymany po przejściu całego systemu prowadzimy zapomocą pompy cyrkulacyjnej z powrotem do pierwszego





Rys. 73.

oddziału i t. d., aż do chwili, gdy powstanie roztwór, zawierający dostateczną ilość czynnego chloru.

Elektrolityczne płyny bielące po rozcieńczeniu do 0,2—0,5% czynnego chloru służą do bielenia masy papierowej, bawełny na tkaniny, lub celulozidn; biela nieco szybciej niż roztwór wapna bielącego, ponieważ są słabiej alkaliczne i ponieważ podchloryn sodowy wogóle lepiej działa od wapniowego. Roztwór przez czas powinien być zdalny do użytku, nie znosi jednak kosztów przewozu. Koszta bielenia elektrolitycznego nie są dziś jeszcze niższe, niż koszta bielenia chlorkiem wapna; łatwiej jest też sporządzić roztwór wapna bielącego o określonej zawartości czynnego chloru.

### Chlorany sodu i potasu.

Chlorany potasu  $KClO_3$  i sodu  $NaClO_3$  zawierają równoważną do chloru użytego do ich otrzymania ilość tlenu użytkowego ( $3Cl_2 = 3O$ ), który w chloranach jest jeszcze mniej mocno związany, niż w azotanach. Wobec tego chlorany mają duże zastosowanie, jako środki utleniające przy otrzymywaniu barwników i w drukarstwie tkanin, jak również przy fabrykacji zapalek i materiałów wybuchowych. Sól potasowa źle się rozpuszcza w zimnej wodzie, krystalizuje łatwo i dlatego łatwo ją otrzymać w stanie stałym; chloran sodowy dobrze się rozpuszcza w zimnej wodzie i łatwiej wobec tego daje się stosować w roztworze. Dawniej otrzymywano chlorany przez wpuszczanie chloru, szczególnie chloru rozcieńzonego Deacona, lub odpadkowego do mleka wapiennego, i następnie przez podwójną wymianę z  $KCl$ , względnie  $NaCl$ . Nowa metoda elektrolityczna ma większe znaczenie tam, gdzie jest do dyspozycji tania siła, np. wodna w Alpach, Szwecji, przy wodospadzie Niagara; całkowicie jednak metodzie elektrolitycznej nie udało się wyprzeć starej chemicznej. U nas otrzymuje się chloran potasu elektrolitycznie. (Radocha, Miedzianki Śląsk). Chlorany zawierają często nieco bromianów, prowadzi to do wybuchów mieszanin chloranów, zawierających siarkę; z pomocą siarczku sodu można bromiany rozłożyć.

*Stara metoda.* Chlor gazowy doprowadza się do żelaznych cylindrów z mieszałem, napełnionych mlekiem wapiennym. Ciepło reakcji ogrzewa płyn do 40—50°, dzięki czemu przemiana powstającego początkowo podchlorynu w chloran doznaje przyspieszenia  $6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O$ . O końcu reakcji świadczy zabarwienie różowawe, wywołane obecnością śladów nadmanganianu. Po zubożeniu roztworu i przesączeniu dodaje się  $KCl$ , poczem wykryszalizowuje  $KClO_3$ ; reszta tej soli wydziela się z ługu macierzystego, zawierającego wielkie ilości  $CaCl_2$ , gdy ług ten poddamy silnemu oziębieniu. Surowy  $KClO_3$  należy jeszcze raz przekryszalizować, by usunąć chlorek; 1 kg.  $KClO_3$  zużywa 7 razy tyle chloru, co 1 kg. wapna bielącego; z wprowadzonego chloru teoretycznie  $\frac{5}{6}$ , w rzeczywistości jeszcze więcej przechodzi do odpadkowego ługu  $CaCl_2$ ; zato rozporządzamy w otrzymanym chloranie ilością użytkowego tlenu, równoważną całej ilości chloru.



*Otrzymywanie chloranów przez elektrolizę.* Metodę elektrolitycznego otrzymywania chloranów opracowali Gall i Montlaur w Vallorbes. Początkowo stosowano przeponeę i doprowadzano w sposób ciągły ług katodowy do przestrzeni anodowej; dziś przeponeę zarzucono. Najczęściej elektrolizuje się obojętne nasycone roztwory chlorku potasu w naczyniach, zaopatrzonych w mieszkadła, zapomocą elektrod z siatki platynowo-irydowej (u nas pracują bez mieszadeł i stosują elektrody magnetytowe). Wywiązywaniu się pewnej ilości chloru na początku można zapobiec, dodając nieco KOH, powoduje to jednak straty w wydajności prądu. Lepszą wydajność otrzymać można, utrzymując kwaśny odczyn roztworu; wolny kwas podchloryny sprzyja tworzeniu się chloranu:  $\text{NaOCl} + 2\text{HOCl} = \text{NaClO}_3 + 2\text{HCl}$ . Duże straty prądu powoduje redukcja powstającego podchlorynu koło katody; można je zmniejszyć przez dodanie małej ilości  $\text{CaCl}_2$ , lub lepiej  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  do elektrolitu. Powstaje wtedy na katodzie cienka powłoka  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , względnie  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , która zachowuje się, jak przepona i przeciwdziała redukcji katodowej. Przy elektrolizie nawet w roztworze alkalicznym powstaje jako produkt pierwszy podchloryn.

Prąd ogrzewa ciecz elektrolizowaną do 70° i wyżej. Roztwór nasycony na gorąco  $\text{KClO}_3$  po spuszczeniu krystalizuje; ług macierzysty po wysyceniu KCl wraca z powrotem do naczyń elektrolitycznych. Proces tworzenia chloranu przebiega w wyniku ostatecznym według równania  $\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{KClO}_3 + 3\text{H}_2$ ; jedynym produktem ubocznym jest więc wodór w ilości 1/2 m<sup>3</sup> na 1 kg. chloranu; przez rozkład wody powstaje też nieco tlenu. Zużycie prądu wynosi teoretycznie na 1 mol (122.6g)

$\text{KClO}_3 \frac{96540 \times 6}{60 \times 60} = 160,9$  amperogodzin. 1 amperogodzina daje więc 0.762 g  $\text{KClO}_3$ ; czyli jeśli napięcie wynosi 5 woltów — 1 kilowatgodzina 152,4 g.  $\text{KClO}_3$ .

*Chloran sodu*  $\text{NaClO}_3$  otrzymujemy wyłącznie przez elektrolizę NaCl, w temp. 70°, dosypując kilkakrotnie NaCl; aż stężenie  $\text{NaClO}_3$  osiągnie wartość, przy której sól ta na zimno częściowo krystalizuje.  $\text{NaClO}_3$  znacznie więcej rozpuszcza się w wodzie, niż NaCl; z roztworów zawierających mniej chloranu trzeba wykrystalizować NaCl przed  $\text{NaClO}_3$ . 100 części wody rozpuszczają w temp. 20° — 99 części  $\text{NaClO}_3$ , 36 NaCl i 7.3  $\text{KClO}_3$ .

Gdy zawartość chlorku w roztworze elektrolizowanym spadnie poniżej 5%<sub>0</sub> zaczyna powstawać przy elektrolizie coraz więcej *nadchloranu*  $\text{KClO}_4$ ; szczególnie sprzyja temu mała gęstość prądu i niska temperatura; wreszcie chloran znika zupełnie. Nadchloran nie powstaje w wyższej temperaturze i w roztworach, zawierających więcej, niż 10%<sub>0</sub> chlorków. W technice otrzymuje się nadchlorany do materiałów wybuchowych, nadają się one do tego celu lepiej, niż chlorany, ponieważ są trwalsze i zawierają więcej tlenu. Nadchlorany potasu i amonu są mało rozpuszczalne w wodzie, sól sodowa rozpuszcza się dobrze. Największe fabryki chloranów i nadchloranów znajdują się w Chedde (Savoy), Vallorbes (Szwajcaria), Epierre (Francja) i koło wodospadu Niagara.

*Zawartość* użytkowego chloru, oraz wydajność prądu oznaczamy przy elektrolitycznym otrzymywaniu chloranów i podchlorynów w sposób następujący. Do obwodu prądu włączamy woltametr (na mierzeniu ilości gazu piorunującego oparty). Wydajność prądu, obliczoną na podstawie pomiarów natężenia prądu i czasu (lub też ilości miedzi straconej we włączonym w obwód woltametrze miedziowym), znajdujemy, oznaczając ilość utworzonego chloranu lub podchlorynu, przyczem cząsteczka  $\text{KClO}_3 = 3\text{Cl}_2$ , a cząsteczka  $\text{KClO} = \text{Cl}_2$ . W tym celu w odmierzonej objętości cieczy oznaczamy obie sole chlorowe roztworem kwaśnego siarczanu żelazawego, miareczkowanego nadmanganianem; w drugiej próbie oznaczamy zawartość podchlorynu kwasem arsenawym; chloran obliczamy z różnicy. Stratę prądu, wywołaną przez elektrolizę wody, wykazuje ilość wydzielonego tlenu w porównaniu z ilością tlenu w woltametrze. Stratę przez redukcję katodową wykazuje różnica między ilością wodoru otrzymaną w woltametrze a ilością w przyrządzie do chloranu. Jeżeli np. w woltametrze wydzielilo się 100 cm.<sup>3</sup> H i 50 cm.<sup>3</sup> O, a przy otrzymywaniu chloranu 100 cm.<sup>3</sup> H i O tlenu, to wydajność prądu wynosi 100%; jeżeli natomiast w naczyniu do otrzymywania chloranu wykazano 100 cm.<sup>3</sup> H i 10 cm.<sup>3</sup> O, to znaczy, że 20%<sub>0</sub> H powstało przez rozkład wody; wydajność prądu wynosi więc 80%<sub>0</sub>.



## ZWIĄZKI AZOTOWE.

### Kwas azotowy. Amonjak. Związki cyjanowe.

Lit.: Lunge, Schwefelsäurefabrikation T. I. 1916. Lunge-Köhler, Industrie des Ammoniaks 1912. Thiele, Salpeterwirtschaft und Salpeterpolitik 1905. Brion—Luftsalpeter 1912. Muhlert, Die Industrie der Ammoniak—und Cyanverbindungen. 1915. Bertelsmann, Technologie der Cyanverbindungen 1906. Dony-Herault, Gall et Guye, Principes et Applications de l'Electrochimie 1914. Oryginaln prace Mościckiego. Chemik Polski r. 1907; Przegląd Techniczny; Metan. 1917; referaty Polzeniusza—Chemik Polski r. 1909; Zawadzkiego, Chemik Polski r. 1917 i 1918; Kosiński, Kwestja azotowa w Królestwie Polskiem 1916.

Azot jest istotnym składnikiem świata organicznego, niezbędnym pokarmem dla roślin i zwierząt. Świat zwierzęcy jest zdolny asymilować jedynie „organicznie związany azot”; źródłem tego azotu jest świat roślinny, który pobiera zwykle azot w formie azotanów i związków amonowych, a wyjątkowo także w formie azotu z powietrza. Przy butwieniu i gniciu ciał zwierzęcych i roślinnych przechodzą organiczne związki azotowe z powrotem w amonjak i azotany (także azot wolny); w ten sposób odbywa się krążenie azotu w przyrodzie.

Saletrę i sole amonowe zużywa się przeważnie w celach nawożenia roślin; zasoby tych produktów, są naogół skromne. Źródłem azotanów i kwasu azotowego jest do dziś dnia przeważnie saletra chilijska z Ameryki Południowej; źródłem amonjaku ta część azotu węgla kamiennego, która przechodzi w  $\text{NH}_3$  przy dystylacji suchej. Nawożenie azotowe należałoby jednak jeszcze znacznie bardziej powiększyć, i zagadnieniem pierwszorzędnej wagi dla rolnictwa jest możliwe obniżenie cen nawozów azotowych przez przekształcenie azotu z powietrza w związki, które przyswajać może roślina. Próby rozwiązania zagadnienia azotowego podjęto z kilku stron z powodzeniem różnemi drogami, a mianowicie przez syntezę kwasu azotowego z powietrza, przez syntezę cyjanamidu z węgliku wapnia i azotu z powietrza, wreszcie przez syntezę amonjaku z pierwiastków. Dla celów przemysłowych kwas azotowy ma największe zastosowanie do wyrobu materiałów wybuchowych; amonjak w przemyśle włókienniczym i w fabrykacji sody amonjalkalnej, cyjanki w metalurgji srebra i złota.

### Azotany.

Saletra potasowa  $\text{KNO}_3$  należy obok potażu drzewnego do najdawniej znanych soli potasowych, krystalizuje łatwo i ładnie, zmieszana z substancjami palnemi służy do wyrobu prochu strzelniczego. Kwas azotowy jest produktem ostatecznym utleniania zawierających



azot substancji organicznych; powstaje wszędzie w glebie w obecności zasad z butwiejących szczątków roślinnych i zwierzęcych przy współdziałaniu grzybków rozszczepiających, fermentów azotowych. Na murach stajni i ustępów pokazują się często wykwitły saletry; w Indiach Wschodnich otrzymuje się do dziś dnia znaczne ilości saletry potasowej przez ługowanie ziemi zawierającej saletrę; wywóz saletry z Indji wynosi około 15000 t. rocznie. We Francji, Niemczech i innych krajach istniały doniedawna sztuczne saletrarnie, które w wieku 18 ym, prowadzone jako przemysł wojenny przez państwo, pokrywały zapotrzebowanie na saletrę do prochu strzelniczego.

W saletrarniach (nitrière we Francji) mieszano w płaskich pokrytych dołach ziemię z wapnem i zawierającymi azot odpadkami kuchennymi i polewano od czasu do czasu gnojówką, krwią zwierzęcą lub moczem; najlepiej do tego celu nadawała się ziemia wydobyta z pod stajen. Ażeby ułatwić dostęp powietrza przierzucano co pewien czas mieszaninę łopatom; wreszcie po upływie miesięcy, a nawet lat wyługowywano utworzone szotany wodą. Fryderyk Wielki kazał stawiać w zagrodach chłopskich mury, polewać je gnojówką i co pewien czas zeskrobywać wykwitły. Surowe produkty złożone głównie z azotanu wapniowego przerabiano dalej w specjalnych fabrykach, strącając ich roztwory potażem i odparowując. Otrzymaną saletrę surową rafinowano w fabrykach prochu przez krystalizację i przemywanie.

Odkrycie w r. 1825 pokładów saletry sodowej t. zw. chilijskiej  $\text{NaNO}_3$  usunęło zczasem potrzebę sztucznych saletrarni. Saletra sodowa występuje w północnej części Chili między morzem a Kordyljerami w okolicach pustynnych, bezdzystych w pokładach grubości  $\frac{1}{2}$ —2 m. tuż pod ziemią pod pokładem z piasku i twardego zlepieńca (costra). Ziemista sól surowa „caliche” zawiera 15—70%  $\text{NaNO}_3$ , sporo  $\text{NaCl}$ , siarczany, nieco  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ , nadchloranów,  $\text{NaClO}_4$  i trochę jodanu  $\text{NaJO}_3$ .

Saletra ta zapewne tworzyła się w przeciągu tysięcy lat z butwiejących substancji roślinnych i zwierzęcych i utworzyła duże pokłady w pustyni pozbawionej odpływu. Zapasy saletry na północy Chili, w Peru i Boliwji (o znacznej zawartości  $\text{KNO}_3$ ) wystarczają zapewne jeszcze na przeszło lat sto. Inne wykryte pokłady w Kalifornji, Kolumbji, Persji, na Kaukazie. i t. p. dotychczas nie są eksploatowane.

Caliche przerabiają na miejscu w około 170 fabrykach na saletrę handlową. W tym celu ługuje się wrzącą wodą w skrzyniach żelaznych, oddziela od pozostałości nierozpuszczonej i poddaje roztwór krystalizacji, otrzymane kryształy przemywa się małą ilością wody i suszy na słońcu. Ług macierzysty wraca jeszcze raz do stacji ługowania, ostatecznie zaś wędruje do fabryk jodu. Niekiedy opłaca się również wydzielanie nadchloranu, znajdującego się w pewnych gatunkach caliche'y w ilości 2—3% i łatwo krystalizującego w postaci trudno rozpuszczalnej soli  $\text{KClO}_4$ .

Saletra surowa o zawartości 95—96%  $\text{NaNO}_3$  stanowi produkt wywozu przeważnie jako nawóz sztuczny. Wywieziono saletry w roku

1850	25.000 t.	1900	1.350.000 t.
1870	150.000 t.	1909	2.101.000 t.
1890	1.000.000 t.	1913	2.702.000 t.

Z ilości tych wywożono do Europy 65—70%, do Stanów Zjednoczonych 20—25%. Najwięcej saletry zużywały Niemcy, w r. 1893 przewaga przywozu nad wywozem wynosiła 446.100 t., wartości 69 milj. mark; w r. 1913 — 746.800 t. wartości 186 milj. marek. Saletrę potasową natomiast z Niemiec wywożono. Podczas wojny dowóz saletry z Chili do Niemiec ustał, wywołało to pewien kryzys i zmniejszenie ogólnego wywozu, wkrótce jednak produkcja i wywóz powróciły do normy z powodu zwiększonego zapotrzebowania głównie w Stanach Zjednoczonych przeważnie do fabryk amunicji. Spożycie saletry w Polsce wykazywało znaczne różnice zależnie od dzietnicy. Por



znańskie zużywało w tym samym stosunku co Niemcy, Kogresówka znacznie mniej, dowóz jednak szybko wzrastał w ostatnich latach przed wojną, w r. 1906 przywieziono do Kongresówki 97 wagonów saletry, w r. 1912 już 2198.

Saletrę sodową, krystalizującą izomorficznie ze szpatem wapiennym w romboedrach, stosowano początkowo jako materiał wyjściowy do otrzymywania saletry potasowej do prochu strzelniczego, od czasu prac Liebiga stosuje się ją w wielkich ilościach, jako nawóz sztuczny; 70% dowozu do Niemiec szło na potrzeby rolnictwa, 15 — 20% do fabrykacji kwasu azotowego, resztę przerabiano na azotany potasu, amonu i baru lub użytkowano w fabrykach kwasu siarkowego metodą komorową; u nas rolnictwo w jeszcze wyższym stosunku było głównym odbiorcą. Saletra chilijska 95% zawiera NaCl, nieco  $KClO_3$  i  $KClO_4$  (0.5%), ten ostatni jest składnikiem niepożądanym, jako trucizna dla roślin. Wartość saletry ocenia się według zawartości azotu; sól czysta zawiera 16.47% N; techniczna 15.6%; saletra potasowa 13.86% N, siarczan amonowy 21.2% N.

*Saletra potasowa* krystalizuje w dużych pryzmatach, izomorficznie z rombownym aragonitem. Stosuje się ją przeważnie do wyrobu prochu, od czasu wynalezienia prochu bezdymnego zużycie jej znacznie się zmniejszyło; pomimo to Niemcy wytwarzały 28.000 t; inne kraje przeszło drugie tyle. Saletra potasowa handlowa jest produktem nader czystym, stosowana do wyrobu prochu nie może zawierać więcej niż 0,005—0.01% NaCl. Możemy otrzymać saletrę potasową przez podwójną wymianę z solą potasową, ponieważ saletra potasowa rozpuszcza się znacznie lepiej od sodowej w wodzie gorącej, znacznie gorzej w wodzie zimnej; początkowo stosowano potaż drzewny; w r. 1863 Vorster & Grüneberg wprowadzili chlorek potasu, dziś wyłącznie stosowany. *Saletra konwersyjna* jest typowym przykładem podwójnej wymiany soli, która dzięki dogodnym stosunkom rozpuszczalności daje i w fabryce wydajność teoretyczną. 100 gr. wody rozpuszczają

		$KNO_3$	$NaNO_3$	NaCl	KCl
w temp.	20°	32 g	88 g	36 g	34 g
"	100°	246 g	176 g	39.6 g	56.5 g

W naczyniach żelaznych zaopatrzonych w mieszałta gotuje się zapomocą pary pośredniej 180 kg. saletry sodowej (95%) i 188 kg. chlorku potasu, (88%, zawierającego NaCl) z 160 kg. ługów macierzystych z uprzedniego procesu; ponieważ woda z ługu nie wystarcza do rozpuszczenia wszystkich soli, wydziela się sól kuchenna, najtrudniej w temp. wrzenia rozpuszczalna, rozpuszcza się natomiast wskutek tego saletra potasowa. Roztwór sący się na gorąco, przemywa pozostałą sól kuchenną i sprzedaje jako sól odpadkową. Po ochłodzeniu gorącego roztworu wydziela się saletra surowa, zawierająca jeszcze kilka procentów NaCl; przemywa się ją wodą i przekrystalizowuje raz jeden z gorącej wody w naczyniach miedzianych z mieszałkami; saletra oczyszczona strąca się jako „mąka saletrzana“ w postaci drobnych białych kryształków. Mąka ta wędruje do wirówek, gdzie ją się raz jeszcze nieco przemywa; po wysuszeniu produkt otrzymany nie zawiera zupełnie chloru. Wszelkie ługi od przemywania odparowuje się, łączy z głównym ługiem macierzystym i stosuje do rozpuszczania nowych ilości soli; teoretycznie niema więc strat. Od czasu do czasu należy usunąć zapomocą sody związki magnezu, nagromadzone w ługach; niekiedy opłaca się również przeróbka na nadchloran i na jod.

*Saletrę wapniową*  $Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$  o 11.86% zawartości N, otrzymuje się wyłącznie z kwasu azotowego z powietrza (patrz 150), saletra ta zaczęła konkurować z saletrą chilijską, jest jednak bardzo higroskopijna, co utrudnia jej zastosowanie w rolnictwie. W handlu znajduje się w stanie częściowo odwodnionym, jako saletra norweska o zawartości 130% N.  $Ba(NO_3)_2$  (p. str. 119).



*Saletra amonowa*, azotan amonu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  jest ważnym wytworem dla przemysłu materiałów wybuchowych, jego znaczenie dla tego przemysłu byłoby jeszcze większe, ponieważ nie daje przy wybuchu osadu i przy rozpadzie na  $\text{N}_2 + \text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$  wywiązuje ciepło, gdyby nie higroskopijność. Azotan amonu rozpuszcza się nader łatwo w wodzie (można uzyskać obniżenie temperatury do  $-16.7^\circ$ ), nie można więc otrzymywać go drogą podwójnej wymiany ze stężonej wody pogazowej i kwasu azotowego lub z saletry wapniowej, amonjaku i dwutlenku węgla. Niżej opisana metoda Mościckiego otrzymywania azotanu amonowego, daje produkt, który można stosować jako nawóz sztuczny.

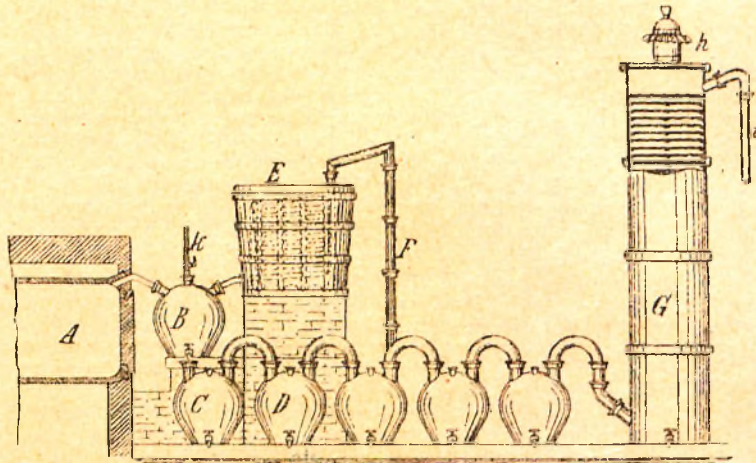
*Azotyn sodowy*,  $\text{NaNO}_2$ , stosowany w znacznych ilościach (koło 5000 t. rocznie) do dwuazowania otrzymuje się z saletry chilijskiej przez stapianie z czystym metalicznym ołowiem w temp.  $420^\circ$ ; według równania  $\text{NaNO}_3 + \text{Pb} = \text{NaNO}_2 + \text{PbO}$ ; przez redukcję grafitem (u nas) lub ostatnio z gazów powstających przy wiązaniu tlenu z azotem w łuku elektrycznym.

### Kwas azotowy.

Jeszcze 40 lat temu otrzymywano kwas azotowy  $\text{HNO}_3$  jedynie jako kwas o cięż. własc. 1.35—1.40, o zawartości  $\text{HNO}_3$  55—65%, lub też jako mocniejszy czerwony kwas dymiący; dziś pokonano wielkie trudności, wynikające z łatwego rozpadu kwasu mocnego według równania  $2\text{HNO}_3 = \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  i głównym wytworem wielkiego przemysłu stał się kwas przynajmniej 92—95% (o cięż. wł. 1.5—1.52). Kwas stu-procentowy jest trwały jedynie poniżej  $0^\circ$ ; wrze przy  $86^\circ$  i rozcieńcza się podczas wrzenia, przyczem temp. wrzenia się podnosi, kwas zaś zabarwia na czerwono tlenkami azotu. Dystylować bez rozkładu pod ciśnieniem atmosferycznym możemy dopiero kwas o 35% zawartości wody, (cięż. wł. 1.4) w temp.  $120^\circ$ . Celem otrzymania kwasu azotowego działamy na saletrę chilijską (95—96%), niekiedy suszoną, a nawet oczyszczoną, kwasem siarkowym stężonym, wziętym w stosunku podług równania  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3 + \text{NaHSO}_4$ ; powstaje obok kwasu kwaśny siarczan sodowy. Reakcja powyższa przebiega już w temp. koło  $150^\circ$ ; chcąc otrzymać siarczan obojętny, przy zużyciu połowy tylko powyższej ilości kwasu siarkowego, musielibyśmy zastosować temperaturę znacznie wyższą, skutkiem czego byłby rozkład kwasu azotowego; ważną jest też rzeczą, że kwaśny siarczan topi się w niskiej temp. i w stanie płynnym łatwo daje się usunąć z retort. Celem otrzymania kwasu azotowego bardziej rozcieńczonego o cięż. wł. 1.35—1.4 stosuje się kwas o  $60^\circ \text{Bé}$  (kwas Glowera), aby otrzymać kwas mocny o cięż. wł. 1.5 trzeba wziąć  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stężony o  $66^\circ \text{Bé}$ ; nadmiar kwasu siarkowego nie wpływa dodatnio na stężenie kwasu azotowego, pogarsza natomiast kwaśny siarczan, który zwykle przerabia się dalej w fabrykach siarczanu sodu. Reakcję działania  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na  $\text{NaNO}_3$  prowadzi się przeważnie i dziś jeszcze w retortach, w leżących cylindrach żelaznych o pojemności 500—1000 kg. saletry, ogrzewanych na wolnym ogniu; do cylindrów tych mamy dostęp po obu stronach czołowych; często również stosuje się naczynia stojące z lanego żelaza z pokrywą, najrozmaitszej wielkości i postaci. Pary kwasu azotowego i stopiony kwaśny siarczan nie działają na lane żelazo nieporowate, t. j. takie w którym przy tężeniu nie powstały pęcherzyki gazów; gorzej jest z ciekłym  $\text{HNO}_3$ . Skraplanie przechodzących par odbywa się przeważnie w naczyniach kamionkowych (turylach) przez chłodzenie powietrzem, poczęści też z pomocą chłodzonych wodą węzownic glinianych, na zakończenie



stawia się wieżę zroszoną wodą celem zatrzymania resztek gazów azotowych. Najrozmaitsze systemy walczą tu o pierwszeństwo. Wypróbowany system kondensacji (Griesheim) widzimy na rys. 74.

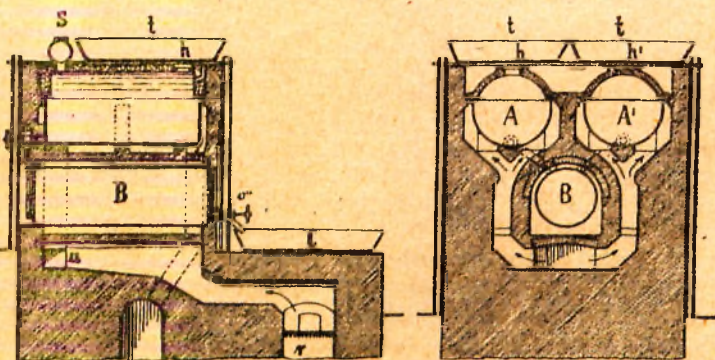


Rys. 74.

Pary, wychodzące z retorty *A*, przechodzą przez garnek kamionkowy *B*, stamtąd przez kamionkową węzownicę *E*, umieszczoną w beczce z wodą, następnie przez rurę *H* do szeregu dalszych garnków kamionkowych i wreszcie do wieży płytowej *G*, zraszanej wodą. Początkowo przy najniższej temperaturze przechodzi kwas najmocniejszy (92<sup>o</sup>/<sub>o</sub>—95<sup>o</sup>/<sub>o</sub>), ale zanieczyszczony lotnemi związkami chloru, następnie przechodzi główna ilość, jako kwas mocny i czysty, wreszcie kwas słabszy, zawierający czerwone gazy nitrozowe i kwas siarkowy. Rura *K*, wstawiona do odbieralnika *B*, pozwala na wdmuchiwanie powietrza podczas dystalacji, dzięki czemu usuwamy z kwasu czerwone pary i lotne związki chloru (NOCl). Temperatura wody chłodzącej w *E* pozwala na regulowanie ilości kwasu spływającego stamtąd do *B*; kwas można spuszczać frakcjami do *C*. W wieży *G* wszystkie gazy rozpuszczają się w spływającej z góry wodzie, dając kwas azotowy o ciąż. własc. 1.3. Na zakończenie dystalacji ogrzewa się silniej retortę; kwaśny siarczan pieni się nieco, być może tworząc pyrosiarczan  $2\text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ; stop spuszcza się z retorty w stanie ciekłym.

Bardziej celowy system dystalacji, wypracowany przez Uebła (Rhe-nanja), polega na zastosowaniu trzech łącznie pracujących retort leżących.

Retorta dolna *B* (rys. 75) i obie górne *A* i *A*<sub>1</sub> mają wspólne palenisko *r*; w *B* jest oczywiście temperatura wyższa. Na zmianę do *A* i *A*<sub>1</sub> wprowadza się przez otwory *h* saletrę i kwas siarkowy, w temp. 150<sup>o</sup>—170<sup>o</sup> przechodzi większa część kwasu azotowego o zawartości 92—95<sup>o</sup>/<sub>o</sub> przez *s* do kondensacji; stop spływa następnie przez wentyl

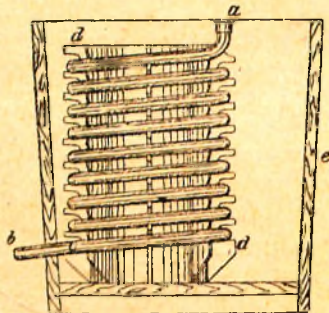
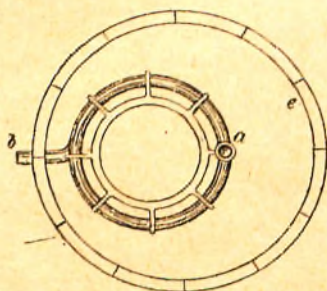


Rys. 75.



*v* do kotła dolnego B, w którym znajduje się gorący kwaśny siarczan sodu o temp. 250°; tam w temp. 250°—400° stop oddaje resztę kwasu w postaci osobno zbieranego kwasu rozcieńczonego. Połowę pozostałego kwaśnego siarczanu spuszcza się przez umieszczony w pewnej odległości od dna wentyl *v* do miski C; reszta pozostaje w B. Przez czas potrzebny, by retorta A oziębiła się nieco i można ją było na nowo naładować, pracuje retorta A<sub>1</sub>, z której zawartość po ukończeniu dystalacji spuszcza się do B. Zapomocą klap możemy kierować gazy z paleniska, po ogrzaniu przez nie B, pod A lub pod A<sub>1</sub>. Pracując systemem Uebela, oszczędzamy na czasie, przestrzeni i opale, a także otrzymujemy więcej wysoko procentowego kwasu.

Badeńska Fabryka prowadzi dystalację w sposób ciągły. Pięć kotłów z lanego żelaza ustawia się w szereg, jeden nieco wyżej od drugiego; wszystkie mają wspólne palenisko, które zapownia im stopniowo temp. 120°—400°. Mieszaninę saletry i kwasu siarkowego wprowadza się stale do kotła 1; mieszanina ta spływa przez rury przelewowe przez 2—5, z kotła 5 spływa kwaśny siarczan sodu. Pary kwasu z różnych kotłów zbiera się osobno; najwięcej kwasu i najbardziej mocnego dają 1 i 2. Pewne trudności sprawia uszczelnienie rur przelewowych (z żelaza krzemowego), łączących kotły.



Rys. 76.

Wielkie zalety przypisać należy metodzie Valentinera dystalacji próżniowej, która pozwala zapobiec rozkładowi mocnego kwasu dzięki obniżeniu temperatury, oraz skrócić czas trwania dystalacji. Wielkie trudności, związane z należytem uszczelnieniem, oraz z zabezpieczeniem ssącej pompy powietrznej przed działaniem gazów nitrozowych, zostały pokonane.

Fabrykacja kwasu azotowego jest uzależniona od możliwości otrzymywania wytrzymałego na działanie kwasów i temperatury materiału kamionkowego; szczególnie trwałe winny być węzownice do chłodzenia (p. rys. 76). Są to luźne węzownice, wypalane wprawdzie łącznie z podstawą kamionkową *dd*, lecz nie przytopione do tej podstawy, tak by rury mogły swobodnie poddawać się zmianom, wywołanym przez wahania temperatury. Nie mniej ważnym czynnikiem jest dobór odpowiednich kitów, jak kit z azbestu i szkła wodnego, z mąki szmatowej, kit Stella i t. p. Tłoczenie i ssanie gazów nitrozowych odbywa się zapomocą wentylatorów glinianych.

Mocny kwas azotowy o cięż. właśc. 1.50—1.52 działa dzięki swemu słabo związanemu tlenowi, jako środek silnie utleniający; zapala słomę i drzewo, wskutek czego można przesyłać go tylko specjalnymi pociągami w balonach szklanych, opakowanych ziemią okrzemkową; najlepiej zaś wytwarzać na miejscu zużycia. Kwas azotowy służy w dużych ilościach po zmieszaniu ze stężonym kwasem siarkowym do nitrowa-

nia np. w fabrykacji nitrogliceryny i nitrocelulozy; dlatego też często przesyła się już taki gotowy kwas „mieszany” siarkowy z azotowym. Do fabrykacji nitrogliceryny stosuje się np. kwas złożony z 36.5% HNO<sub>3</sub> o zawartości 91.6% oraz 63.5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o zawartości 97%; taka mieszanina zawiera 5% wody; nie powinna wykazywać więcej niż 0.2—0.3% N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, i wcale chloru. Nitrobenzol i inne właściwe nitrozwiazki otrzymujemy zapomocą kwasu słabszego o cięż. wł. 1.35—1.40, zmieszanego z 1—2 częściami 66-stopniowego kwasu siarkowego; kwas rozcieńczony ma zastosowanie także do fabrykacji kwasu siarkowego; wprowadza się go tam do wieży Glovera.

Kwas azotowy rozcieńczony służy do rozpuszczania metali, trawienia płyt z miedzi do sztychów miedzianych, do otrzymywania azo-



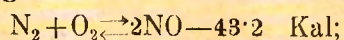
tanu srebra i innych azotanów; dawniej stosowano kwas ten w metalurgji do oddzielenia złota od srebra; dziś to zarzucono.

Kwas czerwony dymiący o cięż. wł. 1.4—1.5 zabarwiony na czerwono wskutek obecności dwutlenku azotu otrzymywano dawniej przez dystylację saletry z mniejszą ilością kwasu siarkowego w wysokiej temperaturze; dziś otrzymywany mocny kwas czysty zupełnie usunął potrzebę tego dymiącego kwasu. Kwas azotowy 100% otrzymuje się z  $N_2O_5$ , jest on trwały jedynie poniżej  $-40^\circ$  w postaci bezbarwnego śniegu. Wytwórczość Niemiec, które najwięcej kwasu zużywały, wynosiła przed wojną 100000 t., licząc na kwas 100%.

### Zawartość kwasu azotowego (Lunge i Rey).

Cięż. właściwy.	Stopnie Baumé	100 gr. kwasu zawierają g. $HNO_3$	100cm <sup>3</sup> kwasu zawierają g. $HNO_3$
1.000	0.0	0.10	0.1
1.025	3.4	4.60	4.7
1.050	6.7	8.99	9.4
1.075	10.0	13.14	14.1
1.100	13.0	17.10	18.8
1.125	16.0	20.99	23.6
1.150	18.8	24.83	28.6
1.175	21.4	28.62	33.6
1.200	24.0	32.34	38.8
1.225	26.4	36.01	44.1
1.250	28.8	39.80	49.8
1.275	31.1	43.62	55.6
1.300	33.3	47.47	61.7
1.325	35.4	51.51	68.3
1.350	37.4	55.76	75.3
1.375	39.4	60.27	82.9
1.400	41.2	65.27	91.4
1.425	43.1	70.95	101.1
1.450	44.8	77.24	112.0
1.475	46.4	84.41	124.5
1.500	48.1	94.04	141.0
1.510	48.7	98.05	148.1
1.520	49.4	99.62	151.4

*Kwas azotowy z powietrza.* Już Cavendish (1781) wykazał, że iskra elektryczna, przepuszczana przez powietrze, tworzy pewną ilość tlenków azotu. W wysokiej temperaturze łuku elektrycznego powstaje tlenek azotu NO według równania:



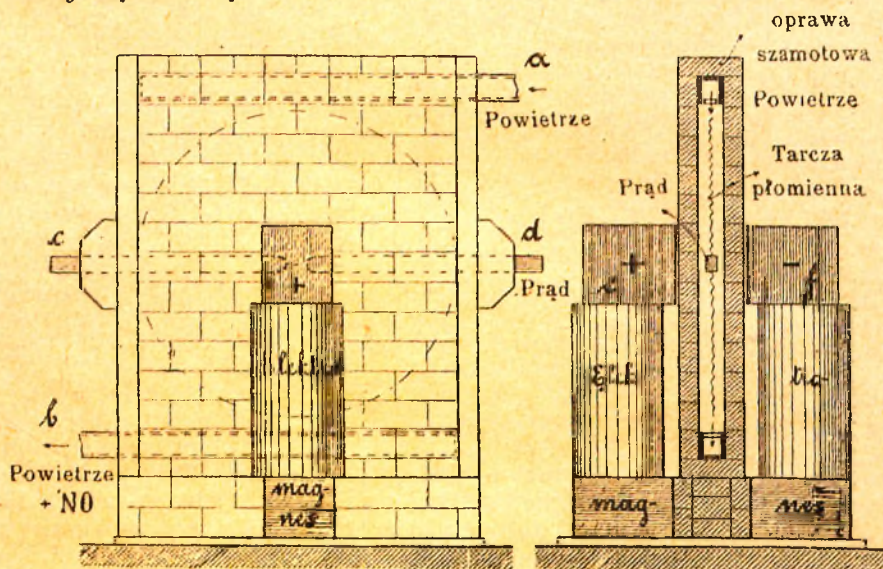
Reakcja jest endotermiczna, wobec tego sprzyja jej wysoka temperatura; w niskiej temperaturze przebiega w kierunku odwrotnym, stan równowagi określa równanie  $\frac{C_{(O_2)} C_{(N_2)}}{C_{(NO)}^2} = K$ . Poniżej  $600^\circ$  łączy się tlenek azotu egzotermicznie z tlenem, tworząc czerwony dwutlenek azotu  $NO_2$ , który rozpuszcza się w wodzie i daje kwas azotowy i azotawy.

Według Nernsta ustala się (w powietrzu) równowaga w temp.  $2000^\circ$  przy zawartości 1.2% objęt. NO, w temp.  $2500^\circ$ —2.6%, w temp.  $3000^\circ$ —5.3% NO; przyczem w temp.  $2500^\circ$  w przeciągu ułamka sekundy; około



1500° po upływie kilku godzin. Tworzenie się NO w łuku elektrycznym nie jest jednak zjawiskiem czysto termicznym, ponieważ Haber otrzymywał w łuku „zimnym” w powietrzu 10%; w mieszaninie bogatszej w tlen do 14% NO. Mamy więc tu do czynienia z chemią, co nazywamy działaniem „czynnego” azotu ewentualnie i tlenu, podobnie jak to widzimy przy ozonie. Rodzaj łuku elektrycznego odgrywa tu dużą rolę; dla syntezy tlenku azotu najodpowiedniejszy jest mocno rozcieńczony łuk prądu zmiennego o wysokim napięciu, natomiast w induktorze iskrowym (w którym powstaje dużo ozonu), oraz w lampie łukowej tworzą się tylko ślady tlenków azotu. Zawsze niezbędne jest szybkie oziębianie ogrzanych gazów, co ma na celu przeszkodzić powrotnemu rozkładowi utworzonego NO; w temp. 1000° z powodu małej szybkości reakcji NO jest praktycznie trwałe.

Za twórców nowego przemysłu uważać należy Norwegów Birkelanda i Eyde'a (1903), którzy od roku 1907 stosują w fabryce w Notoden o sile 40000 koni mechanicznych tak zwaną „tarczę” Birkelanda. W r. 1907 zbudowano nowe instalacje, oparte na metodzie Schönherra, głównie w Norwegji, gdzie zużytkowano wodospad Rjukan i inne o sile 300000 koni. Szereg fabryk zbudowano nad Niagarą, w Szwajcarji (Chippis według Mościckiego), we Francji i Tyrolu (według Paulinga), w Polsce (w Borach według Mościckiego); niemieckie fabryki naogół zarzuciły tę metodę.



Rys. 77.

Na rys. 77 widzimy piec do otrzymywania tlenku azotu z powietrza w łuku elektrycznym według Birkelanda i Eyde'a, o dzielności 3000 kilowatów. Pomiędzy ścianami szamotowemi powstaje wąska przestrzeń, przez którą przedmucha się powietrze w ilości 1—1½ m³ na sekundę. Powietrze wchodzi przez a, wychodzi przez b. Cały piec ma kształt stojącego koła. W środku pomiędzy dwiema chłodzonymi wodą elektrodami miedzianymi pali się łuk prądu zmiennego o napięciu 5000 woltów. Silny elektromagnes, z biegunami e i f odchylają łuk w kierunku prostopadłym do linii sił. Wskutek tego tworzy się wewnątrz pieca płaska okrągła tarcza o 1½—2 m. średnicy, zwana „słońcem elektrycznym”. Powietrze wychodzi z pieca, ogrzane do 1000°, zawiera 1·5—2% objęt. NO.

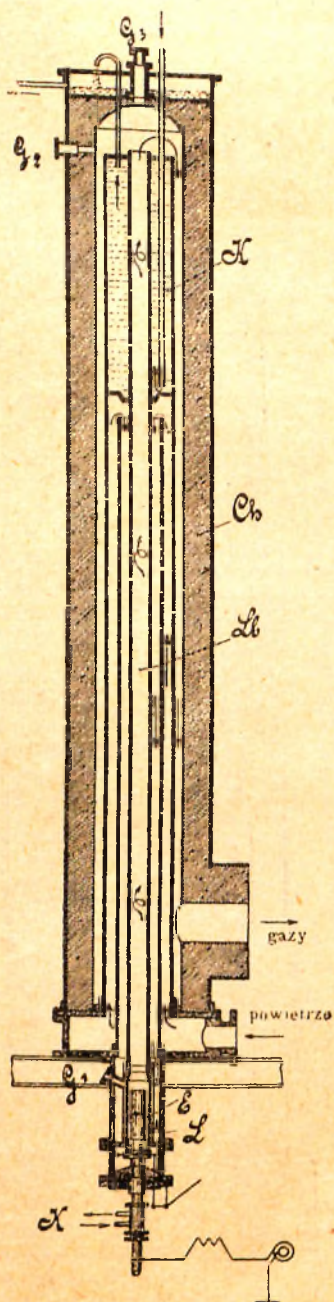


Na rys. 78 widzimy piec Schönherra. Łuk prądu zmiennego o wysokim napięciu pali się w wewnętrznej rurze żelaznej początkowo między dolną elektrodą  $E$  i elektrodą pomocniczą  $G_1$  i ścianą rury; następnie jednak dopływający w kierunku stycznej i unoszący się wobec tego spiralnie ku górze strumień powietrza, porywa łuk ze sobą do wysokości zależnie od napięcia i natężenia prądu 5—7 m. ku elektrodom  $G_2$  i  $G_3$ ; łuk oczywiście wskutek tego znacznie się rozcieńcza. W razie zgaśnięcia łuk zapala się na nowo pomiędzy  $E$  i  $G$ . Gazy, wychodzące z pieca, chłodzą się wodą koło  $K$  i następnie napływającym powietrzem, według zasady przeciwwprądu. Powietrze, dopływające do pieca, podgrzewa się wskutek tego do  $500^{\circ}$ , gazy wychodzące z pieca o zawartości  $1\frac{1}{2}$  —  $2\%$   $\text{NO}$  mają temperaturę  $850^{\circ}$ . Ściany pieca są uziemione (połączone z ziemią przewodnikiem).

Trzeci typ łuku elektrycznego opracowany został przez Paulinga. Łuk pali się między stojącymi elektrodami, które oddalają się od siebie w formie rogów, tak iż łuk unoszony do góry przez ciepłe powietrze staje się coraz dłuższy i cieńszy, przerywa się wreszcie i zapala na nowo u dołu.

W kraju naszym fabryka w Borach, a w Szwajcarii fabryka w Chippis pracują według metody Mościckiego.

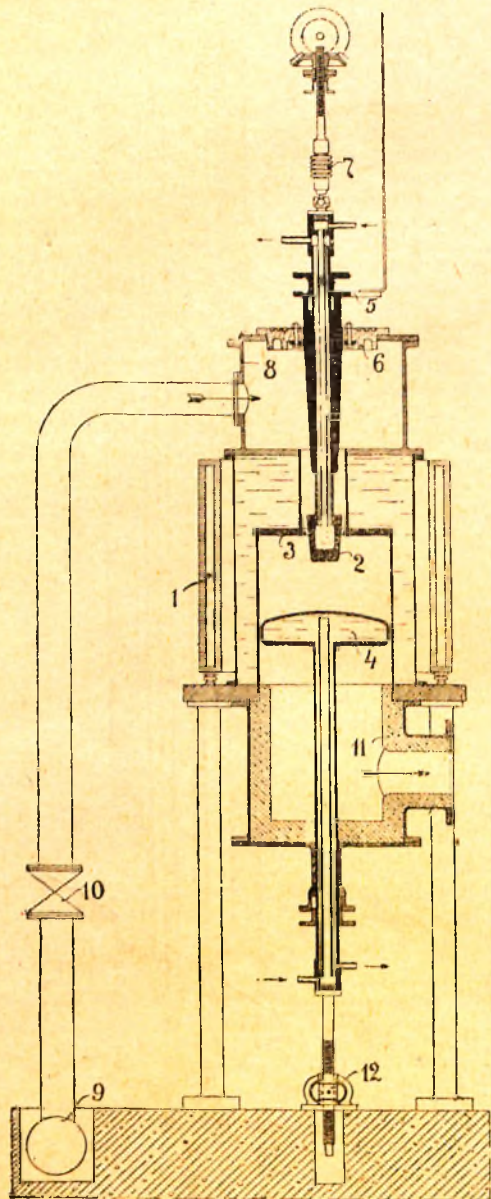
W piecu Mościckiego, rys. 79, łuk elektryczny pali się między dwiema koncentrycznymi elektrodami miedzianymi, wewnętrzną (2), chłodzoną wewnątrz wodą i zewnętrzną (3), chłodzoną z zewnątrz. Doprowadzenie prądu do elektrody wewnętrznej mamy w (5), elektroda zewnętrzna jest uziemiona. Szpula elektromagnetyczna (1), zasilana prądem stałym, wytwarza pole magnetyczne, które działa na łuk w kierunku prostopadłym do kierunku łuku i do kierunku linii magnetycznych. Łuk, zapalony między elektrodami w najwyższym miejscu między nimi, obsuwa się na dół, pociągnięty przez powietrze, i pod działaniem pola magnetycznego wiruje, przyczem jeden jego koniec opisyje koło na obwodzie elektrody wewnętrznej, drugi porusza się po wewnętrznej przedstawia się oku, jako świetlana tarcza, prostopadle do niej przechodzi powietrze z rury zbiorczej (9), przez zasuwę (10) i komorę (8). Grzybek chłodzący (4), który można przesuwac zapomocą urządzenia (12), ułatwia szybkie chłodzenie gazów, te przez komorę (11) z wyściółką ogniotrwałą wędrują do urządzeń absorbcyjnych. Dobre warunki chłodzenia gazów sprawiają, że utworzony tlenek azotu nie rozpada się z powrotem; metoda pozwala osiągnąć koncentrację  $\text{NO}$  w gazach uchodzących, wyższą, niż w piecach innych (około  $2\frac{1}{2}\%$ ).



Rys. 78.



Próbowano otrzymywać kwas azotowy z powietrza także *na drodze cieplnej*: Häusser otrzymuje pewne ilości tlenku azotu, powodując w bombach wytrzymujących wysokie ciśnienie wybuch mieszaniny gazu z koksowni z wzbogaconem w tlen powietrzem (koksownia de Wendel koło Hamm).



Rys. 79.

Duże trudności sprawia utrzymanie z gazów, zawierających tlenek azotu, kwasu azotowego lub azotanów. Gazy te służą do ogrzewania naczyń, do odparowywania i po oziębieniu częściowem wędrują do obszernych komór, gdzie tlen, znajdujący się w wielkim nadmiarze, utlenia NO na NO<sub>2</sub>. Stamtąd gazy przechodzą do zraszanych wodą wież granitowych, wypełnionych kwarcem, gdzie rozpuszcza się znaczna część tlenków azotu, dając roztwór kwasu azotowego:  $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$  i  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ ; dla zupełnego utlenienia NO na NO<sub>2</sub> i przemiany NO<sub>2</sub> na kwas azotowy potrzebne są duże przestrzenie i dużo czasu. Przez kilkakrotne zraszanie otrzymać można kwas o zawartości 40% HNO<sub>3</sub>. Gazy przechodzą zwykle jeszcze przez wieżę z mlekiem wapiennym i komory z kamieniem wapiennym, gdzie tworzy się azotan wapnia. Kwas miesza się z tęgim z wież wapiennych, przyczem uchodzi kwas azotawy, który wraca do wież zraszanych wodą; na zakończenie zobojętnia się CaCO<sub>3</sub> i odparowuje w warnikach próżniowych według systemu Kestnera. Prof. Mościcki wypracował i wprowadził w fabrykach w Chippis i Borach własną metodę absorpcji tlenków azotu, która pozwala mu z łatwością otrzymywać kwas azotowy 40%, nie zawierający kwasu azotowego<sup>1</sup>; z kwasu tego Mościcki otrzymuje przez dystalację z kwasem siarkowym kwas azotowy stężony.

Głównym wytworem przemysłu łukowego jest do dziś dnia jednak saletra wapniowa, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O, która znajduje się w handlu w po-

<sup>1</sup> Patrz Metan r. 1917.



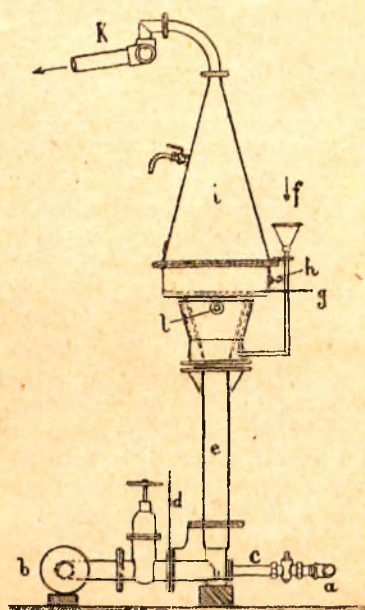
staci soli częściowo odwodnionej o zawartości 13% N; używa się ją w rolnictwie zamiast saletry sodowej. Część kwasu przerabia się na azotan amonu; istnieje też zamiar otrzymywania saletry potasowej. Jeżeli gazy z pieca zraszamy roztworem sody lub ługu sodowego w temp. 200°—300°, t. j. wtedy gdy zawierają mniej więcej jednakową ilość cząsteczek NO<sub>2</sub> i NO; to powstaje wolny od azotanów azotyn sodowy NaNO<sub>2</sub>.

W roku 1913 wyprodukowano około 70.000 t. saletry norweskiej i spodziewano się w krótkim czasie osiągnąć wytwórczość 200000 t., t. j. 0.6 t. na k. mech. Jest to zaledwie 8% zużycia saletry, ilość zatem stosunkowo b. niewielka.

*Kwas azotowy z amonjaku.* Przemiana amonjaku w azotany ma stosunkowo niewielkie znaczenie dla rolnictwa, olbrzymie natomiast dla przemysłu wojennego, t. zn. fabrykacji prochu i materiałów wybuchowych, dla przemysłu barwników i dla fabryk kwasu siarkowego metodą komorową. Przeprowadzając NH<sub>3</sub> z niewielkim nadmiarem powietrza w temp. 600° ponad odpowiednim katalizatorem można otrzymać 95% teoretycznie obliczonej ilości tlenków azotu.

$2\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 = 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O} + 107 \text{ Kal.}$   
NO wobec nadmiaru powietrza daje NO<sub>2</sub>, z którego w wieżach zraszanych wodą otrzymujemy HNO<sub>3</sub>. Najlepszymi katalizatorami są platyna i tlenek żelazowy, do którego dodano nieco bizmutu. Reakcja jest egzotermiczna, wydziela dużo ciepła, amonjak zaś powyżej 700° łatwo rozkłada się na pierwiastki, trzeba więc starannie regulować temperaturę. Amonjak powinien być bardzo czysty; otrzymuje się go z wody pogazowej, lub z cyjanamidu wapnia najlepsze wyniki jednak daje amonjak syntetyczny (Haber).

Na rys. 80 mamy przyrząd kontaktowy do utleniania amonjaku według Franka i Caro („Bamag”). Amonjak dopływa przez *a*, powietrze wciągane przez wentylator rurą *b*, krążki kalibrowe *c* i *d* regulują ilości gazów; koło skrzydłowe z glinu miesza gazy, woda chłodząca w *f* nie dopuszcza do przegrzewania gazów. W *g* leży siatka platynowa z delikatnej tkaniny, którą ogrzewa do ciemno-czerwonego żaru prąd elektryczny, płynący z *h*. Tlenki azotu wraz z parą wodną uchodzą przez hełm *i* z blachy żelaznej, wyłożonej glinem, a następnie przez rurę glinową *k*.



Rys. 80.

W celu otrzymania produktu handlowego zagęszcza się gazy metodą *alkaliczną* lub *kwaśną*. Metoda pierwsza polega na przepuszczaniu gazów przez wyłożone kamionką wieże żelazne, w których spływa roztwór sody, rozpuszczający tlenki azotu w postaci azotanu sodowego; po odparowaniu roztworu otrzymujemy czystą, wolną od azotynów saletrę sodową; z niej przez dystylację z H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> można otrzymać wysoko procentowy kwas azotowy. Ta metoda wojenna była nader nieekonomiczna; dziś absorbuje się tlenki azotu w wielkich wieżach kamiennych z granitu lub kwasotrwałych cegieł. Otrzymany w ten sposób rozcieńczony kwas azotowy miesza się ze stężonym kwasem siarkowym i dystyluje w kolumnach zapomocą pary wodnej lub gazów ogniowych; do odbie-



ralnika przechodzi kwas azotowy o cięż. właśc. 1.5, natomiast u dołu kolumny spływa rozcieńczony kwas siarkowy, który następnie steża się w aparatach Kesslera, lub innych.

Metoda powyższa, wypracowana, już w czasie wojny umożliwiła państwu centralnym zaopatrzenie się w kwas azotowy, niezbędny do fabrykacji materiałów wybuchowych. Staraniem państwa wybudowano w Niemczech wiele dużych fabryk, które łącznie z fabrykami cyjanamidu i syntetycznego amonjaku pozwalają dziś Niemcom obchodzić się bez saletry chilijskiej. Metoda nie wymaga wielkich instalacyj elektrycznych, jak metoda lukowa i to jest jej wielką zaletą.

### Amonjak.

Amonjak, w postaci soli, główne zastosowanie znajduje w rolnictwie. Siarczan amonowy jest obok saletry najważniejszym nawozem azotowym. W Polsce, z wyjątkiem ziem b. zaboru pruskiego mało dotychczas stosowano siarczan amonu, natomiast kraje, rozporządzające koksowniami, jak np. Niemcy pokrywały znaczną część swego zapotrzebowania związków azotowych siarczanem amonu. Zawartość azotu w czystym  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  wynosi 21.2%, w  $\text{NaNO}_3$ —16.5%; cena azotu zawartego w siarczanie amonu jest nieco niższa, niż cena azotu w saletrze; tłumaczy się to tem, że roślina trudniej przyswaja sobie sole amonowe. Przemysł stosuje amonjak do otrzymywania sody amonjalkalnej, do oziębiarek, do pralni wełny, materiałów wybuchowych, barwników i innych preparatów organicznych, wreszcie ostatnio do fabrykacji kwasu azotowego.

Źródłem amonjaku były dawniej kości i mocz, od lat 60 niemal wyłącznie węgiel kamienny, dziś otrzymujemy również amonjak z azotu powietrza drogą syntezy wprost z pierwiastków lub z cyjanamidu wapnia. Przy suchej dystalacji węgla kamiennego w gazowniach i koksowniach, tylko część azotu, zawartego w węglu (w ilości od 1.0—1.6%) przechodzi w amonjak:  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  całości zależnie od gatunku węgla i sposobu ogrzewania; znaczna część uchodzi w postaci azotu wolnego poczęści powstałego wskutek rozpadu  $\text{NH}_3$  w wysokiej temperaturze; mała część dystyluje w postaci HCN lub związków organicznych, mniej więcej połowa w temp. 1000° pozostaje związana z węglem w koksie (może w postaci azotku). Główna część  $\text{NH}_3$  przechodzi w temp. 500—700°; poniżej 450° natomiast (p. koksownictwo) azot zupełnie jeszcze (w żadnej postaci) się nie wydziela. Cała ilość zawartego w węglu azotu uwalnia się dopiero przy spaleniu lub zgazowaniu węgla; wobec wielkiej ilości pary wodnej 80—90% tego azotu przechodzi w amonjak. Wydajność amonjaku przy otrzymywaniu gazu Monda (str. 31) lub gazu mieszanego (S 30) jest trzy razy większa, niż przy dystalacji węgla; koksownie, gdzie dystyluje się węgiel mokry, wykazują wydajność większą od gazowni zwykłych. Narazie we wszystkich krajach prowadzi się rabunkową gospodarkę co do azotu z węgla; zwiększenie choćby dwukrotnie wydajności otrzymywanego dziś z węgla amonjaku większe miałyby bodaj znaczenie, niż dotychczasowe metody syntetyczne.

Skład węgla nie daje dostatecznych wytycznych co do podziału azotu między produkty dystalacji węgla: Wahania co do tego podziału u różnych węgla są znaczne:

	Węgle z Westfalji.	W. Śląskie.	W. z Zagłębia	Saary.	W. angielskie
Koks	30.0—35.6%	—	63.9%	—	48—65%
Azot wolny ( $\text{N}_2$ )	47.1—55.0%	—	16.1%	—	21—35%
Amonjak $\text{NH}_3$	10.5—14.6%	12.4—21.4%	8.5—13.9%	—	11—17%
Cyjanowodór (HCN)	2—4%	—	—	—	—
Smola	1.3—1.4%	—	—	4.1%	0.2—1.5%



Na rys. 81 widzimy wyrażone w formie krzywych wyniki dystalacji węgla górnośląskiego w różnych temperaturach (Simmersbach). Wysoką wydajność 24.1%  $\text{NH}_3$  osiągnięto tu już w temp. około  $900^\circ$ , dalsze podwyższenie temperatury nie wpłynęło na zwiększenie tej wydajności; powyżej  $900^\circ$  azot wydziela się jedynie w postaci wolnego azotu; jeszcze w temp.  $1000^\circ$  pozostało w koksie 50% azotu; w  $1.200^\circ$  już tylko 26.4%.

Pewną ilość amonjaku otrzymuje się z gazów z wielkich pieców w Szkocji zasilanych węglem, nie koksem; także przy dystalacji łupków bitumicznych, gdzie głównym produktem jest parafina; mniejszą rolę jako źródło amonjaku odgrywa wywar z melasy (str. 163) i dystalacja kości (str. 185). Poważnym źródłem amonjaku mógłby być mocz ludzki; składnik moczu, mocznik, przechodzi rychło w węglan amonowy. W moczu 100.000 osób, oddanym przez rok, znajduje się 600 t  $\text{NH}_3$ ; dystalacja rozcieńczonych odchodów ludzkich jest jednak zbyt droga; stosuje się ją tylko gdzie niedzie we Francji, naogół lepiej wyzyskać zawarty w nich  $\text{NH}_3$  drogą zraszania okolicznych terenów.

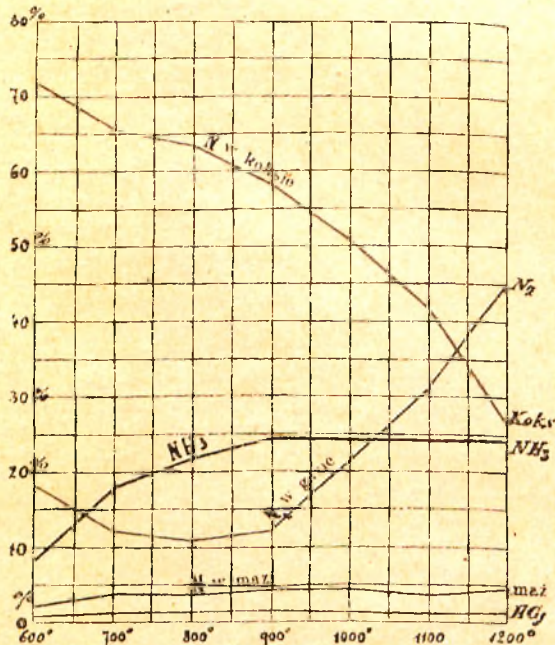
Wytwórczość siarczanu amonowego wynosiła:

	1910	1913
Niemcy	104.000 t.	549.000 t.
Anglja	217.000 t.	439.000 t.
Stany Zjednoczone	58.000 t.	177.000 t.
Francja	37.000 t.	75.000 t.
Belgja, Austrija i inne kraje	68.000 t.	170.000 t.
Ogółem	484.000 t.	1.410.000 t.

Wytwórczość ziem polskich z wyjątkiem Górnego Śląska (35.447 t. w r. 1913) była nader nikła, z powodu słabego rozwoju gazownictwa i braku koksującego się węgla. 85% wytwórczości w Niemczech przypada na koksownie, w Anglii koksownie dostarczają  $\frac{1}{3}$ ; gazownie — połowę; Francja otrzymała w r. 1905 13.000 t. z odchodów (10000 t. w Paryżu). Polsce przypada połowa produkcji G. Śląska.

Amonjak, zawarty w gazie, powstającym przy dystalacji węgla w koksowniach i gazowniach, wymywamy z reguły zimną wodą; rozpuszczają się sole amonowe kwasów zawartych w gazie:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$  i t. p. W ten sposób otrzymuje się jednak bardzo rozcieńczony roztwór wody amonjakalnej, dlatego też w wielu koksowniach otrzymują bezpośrednio siarczan amonowy, prowadząc uwolniony od przeważnej ilości smoły gaz do kwasu siarkowego.

Woda pogazowa, lub amonjakalna, otrzymywana w gazowniach przy silnem chłodzeniu zawiera, wobec wielkiej lotności węglanu i siarczku amonowego zaledwie tylko 30 — 50 g.  $\text{NH}_3$  w litrze; w koksowniach, gdzie chłodzenie jest słabsze, zaledwie 8—15 g. Większa część tego amonjaku związana jest z  $\text{CO}_2$ , mniejsza z  $\text{H}_2\text{S}$ , niewielka z  $\text{HCN}$ ; amonjak związany z temi kwasami stanowi amonjak „lotny”;  $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{10}$  części stanowią sole amonowe mniej lotne, a mianowicie chlorek, siar-



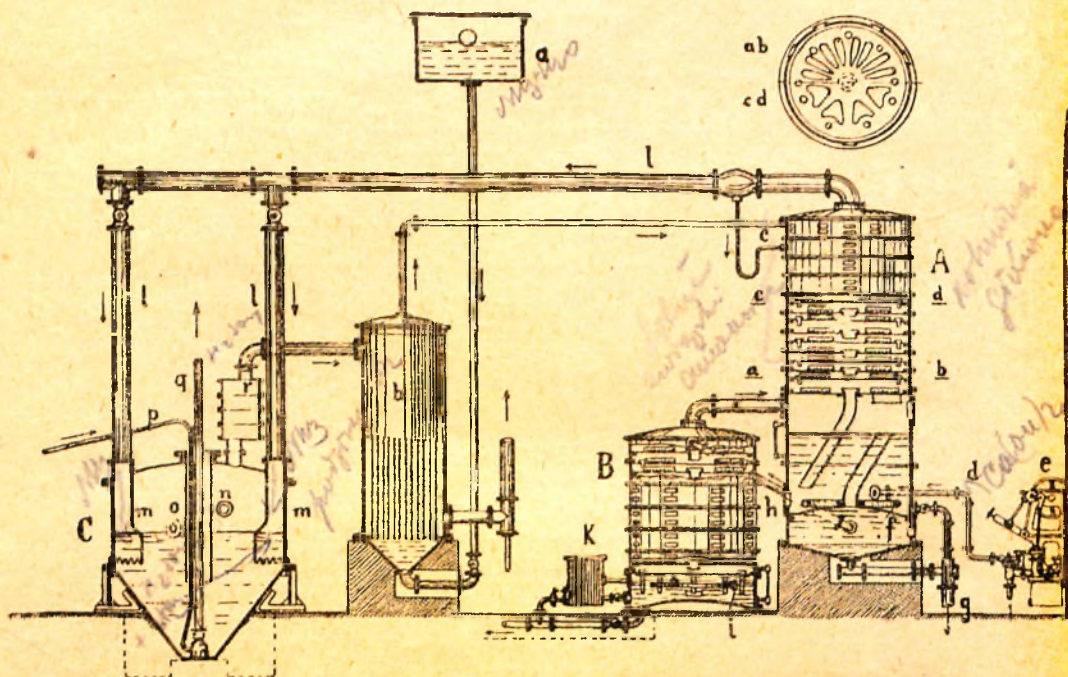
Rys. 81.



czan, tiosiarczan i rodanek. Celem odpędzenia tego amonjaku z wody pogazowej trzeba dystalować z wapnem. W niewielkich ilościach znajdują się w wodzie pogazowej pirydyna, acetonitryl, fenol i substancje smołowe.

### Siarczan amonu, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Po oddzieleniu od cięższej smoly poddaje się wodę pogazową dystalacji początkowo bez dodatków, następnie dodaje się wapno w ilości, odpowiadającej zawartości soli amonowych nietlonych. Przechodzące pary wprowadza się do kwasu siarkowego o stężeniu około 45°Bé, przyczem dzięki dość dużemu ciepłu zobojętniania woda zawarta w parach amonjaku i kwasie siarkowym paruje, tak iż przy ciągłym prowadzeniu



Rys. 82.

procesu wydziela się stały siarczan amonu. Aparaty dystalacyjne, które raczej aparatami do odpędzania nazwaćby należało, ponieważ chodzi tylko o odpędzenie rozpuszczonego, związanego w cieczy gazowego amonjaku są zbudowane na wzór kolumn do dystalacji spirytusu. Są to wysokie kolumny, podzielone na oddziały przez dna poprzeczne z dzwonami zanurzonemi w cieczy i rurami przelewowemi; woda amonjakalna spływa z góry na najwyższe dno; z dołu dochodzi gorąca para, która podgrzewa na każdym dnie ciecz do wrzenia, porywa z sobą amonjak, wzbogacając się weń w miarę unoszenia się ku górze. Istnieje wiele konstrukcyj takich aparatów, na rysunku 82 widzimy aparat do odpędzania amonjaku Feldmanna, zbudowany całkowicie z żelaza łanego w bardzo wielkich wymiarach. Składa się on z dwóch kolumn o 2 m. szerokości i wysokości łącznie 9 m. Aparat ten może przerobić w przeciągu 24 godzin 300 m.<sup>3</sup> wody amonjakalnej, co odpowiada 10—15 t. siarczanu amonowego.



Woda amonjakalna płynie przez regulator *a*, najpierw do podgrzewacza rurowego *b* i następnie przez *c* do kolumny głównej A. 9 górnych oddziałów tej kolumny zawiera na 18 denkach poprzecznych na zmianę po szerokiej w środku i kilku wąskich z brzegu koło płaszczu rurach, przez które ciecz spływa na dół. Para wędruje ku górze, przez ustawione w formie gwiazd na wszystkich 18 dnach dzwony koło ich ząbkowanych brzegów i zagotowuje ciecz, pokrywającą denka. W tej części aparatu zostają odpędzone lotne sole amonowe. Do dolnej połowy kolumny A doprowadza się przez *d*, zapomocą pompy *e* mleko wapienne; pompa z przestawialnym skokiem pracuje samorzutnie w sposób ciągły; do mniejszych aparatów stosuje się pompy ręczne. Po dokładnem zmieszaniu zapomocą dopływającej przez *f* gorącej pary spływa zużyty szlam wapienny przez *g* do rynny ściekowej; roztwór niemal zupełnie klarowny idzie przez *h* do kolumny B, gdzie oddaje amonjak, w postaci soli nietlotnych w nim zawarty, (para dopływa przez *i*) i następnie odpływa przez regulator *k*. Powstają przytem wielkie ilości wód ściekowych zanieczyszczonych smołą i związkami siarki, które trzeba oziębic, zobojetnic i wyklarować w odstożnikach, zanim się je spuści do rzek. Kolumna B, w której odpędzamy  $\text{NH}_3$  soli nietlotnych zapomocą wapna, wymaga częstego czyszczenia od osiadającej skorupy wapiennej; dlatego też ustawia się ją osobno od kolumny głównej.

Przechodzące, bogate w  $\text{NH}_3$ , a niewiele zawierające  $\text{H}_2\text{O}$  pary wędrują z kolumny A przez rury *l* do wyłożonej ołowiem wielkiej skrzynki C, którą dziś zwykle zamyka się, aby nie puszczać gazów o nieprzyjemnym zapachu do sal roboczych. Dwie zanurzone w cieczy rury *m* prowadzą pary amonjaku do kwasu siarkowego  $20^\circ\text{Bé}$ , do którego później przez *n* dopływa kwas o  $60^\circ\text{Bé}$ , i który może przelewać się przez *o*. Sól, krystalizująca z nie nazbyt kwaśnego roztworu, spada do stożka na dole, skąd ją ejektor *q* zapomocą sprężonego powietrza, dopuszczanego przez rurę *p* od czasu do czasu wytlacza i prowadzi na wirówkę. Przechodzące wraz z amonjakiem kwaśne gazy  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{HCN}$  wędrują z skrzynki do nasywania, gdzie absorbują się amonjak, do zraszanej  $\text{H}_2\text{SO}_4$  skrzynki *r* z płytami zachodzącymi za siebie; oddają tam resztę  $\text{NH}_3$  i porwany kwas; stamtąd<sup>a</sup> idą dalej do podgrzewacza *b*, gdzie ogrzewają świeżą wodę amonjakalną; na zakończenie trzeba je usunąć w ten sposób, by nie działały szkodliwie dla otoczenia. W małych fabryczkach spala się te gazy w paleniskach; w dużych absorbują na wzór gazowni zapomocą wodorotlenku żelazowego w skrzynkach  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{HCN}$ ; otrzymaną masę zużytkowuje się tak samo jak masę od czyszczenia gazów z gazowni.

Siarczan amonowy po oddzieleniu od ługu na wirówkach, często jeszcze po słabem przemyciu stanowi zwykły produkt handlowy, stosowany w rolnictwie, zawiera on 25%  $\text{NH}_3$ ; niekiedy przez suszenie i mielenie dochodzimy do 25.3%. Siarczan amonu nie powinien wcale zawierać szkodliwych dla roślin rodanków, najwyżej 0.3% wolnego kwasu, zanieczyszczenie substancjami smołowymi jest dopuszczalne tylko w takim zakresie, by barwa soli była słabo szarawa. Czysty siarczan o zawartości 25.8%  $\text{NH}_3 = 21.2\%$  N otrzymać można przez przekrystalizowanie soli handlowej, zużycie jego jest niewielkie.

Fabryki siarczanu amonowego w samych tylko Niemczech zużywały rocznie 450.000 t. kwasu siarkowego, który roślinom nie jest potrzebny. Podawano różne projekty zaoszczędzenia tego kwasu drogą, zużytkowania dla otrzymywania siarczanu amonowego, zawartego w gazie powstającym przy dystylacji węgla, siarkowodoru np. przez utlenienie  $\text{H}_2\text{S}$  na  $\text{SO}_2$ , wytworzenie  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$  i utlenienie tegoż na  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Metoda ta napotyka na duże trudności do dziś nie pokonane. Podejmowano również próby otrzymywania siarczanu amonowego przez podwójną wymianę węglanu amonowego z wody pogazowej z gipsem; i ta metoda nie jest łatwą do przeprowadzenia w praktyce.

*Zagęszczona woda amonjakalna.* Zwykła woda pogazowa z powodu małej zawartości  $\text{NH}_3$  nie wytrzymuje dalekich transportów; te więc gazownie i inne małe fabryki, które nie przerabiają jej na sole amonowe, koncentrują ją przez dystylację, otrzymując produkt o zawartości 15—18%, a nawet 20—25%  $\text{NH}_3$ . Zagęszczona woda amonjakalna jest zwykłym surowcem dla fabryk sody amonjakalnej, azotanu, chlorku i innych soli amonowych. Ażeby otrzymać produkt bardziej stężony,



trzeba bardzo starannie chłodzić pary w górnych częściach kolumny; a ponieważ przytem chłodniki łatwo zapychają się przez wydzielanie się stałego węglanu i siarczku amonowego, trzeba uprzednio oddzielić część  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$  od  $\text{NH}_3$ , co udaje się bez trudności z powodu większej lotności tych kwaśnych gazów.

Aparat do dystylacji składa się z kolumny połączonej u góry z aparatem do oddzielania  $\text{CO}_2$ , kondensatora i chłodnika. Unoszące się do góry pary z kolumny podgrzewają surową wodę pogazową w kondensatorze i przyrządzie do oddzielania  $\text{CO}_2$  do temperatury  $80-95^\circ$ , wskutek tego podgrzana woda oddaje  $50-80\%$  zawartości  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{S}$  i niewielką tylko ilość  $\text{NH}_3$ ; płynące naprzeciwko świeże porcje wody pogazowej pochłaniają ten  $\text{NH}_3$  z powrotem. Pary podgrzewające nadpływającą wodę pogazową oziębiają się same nieco, wskutek czego para wodna częściowo się skrapla i do chłodnika idą już pary amonjaku względnie czyste i z niewielką ilością pary wodnej. Celem odpędzenia amonjaku, znajdującego się w postaci soli nielotnych, dodaje się do dolnej części kolumny obliczoną ilość mleka wapiennego.

*Ciekły bezwodny amonjak* ma duże zastosowanie do otrzymywania zimna, (str. 37) w pralniach wełny, jako rozpuszczalnik; ze względu na niższe koszta przewozu stosuje się go także zamiast amonjaku wodnego. W Niemczech obecnie otrzymuje się go wyłącznie drogą syntezy z pierwiastków (str. 157). Ciekły amonjak wrze w temp.  $-34^\circ$ ; w temp.  $15^\circ$  jego prężność pary wynosi 6atm. ciężar właściwy w temp.  $0^\circ$  0,614, w temp.  $6^\circ$  0,540; rozszerza się więc znacznie pod wpływem ciepła. Zastosowaniom ciekłego  $\text{NH}_3$  oraz ciekłego  $\text{CO}_2$ , zawdzięczamy przemysł gazów skroplonych.

Ażeby otrzymać amonjak ciekły z wody pogazowej, dodaje się do niej zgóry tyle wapna, ile potrzeba do związania wszystkich kwasów, a więc i lotnych  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{HCN}$ . Wymaga to bardziej skomplikowanej budowy kolumn do dystylacji, które wobec wielkiej ilości szlamu są zwykle zaopatrzone w naczynia pośrednie do mieszania, osadzania i wygotowywania. Pary wychodzące z kolumny po oziębieniu wędrują przez szereg naczyń z mlekiem wapiennym i ługiem sodowym w celu związania resztek  $\text{H}_2\text{S}$  i  $\text{CO}_2$ , następnie przez olej parafinowy, który zatrzymuje smołę i pirydynę, wreszcie przez filtr z węgla drzewnego, lub kostnego, który wiąże wszelkie substancje „empyreumatyczne”. Po odwodnieniu zupełnem działaniem  $\text{CaO}$  skrapla się amonjak za pomocą kompresorów pod ciśnieniem 8 atm., najlepiej w dwóch fazach z zastosowaniem chłodnika pomiędzy obu fazami, i produktem ciekłym napełnia bomby stalowe o zawartości 20—50 kg. Bomby stalowe należy co lat 4 wypróbować na ciśnienie 30 atm; na 1 kg.  $\text{NH}_3$  powinna przypadać przestrzeń 1.86 litra. Ciekły amonjak po odparowaniu nie powinien więcej dawać pozostałości (woda, pirydyna, olej maszynowy) niż 0.1%.

*Wodny amonjak czysty.* Dystylujemy wodę pogazową i czystymy pary amonjaku w ten sam sposób, jak przy otrzymywaniu ciekłego  $\text{NH}_3$ ; pary te wprowadzamy do wody, która się znacznie ogrzewa i zwiększa objętość. Przy zastosowaniu dobrego chłodzenia otrzymuje się roztwór o zawartości 30—33% na wagę. Zawartość roztworów o różnym ciężarze właściwym podaje tablica następująca: (Lunge)

Cięż. właściwy (w temp.  $15^\circ$ ) 100 g. roztworu; 100  $\text{cm}^3$  roztworu zawierają gramów  $\text{NH}_3$  zawierają gram.  $\text{NH}_3$

0.990	2.31	2.29
0.980	4.80	4.70
0.970	7.31	7.09
0.960	9.91	9.51
0.950	12.74	12.10
0.940	15.63	14.69
0.930	18.64	17.34
0.920	21.75	20.01
0.910	24.99	22.74
0.900	28.33	25.50
0.890	31.75	28.26
0.882	34.95	30.83



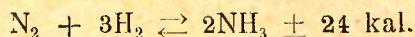
*Chlorek amonu, salmjak*,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  otrzymywano dawniej w Egipcie przez sublimację sadzy z palenisk na kał wielbłądzi. Dziś wytwarza się salmjak przez zobojętnienie mocnym kwasem solnym stężonej wody pogazowej, w ten sposób, by powstał prawie nasycony roztwór soli; lub też przez wpuszczanie par surowego amonjaku do mocnego kwasu solnego. Krystalizujemy z wyłożonych ołowiem kadzi, niszcząc smołowe zanieczyszczenia przez słabe prażenie, lub też czyścimy przez przekryształizowanie, zwykle wypadają luźne kryształki; z roztworów alkalicznych salmjak krystalizuje w postaci wysoko cenionych twardych ośmiościanów. Drogi przeświecający salmjak włóknisty otrzymuje się przez sublimację z garnków z pokrywami. Salmjak ma zastosowanie przy cynkowaniu, cynowaniu, lutowaniu, w przemyśle farbiarskim.

*Węglan amonu.* Zwykły produkt handlowy, przeświecające sublimowane bryki krystaliczne, otrzymuje się przez ogrzewanie nasyconej  $\text{CO}_2$  stężonej wody pogazowej; lub przez zmieszanie  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  i pary wodnej w temperaturach powyżej  $68^\circ$ , albo też przez sublimację mieszaniny siarczanu amonowego i  $\text{CaCO}_3$ . Dystylujące zdysocjowane pary kondensuje się w komorach ołowianych i sublimuje następnie z kotłów żelaznych z kołpakami ołowianem. Powyżej  $60^\circ$  dysocjują węglany; sól kwaśna (21.5%  $\text{NH}_3$ ) łatwiej, niż obojętna (35.4%  $\text{NH}_3$ ); zwykle otrzymywany preparat zawiera zależnie od zastosowanej ilości pary wodnej 25 — 33%  $\text{NH}_3$ , poczęści w postaci karbaminjanu amonowego  $\text{NH}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{ONH}_2$ . Dawniej „soli rogu jeleniego” dostarczała dystrylacja kości i odpadków rogowych. Węglan amonowy ma zastosowanie, jako proszek do ciasta.

Azotan amonu (str. 144). Wielki przemysł chemiczny wytwarza także fosforany amonu, dwuchromian, szczawian, nadsiarczan  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  i rodanek.

### Amonjak syntetyczny.

Z pierwiastków według Habera. Azot łączy się z wodorem wobec katalizatorów na  $\text{NH}_3$ ; reakcja jest egzotermiczna, przebiega do pewnej równowagi:



Wysoka temperatura przesuną równowagę w kierunku rozkładu  $\text{NH}_3$ , niska sprzyja syntezie; w temp.  $1000^\circ$  jest cała praktycznie ilość amonjaku zdysocjowana na pierwiastki. Jeszcze w temp.  $500^\circ$  wydajności są bardzo niewielkie; zwiększają się, jak we wszystkich reakcjach, których przebiegowi towarzyszy zmniejszenie objętości pod wysokim ciśnieniem. Przy małej zawartości  $\text{NH}_3$  w mieszaninie gazowej w stanie równowagi wydajność jest w prostym stosunku do ciśnienia. Według prawa działania mas mamy:

$\frac{C^2(\text{NH}_3)}{C(\text{N}_2) \cdot C^3(\text{H}_2)} = K$ . Gdy bierzemy wodór i azot w stosunku stechiometrycznym, możemy napisać  $\frac{C^2(\text{NH}_3)}{C^4(\text{składnik})} = K$ , lub  $\frac{C(\text{NH}_3)}{C^2(\text{składn.})} = K_1$ .

Gdy zawartość amonjaku jest niewielka, to  $C(\text{składn.})$  jest prawie równe ciśnieniu całkowitemu P:  $\frac{C(\text{NH}_3)}{P} = K_1$ , lub  $C(\text{NH}_3) = K_1 P$ , czyli że wydajność amonjaku wzrasta proporcjonalnie do ciśnienia P.

W tablicy poniższej mamy zestawione zawartości  $\text{NH}_3$  w % objętości w mieszaninie gazowej w stanie równowagi (według Habera i Bernthseny)

pod ciśn.	1 atm.	100 atm.	200 atm.
$700^\circ$	0.021%	2.1%	4%
$600^\circ$	0.048%	4.5%	8.4%
$500^\circ$	0.13%	10.8%	18%



Pod wysokim ciśnieniem znacznie prędzej osiągamy równowagę, wobec czego wystarcza mniejsza ilość masy kontaktowej. W temp.  $400^{\circ}$ — $300^{\circ}$  możnaby przeprowadzić syntezę całkowicie, gdyby się udało znaleźć katalizatory w tej temperaturze czynne. Najlepsze katalizatory osm i uran działają dopiero około  $500$ — $550^{\circ}$ ; żelazo z dodatkiem pewnej ilości CaO, węglík żelaza, substancje zawierające molibden i inne, zaczynają działać dopiero koło  $600^{\circ}$ . Przy ich zastosowaniu można pod ciśnieniem 200 atm. osiągnąć maksymalną wydajność 8.4% objęt.  $\text{NH}_3$ . Badeńska Fabryka Aniliny i Sody opracowała tę metodę w skali fabrycznej i powiększyła obecnie podobno pierwszą fabrykę z roku 1913 obliczoną na 30.000 t. dziesięciokrotnie, w Oppau zbudowała drugą.

Mieszanie stechiometryczną i objętości azotu na 3 objętości wodoru tłoczy się pod ciśnieniem 200 atm. w temp.  $600^{\circ}$  przez substancję kontaktową, znajdującą się w wytrzymałych naczyniach żelaznych, następnie oziębia ją w drugiej części aparatury do  $-50^{\circ}$ , skutkiem czego wytworzony amonjak skrapla się; pozostała mieszanina gazów po dodaniu azotu i wodoru wzamian za usunięty  $\text{NH}_3$  wraca do pieca i t.p. Chłodniki wewnętrzne nie pozwalają na przegrzanie masy kontaktowej przez ciepło reakcji. Masa kontaktowa, o ile ma przez dłuższy czas działać, nie może zawierać siarczanów; z gazów zaś należy bardzo starannie usunąć As,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{PH}_3$  i CO. Niestosowaną dotychczas nigdy aparaturę do pracy pod tak wysokimi ciśnieniami w temp. czerwonego żaru trzeba było dopiero stworzyć, należało prócz tego usunąć działanie chemiczne wodoru na zawierające węgiel żelazo. Płaszcz żelazny wykłada się dziś odpornym na działanie wodoru i nieprzepuszczalnym żelazem bez węgla, lub też glinem albo porcelaną. Ze względu na ekonomję ciepła należy doprowadzić ciepło, wydzielające się przy skraplaniu  $\text{NH}_3$ , z powrotem do podgrzewacza, jak również wyzyskać w chłodniku oziębianie wskutek pochłaniania ciepła przy parowaniu amonjaku.

Gazy potrzebne do syntezy można otrzymać dziś już względnie tanio. Wodór, wytwarzany przy elektrolizie soli kuchennej, nie wystarcza, otrzymuje się go więc z gazu wodnego, z którego przez skroplenie w niskiej temperaturze usuwa się CO. Azot otrzymujemy najczęściej z powietrza przez przepuszczanie nad rozżarzoną miedzią i regenerację CuO działaniem gazu wodnego; na wielką skalę lepiej stosować metodę Lindego, (str. 33) która wprawdzie łatwiej pozwala wydzielić ze skroplonego powietrza czysty tlen, niż czysty azot, ale pomimo to dostarcza i ten ostatni po niskiej cenie.

Syntetyczny amonjak, który początkowo pokrywał zapotrzebowanie Niemiec na amonjak ciekły, walczy dziś z powodzeniem o pierwszeństwo z siarczanem amonu z węgla; znaczną część jego utlenia się na kwas azotowy. Metoda syntezy bezpośredniej  $\text{NH}_3$  z pierwiastków jest, zdaje się, najbardziej ekonomiczną metodą syntezy związków azotowych z azotu powietrza, lepszą niż utlenianie azotu w łuku elektrycznym i wytwarzanie cyjanamidu wapnia. Claude wypracował nową metodę, w której stosuje ciśnienie 1000 atm.

### Cyjanamid wapnia (Wapno azotowe).

Inny sposób syntezy amonjaku polega na otrzymywaniu związków cyjanowych, które, jak oddawna wiadomo, tworzą się w wysokich temperaturach z pierwiastków (najłatwiej cyjanek baru), a poddane działaniu wody dają amonjak i węglany. Przypuszczenie, że będzie można otrzymać cyjanek wapnia przez połączenie azotu z węglikiem wapnia  $\text{CaC}_2$ , produktem od roku 1892 na drodze elektrotermicznej dość tanio wytwarzanym, któremu zawdzięczamy oświetlenie acetylenowe, nie sprawdziło się. Wiązanie azotu przez węglík wapnia (karbid) nie przebiega według równania  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{Ca}(\text{CN})_2$ , lecz prowadzi do utworzenia cyjanamidu wapnia, przyczem wydziela się wolny węgiel:  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$  (Frank — Caro — Rothe 1898).  $\text{CaCN}_2$  jest to sól wapiowa cyjanamidu  $\text{CN}-\text{NH}_2$ , która zawiera azot w formie przyswajalnej dla roślin, tak że cyjanamid wapnia stosuje się bezpośrednio w rol-



nictwie, jako nawóz sztuczny, nie ustępujący co do wartości siarczanowi amonowemu. Cyjanamid wapnia jest również źródłem otrzymywania amonjaku; pod działaniem pary wodnej cała ilość zawartego w nim azotu przechodzi w  $\text{NH}_3$ . Choroby dziecięce tej metody już pokonano i dziś we wszystkich krajach, w Szwecji, (według metody Carlsona), Włoszech, Niemczech, w Trostbergu (na sile wodnej), Knappsacku (na węglu brunatnym), Merseburgu (na węglu brunatnym), w Chorzowie na Górnym Śląsku powstały wielkie fabryki, wytwarzające setki tysięcy tonn wapna azotowego z azotu i węgliku.

*Węglík wapnia* (karbid)  $\text{CaC}_2$ . Produktem wyjściowym dla otrzymywania cyjanamidu wapnia jest węglík  $\text{CaC}_2$ , który prócz tego bywa nadal wytwarzany jako źródło acetyleny. Wapno palone (100) i węgiel (81), koks lub antracyt po rozdrobnieniu i starannem zmieszaniu stapia się w wysokiej temperaturze łuku elektrycznego (2400—3400°), przy czem powstaje  $\text{CaC}_2$  i wydziela się tlenek węgla (Wilson 1890)  $\text{CaO} + 3\text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO} - 120 \text{ Kal}$ ; reakcji towarzyszy pochłanianie wielkich ilości ciepła. Węglík otrzytać można jedynie na drodze elektrotermicznej, to też przedewszystkiem na otrzymywaniu tego węgliku rozwijały się wielkie piece elektryczne. Wobec łatwego krzepnięcia węglika wapnia pracowano początkowo perjodycznie w piecach t. zw. blokowych, obecnie są w powszechnem użyciu piece o ruchu ciągłym. Dzięki zastosowaniu elektrody dodatkowej można w odpowiedniej chwili, przepuszczając silny prąd, zrobić w ścianie pieca spust dla węglika. Piece dzisiejsze są to prostokątne skrzynie o szerokości 3—5 m. i wysokości  $1\frac{1}{2}$ —2 m; prąd, zazwyczaj zmienny dopływa przez dno z grubego bloku węglowego oraz przez górne przesuwalne złączone w wiązki elektrody węgłowe; ściany boczne są wyłożone szamotą. Dzisiejsze duże piece posiadają obok siebie trzy kotliny do stapiania z trzema oddzielnymi wiązkami elektrod, zasilanych prądem trójfazowym; sprawność tych pieców wynosi przy napięciu zaledwie 40—90 woltów—5—10000 kilowatów; elektrody, każda osobno o przekroju  $25 \times 25 \text{ cm}$  i długości 1.5 m., mają powierzchnię ogólną 0.5—1 m.<sup>2</sup>. Wobec umiejscowienia łuku elektrycznego ściany pieca nie niszczą się z powodu wysokiej temperatury.

Łuk zaraz po jego zapaleniu między przybliżonemi w tym celu elektrodami pokrywa się mieszaniną surowców, która się topi i obsuwa na dół. Najpierw topi się tlenek wapnia, który następnie rozpuszcza węgiel, dając węglík; gdy temperatura jest odpowiednia, reakcja przebiega dość gładko, o ile jej nie przeszkadza wytwarzanie się szkliwa; zbyt wysoka temperatura powoduje rozkład węglika, przebieg reakcji odwracalnej:  $\text{CaC}_2 \rightleftharpoons \text{Ca} + 2\text{C}$ ; przy czem wapień paruje. Od czasu do czasu spuszcza się stop, który krzepnie natychmiast wobec małego ciepła właściwego na szarą krystaliczną masę. Duże trudności sprawia wywiązywanie się  $\text{CO}$ , który pali się długim płomieniem z pieców „otwartych” i rychło niszczy górne elektrody; w ostatnich czasach udało się zbudować piece zamknięte, których górne elektrody są zupełnie szczelnie doprowadzone przez hełm; piece te mają urządzenia do mechanicznego ładowania; gaz wywiązuający się można tu użytkować np. do wypalania kamienia wapiennego. Według obliczeń teoretycznych ciepła reakcji, powinniśmy otrzymać w przeciągu 24 godzin 11 kg. węglika na K. W., wydajność w praktyce wynosi zaledwie połowę.

Węglík wapnia wywiązuje z wodą natychmiast acetylen, reakcji towarzyszy wydzielanie się wielkich ilości ciepła; należy więc węglík starannie chronić przed dostępem wilgoci. Czysty węglík wapnia daje 349 litrów gazu (0°760 mm.), produkt techniczny powinien dawać co najmniej 300 l. Węglík techniczny zawiera 85—90% węglika wapnia, 5—10%  $\text{CaO}$ , nieco węgla i węglika glinu, żelaza krzemowego, węglika krzemu ( $\text{SiC}$ ) z  $\text{SiO}_2$ , i niewielkie ilości krzemku, siarczku, forforku wapnia i t. p. Zanieczyszczenia pierwsze wpływają na zwiększenie płynności cieczy, ostatnie dają z wodą wiązki z wodorem nader niepożądane w acetylenie. Surowce powinny być czyste, koks z możliwie małą zawartością popiołu. Na ziemiach polskich węglík wytwarzają fabryki w Żąbkowicach i w Szmukale pod Bydgoszczą oraz na Śląsku Górnym w Chorzowie.



*Cyjanamid wapnia. Wapno azotowe. Azotniak wapniowy.*  $\text{CaCN}_2$ . Węglik wapnia wiąże azot z temp.  $1100^\circ$ , przyczem wydziela się węgiel  $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 = \text{CaCN}_2 + \text{C}$ .

Reakcja jest egzotermiczna, tak że tylko na początku trzeba ogrzać do odpowiedniej temperatury, przebieg reakcji w obecności  $\text{CaO}$  jest łatwy; trudności powstają w razie podwyższenia się temperatury wskutek ciepła reakcji powyżej  $1300^\circ$ , wtedy bowiem cyjanamid wapnia rozpada się z powrotem. Łatwiej łączy się węglik z azotem wobec  $10\%$   $\text{CaCl}_2$  (według polskiego chemika Polzenjusza), wystarcza tu temperatura  $800^\circ$ ; wadą tej metody jest wielka higroskopijność otrzymanego produktu. Wiązanie azotu odbywa się w ogrzewanych elektrycznie bębnach pod ciśnieniem, lub też w piecach kanałowych, przez które przesuwają się węgliki wapnia na wózkach, w przeciwnym kierunku płynie azot; dzięki temu ciepło reakcji wykorzystuje się do podgrzewania; należy starannie wystrzegać się przegrzania. Azot, nie zawierający tlenu, otrzymujemy albo z powietrza skroplonego według Lindego, albo przez przepuszczanie powietrza nad żarzącą się miedzią, którą później regeneruje się zapomocą gazu wodnego.

Twardy spieczony produkt po bardzo starannem zmieleniu idzie do handlu w postaci czarno-szarego proszku o zawartości  $18-22\%$   $\text{N}_2$  (czysty cyjanamid zawiera  $35\%$ .) Cyjanamid wapnia techniczny zawiera prócz wydzielonego przy reakcji węgla także tlenek wapnia i inne zanieczyszczenia z węgla; niedopuszczalna ze względu na obawę przed pożarem jest zawartość więcej niż  $0-1\%$  niezmiennego węgla wapnia i fosforków.

Cyjanamid wapnia ma wartość nawozową, zbliżoną do siarczanu amonowego, bardzo nie miłą jego własnością jest kurzenie się, działanie gryzące i przyciąganie wody przy przechowaniu, które powoduje zmniejszenie się zawartości azotu; staramy się usunąć te wady drogą dodawania nieco oleju mineralnego; próby skupiania w bryłki (ziarna) zawiodły; produkt otrzymany działa gorzej, jako nawóz; szczególnie duże trudności napotykało zastosowanie higroskopijnego cyjanamidu Polzenjusza. Pod działaniem wody i dwutlenku węgla, także w glebie przechodzi cyjanamid wapnia w cyjanamid, dwucyjaniduwamid i mocznik, które następnie rozkładają się na amonjak i  $\text{CO}_2$ . Ze względu na szkodliwe dla roślin działanie cyjanoków, należy rozsiewać wapno azotowe czas pewien przed siewami.

W niektórych fabrykach przerabia się cyjanamid wapnia na amonjak. Reakcja  $\text{CaCN}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3$  przebiega powoli z zimną wodą, szybko już w temp.  $160-180^\circ$ . Amonjak, uchodzący z baterji autoklawów, przerabia się na siarczan amonu, lub też utlenia po starannem oczyszczeniu zapomocą platyny jako katalizatora na kwas azotowy lub azotan amonowy. Czy w ten sposób otrzymywany amonjak wytrzyma konkurencję innych metod, przedewszystkiem metody Habera, musi rozstrzygnąć przyszłość.

*Azotek glinu  $\text{AlN}$ .* Azot jest, jak wiadomo, pierwiastkiem nader biernym, w wysokich jednak temperaturach łączy się z niektórymi metalami, jak  $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Ti}$ , oraz z  $\text{B}$  i  $\text{Si}$ , dając azotki, które z wodą przegrzaną przechodzą w amonjak. Serpek otrzymuje azotek glinu z tlenku glinowego (boksytu), węgla i azotu metodą elektrotermiczną:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + \text{N}_2 = 2\text{AlN} + 3\text{CO} - 213 \text{ Kal}$ . Metaliczny glin łączy się z azotem już w temp.  $750^\circ$ ; mieszanina tlenku z węglem dopiero w temp.  $1800-1900^\circ$ . Z powodu znacznego ciepła spalania glinu ta reakcja wymaga doprowadzenia bardzo dużych ilości energii. Próbowano zastosować metodę Serpeka na wielką skalę, dotychczas nie zupełnie jednak pokonano trudności związane głównie z budową odpowiedniego pieca. Surowy azotek o zawartości  $22-26\%$   $\text{N}$  (w czystym  $\text{AlN}$  jest  $34\%$   $\text{N}$ ) możnaby stosować bezpośrednio, jako nawóz, gdyby nie był za drogi ze względu na marnujący się wtedy  $\text{Al}$ . Dlatego też Serpek wypracował metodę otrzymywania z azotku glinu amonjaku i jednocześnie czystego tlenku glinowego do fabrykacji glinu i innych celów.  $\text{AlN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3$ . W tym celu produkt, otrzymany w piecu elektrycznym, rozkłada się w autoklawach ługiem sodowym, przyczem wydziela się amonjak; glin rozpuszcza się w ługu, zanieczyszczenia pozostają w osadzie, z roztworu glinianu wydziela się wodorotlenek glinowy metodą Bayera.



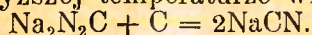
## Związki cyjanowe.

Trujący cyjanek potasowy znajdował do r. 1890 zastosowanie w niewielkich ilościach w galwanoplastyce, dzięki swej własności rozpuszczania soli złota, srebra, miedzi, niklu i cynku i wydzielania tych metali w postaci mocno przylegającej warstwy przy elektrolizie roztworu na katodzie, za którą służy przedmiot powlekany. W tym celu stosowano produkt zanieczyszczony cyjanianem, otrzymywany według Liebiga przez stapianie soli żółtej ( $K_4Fe(CN)_6$ ) z potażem; wytwórczość wszechświatowa nie przewyższała wówczas 100 t. rocznie. Od roku 1890 dzięki zastosowaniu cyjanków do rozpuszczania złota i srebra z rud według Artura Forresta wytwarzanie cyjanków stało się wielkim przemysłem. Ze względu na to, że cyjanki nie są trwałe w roztworach wodnych, wytrzymują natomiast, o ile niema dostępu powietrza, temperaturę czerwonego żaru, uważano dawniej za niezbędne otrzymywanie ich drogą okólną z żelazocyjanku; dziś udało się już pokonać trudności, związane z odparowywaniem roztworów. Większą część cyjanków wytwarzano doniedawna w Niemczech. Obecnie przystępuje do ich wyrobu fabryka w Borach, według Mościckiego, który otrzymuje cyjanowodór z azotu i węglowodorów w luku elektrycznym.

*Cyjanek potasu KCN i cyjanek sodu NaCN.* Stapiając odwodniony żelazocyjanek potasowy z sodem metalicznym, otrzymujemy całą ilość cyjanu w formie cyjanków:

$K_4Fe(CN)_6 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe$ . Stop sączymy przez żelazo gąbczaste, krzepnie on wkrótce na bezbarwne bryłki krystaliczne, które w latach 1890 — 1900 znajdowały się w handlu pod nazwą „90/100 procentowego cyjanku potasowego”. W rzeczywistości produkt nie był tak czysty, ponieważ jednak 75,3 g NaCN zawiera tyleż samo CN, co 100g KCN, były pozory większej procentowości produktu. W tym samym czasie udało się synteza cyjanku potasowego z potażu, węgla drzewnego i amonjaku w temp. 900°, która do dziś się stosuje, ustępuje jednak pierwszeństwa metodom lepszym; wadą jej jest, że stop otrzymany trzeba ługować i następnie oddzielać cyjanek od węglanu drogą cząstkowej krystalizacji.

Najlepszą metodą otrzymywania cyjanków była do dziś synteza czystego cyjanku sodowego z amidku sodowego. Stopiony sól tworzy z amonjakiem amidek sodu  $NaNH_2$ , który nie rozkłada się przy prażeniu bez dostępu powietrza; gdy do stopu wrzucić węgiel sproszkowany, powstaje narazie cyjanamid sodu  $2NaNH_2 + C = Na_2N_2C + 2H_2$ , który w wyższej temperaturze wiąże węgiel w dalszym ciągu:



Wykonanie tej syntezy jest bardzo proste, wymaga jednak starannego regulowania temperatury. Do ogrzanego do 500° żelaznego tygla wrzuca się 70 kg. węgla drzewnego, praży go w powolnym strumieniu  $NH_3$ , dodaje 115 kg. sodu metalicznego, zwiększając przy tem strumień amonjaku i podwyższając temperaturę do 600°, aż do chwili, gdy cała ilość Na przejdzie w  $Na_2N_2C$ ; wreszcie w temp. 800° tworzy się cyjanek. Reakcje przebiegają prawie ilościowo i dostarczają bezpośrednio produktu sprzedażnego o zawartości NaCN, odpowiadającej 120—130% KCN, który tylko uprzednio należy w stanie stopionym przesączyć. Metoda ta przyczyniła się bardzo znacznie do obniżenia cen cyjanków.

*Cyjanek sodu z dystylacji wywaru.* Dawniej przy otrzymywaniu węgla z zagęszczonego wywaru traciło się całą ilość zawartego w melasie azotu. Vincent we Francji próbował otrzymywać azot ten w postaci metylaminy, dopiero jednak rafinerji cukru w Dessau udało się zużytkować azot z melasy drogą otrzymywania HCN i  $NH_3$ . W tym celu nie spala się, jak poprzednio, wywaru w otwartych piecach pło-



miennych, lecz zagęszcza go najpierw, tak by ciężar właściwy wynosił 1.4, a następnie produkt o zawartości 4% N poddaje się dystalacji rozdzielczej w zamkniętych retortach szamotowych, przyczem powstaje również węgiel wywarowy, zawierający jednak znacznie więcej węgla. Gazy uchodzące zawierają prócz  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$  i t. p. amonjak i wiele metylamii, przede wszystkim trójmetylaminę  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ , powstającą przez rozkład znanego składnika buraków betajny; cyjanków narazie w gazach niema. Gdy jednak gazy te wprowadzimy do przegrzewacza, kanału, ogrzanego do  $1000^\circ$  gazami paleniskowymi, to tworzy się z metylaminy kwas pruski; z trójmetylminy HCN powstaje w temp.  $800^\circ$  niemal ilościowo według równania  $(\text{CH}_3)_3\text{N} = \text{HCN} + 2\text{CH}_4$ . Czas trwania przegrzewania musi być krótki, ponieważ cyjanowodor w tej temperaturze częściowo się rozkłada.

Gazy z przegrzewacza o zawartości 10% HCN i 5—8%  $\text{NH}_3$  przechodzą przez różne chłodniki, następnie przez rozcieńczony kwas siarkowy, który wiąże amonjak i nieco pirydyny, następnie przez urządzenie do pochłaniania cyjanowodoru wodą, gdzie powstaje wreszcie stężony roztwór cyjanku sodowego. Pozostałe gazy służą do ogrzewania retort.

Ekshaustor utrzymuje w retortach i przewodach rurowych zmniejszone ciśnienie, dzięki czemu gazy trujące nie mogą wydostać się nazewnątrz. Otrzymany roztwór cyjanku sodowego o odczynie słabo alkalicznym odparowuje się w przyrządach próżniowych; sól krystalizuje powyżej  $30^\circ$  bez wody krystalizacyjnej (poniżej  $30^\circ$  krystalizuje  $\text{NaCN} + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Na wirówkach oddziela się to kryształiki od ługu, suszy i prasuje na twarde brykiety o zawartości 120—125%<sub>0</sub>, licząc na KCN. W tych warunkach próżniowych bardzo niewielka część cyjanku przechodzi w  $\text{NH}_3$  i mrówczan sodu, z domieszanego acetonitrylu  $\text{CH}_3\text{CN}$  powstaje nieco octanu. W ten sposób otrzymujemy 40% azotu wywaru w postaci cyjanków, 30% w postaci  $\text{NH}_3$ , straty wynoszą 30% N. Gdyby np. Niemcy przerabiali np. całą ilość melasy w sposób powyżej podany, to wytwórczość NaCN wyniosłaby 8000 t. Metoda jest ekonomiczna, ponieważ azot w wywarze nie kosztuje.

Stwierdzamy obecność HCN w gazie, przepuszczając go przez mocny ług sodowy, do którego dodano nieco roztworu  $\text{FeSO}_4$ , ogrzewając roztwór i zakwaszając kwasem solnym; najmniejsze ślady HCN powodują powstawanie osadu błękitu berlińskiego.

### Żelazocyjanki.

Żelazocyjanek potasowy  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ , solą żółtą zwany, i żelazocyjanek sodu  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 12\text{H}_2\text{O}$  krystalizują w dużych kryształach i rozpuszczają się łatwo w wodzie gorącej i dość trudno w zimnej; trujące nie są. Sole te tworzą się, gdy zmieszany roztwór cyjanków metali alkalicznych z wodorotlenkiem żelazawym lub siarczkiem żelaza:  $6\text{KCN} + \text{FeS} = \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{K}_2\text{S}$ .

Dawną metodę otrzymywania żelazocyjanków stosuje się dziś już rzadko (w Anglii). Do garnków żelaznych, napełnionych stopionym potażem, wrzucamy zawierające dużo azotu odpadki zwierzęce: krew, skórę, róg, włosy, wełnę i t. p., przyczem z azotu organicznego powstaje KCN. Opilki żelazne wrzucone do stopu łączą się z siarką, zawartą w odpadkach, tworząc FeS, który reaguje dalej z KCN. Przy wylugowywaniu stopu wodą żelazocyjanek potasu przechodzi do roztworu, z którego krystalizuje przy odparowywaniu; potaż, zawarty w ługu macierzystym, wraca do fabrykacji. Wydajność jest zła, głównym wytworem jest pozostałość po wylugowaniu złożona głównie z węgla i krzemionki, t. zw. czern, która z powodu wielkiej zdolności odbarwiania znajduje zastosowanie do czyszczenia olejów i parafiny.

Głównym źródłem żelazocyjanku jest dziś gaz świetlny. Ze 100 kg. węgla przy dystalacji powstaje 30—60 gr. HCN, (w 100 objętościach gazu surowego znajduje się 0.1—0.2 objętości HCN); więcej go tworzy się w wysokiej temperaturze i przy szybkim ogrzewaniu; więcej w gazowniach, niż w koksowniach. Gazownie absorbują zawarty w gazie HCN bądź razem z  $\text{H}_2\text{S}$  w skrzynkach z t. zw. masą czyszczącą, bądź w płócznie według Bueba (p. „Gaz świetlny”).

Zużyta masa czyszcząca z gazowni zawiera 35—50% wolnej siarki, 10—15% cyjanu w postaci błękitu berlińskiego, licząc na krystaliczny  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ , 1—4% ro-



danku amonu i 1—4% siarczanu amonowego; sprzedaje się ją według zawartości cyjanu. Obecność siarki utrudnia wydzielanie cyjanu. Ługujemy masę naprzód wodą i otrzymujemy roztwór rodanku amonu  $\text{NH}_4\text{CNS}$ . Następnie ogrzewamy z wapnem gazonem celem przemiany cyjanów żelaza, w rozpuszczalny żelazocyjanek wapnia. Z roztworu, który przytem powstaje strącamy przez dodanie  $\text{KCl}$  bardzo trudno rozpuszczalną sól  $\text{K}_3\text{CaFe}(\text{CN})_6$  w postaci małych kryształków, które pod działaniem obliczonej ilości  $\text{K}_2\text{CO}_3$  przechodzą w żelazocyjanek potasowy. Przy odparowaniu roztworu krystalizuje sól. Wolne od cyjanu odpadki przerabiają fabryki kwasu siarkowego, spalając ich siarkę przez prażenie w piecach płytowych.

Tak zwana płóczka cyjanowa, napełniona stężonym roztworem siarczanu żelazawego, pozwala w obecności  $\text{NH}_3$  zaabsorbować całą ilość cyjanu, 2—3 razy więcej, niż przy czyszczeniu gazu na sucho w skrzynkach. Powstaje przytem t. zw. szlam cyjanowy, złożony głównie z nierozpuszczalnego żelazocyjanu amonowo-żelazawego  $(\text{NH}_4)_6\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$  lub  $2\text{NH}_4\text{CN}, \text{Fe}(\text{CN})_2$ , z mniejszej ilości rozpuszczalnego żelazocyjanu amonu, siarczku żelaza, większej ilości siarczanu amonowego i nieco węglanu amonowego o zawartości 15—20% cyjanu, licząc na żelazocyjanek potasowy.

Gotując szlam surowy, przeprowadzamy rozpuszczalne związki cyjanowe wskutek obecności  $\text{FeS}$  również w nierozpuszczalny żelazocyjanek amonowo-żelazawy, jednocześnie odpędzamy węglan amonu; następnie odsączamy na prasach filtracyjnych osad od roztworu siarczanu amonowego. Osad ogrzewamy z wapnem, przytem wydziela się  $\text{NH}_3$ , związki cyjanowe zaś przechodzą w żelazocyjanek wapniowy, który pod działaniem roztworu sody daje żelazocyjanek sodowy. Dzięki temu, że roztwór żelazocyjanu wapniowego jest tutaj czysty, możemy bezpośrednio otrzymywać żelazocyjanek sodu; gdy tymczasem przy przerabianiu zużytej masy czyszczącej niezbędna jest droga okólna poprzez trudno rozpuszczalny żelazocyjanek potasowo-wapniowy. Analogiczna sól sodowa nie istnieje, wobec tego w tym przypadku trzeba wyrabiać sól żółtą potasową.

Żelazocyjanek potasowy  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 = 3\text{KCN}, \text{Fe}(\text{CN})_3$  sól czerwoną, bezwodną z żelazem trójwartościowym otrzymujemy przez doprowadzanie chloru do roztworu soli żółtej, lub też przez elektrolizę. Sól czerwona służy, jako środek utleniający w farbiarstwie i do przyrządzania odbitek świetlnych.

W tym celu papier zwilża się roztworem szczawianu, lub cytrynianu żelazowo-amonowego, kładzie pod przezroczystym rysunkiem; pod działaniem światła redukuje się tlenek żelaza, a po włożeniu papieru do żelazocyjanu powstaje biały rysunek na niebieskiem tle.

*Błękit berliński* jest to piękna, wytrzymała na działanie światła i kwasów, lecz nietrwała wobec zasad farba mineralna niebieska, odkryta w Berlinie koło r. 1700. Ma ona obok ultramaryny i barwników organicznych duże znaczenie, jako farba malarska oraz w drukarstwie papieru i obić.

Przy drukowaniu tkanin wytwarzamy farbę tę na włóknie przez nadrukowanie kwasu żelazocyjanowodorowego i parowanie. Lepsze gatunki mają nazwy błękitu paryskiego, lub stalowego, gorsze błękitu mineralnego, są one zmieszane z gipsem lub szpatem ciężkim. Błękit berliński jest to sól żelazowa kwasu żelazocyjanowodorowego  $\text{Fe}_7(\text{CN})_{16}$ , lub  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  lub  $3\text{Fe}(\text{CN})_2, 4\text{Fe}(\text{CN})_3$ , zawiera on jednak zwykle mniej lub więcej potasu, który zresztą można usunąć przez przemycanie wielką ilością wody.

Otrzymujemy błękit berliński, strącając sól żółtą siarczanem żelazawym, lub też ług żelazocyjanu wapniowego (p. wyżej) chlorkiem żelazawym i utleniając powstający narazie biały osad zapomocą  $\text{KClO}_3 + \text{HCl}$ . Zwykły błękit nie rozpuszcza się w wodzie i rozcieńczonych kwasach, rozpuszcza tylko w kwasie szczawiovym z barwą ciemno-błękitną. Błękit, rozpuszczalny w wodzie, powstaje przy ostrożnem wkraplaniu soli żelazowej do nadmiaru żelazocyjanu potasowego; jest to sól o wzorze  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  trudno rozpuszczalna w kwasach, lepiej w czystej wodzie. Zasady nawet berlińskie i na zimno, a także roztwory mydła rozkładają z łatwością błękit berliński, wodorotlenek żelaza strąca się, a żelazocyjanek metali alkalicznych przechodzi w roztwór.



## Nawozy sztuczne.

Liter. *Krische* Agrikulturchemie 1911. *Schucht* Fabrikation des Superphosphats und Thomasphosphatmehl 1909. v. *Grueber*. Die Superphosphatfabrikation 1907. *Vögeler*. Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs 1908. *Schlüpf*. Handbuch der Landwirtschaft. 1918.

W organizmach zwierzęcych pokarmy, jak białko, tłuszcze i węglowodany, utleniają się ostatecznie na dwutlenek węgla, wodę, dają nadto amonjak (mocznik); zielone rośliny natomiast budują skomplikowane związki organiczne przez redukcję produktów ostatecznych przemiany materii zwierzęcej drogą asymilacji na światło słoneczne. Roślina pobiera dwutlenek węgla z powietrza, wodę zaś i azot w postaci azotanów lub związków amonowych z gleby. Tylko niektóre gatunki roślin, jak motylkowe, np. koniczyna, bób itp., mogą przy współdziałaniu bakteryj, bezpośrednio przyswajać azot z powietrza. Zielona komórka roślinna utlenia podobnie jak organizm zwierzęcy związki organiczne na proste produkty rozkładu, prócz tego jednak wytwarza za dnia, i to w stopniu znacznie większym, pokarmy organiczne ze składników prostych drogą redukcji.

Pokarmami roślinnymi są prócz dwutlenku węgla, wody i azotu (również tlenu) składniki popiołu (Liebig 1840); niezbędne dla życia rośliny są związki potasu, wapnia, magnezu, żelaza, siarki, fosforu, chloru, sodu i krzemu. Rola substancyj mineralnych w organizmie roślinnym nie jest jeszcze dostatecznie wyjaśniona. Siarczany i fosforany dostarczają siarki i fosforu, wchodzących w skład ciał białkowych (i lecytyny), żelazo jest składnikiem zieleni roślinnej; wapno potrzebne jest dla szkieletu rośliny, prócz tego obok tlenku potasu niezbędne jest do wiązania kwasów roślinnych.

Z pośród wymienionych wyżej substancyj mineralnych  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $SO_3$ ,  $SiO_2$ ,  $NaCl$  występują zazwyczaj w glebie w ilościach dostatecznych, niekiedy brak wapna; piaski i gleby torfowe ubogie w wapno należy nawozić marglem lub wapnem gaszonym. Stale odczuwa się brak w glebie kwasu fosforowego, azotu i potasu, składniki te występują w glebie naogół w ilościach ograniczonych, każde zbiory zaś zabierają ich znaczną ilość; stąd powszechnie odczuwana potrzeba nawozów sztucznych, te składniki zawierających. Bardzo bogate w  $P_2O_5$  są ziarna zbóż i owoce strączkowych roślin, w potas—buraki cukrowe i ziemniaki, azot występuje głównie w źdźbłach i naci. Średnie zbiory zabierają z hektara gleby:

	$P_2O_5$	N.	$K_2O$
żyto	25 kg.	65 kg.	50 kg.
buraki cukrowe	35 "	60 "	150 "
ziemniaki	30 "	95 "	160 "
trawy	35 "	95 "	100 "



Część tych substancyj gleba otrzymuje z powrotem dzięki stosowaniu oddawna obornika; nawóz ten nie dostarcza bynajmniej, jak sądzono przed Liebigiem, roślinie węgla, lecz przede wszystkim zwraca częściowo zabrane glebie przez sprzęty substancje mineralne. Obornik zaopatruje nadto glebę w humus, butwiejącą substancję organiczną, która zamienia glebę na rolę uprawną, spulchnia ją, ogrzewa, zatrzymuje wilgoć i sole pokarmowe, oraz karmi bakterje gleby.

Nawożenie stajenne wystarczało dawniej przy płodozmianie trójpolowym, stosowaniu ugorów i uprawy koniczyny. Podczas ugorowania przechodzą w stan rozpuszczalny skały nierozpuszczalne, zawierające potas i kwas fosforowy; gleba wzbogaca się również nieco w rozpuszczalne substancje azotowe; szczególnie podnosi zawartość tych związków uprawa koniczyny i innych motylkowych. Dziś wobec wzmoczonego handlu wszechświatowego zbożem, kiedy znacznej części płodów rolnych nie spożywa się na miejscu, i wskutek tego, przez wywóz zboża, melasy, owoców, mleka, mięsa itp. do miast i okręgów przemysłowych, stale pozbawia się glebę wielu substancyj mineralnych, zapotrzebowanie ich stale się zwiększa i rolnictwo wymaga coraz to bardziej intensywnej gospodarki. Z tego względu stało się rzeczą niezbędną dostarczanie glebie substancyj mineralnych w postaci nawozów sztucznych.

Zastosowanie nawozów sztucznych w czasach ostatnich wpłynęło b. znacznie na podniesienie wytwórczości rolnej; wskazują to następujące np. cyfry.

Wytwórczość z hektara w Niemczech (w centn. metr.); w Belgji

	1885/90	1905/10	1910
pszenicy	15,1	20	25,2
żyta	11,3	16,7	22,8
ziemniaków	101,8	139,0	176,0

Wytwórczość rolna Poznańskiego, gdzie na wielką skalę stosowano nawozy sztuczne, była znacznie większa, niż wytwórczość Kongresówki i Galicji. Tak np. zbiór w centnarach metr. wynosił w r. 1913.

Kraj	Żyta	Pszenicy	Buraków	Kartofli
Kongresówka.	10,7	12,3	132,0	97,0
Galicja	9,7	9,4	156,5	63,9
Poznańskie	19,3	23,6	329,2	186,9

Przykład Belgji wskazuje, że wytwórczość mogą podnieść jeszcze i Niemcy i te dzielnice Polski, które, jak Poznańskie, stały już przed wojną na bardzo wysokim stopniu rozwoju. Największe znaczenie ma dla zbóż zastosowanie superfosfatu, brak jednak roślinom zawsze prawie również i azotu; otrzymywanie więc możliwie tanio najdroższych dziś nawozów azotowych jest zadaniem nader ważnym dla zaopatrzenia ludzkości w środki pokarmowe, które w przeciwieństwie do wytworów przemysłowych stale wzrastały w cenie (w czasach przedwojennych.) Nawozy sztuczne wtedy tylko działają dobrze, gdy je w miarę potrzeby stosujemy wszystkie razem. Gdy roślina rozporządza dużą ilością azotu, a odczuwa brak  $P_2O_5$ , daje wybujałe łodygi, ziarno zaś nie rozwija się wcale.

Racjonalne stosowanie nawozów sztucznych jest od czasów Liebiga przedmiotem badań rolniczych stacyj doświadczalnych; dopiero w ostatnich czasach jednak zwrócono uwagę na rolę, jaką odgrywa



w glebie humus, bakterje i substancje koloidalne. Niedawno także spostrzeżono, że gleba uprawna zawiera zeolity, rozłożone krzemiany, które np. łatwo wymieniać mogą wapń na potas lub amon i wobec tego odgrywają poważną rolę przy wiązaniu soli pożywnych w glebie i przenoszeniu ich do rośliny. Własności chemiczne, fizyczne i fizjologiczne gleby są tak rozmaite, że niepodobiestwem jest, jak dawniej sądzono, kierować się przy stosowaniu nawozów sztucznych zawartością różnych składników w popiele roślinnym. Hodowane przez nas rośliny odżywają się z punktu widzenia fizjologii roślin nienormalnie; staramy się bowiem w zbożu rozwinąć jak najbardziej ziarno, w ziemniakach zebrać jak najwięcej skrobi, a w burakach cukru; jest to „tuczenie”, od którego broni się roślina.

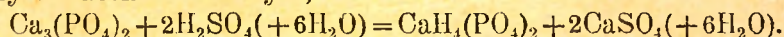
Zużycie nawozów sztucznych na ziemiach polskich wzrastało b. szybko w okresie przedwojennym. W najszerszym zakresie stosował nawozy te b. zabór pruski, co do stosunku tego zużycia do zużycia np. w Kongresówce zorientować się możemy, porównywając zużycie Niemiec i zużycie w Kongresówce (liczba mieszkańców Niemiec przedwojennych była 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> raza większa, niż liczba mieszkańców w Kongresówce).

Zużycie Niemiec	Zużycie Kongresówki (1912)	
		cyfry zaokrąglone
Superfosfaty	1.600.000 t.	} 125.000 t.
Zużle	2.000.000 t.	
Mączka kostna, guano	150.000 t.	} 22.000 t.
Saletra chilijska	550.000 t.	
Siarczan amonu	500.000 t.	} 40.000 t.
Sole potasowe	3.500.000 t.	

Superfosfaty otrzymywano z fosforytów z Florydy, Algieru i Tunisu, w Kongresówce przerabiano też fosforyty podolskie, sole potasowe dowożono z Niemiec, produkcja Kałusza nie pokrywała zapotrzebowania nawet Galicji; siarczanu amonowego na ziemiach polskich z wyjątkiem Śląska Górnego i Cieszyńskiego wytwarzano bardzo mało. Przemysł superfosfatów i siarczanu amonowego zużywa wielkie ilości kwasu siarkowego; w Niemczech np. połowę całkowitej produkcji tego kwasu.

### Superfosfat.

Liebig wykazał już w r. 1840, że, aby naturalny obojętny fosforan wapnia roślina mogła pobrać, trzeba go działaniem kwasu siarkowego przemienić w sól rozpuszczalną. Korzenie rośliny rozkładają wprawdzie powoli dzięki działaniu kwaśnego soku sole nierozpuszczalne, a nawet twarde skały; jeżeli jednak chcemy, by nawożenie wywarło wpływ dodatni już przy najbliższych żniwach, to musimy dostarczyć fosforan w postaci soli rozpuszczalnej. Na fosforan wapniowy obojętny działamy kwasem siarkowym,



Otrzymaną mieszaninę fosforanu jednowapniowego, gipsu i wody nazywamy superfosfatem; zawartość P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w superfosfacie w postaci fosforanu rozpuszczalnego w wodzie wynosi 16—20% (teoretycznie 23%).

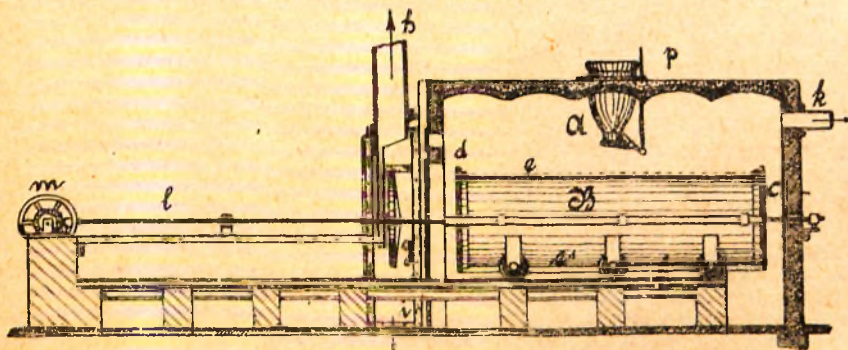
Za surowiec do otrzymywania superfosfatów służyły dawniej kopolity, które powstały z wydaliny ssaków z formacji jurajskiej, odpadki węgla kostnego z cukrowni oraz popiół kostny z fabryk wyciągów mięsnych w Ameryce Południowej. Później znaleziono pokłady fosforanów mineralnych, fosforytów (czysty jako apatyt 3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> +



+CaF<sub>2</sub>(CaCl<sub>2</sub>) w Hiszpanji, Norwegji, Belgji, Francji nad Sommą, w r. 1888 zaś olbrzymie pokłady we Florydji i południowej Karolinie i jeszcze później w Tunisie, Algierze i na wyspach oceanu Spokojnego. Fosforyty występują też na Podolu i w Niemczech nad rzeką Lahn. Pewne znaczenie mają fosforyty guano z Afryki i Ameryki Środkowej; zawierają one jeszcze pewną ilość substancji organicznej. Guano daje przy wietrzeniu i butwieniu rozpuszczalny kwas fosforowy, który z CaCO<sub>3</sub> (np. wapieniem koralowym) tworzy fosforyt.

Fosforyty z Florydy tworzą zbite jasne lub ciemne buły i zawierają 75—80% fosforanu trójwapniowego, 1—2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2—5% fluoru, trochę węglanów i krzemianów; fosforyty z Algieru nie zawierają prawie wcale Fe i Al. Na fosforyty działamy kwasem komorowym o 50—55°Bé; powstający siarczan wapnia wiąże wodę. Ilość kwasu oblicza się w ten sposób, aby na cząsteczkę Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> przypadły dwie cząsteczki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i prócz tego by cała ilość żelaza, glinu i innych metali wytworzyła siarczany obojętne. Do rozłożenia fosforytów guana wystarcza teoretyczna ilość kwasu; do fosforytów mineralnych, szczególnie zawierających więcej żelaza trzeba wziąć pewien mały nadmiar, który określamy drogą próbnego rozkładu. Przy reakcji powstaje wolny kwas fosforowy, który z resztą fosforytu przechodzi powoli w fosforan jednowapniowy; wobec nadmiaru H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pozostaje na stałe wolny kwas fosforowy, który zapobiega cofaniu się superfosfatu, t. j. przechodzenia P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> z powrotem w formę nierozpuszczalną, ale utrudnia suszenie.

Fosforyty miele się dokładnie w młynach kulowych, Griffina, lub najlepiej w młynach Kenta (por. cement), a następnie miesza z kwasem siarkowym w zakrytych naczyniach z lanego żelaza; z naczyń tych spuszcza się mieszaninę do znajdujących się poniżej komór, gdzie w przeciągu kilku godzin kwas stopniowo rozkłada fosforyt; reakcji towarzyszy wydzielanie się ciepła. Masa krzepnie powoli, przyczem pęcznieje z powodu wydzielania się gazów. (CO<sub>2</sub> i SiF<sub>4</sub>). Jedno naczynie do mieszaną kwasu z fosforytem obsługuje zwykle dwie komory, które na zmianę się napełnia i opróżnia. Dotychczasowe opróżnianie ręczne zapomocą taczek jest nader szkodliwe dla zdrowia z powodu wydzielania się gazów fluorowych; prócz tego jest bardzo kosztowne; dlatego też dziś powszechnie przyjęte jest opróżnianie mechaniczne komór, połączone z jednoczesnym rozdrabnianiem superfosfatu:



Rys. 83.

Na rys. 83 widzimy mechaniczne opróżnianie według Milcha & Cie (u nas w fabrykach w Lubaniu i w Warszawie) A jest to naczynie do rozkładu fosforytu kwasem; zapomocą drążka p zawartość jego spuszcza się przez otwór e do leżącego cylindra B



z kutege żelaza. Gdy zawartość B skrzepnie, otwiera się pokrywą czołową *d* i wąską pokrywą na dnie *e*, *f*, a następnie wysuwa zapomocą kół zębatach *m* i drażka *l* cały cylinder z komory, aż do *g*, gdzie krążące noże o średnicy cylindra kraja superfosfat na cienkie, rozsypujące się w proszek kawałki. Wentylator ssie przez *h* i *k* gazy zawierające fluor i jednocześnie parę wodną z ciepłego jeszcze superfosfatu, który dzięki temu wysycha; produkt gotowy spada przez *i* na taśmę transportową, która odprowadza go dalej do składów. Podczas reakcji z kwasem siarkowym ulatnia się większa część zawartego w fosforacie fluoru w postaci HF i SiF<sub>4</sub> (część pozostaje w superfosfacie, jako fluorokrzemian wapniowy). Są to gazy nader trujące, dlatego też niezbędne przy fabrykacji jest stosowanie naczyń zamkniętych i kondensacja szkodliwych gazów. Gazy te usuwa się zapomocą wentylatorów i kondensuje w komorach, do których wtryskuje się wodę. Do wtryskiwania wody w postaci bardzo rozdrobnionej służy dysza Körtinga. Woda wchodzi pod ciśnieniem przez *A* płynie spiralnie nokoło masywnego drażka środkowego i wychodzi w formie rozpylonego stożka przez *B*, z łatwością rozpuszczając gazy. Z fluoru krzemu powstaje stała krzemionka i roztwór wodny kwasu krzemofluorowodorowego H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, z którego przez dodanie NaCl otrzymuje się nierozpuszczalny Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, lub też przez działanie glinki i sody — sztuczny kriolit. Oba te produkty mają zastosowanie przy fabrykacji emalii i szkła, dzięki czemu zawierające fluor fosforyty są chętnie przetwarzane.



Rys. 84.

W razie gdy do rozkładu fosforytu wzięto za dużo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, to trzeba celem zwiania kwasu domieszać nieco mączki kostnej odklejonej. Niekiedy suszymy superfosfat sztucznie np. w aparacie Möllera i Pfeifera (por. cement), w celu zwiększenia zawartości rozpuszczalnego P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; nie można przytem przekroczyć temperatury 120°. Rozdrobniony superfosfat wrzuca się na stopy gdzie, jeszcze nieco twardnieje, cokolwiek się spieka: przed wysyłką rozgarnia się go i miele zlekką na prostych młynkach. Dłuższe trzymanie superfosfatu w dużym stosie lub też rozdrabnianie w dezintegratorach sprzyja cofaniu się superfosfatu, nie zaleca się więc. Często superfosfat miesza się z siarczanem amonowym; mieszanina twardnieje przy przechowywaniu, odbywa się częściowo podwójna wymiana. Przesyła się superfosfat w nowych workach jutowych, lub papierowych, najczęściej od lutego do kwietnia.

Superfosfaty zawierają 16—20% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> w formie rozpuszczalnej w wodzie; sprzedaje się je według zawartości P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> i wykonywa analizę według ogólnie przyjętych przepisów. Z tego względu fabryki niechętnie przerabiają fosforyty, zawierające 2% i więcej żelaza, które sprzyja cofaniu się superfosfatu. Kwas siarkowy z trudnością rozkłada fosforan żelaza; reakcja  $2\text{FePO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$  jest odwracalna; siarczan żelaza reaguje także z fosforanem jednowapniowym, dając fosforan dwuwapniowy i żelazowy oraz H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Większe ilości Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i krzemianów również powodują cofanie się superfosfatu. Fosforan, powstający przy cofaniu się, jest rozpuszczalny w kwasie cytrynowym rozcieńczonym w przeciwnieństwie do fosforytów. Fosforan rozpuszczalny przechodzi wprawdzie w glebie również szybko w fosforan nierozpuszczalny w wodzie, a rozpuszczalny w kwasie cytrynowym, znajduje się jednak tam w bardzo wielkim rozdrobnieniu.

Niektóre fabryki wytwarzają 45% fosforan podwójny w ten sposób, że działają na łatwo rozkładające się fosforyty gęstym jak syrop kwasem fosforowym; powstaje tu czysty niezmiieszany z gipsem Ca<sub>4</sub>H(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Otrzymywanie stężonego kwasu fosforowego nie jest rzeczą łatwą; w tym celu rozkłada się jakikolwiek fosforyt taką ilością rozcieńczonego zimnego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, że powstaje roztwór H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> o stężeniu 12°Bé; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie przechodzi przytem do roztworu. Następnie odsącza się ten roztwór od gipsu w prasach filtracyjnych z żywcowatego drzewa Pitch—pine, odparowuje przesącz w miskach kamiennych, obłożonych ołowiem, ogrzewanych z góry, aż do stężenia 50°Bé i miesza z obliczoną ilością mielonego fosforytu. Produkt ostateczny trzeba jeszcze wysuszyć. W ten sam sposób otrzymany roztwór kwasu fosforowego służy do fabrykacji fosforanów potasu, sodu i amonu dla celów nawozowych i innych.



## Żuźle Thomasa.

Przy otrzymywaniu żelaza zlewnego według metody zasadowej Thomasa-Gilchrista fosfor, zawarty w żeliwie, dzięki dodaniu wapna do konwertora, przechodzi do żuźla w postaci fosforanu wapnia. Szczególnie Niemcy, rozporządzające w swych przedwojennych granicach dużymi pokładami rud żelaznych, zawierających fosfor, wytwarzały w ten sposób wielkie ilości żuźli Thomasa o następującym składzie:

$P_2O_5$	15—20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	$MnO$	5—10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
$CaO$	40—50 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	$S$	do 0,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
$MgO$	2—3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	$SiO_2$	5—10 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
$FeO$ i $Fe_2O_3$	12—16 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	$Vd_2O_5$	0,1—2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
$Al_2O_3$	1—2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>		

Już dość dawno (35 lat temu) zwrócono uwagę na wielkie ilości kwasu fosforowego w żuźlach Thomasa i starano się zużytkować je w rolnictwie. Przypuszczano jednak, że  $P_2O_5$  w żuźlach znajduje się w postaci fosforanu trójwapniowego, oraz że żelazo i siarka są szkodliwe dla roślin, dlatego też starano się wydobyć z żuźla fosforan wapnia, przeprowadzając go w sól rozpuszczalną. Okazało się tymczasem, że zanieczyszczenia te nie są szkodliwe i że żuźle po starannem zmieleniu mogą bezpośrednio służyć, jako doskonały nawóz sztuczny.

Kwas fosforowy znajduje się w żuźlach Thomasa wprawdzie nie w postaci soli rozpuszczalnych w wodzie, ale zato w formie soli  $Ca_4P_2O_9$  ( $4CaO.P_2O_5$ ), która rozpuszcza się w kwasie cytrynowym. Niektóre żuźle Thomasa zawierają prawie całą ilość kwasu fosforowego w tej postaci; inne tylko pewną część, te ostatnie, które zwykle zawierają mało  $SiO_2$ , a dużo  $Fe_2O_3$ , można przez stopienie lub staranne zmieszanie z piaskiem (zapomocą mieszadła lub dmuchawki dla piasku) wzbogacić w  $P_2O_5$ , rozpuszczalny w kwasie cytrynowym. Z tego względu podaje się często następujący wzór fosforanu rozpuszczalnego —  $5CaO.P_2O_5.SiO_2$ . Fosforan  $Ca_4P_2O_9$  powstaje również przy prażeniu fosforytów mineralnych z sodą; mamy tu zapewne reakcję podobną, do tej, która przebiega z nadmiarem wapna przy tworzeniu się żuźla.

Przerabianie żuźli Thomasa na mączkę polega jedynie na bardzo starannem zmieleniu, przeważnie robią to bezpośrednio huty żelazne. Mielenie to napotykało pewne trudności z powodu wielkiej twardości żuźli, domieszki żelaza, wydzielania się szkodliwego dla zdrowia pyłu; mielenie uskutecznia się w młynach kulowych, Griffina i rurowych, (p. cement). Młyny te muszą być przykryte i połączone z eks-haustorami, które odciągają pył. 80<sup>0</sup>/<sub>0</sub> zmielonych żuźli powinno przejść przez sita o średnicy otworów 0.15—0.2 mm., o 1600 otworach na  $cm^2$  sita.

Mączkę Thomasa sprzedaje się według zawartości kwasu fosforowego, rozpuszczalnego w 2<sup>0</sup>/<sub>0</sub> kwasie cytrynowym, określonej na podstawie przyjętych powszechnie metod; zawartość ta stanowi mniej więcej miarę działania nawozowego żuźla. Żuźle Thomasa działają użyźniająco szybko na glebach kwaśnych i łakowych, naogół wolniej, niż superfosfat; nadają się dobrze do nawożenia na zapas wszelkich gleb ubogich w fosfor, także do nawożenia pod drzewa owocowe, wino itp. Takiego podniesienia plonu, jakie daje superfosfat już przy najbliższem po wysianiu żniwie, nie można osiągnąć zapomocą żuźli. Żuźle działają jednak znacznie szybciej, niż zmielone fosforyty i są dziś powszechnie stosowanym nawozem.  $P_2O_5$ , zawarte w żuźlach, kosztuje mniej więcej  $\frac{3}{4}$   $P_2O_5$  zawartego w superfosfatach.



## Nawozy azotowe, potasowe i mieszane.

W glebie naogół brak łatwo przyswajalnego azotu; saletra sodowa (chilijska) jest najważniejszym do dziś nawozem azotowym, z jej azotu roślina najszybciej korzysta; na drugim miejscu stoi siarczan amonu, którego azot roślina przyswaja wolniej, dopiero po utlenieniu przez bakterje, w glebie się znajdujące, na azotany; co do ilości dziś w rolnictwie stosowanej, to siarczan amonu wyprzedził już saletrę. W mniejszych ilościach znajduje zastosowanie syntetyczna saletra wapniowa, jej wapno jest pożądanym uzupełnieniem azotu. Więcej używa rolnictwo wapna azotowego (str. 158), którego azot jest mniej więcej wart tyle, co azot w siarczanie amonowym; nawóz ten trzeba rozsiewać na czas pewien przed siewami, ponieważ w pierwszych chwilach tworzy szkodliwy cyjanamid, który dopiero po pewnym czasie przechodzi w amonjak; bardzo dotkliwie daje się odczuwać gryzący pył cyjanamidu wapnia.

Sprawa asymilacji azotu przez rośliny nie jest do dziś dostatecznie wyjaśniona; przyjęte dziś teorie nie w całej pełni znajdują potwierdzenie przez praktykę rolniczą. Wielkim postępowaniem było odkrycie Hellriegla (1885), że rośliny motylkowe mogą wiązać azot z powietrza i że nawożenie azotowe nie jest im potrzebne. Hellriegel wyjaśnił w ten sposób znane oddawna rolnikom korzystne działanie koniczyn na żyzność gleby.

Na korzeniach roślin motylkowych w symbiozie z nimi żyją bakterje, tworzące na korzeniach małe brodawki. Próbowano hodować czyste kultury tych bakterij pod nazwą „alimitu”, „nitraginy”, „azotogenu” i osiągnęto dość dobre wyniki przez zaszczipianie ich glebie przed siewami. Największe korzyści przynosi jednakże zaorywanie roślin motylkowych. Są jeszcze inne żyjące swobodnie bakterje, które w obecności węglowodanów, np. celulozy, asymilują azot.

Azot gleby znajduje się w ciągłym obiegu kołowym. Azot, zawarty w organicznych nawozach, przekształca się pod działaniem bakterij w glebie w amonjak, azotyny, azotany i azot wolny; różne wodorosty i grzybki wkrótce asymilują jednakoż azot zawarty w postaci amonjaku i azotanów i przemieniają go w azot organiczny; w ten sposób nawet po obfitem nawożeniu azotowem wkrótce nie można wcale wykazać w glebie obecności azotanów. Zbadanie bliższe tych licznych organizmów niższych, które współdziałają również przy pobieraniu potasu i kwasu fosforowego należy do ważnych zadań chemji rolnej.

Rośliny odczuwają naogół mniej brak potasu, niż brak azotu, potas znajduje się w glebie przeważnie w wystarczającej ilości. Pożyteczne jest nawożenie azotowe na glebach piaszczystych i błotnistych, dla traw łąkowych, koniczyny, tytoniu, bawełny, kawy, roślin bulwiastych (ziemniaków i buraków) także dla roślin motylkowych i zbóż, należy jednak zachować właściwą miarę. Jako nawozy potasowe stosuje się sylwinit, sól twardą, siarczan potasowo-magnezowy, siarczan potasowy i sole mieszane (np. sól 40% p. str. 100). Na wywóz do dalszych krajów lepiej nadaje się KCl (80% = 50%  $K_2O$ ), nie wszystkie jednak rośliny znoszą chlorki (tak np. nie znosi ich tytoń i wino); z tego względu rzadko znajduje zastosowanie surowy karnalit. Potas, zawarty w krzemianach (fonolit, leucyt), można otrzymać w formie łatwiej przyswajalnej przez prażenie z wapnem. Największą wartość ma fosforan potasowy  $K_2HPO_4$ , otrzymywany w fabrykach superfosfatu podwójnego. Dawniej popiół z drzewa był jedynie stosowanym nawozem potasowym.

Oddawna już i jeszcze do dnia dzisiejszego stanowi *obornik* podstawę nawożenia. Składa się on z kału i moczu, użytej podściółki i zawiera wszystkie składniki pokarmowe rośliny, prócz tego substancję, wytwarzającą próchnicę... Świeży nawóz stajenny zawiera średnio na 100 kg. 0.4 kg. N, 0.5 kg.  $K_2O$ ; 0.15 kg.  $P_2O_5$  i 0.45 kg. CaO; najważniejsza jest zawartość azotu, wyższa w gnoju owczym i końskim, niż bydłowym i świńskim.



Niestety, nawóz stajenny zczasem traci znaczną część azotu, dlatego też nie należy przechowywać go zbyt długo, a jeżeli trzeba, to tylko w formie ściślej wilgotno i w zagłębieniach. Konserwowanie nawozu stajennego np. przez dodawanie gipsu i superfosfatu, które wiążą  $\text{NH}_3$ , nie udało się dostatecznie, ponieważ największe straty powoduje ulatnianie się wolnego azotu; najmniej odpowiednie jest dodawanie kwasu siarkowego, który jest za drogi i działa szkodliwie na bakterje w glebie. Do dziś dnia gospodarka obornikiem jest nader nieracjonalna.

Bardzo cennym nawozem mieszanym jest *guano*, wydaliny przedhistorycznych i dziś żyjących ptaków, nagromadzone w dużych ilościach w niektórych pustyniach i na wyspach. Stare guano peruwiańskie, którego lepsze gatunki już zostały zużyte, zawierało 20—30% fosforanu wapnia w formie łatwo przyswajalnej, oraz 10—15% N, poczęści w postaci soli amonowej kwasu moczowego i szczawioowego. Dzisiejsze guana w Peru i w pustyniach Ameryki Południowej i Środkowej zmineralizowały się, t. j. straciły swe składniki organiczne wraz z większą częścią azotu i składają się głównie z trudno przyswajalnego fosforanu trójwapniowego. Guana te przerabiamy działaniem kwasu siarkowego na superfosfat z guana.

Do najważniejszych mieszanin nawozów sztucznych należą *superfosfaty amonowe*, otrzymane przez zmieszanie w różnych stosunkach gotowego superfosfatu i siarczanu amonowego. Tak np. często stosuje się produkt, zawierający 7% azotu i 9%  $\text{P}_2\text{O}_5$  rozpuszczalnego w wodzie. W mieszaninach tych odbywa się reakcja chemiczna; tworzy się fosforan amonowy i siarczan wapniowy, mieszanina twardnieje wskutek wiązania wody przez siarczan wapniowy. Mieszaniny superfosfatów z saletrą mniejsze znajdują zastosowanie, ponieważ wywiązują wolny kwas azotowy, który nadgryza worki i może je nawet zapalić.

*Wydaliny.* Do dziś dnia nie udało się zużytkować należycie w rolnictwie wydaliny ludzkich. Średnio na głowę w ciągu roku przypada:

	w tem substancji suchej			
	N.	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{K}_2\text{O}$	
Kału 48,5 kg.	11 kg.	0,8 kg.	0,24 kg.	
Moczu 438 kg.	23 kg.	4,4 kg.	0,65 kg.	0,84 kg.
Razem 486,5 kg.	34 kg.	5,2 kg.	1,15 kg.	1,08 kg.

Przed wojną cena 1 kg. N wynosiła 1,30 mk., cena 1 kg.  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 32 fen., 1 kg.  $\text{K}_2\text{O}$  — 10 fen., wartość wydaliny na głowę w roku wynosiła wówczas około 7,2 mk., z czego 5,7 mk. przypada na azot moczu. Wartość istotna jest raczej ujemna z powodu wysokich kosztów przerobu. Odparowywanie kału na „pudrette”, jak to się np. stosuje w Kilonji, nie jest racjonalne, ponieważ brak tu moczu. Najbardziej racjonalne jest zastosowanie systemu zraszania pól okolicznych.

*Guano mięsne. Mączka mięsna.* Wielkie trudności napotyka w dużych miastach usunięcie padliny, odpadków rzeźni. Zakopywanie ich jest nader niehigieniczne. *Podewils* wypracował metodę, która nie tylko usuwa szkodliwe działanie takich odpadków, ale pozwala zużytkować je do celów nawozowych. Przez działanie kilkogodzinne prostej pary o temp. 150°—160° w leżących żelaznych cylindrach o ścianach podwójnych padlina zamienia się na breję, mięso rozpuszcza, kości odklejają, a tłuszcz wytapia. Po odstaniu się tłoczmy tłuszcz do innego naczynia, odparowujemy wyciąg mięsny w próżni, ogrzewając parą pośrednią, jednocześnie walce i noże rozdzielają proszkowaną masę; para z uchodzących gazów o wstrętnym zapachu skrapla się, gazy zaś spalamy. Takie urządzenia istnieją w wielu miastach, w Hamburgu np. w r. 1904 otrzymano z 6305 centnarów metrycznych trupów 1290 c. m. mączki o zawartości 6%  $\text{P}_2\text{O}_5$  i 8% N, oraz 450 c. m. tłuszczu do fabrykacji mydeł i świec; mączkę używamy jako nawóz lub też do tuczenia świń i ryb. W Berlinie w r. 1914 przerobiono w ten sam sposób 4450 t. trupów i zepsutego mięsa w 8 leżących bębnoch ekstrakcyjnych o zawartości 25 cent. metr. każdy.



### Mączka kostna.

Kości należą do odpadków, które przerabia się racjonalnie pod względem ekonomicznym, zużytkowując ich wszystkie składniki. Stosuje się kości bezpośrednio jako nawóz, prócz tego otrzymuje z nich węgiel kostny, klej kostny, tłuszcz, fosfor, także amonjak i zasady pirydynowe. Świeże kości zawierają 50—60% substancji mineralnej, głównie fosforanu wapnia i 25% chrząstki kostnej, t. j. substancji dającej klej o zawartości 4% N, prócz tego 5—15% tłuszczu, przerastającego tkanekę kostną i 10% wody. Fosforan wapnia i zasadowa chrząstka tworzą, zdaje się, związek chemiczny. Po spaleniu kości pozostaje popiół, złożony głównie z  $\text{Ca}_3\text{PO}_4$ , pewnej ilości  $\text{CaCO}_3$ , soli magnezowych i 0.5%  $\text{CaF}_2$ ; na 100 części kości przypada około 19%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Dawniej, gdy cukrownie stosowały w większym zakresie węgiel kostny, poddawano dystalacji rozkładowej znaczne ilości kości. Przy prażeniu w glinianych, lub żelaznych retortach bez dostępu powietrza rozkłada się substancja organiczna kości, wydzielając węgiel; otrzymujemy jako pozostałość czarny węgiel kostny, składający się z substancji mineralnych i 10% doskonale rozdrobnionego węgla. Przy dystalacji powstają również produkty lotne, duża ilość węglanu amonowego i plyn wodny, „olej Dippla”, zawierający amonjak, zasady pirydynowe, pyrrol, nityle i t. p.

Można z łatwością rozdzielić poszczególne składniki, działając na nie rozcieńczonym kwasem solnym o zawartości 8% HCl. Po kilku dniach substancja mineralna przechodzi do roztworu i pozostaje czysta chrząstka w postaci giętkiej masy porowatej, która zachowała kształt kości. Jednocześnie spływa z tkanek na wierzch tłuszcz, który można z łatwością oddzielić od kwaśnego roztworu. Czysta chrząstka daje świetny klej, rozpuszcza się łatwo we wrzącej wodzie. Do roztworu w kwasie solnym dodajemy tyle mleka wapiennego, by cała ilość  $\text{P}_2\text{O}_5$  wytrąciła się w postaci fosforanu dwuwapniowego  $\text{CaHPO}_4$ , t. zw. „precypitatu”, rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym. Jest to produkt zbyt cenny, by opłacało się go stosować jako nawóz; zwykle służy on jako środek pokarmowy, dodawany do zawierającej mało kwasu fosforowego paszy dla bydła. Kwas solny stosowany do rozkładu kości nie może zawierać arsenu.

Dziś przerabiamy najczęściej kości w fabrykach nawozów szlucznych w sposób następujący (u nas fabryki Tow. „Strem”). W żelaznych kotłach wyciągamy z kości tłuszcz benzyną (p. tłuszcze niżej), następnie odpędzamy benzynę; na zakończenie działamy parą wodną, kości kruszeją, dzięki czemu potem łatwo się dają rozdrabniać. Łamie się je, śrutuje, odsiewa części drobne, które pod nazwą mączki kostnej nieodklejonej służą jako cenny nawóz o zawartości 4% N; roślina z łatwością przyswaja z mączki tej azot i  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Z śrutu kostnego usuwa się klej przez kilkakrotne ługowanie przegrzaną wodą; otrzymany roztwór odparowuje na klej kostny. Droga tą nie można jednak całkowicie wydzielić substancji azotowej w postaci kleju. Pozostałość po ługowaniu stanowi mączkę kostną odklejoną o zawartości 0.5—1% N i 30—35%  $\text{P}_2\text{O}_5$  przeważnie w postaci rozpuszczalnej w kwasie cytrynowym. Fosfor w mączce tej posiada taką samą wartość, jak w mączce Thomasa. Niekiedy otrzymuje się z mączki kostnej działaniem kwasu siarkowego superfosfat. O ile kości poddać prażeniu, to kwas fosforowy w nich zawarty przechodzi w formę całkowicie nierozpuszczalną w kwasie cytrynowym o wartości nawozowej nie większej, niż fosforyty naturalne.



## ZWIĄZKI GLINU.

Oddawna znany jest w pięknych prawidłowych ośmiościanach krystalizujący *alun*, siarczan potasu i glinu,  $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ ; jest to najważniejszy przedstawiciel wielkiej klasy analogicznie zbudowanych i izomorfnych alunów. Rozpuszcza się w 10 częściach zimnej wody, obficie w wodzie gorącej, ma smak ściągający i słabo kwaśne własności. Zabarwia wskaźniki, jak wolne kwasy, rozpuszcza żelazo metaliczne i wodorotlenek glinu, z roztworów, zawierających nadmiar glinki, krystalizuje jako alun kubiczny w sześciiany, które posiadają skład ten sam, co ośmiościany. W żarze czerwonym traci oprócz wody krystalizacyjnej część kwasu siarkowego, obok alunu potasowego przyrządzają jeszcze alun sodowy i amonowy.

Ponieważ dla wszelkich technicznych zastosowań alunu glinowego ma znaczenie tylko związek glinu, przeto miejsce alunu zajął przeważnie siarczan glinu  $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ ; związek ten rozpuszcza się jednak w 1 cz. wody zimnej, źle krystalizuje, nie można go strzymać w stanie chemicznie czystym. Siarczan glinowy zawiera 14—14,5%  $Al_2O_3$  (chemicznie czysty 15,3%), alun potasowy jedynie 10,7%, a sodowy 11,1%  $Al_2O_3$ . Żeby oznaczyć wolny kwas w siarczanie glinowym, wytrącają alun amonowy przez dodanie siarczanu amonowego i alkoholu, w przesączu mianują wolny kwas.

Alun i siarczan glinu służą jako zaprawy (bejce) w farbiarstwie; do alizaryny powinny te produkty zawierać mniej, niż 0,01% żelaza, co można osiągnąć wyłączenie z alunem. Większa część siarczanu glinu służy do *klejenia* papieru, dawniej klejono papier do pisania, aby nie przepuszczał atramentu, klejem zwierzęcym; dzisiaj wszelki papier do pisania i druku kleją „roślinnym klejem”, dodając soli sodowej kwasów żywicy (kalafonja, częściowo rozpuszczona w NaOH), skrobi i siarczanu glinowego do papki papierowej tak, że powstaje w masie osad lepki soli glinu z kwasami żywicy i t. d. i ten osad skleja oddzielne włókna.

Sól glinowa kwasów tłuszczowych, czyni tkaniny *nieprzemakalnemi*; np. materję lnianą na worki, osłony wozów, namioty przepajają octanem glinu, suszą i przeciągają przez roztwór mydła z parafiną; podobnie postępują z wełnianymi tkaninami, które nie powinny wsysać kropli wody, a pozostać porowatymi. Do uściśliwienia piaskowca służy „*testalino*” mydło olejowe i octan glinu, z których tworzy się olejan glinowy. Roztwory glinu zabezpieczają drewno od ognia i gnicia. W biaskórnictwie stosuje się siarczan lub alun glinowy łącznie z solą kuchenną; do klarowania ścieków, do strącania zawiesiny śluzowej używają siarczanu glinu z wapnem gaszonym. Do zapraw w farbiarstwie służy jeszcze *octan glinu*; przyrządza się roztwór jego drogą wymiany siarczanu glinowego albo alunu z octanem ołowiu; stosuje się także glinian



sodowy  $\text{Al}(\text{ONa})_3$ , a do karbonizacji wełny służy uwodniowy chlorek glinowy,  $\text{AlCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Największe, wciąż wzrastające zastosowanie w fabrykacji glinu metalicznego, znajduje bezwodny tlenek glinu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , preparat powinien być wolny od  $\text{SiO}_2$  i Fe. Do dzisiejszej wszechświatowej wytwórczości — 50000 t. potrzeba przeszło 100000 tonn czystego tlenku.

Zgodnie z tem gwałtownie wzrosła wszędzie fabrykacja czystego tlenku glinu, także siarczanu glinu (Niemcy w 1900 58000 t.), mniej alunu (Niemcy 1900 6000 t.). Największa fabryka w Niemczech Rheinfelden dostarcza znaczne ilości materiału do wyrobu glinu nawet zagranicą. Ogółem Niemcy w 1913 wywiozły po odtrąceniu niewielkiego wwozu, 55,800 t. preparatów glinowych wartości 7,4 milionów marek. Najważniejszym surowcem jest boksyt, Niemcy wwozły go w 1912 r. 36,000 t. za 2 milj. marek, przeważnie z Francji. Nadto jako surowiec stosują alunit, kaolin i (rzadko) kriolit; używany przeważnie do 1870 łupek glinowy (alunowy) obecnie zarzucono.

Alunit, kamień alunowy, najdawniejszy surowiec do wyrobu alunu, jest zasadowym siarczanem glinu i potasu.  $\text{K}(\text{AlO})_3 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  jest to produkt wulkaniczny działania kwasu siarkowego na lawę; dawne pokłady pod Civita Vecchia służy jeszcze dzisiaj do przyrządzania „alunu rzymskiego”. Kamień wypalają w  $600^\circ$  i pozostawiają wietrzeniu, poczem daje się wylugować alun potasowy; główna część tlenku glinowego pozostaje i sprawia, że żelazo prawie wcale się nie rozpuszcza (znaczna ilość tlenku glinowego ruguje tlenek żelazowy z roztworu siarczanów), alun krystalizuje w sześciiany, dawniej bardzo cenione. Podobne alunity znajdują się na Węgrzech nad górną Cisą i w Stanach Zjednoczonych, dzisiaj przerabiają je z większą korzyścią w ten sposób, że po wypaleniu i zmieleniu roztwarzają w kwasie siarkowym i z roztworu wykrystalizowują najpierw alun, potem siarczan glinu.

Boksyt, najbogatszy mineral w tlenek glinowy, najpierw znaleziony pod Les Beaux we Francji Południowej w 1858, następnie w Irlandji, Stanach Zjednoczonych, na Węgrzech i na Karście, a niedawno w Niemczech w bazalcie Vogelsbergu, składa się z uwodnionego tlenku glinowego z domieszką wodorotlenku żelazowego i krzemionki, jest pośredniem ogniwem między krystalicznym (rzadkim) diasporem,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  i żelazakiem brunatnym,  $2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ , a zawiera 50—70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1—20%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2—20%  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  i 10—20%  $\text{H}_2\text{O}$ , najlepsze gatunki są jasne ubogie w żelazo i krzemionkę.

Boksyty wyprażają, miela i roztwarzają w kwasie siarkowym  $45\text{—}50^\circ \text{Bé}$ , w kwasie takim glinka rozpuszcza się przed tlenkiem żelaza, mocniejszy  $\text{SO}_4\text{H}_2$  działa trudniej. Roztwór klarowny można uwolnić od rozpuszczonego tlenku żelazowego zapomocą dwutlenku ołowiu, który strąca żelazo jako  $\text{Fe}_3\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}_2$ , nie zabierając  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; zwykle strącają żelazo chlorkiem wapna i żelazocyjankiem potasu. Roztwór gotuje się w otwartych naczyniach ołowianych, aż pozostałość nie zastygnie na krystaliczną masę, jest to zwykły handlowy siarczan glinu z 14—15%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zawiera nieco wolnego kwasu siarkowego i żelaza.

Z reguły roztwarzają boksyt sposobem alkalicznym; przekształcają tlenek glinu w rozpuszczalny glinian sodowy, przez co osiąga się zupełne oddzielenie żelaza i pozwala stosować nawet boksyt bogaty w żelazo, byle ubogi w krzemionkę. W dawnej suchej metodzie sproszkowany boksyt, zmieszany doskonale z sodą, ogrzewa się w piecu płomiennym do żaru czerwonego, ale nie do stopienia, żeby nie powstał rozpuszczalny krzemian; zielonkawą wyżarzoną masę lugują wodą i z rozpuszczonego glinianu wytrącają zapomocą kwasu węglowego wodorotlenek glinowy; odtworzona soda wraca do fabrykacji.

Większa część dużych fabryk przyjęła sposób „mokry” Bayera. Boksyt sproszkowany, ubogi w krzemionkę, po łagodnym prażeniu, ogrzewa się pod ciśnieniem 3—5at. w kotłach z mieszanym do  $150\text{—}170^\circ$  ze stężonym  $\text{NaOH}$  ( $d=1,45$ ) 1,5—2 cząsteczki  $\text{Na}_2\text{O}$  na 1 cz.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;



w ciągu 2—3 godzin. Większa część glinki rozpuszcza się jako kwaśny glinian sodowy podczas, gdy  $\text{SiO}_2$ , jako podwójny krzemian  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  obok  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  pozostaje w osadzie. Glinian rozpuszczony o składzie wahającym się między obojętnym  $\text{Al}(\text{ONa})_3$  i kwaśnym  $\text{AlO}(\text{ONa})$  wydziela w wyniku hydrolizy, z ługu, rozcieńczonego do  $d=1,23$ , do 70—80% wodorotlenku glinowego w postaci krystalicznego, łatwo odsączającego się  $\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; proces odbywa się szybko, jeżeli zaszczyć wodorotlenek glinu i stałe mieszać. Ług stęży się do 1,45 i wraca bezpośrednio do kotła. Im glinian uboższy w alkalja, tem trudniej się rozpuszcza w kotle, ale tem łatwiej odszczepia wodorotlenek glinu. Ostatni zawiera ledwie ślady  $\text{SiO}_2$  i wodorotlenku sodowego, wcale zaś nie zatrzymuje Fe; przez rozpuszczenie w obliczonej ilości  $\text{H}_2\text{SO}_4$  daje czysty siarczan glinu, przeważnie wypraża się go na bezwodny tlenek glinu do fabrykacji metalu. Nowem źródłem czystego tlenku glinowego mógłby się stać azotek glinu,  $\text{AlN}$ , (patrz str. 121).

*Biały il.*<sup>1)</sup> Do posledniejszego siarczanu glinu używają bardzo białego ubożego w żelazo ilu, kaolinu (Amberg, Pfołz, angielskie China Clay), który w tym celu roztwarza się w kwasie siarkowym. Posiada on skład  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{SiO}_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  i 39,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , oddaje  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wyłącznie glinkę, gdy krzemionka, jako bezwodnik pozostaje nierozpuszczona. Wyżarzają il i ogrzewają, w ołowianych kotlech pod ciśnieniem z 60<sup>o</sup>-owym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  w ilości, nie wystarczającej do rozpuszczenia  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Roztwór gorący, ubogi w żelazo, posyła się na prasy filtracyjne, po ostudzeniu zastyga on bezpośrednio na masę krystaliczną, która zawiera 0,5% Fe i niewiele wolnego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Taki siarczan glinu służy np. do klejenia papieru. Z 35%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w ile około 15% idzie na straty w osadzie, bogatym w krzemionkę.

*Kriolit*, kamień lodowy, fluorek glinu i sodu,  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ , o składzie analogicznym do glinianu sodowego z więcej niż 50% fluoru, tworzy potężne pokłady w Grenlandji tuż na wybrzeżu w złożu granitowem, częściowo pod poziomem morza. Wydobywa się go rocznie 8000 t., które przeważnie idą do Ameryki Północnej, gdzie wielka fabryka przerabia go na preparaty glinu i sodę. Kriolit miele się, miesza z węglanem wapnia i praży w piecach płomiennych, powstaje wtedy glinian sodu i fluorek wapnia:  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF} + 3\text{CaCO}_3 = \text{Al}(\text{ONa})_3 + 3\text{CaF}_2 + 3\text{CO}_2$ . Prażonkę ługuje się i przerabia podobnie jak boksyt: jako produkty poboczne powstaje soda i fluorek wapnia. Taka sama fabryka istnieje i w Belgji, zresztą fabrykacja ta w Europie upadła, ponieważ kriolit do tych celów okazał się za drogi, stosują go jako topnik w fabrykacji glinu, do emaljowania naczyń żelaznych, do wyrobu szkła mlecznego; emalja żelazna zawiera 10—15% kriolitu. *Kriolit szluczny* otrzymuje się jako produkt uboczny w fabrykacji superfosfatu (str. 168) albo z siarczanu glinu i fluorku sodowego:  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 12\text{NaF} = (\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}) \cdot 3\text{Na}_2\text{SO}_4$  i służy do tych samych celów, co naturalny.

## Glin.

Pierwszy otrzymał glin Wöhler w 1828 przez redukcję bezwodnego chlorku glinu sodem, następnie uprościł znacznie metodę przyrządzania glinu na większą skalę, a zarazem sodu Saint Claire Deville po 1854, poparty przez Napoleona III; za punkt wyjścia wziął on chlorek glinu i sodu. Błyszczące białe „srebro z gliny” mogło jednak dopiero wtedy znaleźć większe zastosowanie, kiedy uzyskano istotnie tańszą metodę otrzymywania, elektrolizę; cena glinu z 300 mk. za 1 kg. w 1856 i 70 m. w 1886 spadła do 1,3—1,8, m., do ceny miedzi. Wytwórczość wszechświatowa wynosiła w 1890 300 ton, 1900 7300 t., 1913 60—70000 t., z tego w 1913 Stany Zjednoczone Am. Półn., Kanada wytworzyły 20000 ton, (Pittsburg Reduction—Co, Niagara), Francja 18000, Austria, Niemcy, Szwajcarja spółem 15000 t., największe zakłady w Europie są: Neuhausen, Rheinfelden, korzystają one z siły wodnej Renu.

<sup>1)</sup> Item nazywać będziemy czystą odmianę gliny (niemiecki Ton).

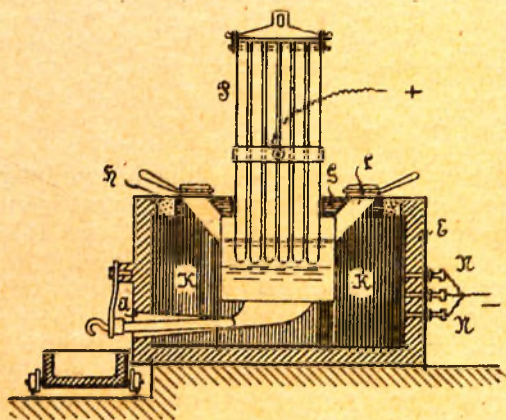


Glin jest to metal biały, barwą podobny do cyny, topi się w  $657^{\circ}$ , wyróżnia się małą gęstością 2,64—2,70. Wytrzymałość jego równa się wytrzymałości cynku, twardość między cynkiem a cyną, co do ciągliwości zbliża się do srebra; jest kowalny, mało spawalny do obróbki wogóle trudny. Na powietrzu zachowuje się dobrze, cieniutka powłoka wodorotlenku, którą się pokrywa, chroni go od dalszych wpływów; do spawania tę powłokę tlenku należy usunąć zapomocą KCl, KF i t. d., jest wrażliwy na gazy kwaśne, mniej szlachetny od miedzi, rozpuszcza się łatwo w kwasach i zasadach. Nieznaczne zanieczyszczenia Si, Fe, Na obniżają wielce jego cenne własności, obecnie idzie do handlu bardzo czysty, 99,5% Al.

Glin ma zastosowanie wszędzie, gdzie pożądaný jest nieznaczny ciężar: do statków powietrznych i wodnych, samochodów, rowerów przyrządów wojskowych, laboratoryjnych naczyń i sprzętów kuchennych. Jako dobry przewodnik elektryczności współzawodniczy z miedzią. Kabel glinowy musi mieć przekrój 1,7 razy większy od kabla miedzianego wobec gęstości 2,7:8,9: tak, że przy jednakiej cenie metali kabel glinowy kosztuje połowę tego, co miedziany. Ważne zastosowanie glinu polega na jego znacznym cieple spalania, glin odbiera tlenkiem ciężkich metali tlen w temp. czerwonego żaru i zużuluje się jako  $Al_2O_3$ , bardzo niewielki dodatek do stopionego żelaza lanego czyni odlew ścisłym, wolnym od gazów, tlenków i przeciwdziała likwacji siarczków. Tę samą własność zużytkowują w termicie (str. 12), do redukcji manganu i chromu z tlenków.

Ze stopów glinu ważny jest bronz glinowy z 5—10% Al i 95—90% Cu, odznacza się on barwą żółto złocistą, znaczną twardością i wytrzymałością, pięknym dźwiękiem i połyskiem, daje się łatwo obrabiać. *Dural*, glin z 3,5—5,5% Cu i po 0,5% Mg i Mn hartuje się dobrze. O magalu por. str. 124.

Glin otrzymuje się wyłącznie na drodze elektrochemicznej metodą Héroulta (1887) lub Halla, obydwie metody polegają na elektrolizie



Rys. 85.

stopionego tlenku glinu w roztworze stopionego kriolitu; jako materiał surowy służy najczystszy bezwodny tlenek glinu, anoda jest tutaj z węgla wolnego od popiołu, a mianowicie koksu, otrzymanego z mazi pogazowej. Pomyślny wynik w istocie swej zależy od odpowiedniego zużytkowania do kąpieli ciepła prądu elektrycznego.

Fig. 85 podaje dawniejszy piec Héroulta. Skrzynka żelazna, zizolowana, wyłożona mocnymi płytami węglowymi, łączy się zapomocą sztyftu miedzianego z ujemnym biegunem prądu. Anoda składa się z wiązki prętów węglowych, które można pod-

nieść wyżej lub opuścić głębiej. Płyta grafitowa G przykrywa skrzynkę, otwory L służą do ładowania surowca i wypuszczania gazów, pręt węglowy zamyka otwór spustowy A. Ponieważ czysty  $Al_2O_3$  nie topi się nawet w bardzo wysokiej temperaturze, stosują kąpiele z kriolitu,  $AlF_3$ ,  $NaF$  (t. t.  $1000^{\circ}$ ) z dodatkiem  $CaF_2$ ,  $NaCl$  itd., które topią się



w 800<sup>o</sup>—900<sup>o</sup> i rozpuszczają do 20% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; gęstość kąpieli musi być mniejsza, niż glinu, żeby ten opadał na dno. Dzisiejsze piece o powierzchni 1×1,5 m. nie posiadają oprawy z węgla; twarda skorupa stopu kąpieli chroni dostatecznie wannę z lanego żelaza, chłodzoną z zewnątrz.

Najpierw stapia się kriolit w łuku elektrycznym, następnie dodaje Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; podnosi anodę do góry i otrzymuje jako produkt elektrolizy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> metal na katodzie, a tlenek węgla na anodzie; fluorki mają wyższe napięcie rozkładowe, niż Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Utlenienie węgla anody na tlenek wyzwala energję, która w postaci pracy prądu wspomaga znakomicie elektrolizę; anoda ulega szybko zniszczeniu, na 1 kg. Al spala się 1,5 kg. węgla. Metal wypuszcza się od czasu do czasu z pieca.

### Ultramaryna.

Lit. Reinh. Hoffmann, Ultramarin, 1902. L. Bock, Die Fabrikation der Ultramarinfarben 1918.

Błękitny barwnik ultramaryny znajduje się w rzadkim, znanym już w starożytności mineralu *kamieniu lazurowym*, *lazurycie*, w Badakszanie na Hindukuszu i nad jeziorem Bajkalskim; przyrządzano z niego przez zmielenie i szlamowanie bardzo kosztowną farbę malarską. Lazuryt jest to podwójny krzemian glinu i sodu z pewną zawartością siarki i domieszką blisko spokrewnionych minerałów: sodalitem, nozeanem i hauy-nem. W piecach do wypalania wapna i sody obserwowano często powstawanie ultramaryny błękitnej; około 1828 r. Gmelinowi i Köttigowi w Niemczech, a jednocześnie Guimetowi we Francji udało się otrzymać sztucznie ten barwnik. Leverkus i Leykauf ugruntowali przemysł ultramaryny w Niemczech, dostarcza on oprócz błękitnej także farbę zieloną.

Ultramaryna jest jednym z ważniejszych błękitnych barwników mineralnych; pierwszym takim barwnikiem była smalta, otrzymywana od 1650 r. w saskich fabrykach barwników błękitnych; w 1701 r. odkryty został błękit berliński, w r. 1800 dołączyły się do nich błękitne farby miedzlane; po r. 1870 dla wszystkich tych barwników wyrosli silni współzawodnicy w błękitnych barwnikach z smoły pogazowej. Około r. 1890 przemysł ultramaryny w Niemczech przeszedł ciężki kryzys tak, że wiele fabryk upadło, reszta połączyła się w towarzystwo akcyjne, Zjednoczonych Fabryk Ultramaryny, dawniej Leverkus, Zeltner i S-ka. 1902 r. istniało w Niemczech 12 fabryk, które wytworzyły ok. 5500 t.; w r. 1912 wywieziono o 3500 t. więcej, niż przywieziono, 1 tona = 560 m. Reszta — 19 fabryk na kuli ziemskiej, w Polsce mamy kilka mniejszych fabryk w Warszawie Pruszkowie i Kaliszu, wyprodukowały w roku 1912 około 850 tonn.

Ultramaryna błękitna nie rozpuszcza się wcale, jest ona trwała na świe tle, powietrzu, odporna na mydło, jak żaden inny barwnik, nie jest jadowita ale bardzo nieodporna wobec najsłabszych kwasów; te wydzielają z niej H<sub>2</sub>S, siarkę i kwas krzemowy, odbarwiają, niszczą. Ultramaryna ma zastosowanie w fabrykacji papieru kolorowego, tapet, w malarstwie pokojowym, jako wodna farba na wapnie, do odbarwiania żółtawego papieru (smalta się nie nadaje do tego, gdyż zgryza pióra), do farbkowania bielizny, cukru (taki cukier nie nadaje się do przypraw, gdyż z kwasami roślinnymi wywiązuje H<sub>2</sub>S); z drukarstwa tkanin wyrugowały U barwniki ze smoły.

Rozróżniamy ultramarynę siarczanową i sodową, ubogą i bogatą w krzemionkę. Dawniejszą ultramarynę siarczanową, ubogą w krzemionkę, przyrządzano przez prażenie białego iltu (kaolinu) z siarczanem sodowym, węglem drzewnym albo pakiem; powstaje wtedy zieleń, która po ponownym wypaleniu z siarką przechodzi w błękit. Büchner wskazał, jak przyrządzić błękit w jednorazowym wypaleniu z sodą i dużą ilością siarki; zwykły dzisiaj produkt jest to *błękit sodowy*, bogaty



w krzemionkę, obok ity zawiera jeszcze dodatek krzemionki i więcej siarki; ma odcień bardziej czerwony, niż błękit siarczanowy i odznacza się odpornością wobec siarczanu glinu, dlatego i nadaje się właśnie do odbarwiania papieru klejowego.

Jako ity służy kaolin, jako krzemionka kwarc, jako siarczan—siarczan Leblanca, soda powinna być zbita. Do przyrządzenia barwiącego siarczku, wz. wielosiarczku do mieszaniny siarczanowej dodaje się węgla drzewnego albo paku jako odtleniacza; mieszanina sodowa zawiera obfity dodatek siarki z kalafonją albo węglem drzewnym. Fabrykacja ma charakter całkiem empiryczny. Surowce po wysuszeniu miela na młynkach zwyczajnych albo kulowych jak najdrobniej i jednocześnie mieszają doskonale w odpowiednich dozach.

Np.: bierze się dla

ultramaryny zielonej (siarczan.)	ultramaryny błękitnej (sodowej)	
ity białego 100	ity białego i kwarcu 100	100
siarczanu 105—130	sody 70	82
paku 25—30	żywicy 14	—
	węgla drzewnego —	10
	siarki 80	71

Wypalenie ładunku odbywa się w *tyglach* albo w dużych *muflach*. Tygle z szamoty na 35—50 cm. wysokie wyrabiają w samej fabryce ultramaryny, napełniają ładunkiem, pokrywę przymocowują gliną; kilka szeregów tygli obok siebie i jeden nad drugim stoi w piecu, w sklepionej przestrzeni, przez której dno, poprzecinane otworami, wznoszą się i uchodzą gazy spalinowe, opływając tygle. W ciągu 24—40 godzin ogrzewają powoli do jasnego czerwonego żaru (800°), a następnie po zamknięciu kanałów ciagowych piec studzi się bardzo powoli w ciągu 10—14 dni. Metoda jest kosztowna; tygle wytrzymują zaledwie parę wypaleń, ale barwnik wychodzi bardzo jednolity, ponieważ temperatura przenika łatwo wewnątrz, zużycie paliwa nieznaczne.

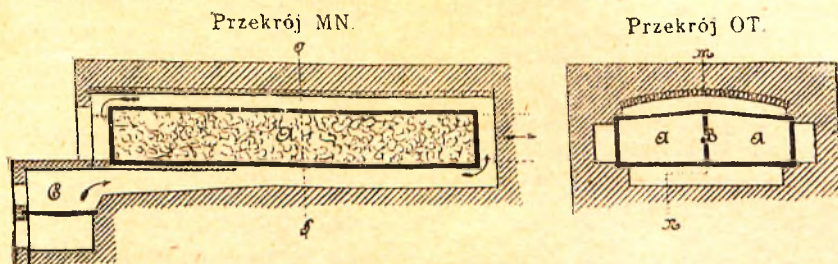
W piecach muflowych daje się wytworzyć większe masy; piece, jak wskazuje rys. 86, zawierają muflę z szamoty A, 4—6 m. długą, zestawioną z oddzielnych płyt; zamiast płyty pokrywowej stosują także małe kamienie, które podczas wyładowania zdejmują za każdym razem. Muflę ogrzewają dwa paleniska C z dołu i z góry, większe nadto i z boku. Ładunek ogrzewa się przez 2—4 dni, następnie studzi przy zamkniętych kanałach ciagowych w ciągu 2—4 tygodni. Zawartość dużych mufl jest często nierównomiernie zabarwiona, jednak istnieją fabryki, które potrafią wypalić bez zarzutu błękit mułowy z jednolitego ity. Zużycie paliwa jest 2 do 3 razy większe, niż w piecu tyglowym.

Przebieg wypalenia kontrolują zapomocą pyrometrów i po barwie próbki. — Naprzód powstaje podwójny krzemian, zawierający siarkę, „kamień ultramarynowy“, „biel ultramarynowa“, ta zamienia się następnie w ciemną zielen brudnych odcieni; całkowity rozwój zieleni z mieszaniny siarczanowej a błękitu z sodowej odbywa się dopiero podczas studzenia za sprawą powoli przenikającego tlenu z powietrza. Dlatego naczynia do wypalenia muszą być porowate, ale znowu za wiele powietrza niszczy barwnik, utleniając związki siarki. Z 60—80 cz. siarki w mieszaninie sodowej pozostaje mniej, niż połowa w barwniku, większa część jako bezwodnik siarkawy uchodzi z gazami kominowemi, dlatego potrzebne są kosztowne urządzenia kondensacyjne.

Produkt wypalony sortuje się, braki w rurach z żelaza lanego wypala się ponownie z dodatkiem siarki lub po wprowadzeniu pary; kawałki zbite ługują umiejętnie miękką wodą, wyciągając 15—20% siarczanu sodowego i tiosiarczanu, następnie miela na mokro; koniecznie trzeba rozdrobnić jak najdoskonalej, gdyż barwnik nie rozpuszcza się w wodzie i grubsze ziarna dają plamy. Lepsze marki po zmiełeniu wygotowują jeszcze raz z miękką wodą; twarda woda czyni barwnik ziarnistym.

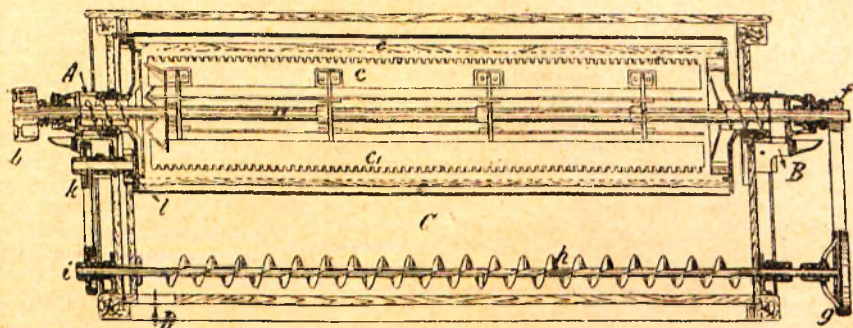
Teraz następuje szlamowanie, w kadzi z matwią zarabiają masę z wodą, mleko błękitne spuszcza do 4 skrzyń, ustawionych schodkami, w kadzi pozostają ciężkie zanieczyszczenia, w górnej skrzyni osadza się grubszy zielonkawy barwnik, niżej ciemny błękit, wreszcie nadzwyczaj drobny, jasny błękit, który długo unosi się w wodzie i jak z roztworów koloidalnych wytrąca się po dodaniu trochy CaCl<sub>2</sub> lub NaCl. Barwnik suszą, miela w młynkach kulowych na suchno i przesiewają w pyłach odśrodkowych.





Rys. 86.

Rys. 87 i 88 podają taki pytel do przesiewania ultramaryny i innych farb ziemnych G. Luthera z Brunswiku. W skrzyni na moc osadzonej obraca się powoli leżący walec sitowy *d e*, którego płaszcz robi się z najdelikatniejszej gazy jedwabnej albo siatki metalowej (z brązu fosforowego lub drutu stalowego); siatka metalowa jest mniej sprawna przy jednakiej średnicy oka, niż gaza jedwabna, ponieważ nitki metalowe są grubsze. Tkanina naciągnięta jest na ramy drewniane, części uszkodzone można wymienić. Wewnątrz walca sitowego chodzi bardzo szybko w odwrotnym kierunku walec *a* z 4 zazębionymi skrzydłami *cc*<sub>1</sub>. Materiał do mielenia wprowadza się

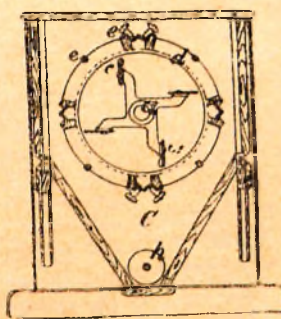


Rys. 87.

w *A* zapomocą śruby Archimedes, walec ze skrzydłami napędza na walec sitowy i jednocześnie zapomocą ukośnych zębów skrzydeł zwraca na prawo. Drobnie mlewo idzie do *C*, gdzie śruba *h* posuwa je do otworu wyrzutowego *D*; grubsze mlewo wyrzuca się w *B* i wraca do młynka kulowego. Napęd odbywa się zapomocą pasa tarczy *b*, idzie od osi *a* przez *f* do *g* i od *e* do tarczy *k*, która zapomocą koła zębatego *l* chwyta za ząb wewnątrz bębna sitowego. Podwójny ruch obrotowy bębna sitowego i walca ze skrzydłami podnosi znakomicie sprawność.

100 części surowej mieszaniny dają około 60 cz. surowego wypału i 45 -- 50 cz. czystej ultramaryny. Fabryki wytwarzają barwnik różnych odcieni od zielonego i zielono-błękitnego do błękitnego z silnym odcieniem czerwonym; ton i siłę krycia normują przez dodatek gipsu, kredy, mączki.

Mniejsze techniczne znaczenie ma ultramaryna fioletowa i różowa. Błękit po-traktowany na gorąco wilgotnym chlorem albo chlorowodorem (gazem) albo  $\text{NH}_4\text{Cl}$

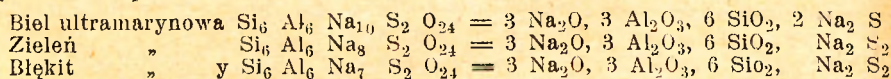


Rys. 88.



przechodzi w fiolet, a fiolet od pary kwasu azotowego w pewnych warunkach daje czerwień, wreszcie jasny różowy barwnik.

Pomimo wielu badań chemiczna budowa ultramaryny nie została jeszcze wyświetlona, nawet wzór empiryczny nie jest bezsporny. Heumann podaje wzór  $2(\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_2) + \text{Na}_2\text{S}_2$ ; R. Hoffmann przyjmuje 4 rozmaite błękity, 3 ubogie w  $\text{SiO}_2$  z małą, średnią i znaczną ilością siarki i jeden bogaty w  $\text{SiO}_2$  ze znaczną zawartością siarki; dla produktów uboższych w  $\text{SiO}_2$  i S z mieszaniny siarczanowej daje wzory:



Z mieszaniny siarczanowej podczas ogrzewania najpierw powstaje biel, a z niej dopiero od działania  $\text{SO}_2$  i tlenu z powietrza zieleni, następnie przy wypaleniu na błękit barwnik ten wytwarza się przez *odciągnięcie sodu*, który przechodzi w rozpuszczalny siarczan. W bieli ma być wyłącznie siarka jako siarczek, wypędzić ją można w postaci  $\text{H}_2\text{S}$ : w zieleni  $1/2$  w siarczku i  $1/2$  w wielosiarczku, a w błękitcie  $3/4$  w siarczku o  $3/4$  w wielosiarczku, z ostatniego kwasy wydzielają wolną siarkę.

Błękitowi, bogatemu w  $\text{SiO}_2$  i S, odpowiada lepiej wzór  $\text{Si}_6 \text{Al}_4 \text{Na}_6 \text{S}_4 \text{O}_{20}$ , stosunek Si do Al waha się między 1 Si i 1.—0,6 Al zależnie od surowej mieszaniny, zawartość siarki wzrasta od 6 do przeszło 15%. Analiza dała wyniki:

Błękit		z obliczenia		z wzoru	
ubogi w $\text{SiO}_2$	bogaty w $\text{SiO}_2$	Heumanna	Hoffmanna	$\text{Si}_6 \text{Al}_4 \text{Na}_6 \text{S}_4 \text{O}_{20}$	
Si 16,9 — 19,1%	17,3 — 19,3%	$\text{Si}_4$ 16,7%	$\text{Si}_6$ 18,1%	$\text{Si}_6$ 19,5%	
Al 15,2 — 17,8 „	12,5 — 13,9 „	$\text{Al}_1$ 15,9 „	$\text{Al}_6$ 17,3 „	$\text{Al}_4$ 12,5 „	
Na 15,6 — 18,0 „	14,2 — 16,7 „	$\text{Na}_6$ 20,3 „	$\text{Na}_7$ 17,1 „	$\text{Na}_6$ 16,0 „	
S 6,4 — 8,4 „	11,4 — 15,3 „	$\text{S}_2$ 9,4 „	$\text{S}_2$ 6,8 „	$\text{S}_4$ 14,9 „	

Interesującym jest powstawanie błękitu ultramarynowego z permutytu sodowego,  $\text{Na}_2\text{O}, \text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{SiO}_2, 5\text{H}_2\text{O}$ , gotowanego z wielosiarczkiem sodowym. Błękit nie może zawierać siarczku sodowego, jako takiego, gdyż farba taka wymywałaby się wodą; raczej jest tam nierozpuszczalny siarkokrzemian albo błękitna siarka koloidalna, rozpuszczona w krzemianie kamienia ultramarynowego w stanie bezbarwnego dyspersoidu; ten przez wypalenie można przemienić w grubsze ziarno odmiany błękitnej.



## ZAPRAWY.

Literatura: Feichtinger, Mörtelmaterialen 1885. — Schoch, Die Aufbereitung der Mörtelmaterialien, Zement, Kalk, Gips 1913. — Schmidt, Der Portlandzement 1906. — Kühl und Knothe, Die Chemie der hydraulischen Bindemittel 1915. — Büsing — Schumann, Der Portlandzement 1912. — Naske, Die Portlandzementfabrikation 1914. — Jakób Heilpern, Nauka Mularstwa, część II 1896.

### Wapno palone.

Wapno palone, tlenek wapnia, CaO, jest jednym z najstarszych wytworów przemysłu chemicznego. Służy do wyrobu sody, amonjaku, stali Thomasa, cukru, nawozów, do dezynfekcji, do oczyszczania ścieków, a przede wszystkim od dawien dawna do przyrządzania zaprawy, mieszaniny wapna gaszonego z piaskiem; ta, przez pobranie dwutlenku węgla z powietrza i oddanie wody, twardnieje i ściśle wiąże kamienie budowlane.

Wapno palone powstaje z węglanu wapnia w żarze czerwonym. Węglan wapnia tem łatwiej oddaje dwutlenek węgla, im wyższą jest temperatura i im mniejsze jest ciśnienie dwutlenku węgla. Pod ciśnieniem 1 atmosfery węglan wapnia wymaga do zupełnego rozpadu 812°, pod ciśnieniem 46 mm — tylko 610°. W piecach wapiennych technicznych, przez które stale przepływa powietrze i gazy spalinowe, zatem przy mniej więcej 10% obj. CO<sub>2</sub>=0,1 atm. ciśnienia dwutlenku węgla, wystarcza żar czerwony = 800° do zupełnego wypalenia nawet dużych kawałków wapienia.

Pod ciśnieniem nadmiernem dwutlenku węgla w rurze zamkniętej węglan wapnia topi się w żarze białym bez żadnej zmiany.

Wypalanie wapna jest reakcją endotermiczną:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2 - 42,5 \text{ Kal.}$ ; to jest 1kg. CaCO<sub>3</sub>\* wymaga do rozkładu dopływu ciepła 425 Kal., czyli  $\frac{425}{8100} = 0,0525 \text{ kg.}$  węgla, jako materiału opałowego, albo 100 kg. wapna palonego 10—12 kg. dobrego węgla kamiennego. Do tego dochodzi jeszcze ciepło, potrzebne do ogrzania wapna do temperatury żarzenia się i straty, wywołane przewodnictwem i promieniowaniem. W najlepszych piecach, piecach pierścieniowych Hoffmanna, na 100 kg. wapna palonego (=178 kg. CaCO<sub>3</sub>) zużywa się 16—20 kg. węgla kamiennego, w piecach szybowych o ruchu ciągłym 25—30 kg.

Do wypalania wapna używa się zwykłego wapienia, który występuje w starszych i młodszych pokładach skalnych jako twardy, zbity lub miękki wapień, jako wapień muszlowy, kreda i t. d., jasny lub ciemny, żółty, brunatny lub niebieskawo zabarwiony, z domieszką mniej-

\*) mol CaCO<sub>3</sub> waży 100 gr.; 1 kg.=10 CaCO<sub>3</sub>.



szą lub większą gliny, węglanu magnezu, wodorotlenku żelazowego, także alkali i substancji organicznych.

Przy wypalaniu wapień staje się porowaty, gdyż zmniejszenie ciężaru jego o 44% daje niżkę objętości ledwie o 10—12%. Czysty tlenek wapnia nie stapia się i nie zlewa w piecach wapiennych nawet w żarze białym; wapno, zawierające niewiele substancji obcych, wytrzymuje wysoką temperaturę wypalania, po wypaleniu prędko gasi się wodą, silnie rozgrzewając, na przestrzenny, pulchny wodorotlenek, „dojrzewa mocno”; wymieszane z wodą daje lepkie, tłuste, śliskie, zupełnie białe ciasto, „tłuste wapno” lub „wapno białe”.

Wapienie gliniaste winny być ostrożnie wypalane; w silnym czerwonym żarze spiekają się, tworząc krzemian i glinian wagnia; wytwór ten jest bardzo zbity, gasi się wodą powoli i daje ciężki, ziarnisty wodorotlenek, „krótkie”, „chude” ciasto o siwym zabarwieniu, które do przyrządzania zaprawy wymaga mniej piasku, niż wapno tłuste. W wysokiej temperaturze może przepalić się na produkt martwy, to znaczy, że wogóle nie gasi się w kawałkach całkowicie. Więcej niż 5% gliny czyni wapień nieodpowiednim do zaprawy powietrznej; używamy jednak taki margiel wapienny do zaprawy wodotrwałej i cementu. Wapienie dolomitowe, to znaczy, zawierające magnezję, stosują do zapraw powietrznych; one wypalają się na bardziej zbite wapno, mogą jednak przy wypalaniu ostrożnym gasić się dobrze nawet w kawałach; znajdujemy je w dużym użyciu w niektórych miejscowościach. Tlenki żelazowe sprzyjają zlewaniu się; niszczą białą barwę; również silnie przyczyniają się do spiekania alkalia. Substancje organiczne, które barwią często wapień na niebiesko i czarno, są zupełnie nieszkodliwe, gdyż przy wypalaniu się gazują. Jako „wapno normalne” uchodzi w Niemczech wapno wypalane z wapienia elbingeroderskiego (o 98—99%  $\text{CaCO}_3$ ), a u nas za takie uważać można wapno palone z wapienia chęcińskiego.

### Piece wapienne i cementowe.

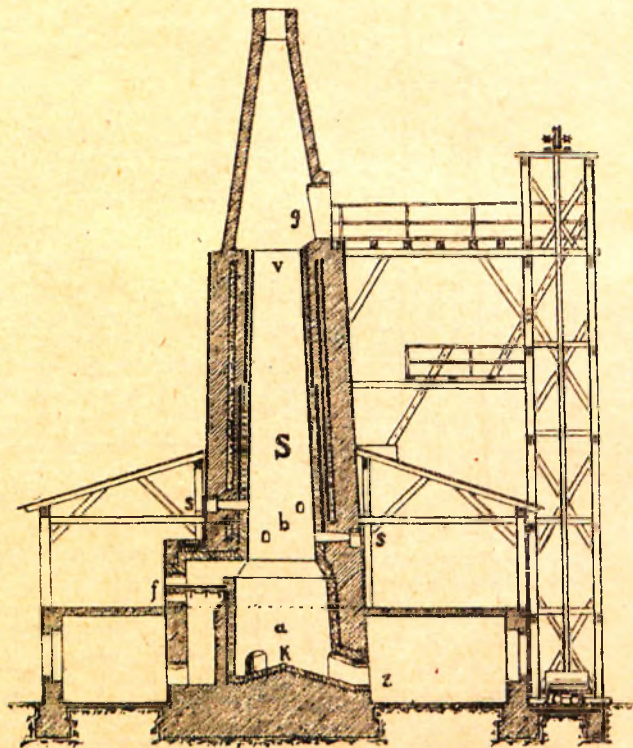
Piece stosowe (mielerze), dołowe i polowe. Do wypalania wapna w miejscowościach, ubogich w drogi, gdzie niema prawidłowego zbytu, służą piece stosowe, dołowe i polowe. Są to piece niedoskonałe, o ruchu przerywanym, wymagają dużo materiału opałowego. Często stawiają je do czasowego użytku bądź z muru, bądź z wapienia.

Daleko korzystniej pracują *piece o ruchu ciągłym*, „szybowe” z pionowym szybem jako przestrzenią wypalania, „pierścieniowe” z poziomymi kanałami wypalania i najnowsze „obrotowe”. Stojące piece szybowe, które przed 25 laty były przeważnie w użyciu, jak np. piece rüdersdorfskie z zakładów wapiennych rüdersdorfskich pod Berlinem lub „piece rumfordzkie” ze Śląska i wiele, innych, są wszędzie w dużym użyciu jeszcze i dzisiaj, gdzie chodzi o małe ilości wapna do ciągłego zbytu. Rozróżniamy piece szybowe z ogniem wewnętrznym albo „o krótkim (małym) płomieniu”, gdy wapień i paliwo krótkopłomienne wylotem wysypujemy naprzemian warstwami do szybu, i piece z ogniem zewnętrznym albo „o długim płomieniu”, jeżeli wylotem zasypujemy sam wapień, a paliwo długopłomienne spalamy w kilku bocznych paleniskach rusztowych; tu płomienie przenikają wapień. W ostatnim przypadku można używać paliwa gorszego, gdy piece



z wewnętrznym ogniem wymagają paliwa uboższego w popiół, najlepiej koksu, by wapno nie zostało bardzo zanieczyszczone żużlem.

Jeden z pieców szybowych z zewnętrznym ogniem podaje rys. 89. Jest to piec Eckardta i Hotopa. Szyb wysoki *S*, wybudowany jest z kamieni szamotowych i obłożony z zewnątrz zwykłymi cegłami, z warstwą izolującą. Część górna *v* służy do podgrzewania wapienia, wrzucanego wylotem *g*; przy *b* leży sfera wypalania, w *a* studzi się gotowe wapno palone. Z zewnątrz przy *f* umieszczone są trzy rusztowe paleniska, skąd płomień nie przenikają do środka; szyb nie powinien mieć za dużej średnicy. Na dole przy stożku usuwowym *k* znajdują się trzy otwory *z*, z których co jakiś czas wyciągają wapno palone, to ciągną za sobą zsypany nie się z góry wapna ku dołowi; rozszerzenie przestrzeni szybowej ułatwia spadek. Do kontroli wnętrza pieca służą otwory *s*, przez nie również drogami wybijają wapien w razie zatrzymania się ładunku. Niski komin na szybie ułatwia ciąg i wypalenie, poza tem wyprowadza się gazy wraz z  $\text{CO}_2$  ( $\text{CaCO}_3$ ) w powietrze. Taki piec dostarcza od 3—10 tonn wapna palonego w ciągu 24 godzin.



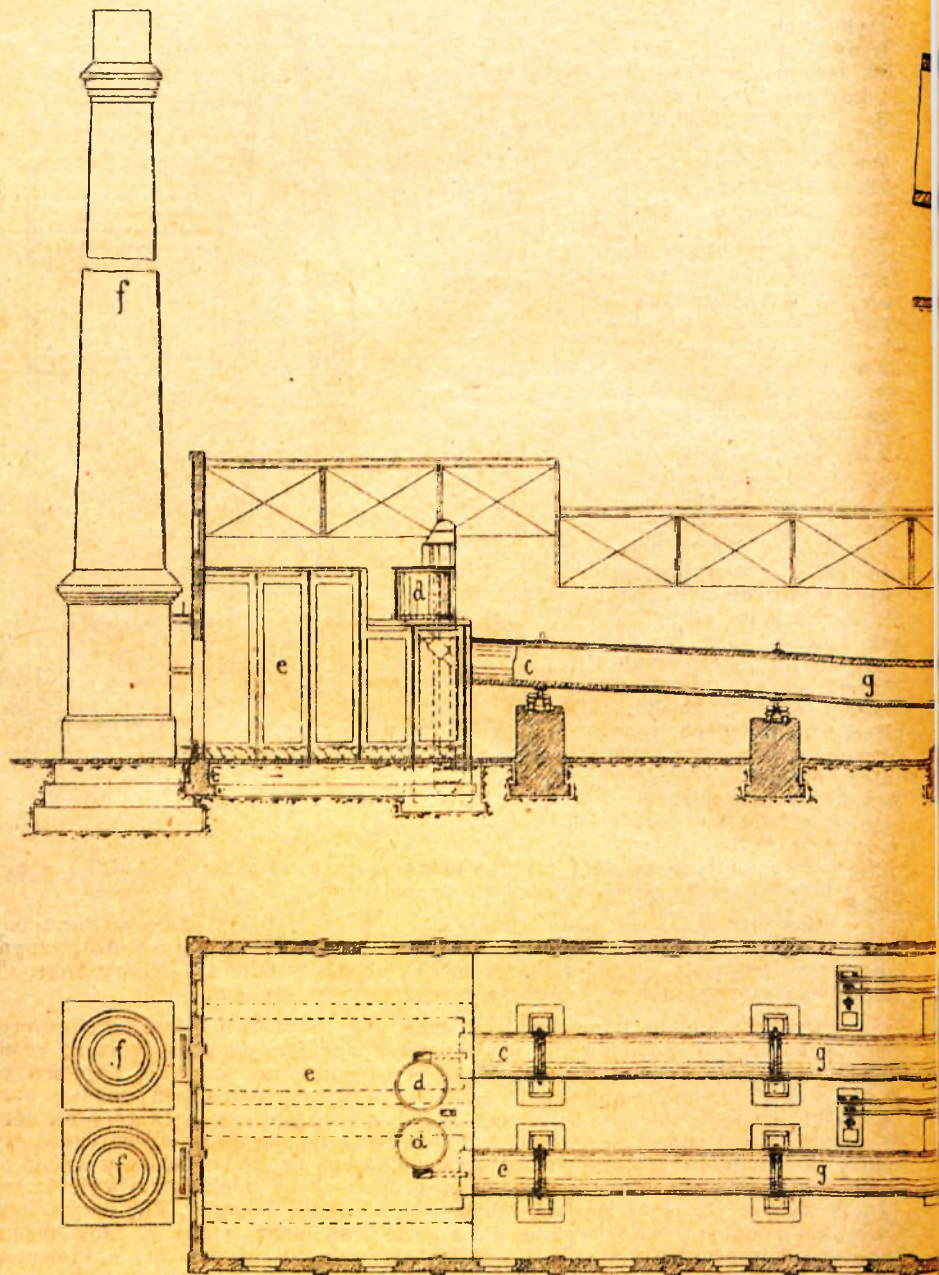
Rys. 89.

Cukrownie, fabryki sody i inne, które poza wapnem palonym potrzebują dwutlenku węgla, wapien wypalają w piecach szybowych, zazwyczaj o wewnętrznym ogniu, przyczem biorą do szybu wapien i paliwo ubogie w popiół — dobry koks. Tu szyb może być szerszy, niż przy piecach z zewnętrznym ogniem.

Rys. 90 podaje nam piec dla cukrowni. Szyb ABC jest zbudowany z dość mocnych kamieni szamotowych, nazewnątrz opancerzony blachą żelazną; wspiera się na słupach *EE*. Przez zamykany wylot *A* co jakiś czas wrzucają wapien i koks, na dole przy *C* ciągną wapno palone, które wypełnia przestrzeń między otworem *C* a stożkiem podstawowym *D*; w tej samej mierze obsuwa się z góry na dół wapien z szybu. Mniej więcej przy *B* mamy najwyższą temperaturę, górna część szybu *BA* służy do podgrzewania stałego surowca, dolna zaś *BC* do ochładzania wapna palonego i do ogrzewania powietrza, wchodzącego przy *C*. Przy zamkniętym wylocie dwutlenek węgla wysysa się przez rurę *H*, lub wypuszcza przez komin *FG*; przy zasypywaniu ładunku podnoszą zawór wylotu *A* ku górze zapomocą windy *k*. Gdy chcemy mieć gaz wysokoprocentowy o 32—35% objętościowych  $\text{CO}_2$ , co jest dla cukrowni i fabryk sody pożądanem, należy zamykać dolne otwory wyciągowe, by w ten sposób regulować dostęp powietrza.

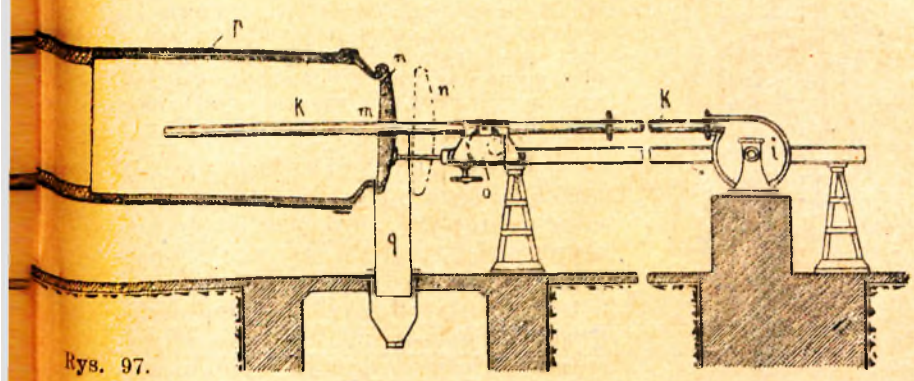
Piec piętrowy Dietzscha jest to piec szybowy zgięty w postaci kolana; bardzo często stosowany do wapna i cementu (rys. 91). Kolano ma na celu ulżenie przestrzeni wypalania, przez co żarząca się masa nie styka się za silnie i nie przytapia do scian pieca, co jest ważną rzeczą przy cemencie; z tej przyczyny piece Dietzscha mogą być znacznie wyższe od pieców szybowych bez kolana. W górze przy *f* wrzu-



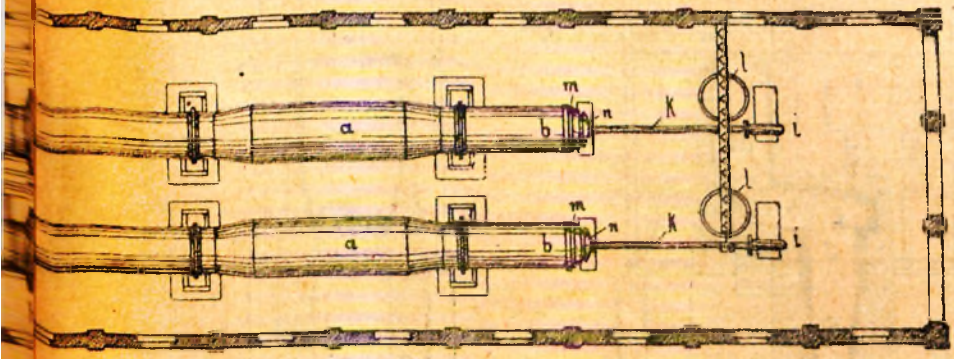
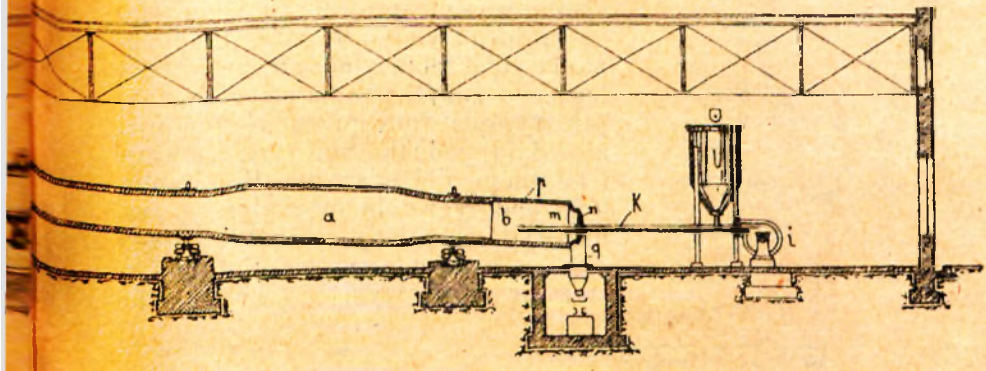


Tablica III do str. 190. Tehn. Clem. Osta.

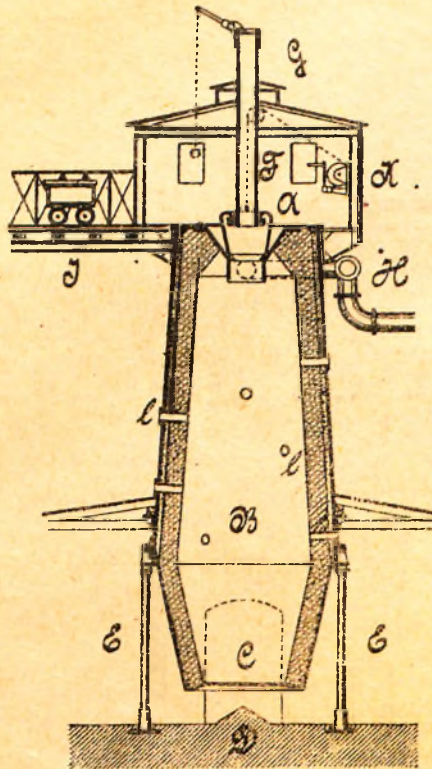




Rys. 97.



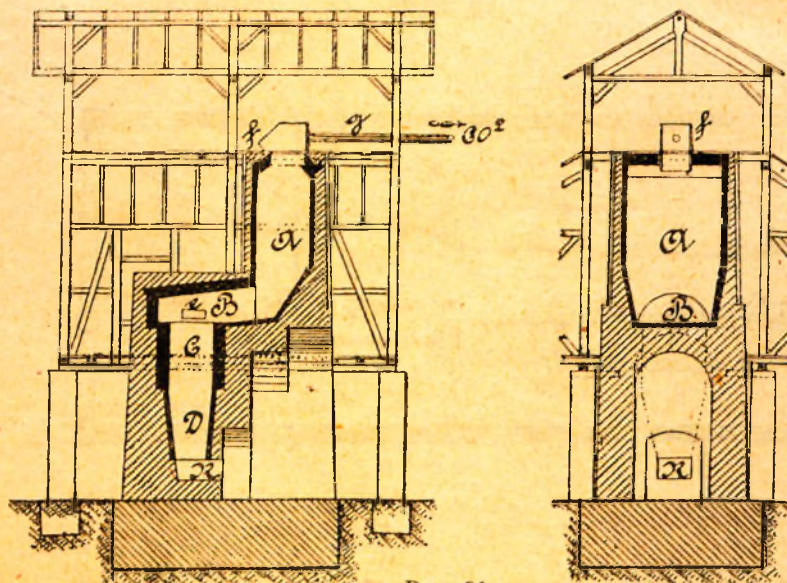




Rys. 90.

cają wapien do przestrzeni A, ogrzewanej przeciągającymi gazami spalania, w poziomej części B leży wapien, przez c wprowadzamy paliwo; w C jest przestrzeń żaru, w D przestrzeń oziębiająca. Powietrze wchodzi przy R, stąd co jakiś czas wyciągają wapno palone. Opisany piec służy do otrzymywania wapna palonego i jednocześnie dwutlenku węgla, wysysanego rurą H.

Piec pierścieniowy. Najdoskonalszym piecem wapiennym i cementowym jest piec pierścieniowy Hoffmanna. Wymaga najmniej opału, gdyż w najlepszy sposób jest tutaj wyzyskane ciepło ciągnących gazów spalania do ogrzewania świeżego naboju i ciepło gotowego wypalonego naboju do ogrzewania powietrza; ale przez układ poziomy przestrzeni wypalania gazy spalinowe są wyprowadzone ze swego naturalnego ciągu w górę. Pierścieniowe połączenie wielu pieców w celu lepszego zużytkowania ciepła zostało już wypróbowane przez Hoffmanna, nie dało jednak korzyści; nowem i istotnem dla odkrycia Hoffmanna było podgrzewanie powietrza przez materiał wypalony i ściany gorące pieca. Pierścieniowy piec Hoffmanna stał się epokowym w technice wy-

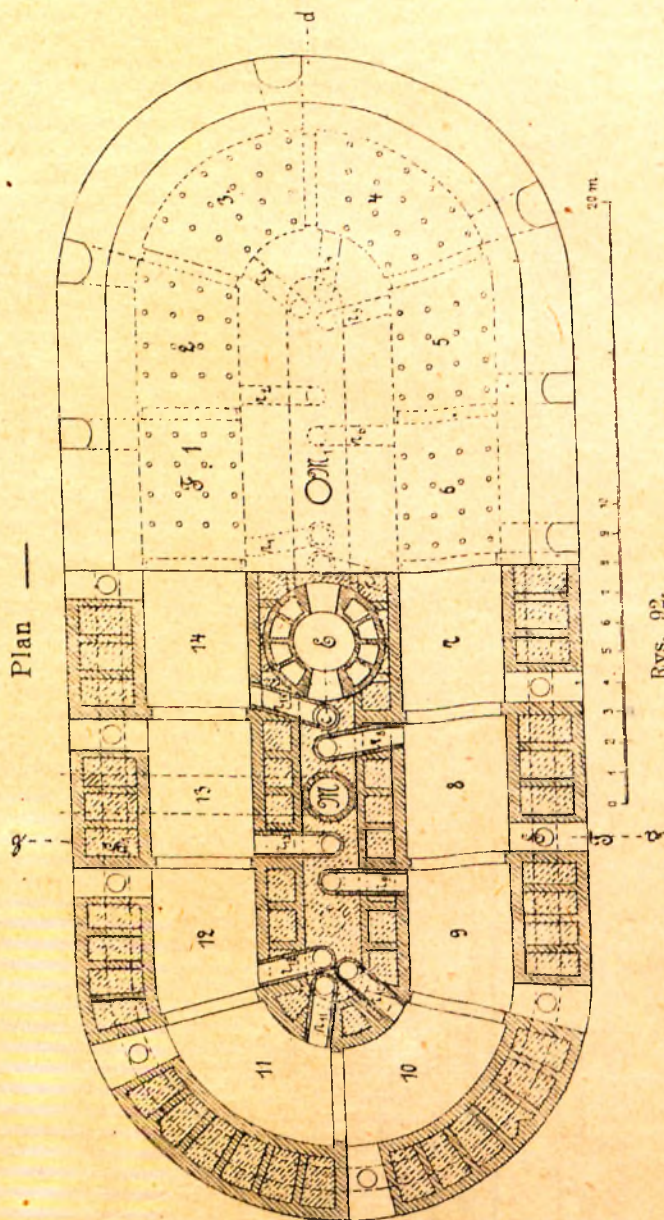


Rys. 91.



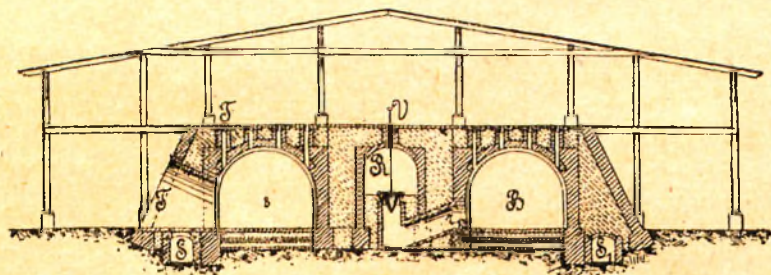
tworzenia ciepła; rozpowszechnił się on w całym świecie, początkowo służył do wypalania cegieł, później do wapna i cementu. Zastosowanie do wapna jako warunku koniecznego wymaga dużego regularnego zbytu, gdyż wapno palone nie da się magazynować. Piec pierścieniowy daje dziennie 50—70 tonn wapna palonego.

Piec pierścieniowy Hoffmanna (rys. 92—94) składa się z 12—20 komór, ułożonych w postaci wyciągniętego pierścienia i oddzielonych od siebie papierowymi zasłonami; komory, w robocie będące, tworzą wspólny kanał piecowy. Każda komora ma osobny wąż *T* do napełniania i wypróżniania, wąż taki podczas wypalania jest zamurowany, prócz tego posiada kanał dymowy *r* do zbiornika dymowego. Kanał ten można zamknąć dzwonem *v* lub zasuwą. Przypuśćmy, że komory 1—12 (rys. 92) są napełnione wapieniem; w jednej z nich, np. w 6, wypala się wapień, stałe paliwo wrzuca się przez dużą ilość otworów w sklepieniu, zamykanych dzwonami *F* (rys. 93), dlatego przy wkładaniu kamienia wapiennego pionowe szyby pozostają wolne. Gazy spalinowe idą z komory 6 przez 7—12; tu zostają wstrzymane przez zasłonę papierową między 12 a 13 i ciągną przez kanał dymowy *r*<sub>12</sub> do *R*, a stąd do kominia; inne kanały dymowe są zamknięte. Na długiej drodze przez kanały 7—12 gazy oddają swe ciepło, o ile ono nie jest potrzebne do podtrzymania ciągu w kominie, ogrzewając zawartość komór. Powietrze wchodzi przez otwartą komorę 1, przeciska się przez wypalone gorące komory 1—5, studzi je, samo się ogrzewając, tak że gorące dochodzi do N<sup>o</sup> 6; w N<sup>o</sup> 1 wapno palone już wystygło i można je wyciągać. Komory 13 i 14 świeżo się napełnia. Po jakimś czasie np. po 12 godzinach przechodzą do wypalania komory 7; gazy w 12 są gorętsze,





spalają zasłonę papierową i idą przez komorę 13, która w tym czasie została napełniona, do komina; zasłona stoi między 13 i 14; a zasuwa dymowa przy 13 otwarta, wszystkie inne zamknięte; powietrze wchodzi do komory 2; 1 wypróżniają. W ten sposób wypalanie, napełnianie i wypróżnianie posuwa się w kółko bez zatrzymywania.



Rys. 93.

Do wypalania cegieł piec ten posiada jeszcze kanał kurzawkowy (Schmauchkanal). Ponieważ wkładane cegły nigdy nie są zupełnie suche, jak również para wodna gazów spalinowych przy ochładzaniu skrapla się i opada w ostatnich komorach, mogą więc cegły od przechodzącego żaru, przez za szybko ulatnianie się tej wody, — paczyć i trzaskać. Temu zapobiega kanał kurzawkowy lub przewodnik żaru, który widzimy na rysunku 93 u dołu przy *SS* lub u góry z boku muru. Łączymy gorącą komorę wypalania z komorą o wilgotnych kamieniach przez otwór przy *T* z kanałem kurzawkowym, zamykamy ostatnią komorę między dwiema zasłonami papierowymi i cokolwiek odmykamy jego kanał dymowy; komin wyciąga część tych gazów gorących, a woda powoli paruje.

W ostatnich czasach budują piece pierścieniowe zarówno do wapna, jak do cegieł z *górnym wyciągiem* gazów dymowych podług Siehmona i Rosta (rys. 95). Zamiast przepuszczać przez kanały dymowe w podstawie komór, wyciągamy gazy dymowe z otworów w sklepieniu zapomocą rur żelaznych *ab*, idących z ostatniej komory do zbiornika dymowego *B*; przy przechodzeniu ognia wstawiamy rury *ab*, *a<sub>1</sub> b<sub>1</sub>* i t. d. Przy tym układzie odpadają kanały dymowe, wentyle i (przy wyrobach glinianych) również kanał kurzawkowy;



Rys. 94.

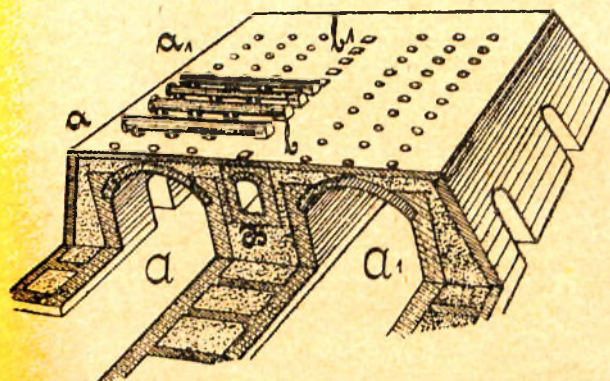
odkurzanie odbywa się również góra za pośrednictwem zbiornika dymowego *B*. Cała budowa pieca jest prostszą a gazy ciągną łatwiej.

Wapno palone i cement w przeciwieństwie do cegieł nie powinny pozostawać zbyt długo w przeciągającym powietrzu, gdyż wapno pobiera na zimno  $\text{CO}_2$ , a cement rozpada się. Dlatego to przeciągamy powietrze przez małą ilość komór z wypalaniem wapnem i wypróżniamy komory prędzej niż cegły.

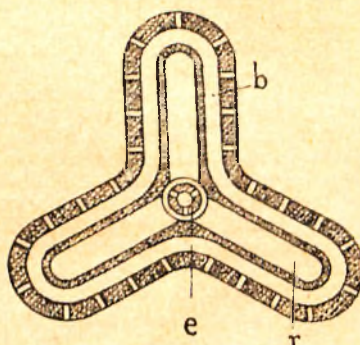


Duże piece pierścieniowe z bardzo długim kanałem ogniowym rozkładamy na dwa paleniska, równocześnie idące, na dwa leżące naprzeciw siebie oddziały.

Jeszcze lepszymi są *piece wieloramienne* Eckardta, które w poziomym przekroju posiadają od środka nie dwa, lecz trzy lub więcej „ramion” z bardzo wydłużonym kanałem. Piece te mogą dziennie dawać 120—250 tonn wapna palonego. Przekroj poziomy pieca trójramiennego z zamkniętym kanałem *b* podaje rys. 96, w nim *r* — zbiornik dymowy, *e* — komin w środku. Piec ten można opalać podwójnym lub potrójnym ogniem.



Rys. 95.



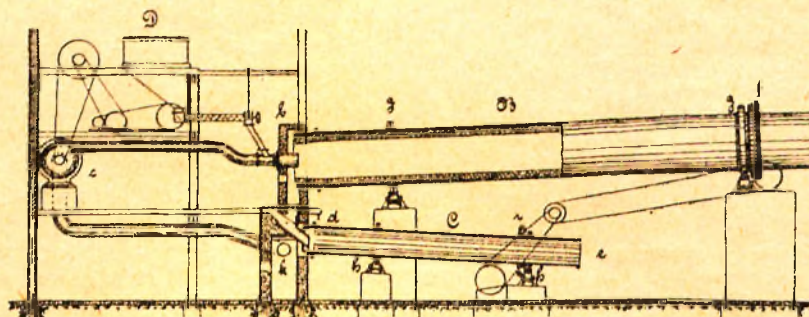
Rys. 96.

*Piec obrotowy.* W r. 1890/95 zjawily się w Stanach Zjednoczonych Ameryki Półn. piece obrotowe „wiry” do wypalania cementu portlandzkiego. Piece te prędko dostały się do Europy i wyparły z użycia piece pierścieniowe do cementu; piece te dostarczają obecnie w Niemczech więcej, niż połowę cementu portlandzkiego; a nowe fabryki wypalają cement tylko w takich piecach obok pieców szybowych, używanych do małych ilości specjalnych wytworów. Piece obrotowe zużywają cokolwiek więcej węgla, niż pierścieniowe, 26—30% zamiast 20% na 100 cementu, wymagają jednak znacznie mniej ręcznej pracy, tak że całość fabrykacji jest ekonomiczniejszą. Piece te wprowadzono do prażenia rud siarkowych, wypalania boksytu, węglanu magnezu i innych. Wzorem tych pieców był stary piec obrotowy do sody (strona 81); wymiary pieca obrotowego daleko przekroczyły skromne wymiary pieca sodowego. Piec obrotowy składa się z lanej rury żelaznej długiej na 20—30 m., a szerokiej na 2—3 m., wyłożonej ogniotrwałymi kamieniami, lekko pochylonej i obracającej się wolno (1—2 razy na minutę) wokół swej osi podłużnej. Opalają go od wewnątrz pyłem z węgla spiekowego, ubogich w popiół, w okręgach oleju skalnego — rozpyloną ropą, którą przedmuchują z odpowiednią ilością powietrza, tak że spala się długim czystym płomieniem; opalanie gazem jest droższe. Przy użyciu tych pieców nie potrzeba formować mieszaniny cementowej lecz wprowadza się wprost od góry zwilżoną mąkę albo „gęsty szlam” z zawartością 30—35% wody, które po 12—24 godzinach opuszczają piec w postaci małych, kulistych, bardzo twardych klinkrów, gdy piece pierścieniowe po włożeniu do nich surowca dają dopiero w 1—2 tygodni gotowy klinkier, błędy w fabrykacji również nieprędko można przy nich zauważyć.

Piec obrotowy długości 50—70 m. daje rocznie 200,000—400,000 beczek cementu.



Tablica III str. 184 i 185 wskazuje nam przekrój poziomy (rys. 99) i przekrój pionowy (rys. 98) wzdłuż instalacji najnowszego typu o dwóch piecach obrotowych do cementu portlandzkiego. Rura ze stali zlewnej długości 70 m i szerokości 2,5 m. z wyłożeniem szamotowem w najgorętszym pasie spiekania cementu *a* rozszerza się do 3 m, średnicy, by zwiększyć działanie ognia, i tu wyłożona jest „dynamidonem“, to jest masą bardzo trudno topliwą z boksytu, zawierającą 72%  $Al_2O_3$ . Rura leży na 5 parach dźwigni, a wprowadza się w obrotowy ruch zapomocą wianka zębów *h*, elastycznie położonego na sprężynach. Pewne położenie rury z ładunkiem, ważącej 500 tonn, do której obrotu potrzeba 20 K. M., jest triumfem sztuki inżynierskiej. Gęsty szlam lub wilgotna mąka surowa wchodzi górą przy *c* ze zsypu *d*, porusza się powoli wraz z obrotem rury i schodzi ku dołowi naprzeciw ognia; subtelny pył węglowy ze zsypu *i* i powietrze od dołu wdmuchują za pośrednictwem wentylatora *j*, a powietrze wsysa się kominem przy użyciu przesuwalnego talerza wentylowego; ujście dyszy *k*, a zatem, i pas spiekania można przesuwac, jak to widzimy na powiększonym rysunku 97 tablicy III. Najpierw surowa mieszanina oddaje wodę u góry, przy *g* wydziela  $CO_2$  i w pasie *a* wypala się na bardzo silnie zlane okruchy kuliste, które w najniższym pasie oziębiającym stygną i przy *g* wypadają na ślimakowy przenośnik. Dla pomyślnego chłodzenia klinkrów rozżarzonych do białości zapalenie się mieszaniny opałowej przesuwamy dalej wewnątrz rury zapomocą silnego ciśnienia wentylatora, a pas chłodzący *b* zamiast szamotą wykładamy wewnątrz płytami metalowymi *p*, które prędko zabierają ciepło klinkrów i oddają powietrzu. Komin *f* wyciąga gazy spalenia i prowadzi je najpierw przez komorę pyłową *e*, by zatrzymać pył; przy mieszaninach surowych, ubogich w wodę, wytwarzanie się pyłu jest bardzo znaczne, przy mieszaninach bogatych w wodę potrzeba rur paleniskowych daleko dłuższych niż pierwsze.



Rys. 100.

Ten nowy „pojedynczy piec obrotowy” odróżnia się od starych w wielu fabrykach jeszcze używanych pieców obrotowych brakiem osobnej rury chłodzącej *C* (rys. 100), dla gorących klinkrów, a znajdującej się pod rurą spalenia *B* tu na 25 m. długą i 1,5 m szeroką). Ta rura chłodząca wymaga głębszej przestrzeni, a zatem i wysokich fundamentów pod rurę spalenia. W starych piecach niema również rozszerzenia rury w pasie spiekania; prócz tego w nowych piecach wprowadzono kilka innych ulepszeń w ustawieniu pieca i zasilaniu opalem.

### Zaprawa powietrzna.

Zaprawami nazywamy lepiszcza, służące do wiązania kamieni budowlanych i do wyrobu ozdób. Zaprawy, które twardnieją tylko na powietrzu, nazywamy *powietrznymi*, twardniejące zaś w wodzie—*wodnymi* lub *hydraulicznymi*. Zwykła zaprawa powietrzna jest to gaszone wapno, zarobione wodą i piaskiem na gęstą miazgę. Wapno gasimy kawałami, najpierw małą ilością wody — na „sucho”; przytem masa silnie się rozgrzewa; następnie proszkowaty  $Ca(OH)_2$  mieszamy z większą ilością wody, spuszczaemy do dołu i nakrywamy. Tu dłuższy czas „gnoimy”, przez co gaszenie uzupełnia się i wkońcu powstaje gęste tłuście ciasto, do którego dwutlenek węgla prawie nie przedostaje się; domieszane



sole rozpuszczalne wsiąkają w ziemię. 1 m<sup>3</sup> wapna palonego (CaO) daje około 2½ m<sup>3</sup> stężałego ciasta wapiennego.

Do 1 objętości stężałego ciasta wapiennego dodajemy 3 obj. piasku, przy chudszej wapnie mniej. Mieszamy na miejscu budowy lub w oddzielnych zaprawiarkach z taką ilością wody, by zaprawa gładko mogła spadać z kielni, jako spoista masa. Cegły dobrze zwilżamy wodą, wtedy zaprawę można rozprowadzić gęstą warstwą. Twardnienie postępuje w dwóch stopniach; najpierw zaprawa w kilka godzin tężeje przez wysychanie, „wiąże”; potem w ciągu kilku miesięcy i lat „twardnieje” na kamień, gdy wodorotlenek wapnia po częściowym rozpuszczeniu pobierze z powietrza dwutlenek węgla i odda swą wodę. Węglan wapnia łączy z sobą piasek zaprawy i kamienie budowlane, a przejście powolne do postaci krystalicznej bez zmiany objętości zwiększa poważnie wytrzymałość spojenia. Piasek wprawdzie nie bierze udziału w reakcji, jest jednak potrzebnym dla ułatwienia dostępu z powietrza dwutlenku węgla do wapna. Stwardniała zaprawa zachowuje stale swą objętość, jej wytrzymałość jednak w porównaniu z cementem portlandzkim jest mniejsza; według Związku niemieckich zakładów wapiennych mieszanina z 1 cz. wapna i 3 cz. piasku winna wykazywać po 28 dniach wytrzymałość na ciągnięcie—2 kg. na 1 cm<sup>2</sup>, a na ciśnienie 6 kg. na 1 cm<sup>2</sup>.

Proces fizyczny twardnienia nie jest następstwem koniecznym chemicznego wiązania CO<sub>2</sub>; zaprawa magnezowa i barytowa twardnieje, pobrawszy CO<sub>2</sub>, mniej dobrze, niż zaprawa wapienna. CO<sub>2</sub> najżywiej się wiąże, gdy zawartość wody spadnie do 5—20%. Nie powinno się przyspieszać gwałtownie wiązania CO<sub>2</sub> i wysuszenia murów, gdyż od tego zmniejsza się wytrzymałość; dłuższe zachowanie wilgoci i powolne naturalne wysychanie prowadzą do celu najlepiej. Woda wapna gaszonego nie gra znacznej roli.

Zupełne przejście wapna gryzącego w węglan trwa w grubych murach wieki; w jednym murze baszty w Strassburgu, którą postawiono przed 150 laty, w środku znaleziono zaprawę miękka i świeżą; w murze baszty w Wiedniu, mającej 300 lat, jedna z zapraw miała odczyn alkaliczny i zawierała 10,3% CO<sub>2</sub>, zamiast wyliczonych dla CaO i MgO—23,7%. Duża wytrzymałość budowli starorzymskich nie zależy od zaprawy lepszej, niż obecna, lecz od długiego czasu; wapno zamienia się zupełnie na węglan grubokrystaliczny. Do grubych murów i fundamentów w ziemi, do których dwutlenek węgla z powietrza trudny ma dostęp, czysta zaprawa powietrzna jest niebezpieczna, przynajmniej przy nieobrobionych kamieniach; zaprawa długi czas pozostaje miękka i budowla może się zważyć; w tych przypadkach dajemy cement np. tras lub wodotrwałe wapno.

Piasek do zaprawy powietrznej winien być przesiany, wolny od pyłu, nie za gruby, lecz ostrokończasty. Chemicznie piasek nie bierze udziału w procesie twardnienia, wapno gryzące na zimno nie działa na kwarc-krzemionkę; ziarna piasku z wapnienia, skalenia lub tyszczyku nadają się również jak piasek kwarcowy. Pomimo to mamy pewne piaski budowlane, które z ciastem wapiennym dają dobre zaprawy, są to mianowicie te, które posiadają w sobie zwietrzałe krzemiany, — one, jak cement z wapnem, tworzą hydrauliczne krzemiany i powiększają wytrzymałość. W prastarych zaprawach znajdujemy często małe ilości przetworzonych krzemianów. Woda zapraw winna być ubogą w sole; przymieszki chlorku sodu, chlorku wapnia lub chlorku magnezu, które proponowano, by przeciwdziałać zamarzaniu w zimie, działają niepomyślnie na zaprawę i prowadzą do szpetnych wykwitów solnych na murach. Roboty murarskie podczas mrozów należy wstrzymać.

### Cement i zaprawa wodotrwała (wodna).

Gdy zaprawa powietrzna poza gipsem i ziemią pucolanową, służy najmniej od 5000 lat prawie wyłącznie do spajania kamieni, dopiero od 150 lat zjawiają się cementy, a od 80 lat — *cement portlandzki*; odkrycie ostatniego należy do najważniejszych zdobyczy rozwoju naszej



echniki. „Cement” jest czynnym składnikiem zaprawy, która twar-  
dnieje tylko w wodzie bez dwutlenku węgla; składa się z krzemianów  
przetworzonych o dużej zawartości wapna, te po sproszkowaniu mają  
własność wiązania się z wodą i zestalania. Stąd cementy nadają się  
do budowli na powietrzu, jak i pod wodą, gdy zaprawy powietrznej  
nie można używać pod wodą, gdyż brakuje tam dwutlenku węgla.  
Do cementów dodają zawsze przymieszki jak do wapna piasek; miesza-  
nina cementu z przymieszkami nosi nazwę *zaprawy wodotrwałej* (wodnej)  
lub *hydraulicznej*. Jako cementy służą czasem naturalne krzemiany  
przetworzone, przeważnie zaś mieszaniny ilów z wapieniami lub ilowaty  
wapień, przetworzone przez wypalenie. Cementy różniamy:

- A. Cement portlandzki i wypalane z mieszanin
- B. „ romański j o 25% ilu.
- C. Wapno wodotrwałe, wypalane z wapienia ilowatego  
o 10—20% ilu.
- D. Cementy pucolanowe, z przeważającą krzemionką.

Cementy naturalne (caementum) znane były już starożytnym Rzymianom jako  
ziemia pucolanowa (martwica okruchowa, Pulvis Puteolanus, P. Bajanus), która zmie-  
szana z wapnem palonem służyła do budowli wodnych; jeszcze i w nowszych czasach  
do środka 18 wieku cementy takie sprowadzano z Włoch. Pierwszy sztuczny cement  
daje nam *Smeaton* w Anglii i buduje w 1756 sławną latarnię morską Eddystone na  
kanale; on wypalił ilowaty wapień, a zawartość ilu (nierozpuszczalną w HCl) przy-  
jmuwał za przyczynę hydraulicznych własności produktu. W r. 1796 *Parker* otrzymuje  
patent na wyrabianie wapna wodotrwałego przez wypalenie ilowatych bulw wapien-  
nych, znajdujących się nad brzegami Tamizy i na wyspie Cheppey — w warstwie  
gliny, zwanej „London clay”. Wytwór ten *Parker* nazwał cementem romańskim  
(chcąc zapewne wyrazić, że wytwór jego jest równie dobrym, jak zaprawy pucolanowe  
starożytnego Rzymu). Cement portlandzki spiekowy wytworzyli — murarz *John Aspdin*  
w Leeds (1824) i *Johnson* (1844), wypalając sztuczne mieszaniny wapienia z ilem; nazwa  
pochodzi od zielono siwej barwy cementu portlandzkiego, która jest podobną do  
barwy kamienia portlandzkiego, używanego na budulec. Wyrób cementu portlandzkie-  
go, ugruntowany w Anglii, wprowadza i ulepsza *Vicat* we Francji; *Bleibtreu* w 1855 r.  
buduje pierwszą fabrykę cementu w Szczecinie w Niemczech; u nas zaś pierwsza  
fabryka powstaje w Grodźcu pod Będzinem w r. 1857, druga przy stacji Łazy „Wyso-  
ka” w 1885, a trzecia i czwarta „Firley” pod Lublinem i „Rudniki” pod Częstochową  
w roku 1895.

### Cement portlandzki.

Najważniejszym i najlepszym ze wszystkich jest cement portlan-  
dzki, którego skład chemiczny waha się w dosyć szerokich granicach,  
jednak różni się wybitnie od innych cementów. Według norm niemieckich  
jest on hydraulicznem lepiszczem o niemniej jak 1,7 częściach wagowych  
CaO na 1 wagową część SiO<sub>2</sub>, łącznie z Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, — otrzymuje się  
przez subtelne roztarcie, ścisłe wymieszanie surowców i wypalenie ich  
prawie do spieku i wreszcie znowu przez subtelne zmielenie. Od po-  
zostałych cementów odróżnia się tem, że jest wypalony do spieku,  
a potem bardzo rozdrobniony; przepisane normy zapewniają określoną  
wytrzymałość. Przy wypalaniu ily przetwarzają się z wapnem i po-  
wstają silnie zasadowe krzemiany wapniowe, gliniany i żelaziany wapnio-  
we, łatwo rozkładające się od kwasu solnego. Dalej normy wymagają,  
by wytwór wypalany do szczególnych celów nie posiadał więcej, jak 3%  
przymieszek.

Przed 50 laty Anglja panowała na rynku wszechświatowym cementu portlandz-  
kiego; odtąd produkują niezły cement w wielu kulturalnych państwach; szczególnie  
dobrą opinią cieszy się wytwór niemiecki. Niemcy przypisują, co jest racjonalnem,  
dużą wartość analizie chemicznej, gdyż tylko przy jednakowym składzie jednako-  
wypalenie może dać jednakowy towar. Nadto na dobrość cementów portlandzkich



wpływają ujednostajnienie „norm” dostawy i badania cementu; normy te w Niemczech istnieją od r. 1878 a w r. 1909 zostały zmodyfikowane; normy podobne wiążą fabrykantów i budowniczych i w innych krajach. Niemiecki przemysł portlandzkiego cementu zjednoczył się w „Związku Niemieckich Fabrykantów Cementu Portlandzkiego”, który przyjął normy i połączył prawie wszystkie fabryki w liczbie 118 w roku 1912.

Roczna produkcja w Niemczech z 0,8 milionów tonn (1885) wzrosła do 3,6 mil. (1900) i 6,7 mil. (1912), cena zaś za 1 tonnę spadła do 23—30 mk. Oprócz cementu portlandzkiego Niemcy w r. 1912 wyrabiali żelazo-cement portlandzki i cement żuźlowy w 21 fabrykach w ilości  $\frac{1}{2}$  mil. tonn. Wywóz nadprodukcji cementów wynosił w 1913 r. — 916000 tonn, wartości 33 mil. mk. Olbrzymi jest przemysł cementowy w Stanach Zjednoczonych, który urósł do 15 milionów tonn w 1912 r. z 1,5 mil. tonn w roku 1900.

Co się tyczy naszych stosunków, to w byłej Kongresówce było w r. 1913 — 10 fabryk: „Grodziec”, „Wysoka”, „Firley”, „Łazy”, „Klucze”, „Wrzosowa”, „Ogrodzieniec”, „Wiek”, „Rudniki” i nieczynna „Opoczno”, a na kresach na Wołyniu — fabryka „Wołyń”. W budowie były: fabryka „Ros” w ziemi grodzieńskiej i II-a fabryka Tow. Akc. „Firley” w Morawinie pod Rejowcem. Ogólna suma kapitałów zaangażowana w przemyśle cementowym w dawnym Królestwie Polskim łącznie z fabrykami kresowymi (Wołyń i Ros) czyni 37,749,875 mk. niem.

Cementownie zatrudniały (1913 r.) 4027 robotników, to jest dawały utrzymanie 16,108 ludziom. Cementownie Kongresówki wraz z fabryką „Wołyń” wyprodukowały 1913 w r. — 415000 tonn, wartości 14,874,568 rubli. Sprowadzono w tym roku z zagranicy 91412 tonn; połowę wszystkiego zużyto na miejscu, a połowę wysłano na Litwę do Rusi i do Rosji. W 1870 produkcja w Kongresówce wynosiła 5000 tonn; w Poznańskim cementowni niema; na Śląsku Cieszyńskim — jedna fabryka „Goleszów”; w Małopolsce trzy: „Szczakowa”, „Górka” i w Krakowie „Bernard Liban i S-ka”; Na Górnym Śląsku w 1913 r. wyprodukowano 718,487 tonn cementu portlandzkiego, prawie dwa razy więcej, niż dawna Kongresówka wraz z kresami.

Rosja w 1913 r. miała 33 cementownie, które dały 102,700,000 pudów.

*Materiały surowe* do cementu portlandzkiego są to mieszaniny około 75% węgla wapnia i 25% ilu (krzemianu glinu) przy zwykłych domieszkach tlenku żelazowego i t. p.; naturalnych ilowych wapieni, „kamieni cementowych”, obecnie nie wypala się już wprost; sztuczne mieszaniny przyrządza się według analizy: a) *wapienie ubogie* w il, margle wapienne, i b) *ily* lub margle ilowe. Najchętniej używają miękkich młodszych wapieni, słodkowodnych wapieni martwicowych i margli, jak również (w Anglii) kredy; dolomitowych wapieni, bogatych w magnezję się nie używa; z ilów stosują bogate w krzemionkę - bez grubszych zanieczyszczeń o 60—70%  $\text{SiO}_2$  na 15—25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i o 5%—12%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; w Anglii — szlam z Tamizy; kaoliny, ubogie w krzemionkę, się nie nadają; zbyt wiele  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w ilach czyni mieszaninę trudnotopliwą, Tlenek żelazowy i alkalja obniżają temperaturę spieku, dlatego więc niekiedy dodajemy trochę wypazków pirytu lub sody.

Materiały surowe miażdżą i mieszają zwykle na sucho, rzadziej na mokro, ostatnim sposobem wtedy, gdy surowce zawierają piryty i krzemienie, które należy usunąć, wypławić (wyszlamować) albo gdy idzie o przygotowanie szlamu gęstego do pieca obrotowego.

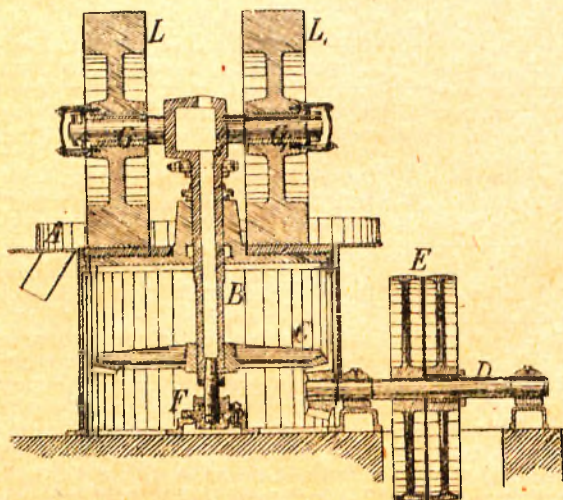
Fabryki w Misburgu pod Hannoverem, największe ośrodki fabrykacji cementu portlandzkiego w Niemczech pracują sposobem suchym. Tamtejsze 6 fabryk, np. najstarsza „Hannovera” i „Germania” z produkcją od 800.000 do 1 mil. beczek (po 180 kg.), mają na miejscu pod powierzchnią przepyszne trzeciorzędowe margle wapienne i ilowe. Wilgotne surowce miażdżą na groch do czego służą gniotowniki obiegowe jak na rysunku 101.

*Gniotownik obiegowy* służy do rozdrabniania substancyj rozmaitych; do kruszenia kamieni, do wyciskania nasion oleistych, jak również i do mieszania. Na rys. 101 widzimy gniotownik taki firmy Fr. Kruppa. Po powierzchni płyty dolnej *A* (talerza) z żelaza lanego, lub kamienia krążą dokoła osi pionowej głównej, wewnątrz pustej *B*, dwa ciężkie koła *L* i *L'*, z odlewu twardego, jeżeli kruszymy kamienie; z granitu lub piaskowca, gdy rozdrabniamy masę papierową i t. d. Dolny koniec tej osi porusza się w łożysku *P*, górne zaś łożysko pierścieniowe utrzymuje ją w położeniu pionowym.

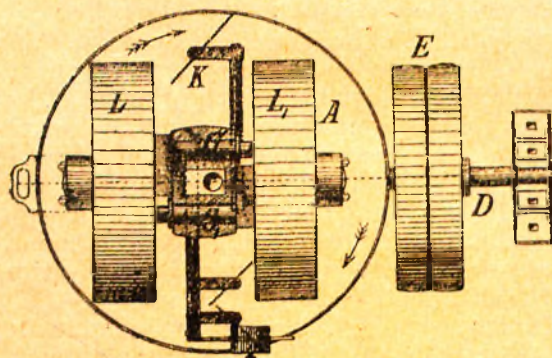
\*) na całym obszarze.



Oś powyższą wprawia w ruch para stożkowych kół zębatach *C*; otrzymująca napęd od koła pasowego *E*. Koła obiegowe *L* i *L*; nie posiadają osi poziomej wspólnej, lecz każde z nich ma swą własną niezależną od drugiej oś korbowa *G* i *G*, każda z tych osi tworzy podwójne kołano, i z jednej strony jest przytwierdzona do części górnej

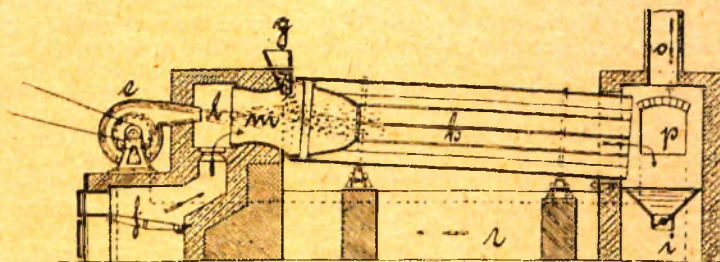


głównego wału pionowego, z drugiej zaś przechodzi przez środek koła obiegowego. Każde więc koło obiegowe poddaje się wszelkim nierównościom swego toru, nie wychodząc z położenia poziomego równoległego do powierzchni płyty dolnej. Koła te spoczywają na podstawie całym swym ciężarem. Ponieważ części zewnętrzne kół obiegowych zataczają większe koła niż ich części wewnętrzne, wykonywają więc poza ruchem toczącym zawsze jeszcze ruch szlifujący, i zespolenie tych dwóch ruchów wywołuje w gniotowniku obiegowym jego działanie, miażdżące, rozrywające i mieszające. Pługi *K* nasuwają stale masę do miażdżenia z powrotem pod koła“.



Rys. 101.

W fabrykach cementu używają gniotowników z wirującą podstawą i stałymi stojącymi kołami, potem surowiec mieszają i suszą. Do suszenia produktów służą poziome lub lekko nachylone puste walce obrotowe z wewnętrznym ogrzewaniem, długie na 10–15 m.; np. suszarka bębnowa Möllera i Pfeiffera rys. 102. Walec *h* wyłożony szamotą i podzielony wzdłuż na komory, obraca się w położeniu lekko nachylnym na dwóch parach krażków 4 razy na minutę. Wilgotny nie za gruby surowiec spada góra z *g*, wentylator *e* równocześnie z ciepłem powietrzem rozpyła go przy *m* po walcu; wysuszony surowiec opuszcza walec przy *p*. Gorące gazy paleniskowe z paleniska rusztowego *f* idą wraz z materiałem przez walec; wilgotny materiał znosi gorętsze gazy niż suchy. Wychodzące powietrze przepojone parą wodną wraca częściowo kanałem *r* do wentylatora, co daje oszczędność na opale i pozwala regulować dowolnie temperaturę.



Rys. 102.



Po wysuszeniu materiał subtelnie rozdrabnia się w „młynach rurowych“ rys. 106 poczem dokładnie miesza i na mocy analizy uzupełnia dodatkami do racjonalnego składu; wreszcie zarabia z 10 — 12% wody i w bijakach prasuje na cegły zwykłych formatów. Dodatek wody potrzebnym jest, by cegły formować się dały; z taką zawartością wody cegły można bezpośrednio wkładać do pieca. Pracując sposobem mokrym lub sposobem mieszanym, posługujemy się gniotownikami mokrymi i formujemy mieszaninę bardzo bogatą w wodę, a przed wsadzeniem do pieca suszymy ją, np. układając na platformie pieca pierścieniowego. W piecu obrotowym wypala się mieszanina nieformowana jako szlam gęsty o 33 — 35%  $H_2O$ , lub jako wilgotna masa.

Do wypalania służyły dotąd najczęściej piece pierścieniowe o 18 i więcej komorach na 160 — 180,000 beczek produkcji rocznej; tam, gdzie takie piece są za duże do specjalnych gatunków cementu, używa się mniejszych pieców szybowych rozmaitej budowy, mianowicie piętrowy piec Dietzscha i zwykle szyby, piece Schneidera.

W piecach pierścieniowych nastęcza pewne trudności prowadzenie prawidłowe ognia przez silnie pod koniec zbijające się klinkry cementowe; zapomocą schodzących w głąb podłoczy między oddzielnymi komorami utrzymuje się gazy ogniowe, dążące w górę, głęboko w dole; również wrzuca się świeży surowiec z góry; kanały dymowe można naprzemian nastawiać na wewnętrznej i zewnętrznej stronie komór. Wnętrze komór wyłożono kamieniami szamotowymi, dolne części — kamieniami zasadowymi. Kamienie cementowe układamy podług pewnej reguły. Za opał służy koks, ubogi w popiół, 18 — 20 kg. na 100 kg. klinkru, również dobry węgiel kamienny. Temperatura podnosi się do żaru żółtego, dopóki masa nie spieczę się bez stopienia. Wypalony, silnie spojony i bezpostaciowy „klinkier“ winien nie za długo pozostawać w przeciągającym powietrzu, gdyż wtedy okazuje skłonność do rozsypywania się.

Najważniejszymi piecami opisane są na stronie 189 *piece obrotowe „Wiry“*. Zazwyczaj wypala się w nich „szlam gęsty“, otrzymywany sposobem mokrym, o 33 — 35% wody, która w piecu obrotowym łatwo paruje; fabryki, pracujące sposobem suchym, dodają do suchej mieszaniny 10—20% wody; suche mlewo jest nieodpowiednie do pieców obrotowych, gdyż nie tylko ulega wydmuchaniu z pieca, lecz i zmianie w właściwym składzie mieszaniny. Dla lepszego wykorzystania gazów ogniowych budują już piece na 100 m. długie, jednak w mniejszych piecach trudności w ruchu maleją.

Wypalenie prowadzi się zwykle do *silnego spieku*. Zależnie od składu temperatura spieku odpowiada stożkowi Seger'a № 14 — 18, a więc 1400° — 1500°, tak jak przy porcelanie twardej. Najpierw ulatnia się woda i dwutlenek węgla; w żarze ciemnoczerwonym mieszanina tworzy jeszcze pulchny żółty proszek, z dużą ilością wolnego wapna, lecz krzemiany posiada już w postaci przetworzonej, jako „słaby wypał“; przy spiekaniu się występuje właściwe siwo-zielonkawe zabarwienie, wywołane manganianem i krzemianem żelaza. Małe klinkry pieców obrotowych są silniej spieczone i lepiej wypalone, niż klinkry z innych pieców; od czasów wprowadzenia pieców obrotowych wytrzymałość cementów znacznie wzrosła. Przy ogniu za silnym powstaje niebieskawo-siwa barwa i wkońcu wszystko się stapia na szkło czarne w rodzaju obsydjanu. Tylko cement bardzo bogaty w wapno wytrzymuje ogień do stopienia, zazwyczaj jednak jest to cement „przepalony“, to znaczy, że nie jest w stanie dostatecznie stwardnieć po zarobieniu wodą.

Bardzo twarde „klinkry cementowe“ miążdżą jak surowe materiały, początkowo rozbijają, następnie zaś mięknie subtelnie i w zsykach

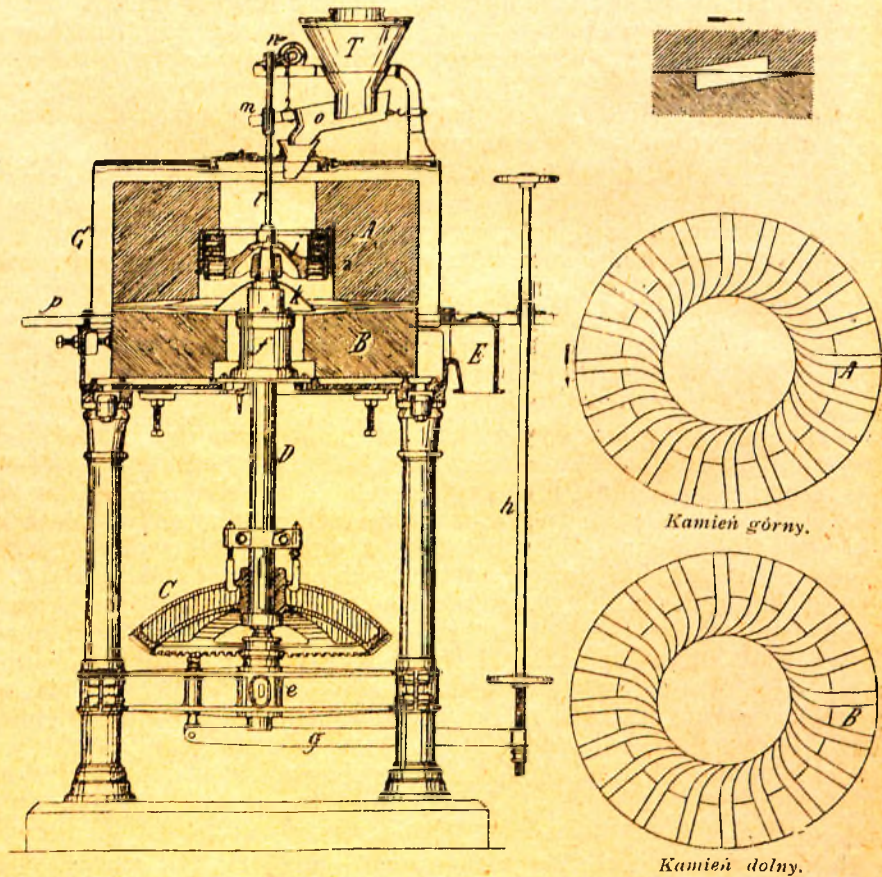


składają do wysyłki. Młyny w fabrykach cementowych tworzą dwie stacje, po jednej stronie pieców stoją „młyny do surowców“, po drugiej — „młyny do klinkrów“. Tutaj właśnie krótko należy omówić w ogólnym zarysie maszyny do rozdrabniania.

### Rozdrabniarki

do twardych materiałów, rud, wapieni, fosforytów, żużli i klinkrów cementowych. Kamienie dostają się najpierw do łamaczy, które za pośrednictwem dwóch szczęk zgniatają najtwardszy materiał na kawały wielkości pięści lub jaja. Dalsze rozdrabnianie na kaszę uskutecznia się w „gniotownikach obiegowych“ (rys. 101) lub w „bębnach kulowych“ rys. 104 albo w „młynach rurowych“ rys. 106. Do ostatecznego zmielenia na delikatną mąkę służą: żarna, bębny kulowe, młyny wahadłowe i rurowe.

*Poziome żarna* służą od dawien dawna do mielenia ziarna, a odpowiednio zmienione do miażdżenia twardego kamienia; do końca przeszłego wieku były one najważniejszą maszyną do kruszenia. Składają się z dwóch poziomych kamieni młyńskich z rowkowanymi płaszczyznami mielącymi, z których jedną wprawia się w ruch; zależnie od tego,



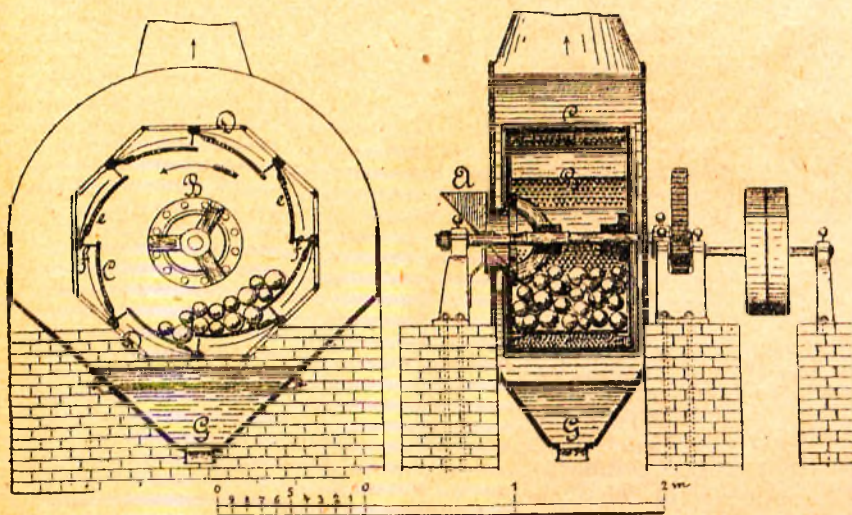
Rys. 103.



który kamień, dolny, czy górny się obraca, rozróżniamy żarna z górnym lub dolnym biegiem; bardziej używane są pierwsze. Obydwa typy żarn można używać jako mokre, gdy rozdrabnianie odbywa się w wodzie.

Rys. 103 podaje nam żarna z górnym biegiem do cementu. W pudle *a* z żelaza łanego, stojącym na dwóch słupach, przymocowany jest z boku śrubami *B* kamień dolny, podstawowy. W środkowym otworze, t. zw. „oku”, znajduje się umocowana w dolnej płycie oprawa (bukea) *f* osi prostopadłej; przestrzeń między kamieniami wypełnia się mlewem. Dolna część osi leży przy *e*, napęd pochodzi od stożkowego koła trybowego *C*. Oś nad oprawą posiada swobodnie ruchomy „bijak” odlew stalowy *z* z dwoma czopami *z*; na tych czopach leży kamień górny *A* z odpowiednim zagłębieniem w „oku”. Kamień górny gniecie całym swoim ciężarem, obracając się wraz z osią. Dzięki swoim obrotom kamień ten zawsze może się ustawić równoległe do kamienia podstawowego. Kamień górny można zniżyć lub podwyższać. Dokładnie ustawić można kamienie za pośrednictwem wrzeciona śrubowego *h* i drażka *g*, w ten sposób położenie osi i kamienia biegowego podnoszą lub opuszczają.

Jako kamienie mielące służą najtwardsze kamienie kwarcowe (Francja, Karpaty) 1½ m. średnicy, (120 obrotów na minutę). Powierzchnie mielące obydwóch kamieni zaopatrzone są w rowki, które biegają po krzywych w ten sposób, że przy obrocie rowki obydwóch kamieni działają nożycowato; w środku, gdzie mlewo wpada przez „oko” górnego kamienia, rowki są głębsze, niż na zewnątrz. Lejek *T* z wstrząsaczem o dostarcza miewa; wstrząsanie odbywa się przy pomocy drażka *l* i ośrodkowca *m*, dając tem więcej miewa, im drażek bardziej opada przy *n*. Mlewo z lejka rozchodzi się po talerzu rozsypującym *k* do rowków kamieni i wchodzi zmielone do blaszanego pudła, a stąd przez *E* dalej na sita. Pudło połączone jest z przyrządem do wyciągania pyłu. Żarna miela najsubtelniej, gdy kamień górny cisnie całym ciężarem na kamień dolny, jednak wtedy wydatek energii i zużycie kamieni są największe. Bardzo uciążliwe doszlifowywanie kamieni co trzy, cztery dni konieczne, przyprawia szybko kamienie o znaczne straty na wadze.



Rys. 104.

Dolewając cementu na odwrotną stronę kamieni, doprowadzamy je mniej więcej do pierwotnego ciężaru; kamienie wogóle wytrzymują zaledwie od 3 do 6 miesięcy.

Do roku prawie 1900 w cementowniach i fabrykach superfosfatu panowały niepodzielnie żarna; w roku tym zostały one zamienione przez aparaty do twardych materiałów nie tylko odpowiedniejsze, lecz i mniej narażone na zużycie.

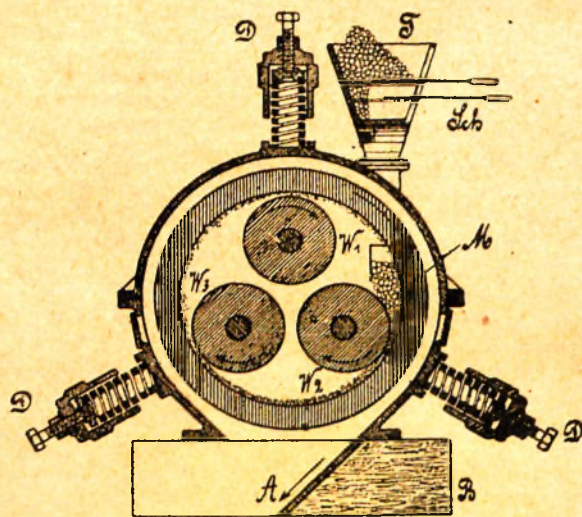
Bębny kulowe składają się z krótkiego bębna z łanej stali zahartowanej, które obracają się na osi poziomej; wewnątrz znajdują się kule stalowe, które przy obrocie bębna gniotą wrzucany materiał; gotowa mąka wyrzuca się stale podczas ruchu rys. 104 wskazuje bęben kulowy *H*; opona bębnowa *C* jest rozdzielona na oddzielne podziurawione płyty *e*, które połączone są zapomocą kawałków sita *f*. Żwir (okruchy)



wrzucamy przez lej *A*; delikatny i gruby pył pada przez otwory bębna z twardej leżący w przestrzeni między nim a bębniem przesiewającym *D*, z którego przechodzi gotowa delikatna mąka przez tkaninę mosiężną przesiewacza *D*; niedostatecznie zmielone kawałeczki przy ruchu bębna w kierunku strzałki przedostają się z powrotem do środka przez odcinek sita grubego *f*.

Szerokim rozpowszechnieniem cieszą się bębny kulowe Fried. Krupp, (Magdeburg), które inaczej niż na rys. 104 zaopatrzone są w sita grubsze i sita do delikatnego przesiewu. Młynów kulowych używano wszędzie np. do żużli Thomas'a, gdzie inne z powodu obecności żelaza metalicznego odmawiały posłuszeństwa, ich złą stroną jest łatwe zatykanie się drobniotkiego sita, jak również mała wydajność. Obecnie używamy ich do grubszego mielenia lub w połączeniu z maszynami sitowymi.

Daleko wydajniejszym jest amerykański młyn wahadłowy lub *Griffina*. Po wewnętrznej powierzchni poziomego, na stałe osadzonego i opancerzonego pierścienia mielącego porusza się ciężki wahadłowo zawieszony tłaczek, tocząc się (nie ślizgając), jak walec, podobnie do koła wozu po ulicy, i rozgniata narzuconą kaszę na mąkę. Równocześnie poruszają się na osi wahadła, znajdujące skrzydła wiatrowe; odrzucają one delikatną mąkę nazewną przez sito. Młyn wahadłowy przy pracy wydaje gwałtowny hałas.



Rys. 105.

*Wn.* Przez lej *T* wrzuca się masę do mielenia, wpada ona między pierścien mielący a walec *W2*. *W3* i *W1*, zostaje zmieloną i przez *A* wyrzuconą. Takie proste urządzenie swobodnie leżącym pierścieniem do mielenia pracuje tanio i nie wymaga fundamentu kamiennego, bierze również grubsze i cokolwiek wilgotne ziarno; ponieważ nie zawiera sita, przeto jest potrzebne dodatkowe odsiewanie w separatorze wiatrowym.

W fabrykach cementowych do mielenia twardych klinkrów i surowców najczęściej obecnie używają wynalezionych w Danji młynów rurowych, zwanych także *kaszarkami*. Są to młyny kulowe, rurowo do 10 m. wydłużone, obracają się powoli koło poziomej osi, kulami twardymi rozdrabniają materiał. Młyny rurowe odróżniają się od bębnow kulowych przeważnie tem, że ich ściany są jednolite i nie posiadają sit. Masa do zmielenia winna być rozdrobniona na kaszę, wchodzi ona z jednej strony, a wychodzi z drugiej; dzięki znacznej długości, młyn ten bez przesiewania daje delikatną bez zarzutu mąkę.

Rys. 106 podaje taki młyn do klinkrów cementowych; przygotowana uprzednio kasza wchodzi przy *bc* zapomocą walców obdzielających, przy *fh* wypada mączka gotowa; *g* prowadzi do chwytacza pyłu; młyn poruszają koła trybowe *e*. Rura wewnątrz wyłożona jest lanami płytami żelaznymi lub płytami kwarcytowymi; jako kule służą okrągławe

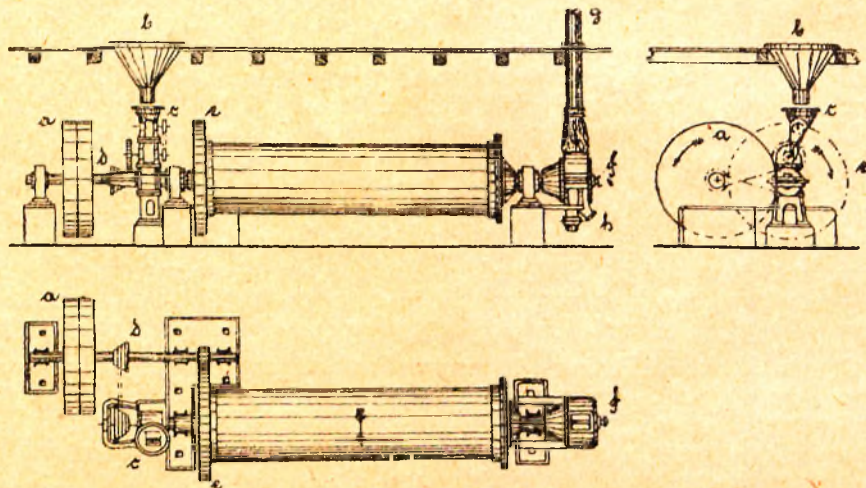
Taką samą wartość ma młyn ruletowy, t. j. młyn o toczących się kulach. Młyn ruletowy jest to młyn poziomy o prostopadłej osi, swobodnie poruszające się kule cisną na poziomy pierścień mielący ze skrzydłami wiatrowymi i urządzeniem do przesiewania; młyn ten nadaje się wybornie do mielenia węgla, nawet o zawartości 4% wody.

Prawie bez szelestu pracuje młyn *Kenta*, obecnie jest to najlepszy młyn do fosforytów rys. 105. W osadzonym na stałe płaszczu obraca się prostopadle duży pierścień mielący *M*, a w nim trzy walce *W*, umocowane zapomocą śrub sprężynowych *D*. Tylko walec napędny *W*, porusza się bezpośrednio z prędkością 150 obrotów w minutę; ten wprawia w obrót pierścien mielący, walec nadający mlewo *W2* i walec



krzemienie; w dolnym końcu umieszcza się ruszt, by kule zatrzymać w bębnie-rurze. W miarę jak wychodzi mączka gotowa, wsypuje się świeżą kaszę; rurę ustawia się zupełnie poziomo. Do mielenia klinkrów na kaszę służy bęben kulowy t. zw. „kominor”, krótszy od młyna rurowego, ze stalowymi kulami.

W nowszych czasach kominory i młyny rurowe do materiałów surowych i klinkrów łączą w jedną całość, zwaną „Solomłynem” lub „kombinatorem”, te nadają się także do mokrego mielenia i przerabiają wprost na gotowy subtelny gęsty szlam, zdolny do pieców obrotowych. Długie młyny rurowe muszą ciągnąć delikatną mękę gotową w całości przez całą rurę, aż do wyjścia jako balast, zużywają więc bezpożytecznie wiele energii; w znacznie krótszych „ergomłynach”, które stanowią połączenie młynów kulowych z rurowymi, mączka delikatna z klinkru przez sita odsiewa



Rys. 106.

się od grubszej jak w wialni. Do mielenia węgla na pył najlepiej nadaje się młyn ruletowy (patrz wyżej), wprowadzić wymaga on wstępnego suszenia, jednak nie zawodzi i przy umiarkowanej wilgoci.

Do maszyn rozdrabniających i pieców obrotowych dochodzą urządzenia odpylające, cyklony, wodne zastony i sączki rurowe; plagi pyłowej w cementowniach dotąd jeszcze nie udało się w zupełności usunąć.

*Skład chemiczny* cementów portlandzkich niemieckich w r. 1916 (prawie taki sam, jak w 1913 r.) odpowiadał średnim wartościom w granicach:

CaO — 64,1% (59,8—67,6) Alkalja% — (0,2—2,0)  
 MgO — 1,6% (0,7—4,5) SO<sub>3</sub> — 1,8% (0,8—3,3)  
 SiO<sub>2</sub> — 21,4% (17,6—24,5) S—siarczków — 0,04% (0—0,1)  
 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 6,9% (5,0—10,2) Strata przy prażeniu (H<sub>2</sub>O.CO<sub>2</sub>) — 3,4% (0,8—9,5)  
 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — 2,9% (1,0—4,7) Nerozpuszczalne w HCl — (0,7% (0,1—3,0)

Zawartość magnezji (MgO) nie powinna przekraczać 5%, a kwasu siarkowego 2,5%.

Cement portlandzki rozpatrują jako mieszaninę przetworzonych silnie zasadowych krzemianów, glinianów i żelazianów wapnia; tlenek glinowy i żelazowy z kwasem krzemowym uważa się za kwaśne składniki; stałych wzorów nie można ustalić. Stosunek wapnia do kwasów,

CaO

$\frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{w wagowych częściach}}$  nazywają spólczynnikiem hydraulicznym; wynosi on 1,8 do 2,2—średnio 2,0 i według niemieckich norm nie powinien spadać niżej 1,7. Stosunek SiO<sub>2</sub> : (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ma być, jak 2 : 1, stosunek SiO<sub>2</sub> : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—jak 3 : 1.



Tlenek żelazowy może więcej niż w połowie zastępować glinę ( $Al_2O_3$ ); cementy bogate w żelazo, a ubogie w glinę mogą odznaczać się wysoką wytrzymałością, wysoka zawartość wapna wymaga wysokiej temperatury wypalania, daje jednak dużą wytrzymałość; za dużo wapna prowadzi do pęcznienia. Magnezja nie może zastępować wapna, krzemian magnezu nie ma hydraulicznych własności. Wiele klinkrów, bogatych w krzemionkę, rozkłada się przy leżeniu, zmniejszając siłę wiązania. Każda fabryka robi wytwór o określonym składzie, do którego stosują odpowiednią temperaturę wypalania.

Cement portlandzki, zarobiony wodą do stężalej miazgi, wiąże się w krótkim czasie prawie z niedostrzegalnym ogrzaniem, przyłączając 12—15% wody; powstaje placek luźno zwiezły; poczem powoli twardnieje na kamień, co trwa miesiące i lata. Odróżniamy cementy wolno i szybko wiążące; cement „normalnie wiążący” wiąże w 2—4 godziny szybko wiążący w mniej, niż  $\frac{1}{2}$  godziny. Ostro wypalone klinkry pieców obrotowych i cementy bogate w krzemionkę wiążą wolno; szybko wiążące przy dłuższym leżeniu w suchym powietrzu stają się wolniej wiążącymi, tak samo bywa w obecności gipsu, którego dodatek do 3% jest dozwolony. Najprędzej wiążą cementy, bogate w glinę, takie cementy nazywamy także „cementami lanemi”. Wszystkie cementy wolnowiązające posiadają większą wytrzymałość, niż szybkowiązające.

Cement portlandzki musi być koniecznie objętościowotrwały, to znaczy, że jego objętość przy wiązaniu podczas twardnienia nie powinna ulegać nawet najmniejszej zmianie, nie powinna również okazywać rys, pęcznienia lub ściągania, ani też rozciągnięć lub skrzywień. Pęcznienie może nastąpić wskutek niewłaściwego składu, przy za dużej zawartości wapna, przy większej niż 5% zawartości  $MgO$ , lub o ile przymieszany jest siarczek żelaza, siarczek wapnia lub inne obce substancje; wskutek nierównomiernego wymieszania surowców, przez co powstają przy wypalaniu nieprawidłowe związki, wskutek wadliwego wypalania, mianowicie *slabego wypalenia*, powodującego za szybkie wiązanie wody; wskutek niedostatecznego zmielenia — grubsza mączka wiąże dopiero po dłuższym czasie, gdy mączka subtelna już stwardniała.

Do oznaczenia czasu wiązania zarabiają cement z 27—30% wody na stężalą papkę, wkładają w pierścień ebonitowy na płycie szklanej i próbują igłą normalną Vicata, która ma w przekroju 1 mm<sup>2</sup> i waży 300 gr., dotąd, dopóki igła nie przestanie przebijać ciasta; albo naciskają paznokciem palca. Na *niezmiennosć objętościową* próbują w następujący sposób: płaski placek, przygotowany jak wyżej, pozostawiają na 24 godzin pod kloszem, następnie kładą pod wodę; przy dłuższej obserwacji nie powinien placek wykazywać żadnych skrzywień i rys na brzegach. Badanie to można znacznie skrócić przez próby gotowania i suszenia. Do dokładnych określeń robią słupy próbne o określonej długości i wymierzają przez kilka lat aparatem Bauschingera.

*Wytrzymałość na ciśnienie i rozerwanie* (ciągnięcie) cementów portlandzkich bywa różna, bardzo ona wzrosła po zastosowaniu pieców obrotowych oraz subtelniejszego mielenia i okazuje się najczęściej znacznie wyższą, niż tego wymagają najniższe normy.

[~~Wskazywanie~~] Do próby aparatem bijakowym ubijają w formach w określony sposób ściśłą mieszaninę 100 gr. cementu z 300 gr. normalnego piasku kwarcowego (do nabycia w laboratorium związkowym w Niemczech) i 32—40 gr. wody. Próbné kawałki do badania na ciśnienie (o wytrzymałość na ciśnienie przedewszystkiem idzie przy próbie cementu) są to kostki o polu 50 cm.<sup>2</sup>; kostki te nakrywa się dzwonem przez 24 godziny, by



wstrzymać ulatnianie wody przed zupełnym związaniem, przez 6 dni przechowuje pod wodą a 21 dni na powietrzu—dla budowli lądowych, a na budowlę wodne 27 dni pod wodą. Następnie z takimi samymi kostkami wykonywa się próby na ściskanie (zgniecenie) w prasie hydraulicznej (rys. 107).

Kostkę próbną *a* ustawiają między stalowe płyty gniotące, z których górną przytwierdza się do wrzeciona śrubowego *b*, a dolną — do ruchomego tłoka *e*, i okrywa się blachą. Przez obrót korby *c* wciskają olej do cylindra *d*, dzięki czemu podnosi się tłok gniotący; ciśnienie odczytuje się na manometrze rtęciowym *m*. Wkońcu kostka próbna zgniatą się, a rtęć pada, lecz pływak w rurze manometru pozostaje na miejscu, wskazując osiągnięte ciśnienie.

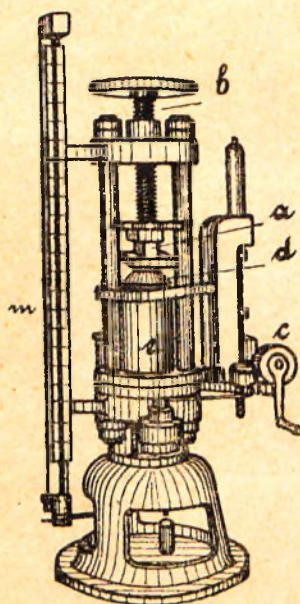
Wytrzymałość na ciśnienie powinna wynosić po 28-dniowym twardnieniu najmniej 250 kg. (powietrze), względnie 200 kg. (woda).

Do oznaczenia wytrzymałości na ciągnięcie (rozerwanie) służy rozrywacz (rys. 108). Mieszanie jak wyżej z cementu, piasku i wody ubija się w formach mosiężnych *A*, wciska stwardniałe ósemki próbne *B*, posiadające zwięźlenie o przekroju 5cm.<sup>2</sup>, między kleszcze *CC* rozrywacza, to jest do podwójnej dźwigni, której ramię *E* obciąża śrut (spadający z *G* do *F*) dotąd, dopóki nie rozerwie się próbna ósemka. Przy stosunku ramion dźwigni 1:50, ciężar *F* należy pomnożyć przez 50, na 1 cm<sup>2</sup> powierzchni rozrywanej—podzielić przez 5. „Normy” z roku 1909 uważają oznaczenie wytrzymałości na rozerwanie jako próbę wstępną i wymagają, by wytrzymałość ta po 7-dniowym twardnieniu wynosiła najmniej 12 kg. (1 cm<sup>2</sup>; stare normy wymagały 16 kg. cm<sup>2</sup> po 28 dniach).

Niemieckie cementy okazywały średnio następującą subtelność, a w mieszaninie normalnej 1:3 piasku posiadały następującą wytrzymałość:

	1909 r.	1916 r.
Pozostałość na sicie o 900 oczkach	1,4%	0,7% (0,1 — 5,6)
na sicie 4900	20,1%	13,7% (3,4 — 35,2)
Wytrzymałość na ściskanie ( po 28 dniach w wo-	— 40 kg.	— 44 kg. (33 — 57)
na rozerwanie ( dzie i powietrzu	— 351 kg.	— 432 kg. (250 — 632)

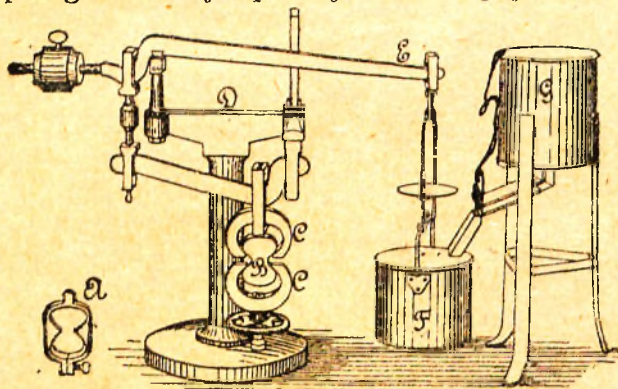
Poglądy na proces wypalania i twardnienia są jeszcze bardzo rozbieżne (W. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen 1916). Tylko przetworzone krzemiany zasadowe lub mieszanina wapna palonego ze zdolnym do reakcji kwasem krzemowym, także pewne gliniany wapnia mają własności hydrauliczne, zupełnie nie posiadają ich ily naturalne i skały krzemionkowe. Wypalony klinkier cementowy składa się z różnych krzemianów i glinianów, których pławieniem (czy to benzolem, czy CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub> i t. p.) nie można dostatecznie rozdzielić. Nieco więcej szczegółów odsłania nam badanie mikroskopowe. Cienkie szlify okazują w szklistej masie pewne krystalizacje, które Törnebohm różniła jako „alit”, „belit”, „celit” i felit”; przeważa alit, uważany za istotny rzecznik własności hydraulicznych. Wielu badaczy poczytuje go za czysty krzemian trójwapniowy, 3CaO, SiO<sub>2</sub>, inni za krzemian



Rys. 107.



dwuwapniowy,  $2\text{CaO}, \text{SiO}_2$ , (o-krzemian) w stałym roztworze z  $\text{CaO}$  lub także z glinianem wapnia, wreszcie jako związek chemiczny;  $8\text{CaO}, 2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ . Trójkrzemian w stopie czystym jest nietrwały, jednak w obecności  $\text{CaO}$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  może krystalizować ze stopu poniżej  $1900^\circ$ . Klinkier spieczony zawiera inne związki, niż stop i małe zmiany w mieszaninie mają duży wpływ na skład kryształów w klinkrze. Belit składać się może z krzemianu dwuwapniowego, który z przyczyny swej trójpostaciowości jest przyczyną rozpadania się klinkrów, bogatych w krzemionkę, czysty topi się w  $2100^\circ$ . Gliniany wapnia bywają różne: bogaty w wapno glinian trójwapniowy  $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$  i uboższy w wapno.



Rys. 108.

Tlenek żelazowy związany jest także przypuszczalnie z wapnem. Badacze niemieccy i amerykańscy zajmują się sztucznym otrzymywaniem związków podwójnych i potrójnych systemów  $\text{CaO}, \text{SiO}_2; \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2; \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2$  i wyśledzeniem, które z wielu możliwych kombinacji mogą powstawać w temperaturze pieca cementowego. Wszystkie związki potrójnego systemu można poglądowo przedstawić graficznie na płaszczyźnie trójkąta równobocznego według procentów ciężarowych.

Związki chemiczne, powstałe podczas wypalania, są w obecności wody nietrwałe; skoro tylko mączka cementowa zostanie zarobiona z wodą, tworzą się wodziany, najpierw reaguje glinian trójwapniowy i wydziela bezkształtne wodziany i kryształy,  $3\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$ , nie odszczepiając  $\text{CaO}$ ; z glinianów uboższych w wapno wydziela się wodorotlenek glinu. Krzemian trójwapniowy rozkłada się na  $\text{CaO}$ , na bezkształtny i skryształizowany uwodniony krzemian jednowapniowy,  $\text{CaO}, \text{SiO}_2, 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Mieszanki czystego trójglinianu i trójkrzemianu twardnieją wyśmienicie, nie pęczniejąc. Podobnie jak przy gipsie powstają również przy cemencie wodziany najpierw przypuszczalnie jako zole, następnie przechodzą w żele i dalej w kryształy, a całość coraz bardziej i bardziej się spaja. Woda gipsowa powstrzymuje tworzenie się żelu. Daleko cięższym staje się twerdnienie następnie po pobraniu  $\text{CO}_2$  przez wydzielony  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; na powietrzu osiąga się większą wytrzymałość i przytem szybciej, niż pod wodą.

Również ważnem jest subtelne zmielenie, znaczna gęstość i nie za duża ilość wody zaprawnej; wogóle bardzo różny stopień wytrzymałości zależy wielce od „przypadku”.



Fabrykacja cementu jeszcze tkwi całkowicie w empirji i bojaźliwie trzyma się sposobów wypraktykowanych. Naukowe badanie cementu ma jeszcze dokładniej ustalić, jakie związki chemiczne są rzeźnikami hydraulicznych własności i jak wykluczyć przypadek; gdyż dotąd wiązanie wody może nie tylko spowodować twardnienie, jak przy gipsie i przy tlenku magnezu, lecz i rozpad jego, jak przy CaO.

*Zastosowanie.* Cement służy: a) jako zaprawa i b) jako samodzielny materiał budowlany — beton. Jako zaprawę stosują go zawsze po zmieszaniu z piaskiem kwarcowym czy to do budowli powietrznych, czy wodnych. Zaprawę należy w pierwszych dniach chronić od wysychania, od silnego działania słońca i od mrozu; następnie, gdy zaprawa dostatecznie związała wodę — ciepło, słońce, mróz i pogoda już nie szkodzą. Czysty cement portlandzki może na powietrzu trzaskać, a na mrozie szybko się niszczy, gdy już mieszanina 1 cementu z 1 piasku nie może nigdy trzaskać; wogóle cement portlandzki w takiej mieszaninie (1:1) wykazuje najlepsze własności i największą wytrzymałość.

Do budowli wodnych dodajemy piasku 1—2 części; do budowli powietrznych normalną mieszaninę stanowi 1:3, albo 1:6 cz. piasku i 1/2 cz. wapna palonego, to znaczy, że zaprawę cementową mieszamy mniej lub więcej z zaprawą powietrzną. Im więcej ponad 1 cz. dodamy piasku, tem słabszą staje się wytrzymałość; jakość piasku ma wpływ olbrzymi; drobniutki piasek daje mniejszą wytrzymałość, niż grubszy. Często duże różnice okazują zaprawy cementowe porównane po krótkim czasie i po latach; jedna próba np. dała następującą wytrzymałość na ciągnięcie w kg na 1 cm<sup>2</sup>;

	po 28 dniach	po 1 roku	po 3 latach
Czysty cement	45 kg	60 kg	75 kg
1 cement + 3 normy piasku	21 kg	30 kg	36 kg

Po trzech latach nie osiągnięto jeszcze największej wytrzymałości. O większej wytrzymałości w powietrzu, niż pod wodą, świadczą następujące liczby; podano tu wytrzymałości na ciśnienie i ciągnięcie w kg na 1 cm<sup>2</sup>.

	Wytrzymałość na ciągnięcie			
	po 28 dniach		po 1 roku	
	pow.	woda	pow.	woda
1. Cement czysty	—	28 kg.	—	—
2. 1 cem. + 1 piasku	47 kg.	47	75	56
3. 1 „ + 3 piasku	39	35	67	44
4. 1 „ + 6 „ + 1/2 Ca(OH) <sub>2</sub>	21	19	45	30

też same 1, 2, 3 i 4 dały wytrzymałość na ciśnienie:

	po 28 dniach		po 1 roku	
	pow.	woda	powietrze	woda
1	—	303 kg.	—	—
2	520 kg.	530 kg.	792 kg.	702 kg.
3	339 kg.	397 kg.	609 kg.	515 kg.
4	186 kg.	189 kg.	351 kg.	303 kg.

Liczby te pokazują, że dzisiejsze cementy portlandzkie w mieszaninie normalnej 1 : 3 po 28 dniach mają dwa razy większą wytrzymałość od wymaganych norm.

Jeżeli proszek cementowy zarobić z taką ilością wody, by pozostał proszkiem, to woda rozpuści znaczne ilości wapna palonego i krzemianów; stwardniały płacek jednak w wodzie pokrywa się powłoką prawie nierozpuszczalnych soli, krzemianów i węglanu, które chronią od dalszego atakowania, tem lepiej, im masa będzie gęstsza. Tylko woda bogata w wolny CO<sub>2</sub> może wolno atakować blok cementu. Należy zawsze wilgotną masę cementową zgęszczać ubijaniem; w tym przypadku stężałe mieszaniny 1 cementu z 1—3 piasku z nie przepuszczają prawie wcale wody; gdy same mieszaniny nieubijane lub zarobione z za dużą ilością wody, jak również wszystkie mieszaniny z większą ilością



piasku mogą być za bardzo porowate, przez co np. się nie nadają do wyrobu dachówek cementowych.

*Woda morską* działa na cement portlandzki swojemi chlorkami, zabierając wapno, a podstawiając na jego miejsce  $MgO$ , i swojemi siarczanami, tworząc pęczniejący gips; do tego dochodzi mechaniczne zniszczenie od uderzeń fal. Niektóre budowle morskie nie zachowały się dobrze, wiele jednak innych na Morzu Północnem i Bałtykiem stoją od lat dziesiątków po dziś dzień jeszcze bez zarzutu. Trwale zachowują się zaprawy powoli wiążące, ubogie w glinę i bogate w krzemionkę, jak również bogate w żelazo; największą trwałość osiąga się, kiedy kamienie betonowe sformowane, zgęszczone przez dłuższy czas przechować na składzie, zanim zostaną zanurzone do morza.

*Betonem* nazywamy samodzielny budulec cementowy, mieszaninę zaprawy cementowej ze żwirów lub szabrem kamiennym; używają go jako beton ubijany i lany nadzwyczaj rozpowszechniony do fundamentów, pod budowle wodne, do nieprzepuszczalnych basenów, do zsyków, kadzi fermentacyjnych, do kanałów i rur, na schody, na całe budynki stawiane bez fug przez ubijanie masy w formach.

Do budowli morskich, do grobli, do filarów mostowych formują kłocce betonowe, z 2 części cementu, 3 piasku i 5 szabru kamiennego, również i zwykle kamienie budowlane wyrabiają z mieszanin cementowo-betonowych. Mieszaniny cementowe z cementów wolnowiązających służą jeszcze do *odlewu sztucznego kamienia* na słupy, pomniki, wazy, posagi, ornamenty i t. d.

Cement trzyma się silnie żelaza i żelazo w cemencie utrzymuje się bez zarzutu (cynk własności tej nie posiada). Cementem pokrywają te miejsca rur i kotłów które się stykają z wilgotnym murem, by je ochronić od rdzy.

Okolo kratownicy żelaznej lub siatki drucianej formują podług odkrycia francuskiego ogrodnika Moniera cienkie, bardzo trwałe i zabezpieczone od ognia sklepienia cementowe, płyty, rury i mosty, również słupy do budynków robią ze sztab żelaznych obłożonych betonem; z odkryciem Moniera rozwinęła się doniosła gałąź *budownictwa żelazobetonowego* (żelbetonu), które dało nowy budulec dzisiejszemu budownictwu nad- i podziemnemu.

*Cement portlandzki z żużla.* Żużle wielkich pieców, mieszaniny krzemianów z przewagą krzemianu wapnia, zawierają wskutek procesu przetopienia — kwas krzemowy przetworzony i stąd mogą posiadać wybitne własności hydrauliczne.

Na 1 tonnę surowca żelaznego przypada prawie tyleż żużla (17 milionów tonn w Niemczech), zatem zużytkowanie żużla stanowi oddawna ważne zadanie. Żużel wolno ochładzany nie posiada prawie wcale własności hydraulicznych; jeżeli jednak na wypływający z wielkiego pieca żużel działać wodą lub wtłaczanem na sucho powietrzem, wtedy otrzymuje się szklisty silnie hydrauliczny „żużel ziarnowany”, „piasek żużlowy”, w którym zachowują się krzemiany, wytworzone w ciekłym stopie. Piasku żużlowego w pewnej mierze używa się już od kilku dziesiątków lat do cegieł żużlowych (str. 206), jak również do różnych cementów mieszanych. Zakłady żelazne Buderus—Wetzlar robią od r. 1902 żelazocement portlandzki, do czego jednak żużel wymaga całkowitej przeróbki.

Zwykły żużel z wielkich pieców jest daleko uboższy w wapno od cementu portlandzkiego; zawiera 35—45%  $CaO$ , 30—40%  $SiO_2$  i 8—20%  $Al_2O_3$  wraz z tlenkami żelaza i t. d.; żużle, bogatsze w wapno są za trudnotopliwe do wyrobu białego surowca. Lecz szary surowiec lany, który z przyczyny zawartości krzemu wytwarza się w wyższej temperaturze, daje bardziej zasadowy żużel z 40—48%  $CaO$  (żużla tego Niemcy otrzymują 3 miliony tonn) i tylko ten nadaje się do żelazocementu portlandzkiego.

Żużel, wypływający z wielkich pieców, ścina się w wodzie i otrzymuje piasek ziarnowany, który następnie suszą albo żużel rozpylają wtłaczanem powietrzem z taką ilością wody, że ta się ulatnia i bezpośrednio daje suchy piasek; następnie piasek ten miela subtelnie.



Ponieważ żużel zawiera za mało wapna, należy do mąki zmielonej dodać określony procent zmielonego wapienia i dokładnie wymieszać, następnie mieszaninę jeszcze wilgotną ubić na kamienie a te wypalić do silnego spieku (biały żar) w piecu pierścieniowym; wypalone klinkry należy zemleć. Mączka klinkrowa może uchodzić bez zarzutu za cement portlandzki; w celu obniżenia ceny tego cementu, dodają jeszcze do niego zmielonego piasku żużlowego, a mianowicie na 70 kg. mączki klinkrowej 30 kg. mączki żużlowej i w ten sposób otrzymują „żelazocement portlandzki” o 54 — 60% CaO; ponieważ do cementu tego dodają po wypaleniu domieszki, przeto dla uniknięcia pomyłek nadają mu osobną nazwę.

15-letnia praktyka wykazała, że nowy żelazocement portlandzki odpowiada wszystkim wymaganiom norm cementów portlandzkich i okazy próbne po 5 latach osiągnęły czy to pod wodą, czy w powietrzu tę samą wytrzymałość, co cement portlandzki. Przymiotem żelazocementu jest trwałość w roztworach soli. Jeżeli związek fabryk żelazocementu portlandzkiego poręczy, że normą graniczną mieszaniny będzie 30% mąki żużlowej, żelazocement portlandzki stanie się cennym zbogaceniem cementów i jednocześnie czynnikiem podniesienia przemysłu żelaznego. Produkcja żelaza ciągle się zwiększa i nowy wytwór zostaje dopuszczony do budowy państwowych. W 1913 r. w 8 zakładach w Niemczech otrzymano 1/4 miliona tonn żelazocementu.

Mieszaniny co najmniej 15% cementu portlandzkiego z przeważną ilością mączki żużlowej znajdują się w handlu pod nazwą *cementu wielkopiecowego*, są one bardzo niejednakowe i nie mają tej wartości, co żelazocement portlandzki.

## B. Cement romański.

*Cementem romańskim* albo *rzymskim* oznaczano początkowo produkt angielski, wypalany przez Parkera w 1769 r. z bulw wapiennych ilowych łozyska Tamizy, równowartościowy cementom włoskim; obecnie do cementów romańskich zaliczają wszystkie wytwory wypalane poniżej granicy spieku, które w kawałach nie gaszą się od wody i dlatego muszą być mielone. Wypalają ilowe wapienie t. zw. margle (w Lubelskiem zwane siwakami) o 60—70% CaCO<sub>3</sub> i 25% iłu, lub sztuczne mieszaniny w piecach szarych albo pierścieniowych, w temperaturach, które miarkują, stosownie do składu mieszanin. Zawartość wapna w cementach romańskich spada zęsto do 50%. Użycie cementu romańskiego bardzo się zmniejszyło, jego miejsce zastąpiły wapno wodotrwałe, cementy portlandzkie i żużłowe.

Przez wypalanie usuwa się wszystek CO<sub>2</sub>, a przetwarza krzemiany; wapno po większej części znajduje się w masie, jako wapno palone, dlatego cementów romańskich nie można zbyt długo przechowywać. Produkt zmielony posiada żółto-brunatną barwę; mały ciężar właściwy 2,6 — 3,0; zarobiony z wodą wiąże dosyć prędko z widocznym wydzieleniem ciepła; osiąga znaczną wytrzymałość, lecz nie taką, jak cement portlandzki. W niektórych państwach, lecz nie w Niemczech, istnieją normy wytrzymałości również dla cementów romańskich. Tutaj również można zaliczyć *cementy białe*, które wytwarzają do specjalnych celów z surowców wolnych od żelaza (kaolin, marmur, skałen) niżej granicy spieku.

## C. Wapno wodotrwałe, cement wapienny.

Jest to palone wapno ilowe, które się daje i w kawałkach gasić. Ponieważ gaszenie jego odbywa się powoli i jest niekompletne, przeto gaszą je małą ilością wody na suchy proszek, a ten przesiewają; czynność tę często już wykonywa fabryka; niekiedy mielą wypalony produkt i mieszają z piaskiem i wodą na zaprawę na miejscu budowy. Do przyrządzania wapna wodotrwałego służą bardzo rozpowszechnione wapienie ilowe o 10 — 20% iłu, np. w Bochumie (Westfalja). Gdy zawartość iłu dochodzi do 25%, to nawet po ostrożnem wypaleniu produkt się już nie gasi; wytwór taki zawsze trzeba zemleć i nosi on wtedy nazwę cementu romańskiego. Otrzymywanie wapna wodotrwałego jest



bardzo tanie; wapno to stosujemy do lekkich budowli wodnych, do mostów i do budowli w wilgotnej ziemi, jednak rzadko samo, gdyż jest za bogate w wapno, lecz zwykle z domieszkami trasu lub innych cementów bogatych w krzemionkę; te domieszki zwiększają bardzo wytrzymałość.

#### D. Cementy pucolanowe.

*Pucolany* są to naturalne lub sztuczne cementy, *bogate w krzemionkę*, a ubogie w wapno. Naturalne pucolany należą do wulkanicznych martwic (tufów), lawa pod wpływem pary wodnej uległa rozpyleniu (wyciekła lawa nie jest hydrauliczną), a potem mniej lub więcej stwardniała; takimi są *ziemia pucolanowa*, stare martwice pod Puzzuoli w pobliżu Wezuwjusza (starożytna nazwa tego miasta Puteoli) i pod Bajae, *ziemia santorynowa* z wysp greckich i *kamienie martwicowe* (tufowe) z wyżyny Eifela (występują one w dolinie Nette pod Andernachem i Brohl w pokładach 50-metrowych; eksploatowano je już za Rzymian, obecnie mielone rozchodzą się w handlu pod nazwą *trasu* (od wyrazu holenderskiego tyras, co znaczy kit, spoiwo).

Również pumeksy, w których przeważa krzemionka, są słabo hydrauliczne.

Wszystkie te naturalne produkty zawdzięczają swoje własności zawartości krzemianów przetworzonych; ich skład jest następujący:

	Pucolany włoskie	Tras z doliny Brohl
Roztworza się w HCl	SiO <sub>2</sub> — 19,5%	11,5%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 9,7%	17,7%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — 6,3%	11,8%
	CaO — 8,0%	3,1%
	MgO — 0,9%	2,2%
	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O — 2,6%	2,7%
	47,0%	49,0%
Nie roztwarza się (przeważnie SiO <sub>2</sub> )	42 %	43,1%
Strata przy żarzeniu	10,2%	7,7%
	suma 99,2%	99,8%

Pucolany są bardzo bogate w krzemionkę, a ubogie w wapno, same przez się nie nadają się do zapraw; zawsze dodają do nich *wapna*. Zaprawę trasową stanowi np. 2 obj. trasu i 1 obj. tlustego ciasta wapiennego z dodatkiem mniejszej lub większej ilości piasku; taka zaprawa posiada wysoką wytrzymałość, lecz nie taką, jak cement portlandzki. Daleko lepszą jest mieszanina trasu ze szkłem wodnym. Filary mostu na Renie w Bonn są zbudowane z 1 cementu, 1 trasu i 15 piasku ze żwirem; do budowy kanału północno-wschodniego i budowli morskich pod Wilhelmshaven zastosowano w znacznej mierze zaprawę z trasu, wody i wapna. Zaprawy santorynowe służyły do budowy portów w Trieście i Rjece (Fiume).

Wulkaniczny pumeks „dzięki tras” z Eifla, daje znane cegły porowate. Mieszają go z papką wapienną, ubijają w formach i pozostawiają czas dłuższy na powietrzu; w ten sposób dostaje się białe kamienie budowlane, porowate, lekkie, przytem mocne; z przyczyny swojego małego ciężaru nadają się do dalekiego transportu, a ich porowatość ułatwia przewietrzanie mieszkań.

Podobne cegły dają *kamienie żuźlowe*; żużel wielkopiecowy ziarnowany (piasek żuźlowy) miesza się z dokładnie zmielonem CaO, mieszaninę zwilża; po zgaszeniu wapna ugniata się pod silnym ciśnieniem kamienie, które winny leżeć na powietrzu jeszcze przez 4 tygodnie.

*Cement magnezjowy* (Sorela). Z mieszaniny wypalonego magnezytu, wolnego od CO<sub>2</sub>, ze stężonym roztworem chlorku magnezu (c. wł. — 1,3), w krótkim czasie otrzy-



muje się białą, twardą jak marmur masę tlenochlorku magnezu, zawierającego wodę, przytem masa silnie się rozgrzewa (Sorel 1867 r.) Mieszanina ta nadaje się wyśmienicie jako kit do metalu i szkła. Niestety, zimna woda powoli, a gorąca szybko rozpuszcza z niego  $MgCl_2$ , tak, że próby otrzymania z tej mieszaniny chodników i płyt, i t. p. zawiodły. Cement Sorela nadaje się jednak do uszczelniania szybów w kopalniach soli, przy wtargnięciu wody twardnieje on prędko i dobrze się wiąże z solą kamienną. Twardnienie tego „cementu” zależy od innych zupełnie przyczyn, niż twardnienie cementów właściwych.

*Ksyolit* albo drzewo kamienne jest mieszaniną cementu magnezowego z dużą ilością trocin lub wiórów; w takiej mieszaninie, przygotowanej we właściwy sposób, jest cement trwały i nadaje się do obkladania podłóg. Zwięzła magnezja z magnezytu jest tu stosowniejsza niż pulchna, otrzymana z chlorku magnezu.

### Piaskowiec wapienny (sztuczny).

Lit.: Der Kalksandstein, seine Herstellung u. s. w. 1909.

Trudne zadanie otrzymania z luźnego piasku trwałego budulca, odpowiadającego zwykłemu cegłom z gliny, rozwiązał wielki przemysł w r. 1898. „Piaskowiec wapienny” ma postać cegieł z gliny, jest prawie biały, cokolwiek pgorawaty, odporny na zmiany pogody i mróz, ogniotrwały, posiada wytrzymałość na zgniecenie 140 — 200 kg. ( $cm^2$ ), a w sprzyjających miejscowych warunkach jest tańszy od cegły. W Niemczech w r. 1908 wyprodukowano 1000 milionów; produkcja stale rośnie,

Piaskowiec wapienny otrzymuje się przez dokładne zmieszanie luźnego piasku kwarcowego z 5—8% wapna gaszonego, sformowanie mieszaniny i ogrzanie parą wodną pod ciśnieniem 10 atm. Przez chemiczne oddziaływanie wapna gryzącego i wody na krzemionkę ziarenka piasku powlekają się na powierzchni krzemianem zasadowego wapnia, który z przyczyny swoich hydraulicznych własności spaja jak cement oddzielne ziarenka. Bezpośrednio po ogrzaniu początkowa wytrzymałość odpowiada ilości przetworzonego kwasu krzemowego; ta część  $Ca(OH)_2$ , która nie weszła do reakcji, zamienia się następnie przy leżeniu na powietrzu w węglan, przyczem wzmagą się w pewnej mierze wytrzymałość końcowa.

Wapno gryzące działa na kwas krzemowy z piasku dosyć prędko tylko w wysokiej temperaturze (Michaelis 1880), jednak niezbędna jest znaczna ilość wody, żeby  $Ca(OH)_2$  mogło działać w roztworze. Wilgotna mieszanina piasku ze zgaszonym wapnem sprasowuje się w ubijakach lub prasach dźwigniowych; czyste sformowane kamienie kładą ostrożnie na małe wózki i zaciągają do kotłów twardnienia o 1,5—2 m. średnicy i na 10—15 m. długości; w zamkniętych kotłach działa przez 8 godzin para o ciśnieniu 10 atm., co odpowiada 180°. Potem przechowuje się cegły jeszcze przez kilka tygodni na powietrzu.

Oprócz temperatury naporzania duże znaczenie ma rodzaj piasku: bardzo drobne ziarno np. 0,2—0,3 mm daje z 10%  $CaO$  w ciągu 8 godzin przy 5 atm. naporzania 3,1%, przy 10 atm. 7,6% przetworzonej krzemionki, gruby piasek 0,43 względnie 3,3%; również  $Ca(OH)_2$  łączy się z  $SiO_2$  tem słabiej, im grubsze jest ziarno.

Najlepszy jest piasek o nierównym ziarnie z przymieszanym pyłem piaskowym, przez co i porowatość kamienia utrzymuje się w umiarkowanych granicach (v. Glase-napp). Ważną rzeczą jest również całkowite zgaszenie wapna palonego; niezgaszony tlenek może spowodować dodatkowe pęcznienie kamienia. Niezliczone patenty dotyczą metod i aparatów do gaszenia wapna; chętnie mieszają 100 cz. piasku z 8 cz. delikatnie zmielonego  $CaO$  w bębnach do mieszania z dodatkiem nadto określonej ilości wody: naporzanie trwa w kotle pod ciśnieniem 6 atm., tylko w celu gaszenia, często pozostawiają mieszaninę w zsypach do pełnego zgaszenia lub gaszą początkowo wapno i mieszają następnie z piaskiem. Zawartość  $CaO$  nie powinna przekraczać 8%. Dodatek troszki szkła wodnego zwiększa twardość, osobliwie w niższych temperaturach. Domieszka tlenku żelazowego barwią kamienie na czerwień cegłową.

W Polsce jest kilka tego rodzaju fabryk, np. inż. J. Hempla w Płudach.



## G i p s.

Lit.: Moye. Der Gips 1906 r. — v. Glasenapp Untersuchungen 1912.

Wypalony gips należy do zapraw, posiada on wybitną własność twardnienia po związaniu wody, gdy proszek nią zarobić. Gips,  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , krystalizuje jednoskośnie, a znajduje się obficie w naturze jako gips włóknisty, szkło maryjskie, alabaster ziarnisty i jako zbity kamień, pokrywający bezwodny siarczan - anhydryt. Duże pokłady gipsu posiadają Niemcy na południowym brzegu Harcu, w Alpach Szwabskich, w Turynji, pod Sperenberg—Berlinem i i. m. Polska posiada wielkie pokłady gipsu w południowej części ziemi kieleckiej wzdłuż lewego brzegu Wisły i jej dopływów (Nida, Nidzicą i Szreniawą), szczególnie koło Buska i Wiślicy, a także w Wieliczce razem z solą kamienną. Znaczne pokłady są też na Górnym Śląsku i we wschodniej Małopolsce po obu brzegach Dniestru.

Gipsu niepalonego po zmieleniu używają jako nawozu pod rośliny strączkowe; miększy alabaster, podobny do marmuru, służy do wyrobu waz i naczyń ozdobnych.

Przy ogrzewaniu do  $107^\circ$ , prędzej jeszcze do  $120^\circ$  gips traci  $\frac{3}{4}$  wody krystalizacyjnej i przechodzi w  $\text{CaSO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ , z 6,2%  $\text{H}_2\text{O}$ , o c. wł. = 2,6—2,75; w temp.  $130^\circ$ — $170^\circ$  powstaje „rozpuszczalny” anhydryt o c. wł. = 2,44. Obydwa te odmiany znajdują się w gipsie „stiukowym”, którego twardnienie z wodą na tem polega, że obydwa łatwiej się rozpuszczają, niż gips dwuwodny; początkowo tworzy się przesycony roztwór, a potem w spłśnionych igielkach wydziela się  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Jeżeli wypalać gips w  $500^\circ$ — $600^\circ$ , powstaje inny ciężki anhydryt, który może być podobny do naturalnego anhydrytu i z wodą tak powoli się łączy, że oznaczają go nieściśle jako przepalony, „martwy”. Ale przez wypalanie w żarze jasno czerwonym, wyżej  $1000^\circ$ , otrzymuje się technicznie wartościowy „gips posadzkowy”, zasadowy anhydryt, o c. wł. 2,8—2,9, używany jako zaprawa, trwała na powietrzu.

Gips stiukowy, modelarski, rzeźbiarski wymaga wypalania w temperaturze nie wyżej  $180^\circ$ — $200^\circ$ . Piece szybowe, a głównie piece z paleniskiem bezpośrednim są nieodpowiednie; albo wypalają kawałki gipsu w piecach mufłowych i później miela na gniotownikach kołowych, lub zazwyczaj naprzód miela i wypalają proszek w płaskich okrągłych kotłach żelaznych z mieszadłem, w których można łatwo regulować temperaturę; woda ulatnia się z nich, gotując żywo. Do zarobienia gips wymaga wody zależnie od mialkości i temperatury wypalania: 1— $\frac{3}{4}$  swojego ciężaru; mieszanina zaczyna natychmiast się wiązać, widocznie się ogrzewając i twardnieje w  $\frac{1}{2}$  godziny. Im więcej użyć wody, tem mniej stałym i związłym będzie gips stiukowy. Przy wiązaniu wody objętość rozszerza się prawie o 1%, z przyczyny czego formy modeli wychodzą bardzo ostro; po związaniu wody gips nie zmienia już swej objętości. Twardość jest zawsze mała; nie używa się gipsu do architektury zewnętrznej ponieważ na odkrytem powietrzu nie jest trwały.

Do formowania figur i postumentów używają przeważnie rdzeniowego odlewu. Negatyw gipsowy robią z kilku oddzielnych sztuk, tak że się dają łatwo oddzielić od oryginału; w złożony negatyw powleczony pokostem wlewają papkę gipsową dla pozytywu, do grubych przedmiotów stosują rdzeniowy odlew.

Do płaskorzeźb i zwykłych prac stiukowych robią matryce z kleju; oryginalnie pokrywają warstwą sproszkowanej gliny, nalewają na to gips, poczem usuwają glinę



i w pustą przestrzeń wlewają ciekłego kleju, który odrazu zastyga. Matryca klejowa, dzięki swej elastyczności, daje się zdjąć nawet z zagłębień dużych; po zapokostowaniu zdejmuje się pozytyw z odlewu gipsowego. Obydwa sposoby pozwalają na dużą ilość odlewów. Negatywy gipsowe, pociągnięte pyłem grafitowym, dają zdjęcia galwanoplastyczne. Zimny kredowy wygląd figur gipsowych znoszą, napajając je roztworem parafiny w benzynie, przytem powierzchnia staje się bardziej zwięzła i mniej się wala. Albo pomalowują je barwnikiem lub brązują pokostem z proszkiem brązowym ( $\text{SnS}_2$ ). Gips można myć, jeżeli nasycić go wodą barytową, albo dializowanym roztworem kwasu krzemowego tak, że na powierzchni tworzy się siarczan baru względnie ścięty  $\text{SiO}_2$ .

*Gips stiukowy* w przemyśle budowlanym często stosują do wyrobu sztukaterij cementu marmurowego, ozdób wnętrzy, które można, jak się podoba, malować i przez wmieszanie barwników „marmurować”. Zarobienie z wodą klejową wstrzymuje zdolność wiązania; twardość rośnie cokolwiek od dodania boraksu lub alunu, nie dorównywa jednak twardości marmuru.

Gips stiukowy używa się poza tem na „płyty, deski gipsowe”, to jest płyty z gipsu z włożoną trzcina lub prętami drzewnymi celem zwiększenia wytrzymałości; ściany gipsowe z siatką żelazodrucianą cynkowaną nazywają budową Rabitza. — Duże ilości gipsu stiukowego spotrzebowuje ceramika do form gipsowych, w których formują i odlewają naczynia porcelanowe, kafle i t. p.; w tym przypadku nieodzowną jest duża porowatość form gipsowych, dzięki niej wysysa się woda z wilgotnych naczyń ilowych i nadaje im trwałość. Mała rozszerzalność gipsu przy wiązaniu czyni z niego doskonały kit do kamieni, metalu i drzewa.

*Gips posadzkowy*, budowlany, zaprawowy. Gips ten wypalony w  $1000^\circ$ , lepiej  $1300^\circ$  w piecach szybowych i pierścieniowych służył już starożytnym Egipcjanom (piramida Cheopsa) i Rzymianom, jak również w Niemczech do budowy wielu starych zamków i kościołów (klasztor Walkenried), jako zaprawa co do wytrzymałości nie ustępuje zwykłej zaprawie wapienno-piaskowej. O zdolności wiązania gipsu w charakterze zaprawy zapomniano i dopiero w nowszych czasach na nowo ją wykryto. Gips posadzkowy zawiera anhydryt i mniejszą lub większą ilość zasadowego siarczanu wapnia lub tlenku wapnia w stałym roztworze (v. Glasenapp); wolno tężeje on z małą ilością wody, dając zwięzłą, twardą i bardzo odporną na zmiany pogody masę; przytem najpierw powstaje siarczan wapnia uwodniony i  $\text{Ca(OH)}_2$ , a potem również  $\text{CaCO}_3$ . Kupny gips posadzkowy bywa często niedostatecznie wypalony i zawiera powoli twardniejący gips stiukowy. Gips posadzkowy można wypalać również z naturalnego anhydrytu.

## Szkło wodne.

Lit.: Zwick. Das Wasserglas, 1877. — Bernhardt, Das Wasserglas, 1893.

Wodnem szkłem zowią stopione krzemiany potasu i sodu o różnym składzie, które są przezroczyste i bezkształtne, jak szkło, ale w wodzie rozpuszczają się. Nie należą one technicznie do szkła, tylko do zapraw. Niemcy wywiozły w 1912 r. — 14800 tonn szkła wodnego za 1 miljon mk.

Wodne szkło otrzymuje się, topiąc kwarc, czysty piasek lub krzemień z potażem lub sodą; dwutlenek krzemu wypiera bezwodnik węglowy w temperaturze żaru; czyni to łatwiej, gdy domieszać proszku węglowego. Zamiast węglanu używa się siarczanu sodowego i węgla (jak do szkła); topią mieszankę w panwlach w  $1500^\circ$  Techniczne *szkło wodne sodowe* bogate jest w krzemionkę i zawiera sole:  $\text{Na}_2\text{O}, 3(4)\text{SiO}_2$ ; otrzymują go np. przez stopienie 2 cz. piasku kwarcowego, 1 cz.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i 0,1 proszku węgla lub 10 cz. piasku kwarcowego, 6 cz.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  i 1 węgla; *szkło wodne potasowe* z 3 cz. piasku kwarcowego,  $2\text{K}_2\text{CO}_3$  i 0,2 węgla; „podwójne szkło wodne” z 10 cz. piasku kwarcowego,  $2,8\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $2,2\text{Na}_2\text{CO}_3$  i 2,6 węgla.

Szkło wodne jest przezroczyste lub prześwieca nieco, bywa zabarwione zielonkowato żelazem, otrzymane z siarczanów nie powinno zawierać siarczków. Woda rozpuszcza z niego przedewszystkiem głównie alkalia, dopiero przy dłuższem gotowaniu roztwarza się całkowicie i kwas krzemowy. Rozpuszczają szkło wodne do syropu w kotłach pod ciśnieniem i przesączają; w tej postaci, jako syrop  $30^\circ\text{--}35^\circ\text{Bé}$  znajduje się zazwyczaj w handlu. Odparowywanie roztworu jest trudne, z przyczyny tworzącej się powłoki. Kwas węglowy rozkłada szkło wodne, dlatego należy je trzymać w zamknięciu. Szkło wodne stosują do napawania drzewa i tkanin, by je uodpornić na ogień, a również na gnicie; roztwór przenika w pory, tworzy szklistą, przezro-



czystą powłokę i zapobiega zapaleniu się płomieniem; przedmioty przepojone tylko się zwęglają. Ale powłoki te są nietrwałe na wpływy atmosfery, woda i  $\text{CO}_2$  rozkładają szkło wodne. Innymi ochronnymi środkami od ognia są: fosforan amonu, siarczan amonu w pomieszczeniach wewnętrznych, a zewnętrznych alun w połączeniu z węglanem sodu tak, że osadza się  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Do tkanin obok szkła wodnego i soli glinowych nadaje się dwutlenek cyny,  $\text{SnO}_2$ ; napawają cynianem sodu, suszą i przeciągają tkaninę przez kąpiel siarczanu amonu.

Dobre usługi oddaje szkło wodne w konserwacji jajek, które się zanurza w roztworze, dalej w farbiarniach i drukarniach. Z racji nierozpuszczalności prawie wszystkich krzemianów, służy jako bejca (zaprawa) i utrwalczy, do wytwarzania osadów wapna, glinki, tlenku cyny i barwników na włóknach, jak również do apretur i jako środek obciążający do jedwabiu. Może jednak największą ilość szkła wodnego zużywa niestety przemysł mydlarski jako dodatek naganny do tanich mydeł.

Szkło wodne doskonale nadaje się do *kitów*. Wapno, magnezja, tlenek cynku, także azbest, wymieszane ze szkłem wodnym zestalają się i twardnieją, tworząc nierozpuszczalne krzemiany. Kreda łączy się ze szkłem wodnym na podwójne sole, twarde jak kamień, przyczem wydziela się galaretowata krzemionka. (Inne kity: pokostowy (pokost +  $\text{CaCO}_3$ , kit szklarski); gliceryna i tlenek ołowiu; kazeinowo wapienny kit, jak również gips). Kamienie budowlane z mieszanin szkła wodnego są za drogie; lecz używa się szkła wodnego, by uszczelnić porowate, łatwo wietrzejące kamienie budowlane, płaskowce i wapienie, jak również do pociągania wapiennej zaprawy na ścianach wewnętrznych. Oprócz „sylikatyzowania” zapomocą szkła wodnego używa się do uszczelniania kamieni budowlanych jeszcze „fluatów”, fluoro krzemianów metali; również zachowało się napawanie pokostem albo „festaliną” (mydłem olejowym z octanem glinu).

Sztuka utrwalania farby zapomocą szkła wodnego na tynku nosi nazwę *stereochromji* (gr. stereos=trwały, chroma=farba). Zwyczajne, pochodzące ze starożytności, malowanie ścienne, *freskowe* (al fresco = na świeżem, znaczy wapnie), nakłada farby wodne na świeżo wyprawionej powierzchni, a zatem wilgotnym wapnie; świeżo utworzony węglan wapnia służy za spoidło; farby tak namalowane otrzymują matowy wygląd. Technika „al fresco” jest uciążliwa, ponieważ przemalowanie wyschniętego obrazu jest niemożliwe; nadto freski nie zachowują się trwale na powietrzu. Stereochromja, ugruntowana przez v. Fuchsa i W. v. Kaulbacha w obydwóch sprawach przewyższa malowanie freskowe. Na gruncie wapiennym po wyschnięciu, starciu powierzchni do malowania i przepojeniu wodnym szkłem wodnym malują wodnymi farbami mineralnymi, odpornymi na alkalia; dla wzmocnienia malowidło utrwala się przez spryskiwanie roztworem szkła wodnego potasowego. Powstały węglan potasu zmywa się po jakimś czasie. (Malowidło ścienne Kaulbacha w nowym muzeum w Berlinie).



## SZKŁO.

Literat: H. E. Benrath: Die Normalzusammensetzung des bleifreien Glases. Dorpat 1868. — tenże: Beiträge zur Chemie des Glases—Dorpat 1871.—tenże: Die Glasfabrikation Brunswik 1876. Robert Dralle: Die Glasfabrikation (2 tomy) 1911. Zschimmer Glasindustrie Jena 1912. Le Chatelier: La silice et les silicates 1914.

Szkło jest „stałą cieczą”.

Pod tą nazwą rozumiemy ciało niekrystaliczne, które podobnie jak ciecz ma jednakowe własności we wszystkich kierunkach; powstaje ono ze stanu ciekłego, lub odwrotnie przechodzi w stan skupienia ciekły, bez określonego punktu przejścia (temperatura topnienia i krzepnięcia), bez efektu cieplnego (ciepła topnienia); odznacza się i kruchością właściwą ciałom stałym. W pewnych warunkach szkło krystalizuje, to znaczy przechodzi w istotny stan stały kryształu; w ten sposób np. granit, który się składa z 3 różnych minerałów krystalicznych: skalenia, kwarcu i miki, powstał w odpowiednich warunkach ze stopu drogą ogniową; gdy go stopimy w piecu szklarskim, otrzymamy szklivo. Postać krystaliczna jest postacią trwałą, ostateczną, szklivo jest stanem nietrwałym, który swe istnienie zawdzięcza zbyt małej szybkości krystalizacji w warunkach zastygania stopu. (przyp. tłum.)

Szkło jest mieszaniną rozmaitych materiałów, powstała na drodze ogniowej, a przeprowadzana wskutek topienia w bezpostaciową przezroczystą skrzepłą masę. Stop szklany, przy stygnięciu, przechodzi stopniowo przez stan ciągliwy w stan stały, bez wyraźnego punktu krzepnięcia lub topliwości. Techniczne szkło składa się w zasadzie z bogatych w krzemionkę krzemianów podwójnych.

Topiąc krzemionkę z zasadami, otrzymać możemy liczne krzemiany, np.  $2R_2OSiO_2$ ,  $R_2O SiO_2$ ,  $R_2O 2SiO_2$ ,  $2R_2O 3SiO_2$  itd. lub też krzemiany podwójne np. składu ortoklazu  $K_2O Al_2O_3 6SiO_2$  oraz inne, które od rozmaitych kwasów krzemowych dadzą się wyprowadzić np. od kwasu orto  $(HO)_4Si$ , od kwasu meta  $(HO)_3SiO$  it.d. Wszystkie stopione krzemiany krystalizują bardzo leniwie. Ostudzone szybko lub względnie szybko, krzepną jako szkła, podobnie jak naturalne obsydjany, lub sztuczne szlaki wielkopieczowe. Jeśli jednak studzić je będziemy bardzo wolno, to mamy im czas do ułożenia swych cząsteczek w pojedyncze krystaliczne połączenia, podobnie jak u drobnokrystalicznych bazaltów, albo grubo ziarnistych granitów i porfirów, których magma ułożyła się w ciągu długich okresów czasu w wielkie czasem kryształy różnych minerałów. Krystaliczna struktura jest zatem ostateczną—stałą, szklista zaś przejściową—wymuszoną (porównaj szlaki wielkopieczowe).



Nie wszystkie krzemiany, lub ich mieszaniny, nadają się do fabrykacji szkła. Ortoklaz np. nawet przy najszybszem studzeniu daje szkło zanieczyszczone mikroskopijnymi kryształkami, a właściwie związkami kryształków. Łatwo krzepną na masę zupełnie szklistą, bogate w krzemionkę mieszaniny krzemianów alkaliów, a jeszcze łatwiej podwójne krzemiany alkaliów i wapniowców oraz alkaliów i ołowiu, wskutek czego, oba ostatnie, przede wszystkim znajdują zastosowanie do wyrobu szkła. Nawet najlepsze szkła ulegają odszkleniu, jeśli tylko zostaną poddane przez długie okresy czasu temperaturze zaczynającego się rozmiękczenia. Zupełne szkło, w fizycznym znaczeniu tego wyrazu, jest przezroczyste i bezpostaciowe w całej masie jednolite bezbarwne lub zabarwione, jest złym przewodnikiem ciepła i elektryczności. Szkła zaciemnione przez kryształki, drobne banieczki gazu, ciała obce bezpostaciowe, np. szkło mleczne, białe emalie itp. nie są już fizycznie zupełnymi szklami, chociaż mogą posiadać wysoką wartość. Nasze szkła techniczne zaczynają mięknąć w temp. 400°, topią się zaś w temperaturze pieców szklarskich między 1300° a 1500°. Powinny nie gwałtownie, lecz stosunkowo wolno krzepnąć, aby je można było w stanie ciągliwym, formować, oraz muszą być odporne na działanie wody i chemicznych. Krzemiany alkaliów są rozpuszczalne w wodzie i dlatego jako szkło wodne, pod względem technicznym, nie zaliczają się do szkła właściwych,—również nie zaliczają się do nich zasadowe szlaki wielkopieczowe i cementy, gdyż te rozkładają się w rozcieńczonych kwasach. Dopiero wysoka zawartość krzemionki, robiąc szkło odpornym na działania chemiczne, tworzy z niego materiał użyteczny. Idealnym szkłem w znaczeniu fizycznym, jest stopiony czysty kwarc, który jednak topi się dopiero w piecach elektrycznych w temperaturze 1700° do 1800°. Kwas borowy, a w pewnych granicach i kwas metafosforowy posiadają również podobne własności jak krzemionka, a mianowicie, rozpuszczają tlenki metali i dają z nimi szkła. Borany są łatwiej topliwe niż krzemiany, lecz są znacznie droższe, używa się ich do szkła optycznych, emalii, glazur i do niektórych szkła specjalnych. Gliniany domieszane w małych ilościach do krzemianów podwyższają odporność szkła przeciw odszkleniu. Fosforany używane bywają tylko do szkła optycznych, oraz zarówno, jak i borany, przy oznaczeniach laboratoryjnych (perły).

*Historja.* Starzy Egipcjanie, z czasów piramid, znali już szkło, umieli je formować i barwić. Szkło farbowane jest starsze od bezbarwnego. Około roku 200 przed Chrystusem sztuka szklarska dostała się do państwa Rzymskiego. Dopiero Rzymianie nauczyli formować szkło przez wydmuchiwanie. W wiekach średnich Bizancjum i Wenecja były centrami przemysłu szklarskiego, tutaj dosięgła zwłaszcza mozaika szklana wysokiego rozkwitu. Od 10-go wieku znaleźć już można huty w lasach czeskich i bawarskich. Tamże wyrabiano zielonkawe, ale bardzo odporne szkła. Możliwym jest, iż w Niemczech wynaleziono malarstwo na szkle. Lustra (amalgamowane) wyrabiano w Niemczech w 12-ym wieku. Szyby były jednak jeszcze za czasów Lutry w mieszkaniach rzadkością, tylko kościoły ozdabiano bogato w pyszne malowane barwne okna. Od 15-go do 17 wieku rozwinęli Weneccjanie artystyczny przemysł szklarski. Czasy renesansu ożywiły go. Weneckie kielichy, formowane z wolnej ręki, wodo-jasne i żywo farbowane, ozdoby szklane millefiori, perły itp. słynęły wówczas; i obecnie wyrabia się je podług starych wzorów. Od roku 1700 ukazuje się bezbarwne szlifowane czeskie szkło kryształowe, później zaś również bezbarwne, mocno łamiące światło angielskie ołowiane, szkło kryształowe. Francja pierwsza wytwarzała wielkie łane szyby lustrowane. Niemiecki przemysł szklarski po długim upadku znów silnie się rozwinął. Bracia Siemens wynalazkiem gazowych pieców regeneracyjnych zamienili stary drobny przemysł szklarski na przemysł wielki. W miejsce małych dawnych hut, rozrzuconych po odległych lasach, powstały nowe wielkie przedsiębiorstwa w bliskości kopalń węglowych i wielkich arterij komunikacyjnych. Maszyny poczynają wypierać pracę



ludzka. Umiejętne badania rzuciły nowe światło na chemiczną i fizyczną naturę szkła. Szkło stało się przedmiotem ogólnego użytku na szyby, lustra, butelki, szklanki, szkła zegarkowe, lampowe cylindry, kule i daszki, również jako materiał budowlany, wreszcie jako soczewki do mikro—i teleskopów, aparatów fotograficznych itp.

W Niemczech w roku 1904 było czynnych 400 fabryk zatrudniających 61,000 robotników, najważniejszym fabrykatem były butelki. Od roku 1907 istnieje Europejski syndykat butelkowy, w którym Niemcy uczestniczą 530 milionami, Anglja 305 milionami, Francja 295 milionami butelek, w sumie 1,430 milionów butelek rocznie, wartości 143 milionów marek. Niemcy wywoziły szkło dęte, głównie butelki, także szkło lustrzane, optyczne i aparatowe. Na ziemiach polskich w b. zaborze pruskim istnieje 3 huty; w b. zaborze austriackim rozwój przemysłu szklarskiego w Czechach tamował przemysł ten w Małopolsce. W chwili obecnej, oprócz jednej fabryki w Szczakowej urządzonej postępowo, a wyrabiającej szkło szybowe (około 10 tonn dziennie) istnieje kilka hut mniejszych produkujących towar tani. Na kresach istniały przed wojną w 1914 roku stosunkowo dość liczne huty urządzone prymitywnie, które jednak ze względu na bajechną taniść tamtejszej robocizny, prosperowały niezłe i mogły w b. Królestwie Kongresowem, niektórymi artykułami skutecznie konkurować. Przemysł szklany w b. Królestwie Kongresowem rozwinął się początkowo dzięki firmom: Ignacy Hordliczka, założonej w pierwszej ćwierci 19 stulecia i Kijewski Scheltze & Co założonej w roku 1879. Urządzenia obu fabryk były na owe czasy postępowe, a nawet przed wojną francusko-pruska, to jest przed okresem olbrzymiego i z zawrotną szybkością postępującego rozwoju przemysłu niemieckiego, zarówno urządzenia fabryczne jak również i wyroby Ignacego Hordliczki porównać można było ze znanymi wówczas ze swej dobroci wyrobami czeskiemi. Stosunkowo szybko rosnące zapotrzebowanie Rosji i budowa kilku linii żelaznych umożliwiających transport towarów tamże, skłoniły fabryki obce, po największej części czesko-morawskie do założenia swych filij w Królestwie. W roku 1914 w Kongresówce produkowano za około 5 milionów rb. W roku 1913 było czynnych 28 hut szklanych, zatrudniających około 6,000 robotników. Wywóz, wyłącznie do Rosji, wynosił, w okrągłej sumie biorąc, 3 miliony rubli. Przywóz zaś z Cesarstwa około 1,300,000 z zagranicy zaś 1,100,000 rubli. Wywóz zatem przewyższał wwóz o kilkaset tysięcy rubli. Nie produkowano u nas szkła lustrzanego, aparatowego, optycznego i kryształu ołowianego. Kilka zaledwie większych firm posiada urządzenia techniczne postępowe, większość zaś prymitywne. Siły ludzkiej do dmuchania nigdzie u nas nie próbowano zastąpić maszynami. To samo tyczy się odnoszenia gotowych wyrobów do temprowni. Generatory mechaniczne posiadają obecnie tylko dwie fabryki Szczakowa i Paulina w Częstochowie.

*Podział szkieł. Pod względem składu chemicznego można szkła podzielić na dwie główne grupy, na szkła wapniowe i ołowiane.*

Najbardziej rozpowszechnione są szkła sodowo-wapniowe, służą one do fabrykowania białych i zabarwionych butelek, szyb, luster itp.

*Kryształ ołowiany jest szkłem, w którym wapń został całkowicie lub, co rzadziej się trafia, częściowo zastąpiony ołowiem, służy szczególnie do wyrobu zbyt kownych naczyń i ozdób. Rozróżniając dalej, możemy wymienić szkła potasowo-wapniowe, potasowo-łowiane a wreszcie barowe, glinowe, cynkowe, jak również zrobić różnicę między szklami bogatymi i ubogimi w krzemionkę.*

*Podług rodzaju wyrobu rozróżniamy szkło dęte jeśli zostało, wydmuchane tylko zapomocą piszczeli lub maszyny, szkło szybowe, jeśli zostało naprzód wydmuchane, a następnie rozprostowane na równe powierzchnie, szkło lustrzane, jeśli zostało walcowane, a następnie szlifowane i polerowane, szkło prasowane jeśli zostało lane i uformowane w prasach. Szkła optyczne rozróżniamy podług ich optycznych własności na „Kron” i „Flint”. Posiadają one, tak jak szkła do innych celów naukowych, odrębny, szczególny skład chemiczny.*



### Białe szkła wapniowe i szkła butelkowe.

Skład chemiczny dobrych szkieł wapniowych jest bardzo różny, np.

a) *Białe szkła sodowe średnio kwaśne.*

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1. Szkło lustrzane z Münsterbusch	72,3	11,4	15,5	0,8
2. Szkło lustrzane z St. Gobain	73,0	11,5	15,5	—
3. Szkło szybowe reńskie (1889)	71,2	13,5	13,4	1,6

b) *też same bardziej kwaśne*

4. Szkło sodowe z St. Gobain	77,0	15,5	7,4	—
5. Starsze szkło z Münsterbusch	78,8	12,9	6,5	1,7
6. Szkło dęte bawarskie	78,4	13,9	7,1	0,6

c) *też same mało kwaśne a bogate w glinę*

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
7. Szkło szybowe angielskie	69,0	1,11	—	12,5	—	—	7,4
8. Szkło szybowe francuskie	68,6	17,7	—	9,7	—	—	4,0
9. Szkło butelkowe zielone	63,5	9,5	1,3	14,0	3,9	2,9	4,9
10. Szkło butelkowe brunatne (1889)	56,7	10,4	—	13,9	—	7,6	11,6

d) *Szklá białe potasowe.*

11. Szkło lustrzane czeskie	67,7	—	21,0	9,9	—	—	1,4
12. Rurki czeskie	74,4	—	18,5	7,2	—	—	0,1
13. Szkło czeskie Kawaliera	78,3	1,4	13,3	6,8	—	—	0,5
14. Szkło turyńskie zle	69,9	16,5	6,6	3,8	0,1	0,4	3,0

e) *stare szkła.*

15. Pręt szklany egipski bezbarwny	72,3	20,8	—	5,2	—	—	1,7
16. Pręt szklany egipski brunatny	65,9	22,3	—	8,4	—	0,9	2,4
17. Rzymska ampula zielonkawa	68,1	20,5	—	6,5	0,5	2,0	2,4

W tę różnorodną pstrokaciznę zestawów robionych od wieków empirycznie dopiero nowsza chemja cokolwiek ładu wprowadziła. Ład ten był tem potrzebniejszy, że znajdujące się w handlu szkła dawne nie odpowiadały wymaganiom ani chemików, ani fizyków, ani wreszcie zwykłym do codziennego użytku.

Pierwszy Benrath zaczął umiejętnie badać szkło i chociaż wnioski jego okazały się następnie niekompletne, to jednak w pewnych granicach nie straciły swej wagi i dziś. Na podstawie analiz rozmaitych szkieł doszedł Benrath do wniosku, że w dobrych szklach stosunek alkaliów do krzemionki wynosi 1 : 3, również stosunek ziem alkalicznych do krzemionki jest 1 : 3, czyli dobre szkło ma wzór  $n(R_2^I O) + m(R^{II} O) + 3(m+n)SiO_2$ . Stosunek 1 : 3 = 0.333 nazwał stopniem nasycenia. Wszystkie szkła, mające wyższy lub niższy stopień nasycenia, to jest bardziej alkaliczne, lub bardziej kwaśne są złe; okazują wyraźne ślady odszklenia lub są łatwo nagryzalne. Stosunek  $R_2^I O$  do  $R^{II} O$  w dobrych szklach jest 1 : 1; pewien nadmiar ziem alkalicznych nie szkodzi. Benrath uważa za dopuszczalny stosunek 5:3, a nawet 5:7. Szkło wzoru  $Na_2O(SiO_2) + CaO(SiO_2)_3$  Benrath nazywa *szkłem normalnem*, zaznaczając równocześnie, że dobre szkła techniczne mieszczą się w granicach  $Na_2O(SiO_2)_3 + CaO(SiO_2)_3$  i  $5Na_2O(SiO_2)_3 + 7CaO(SiO_2)_3$ . Wzór chemiczny dla szkła normalnego możnaby rozwinąć jako meta-krzemian.







Szkła jako mieszaniny nie są zestawione według ścisłych wzorów, chemicznych, jednakże i tu używa się pewnych formuł. Szkła zestawione w przybliżeniu według nich nazwano *normalnemi*. Najlepsze szkła, jak wspomniano wyżej, zbliżają się do wzoru:  $6\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}(\text{K}_2\text{O}) + \text{CaO}$  i odpowiadają składowi procentowemu 75.5%  $\text{SiO}_2$ , 12.9%  $\text{Na}_2\text{O}$  + 11.6%  $\text{CaO}$ , a względnie 70.8%  $\text{SiO}_2$ , 18.3%  $\text{K}_2\text{O}$  + 10.9%  $\text{CaO}$ .

Według badań *Schwartz*a (1886) najzupełniej miało sproszkowane szkła, traktowane przez 24 godzin 10-ma częściami 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> kwasu solnego w temperaturze 40<sup>0</sup>, pozostawiały w roztworze:

6 Si O <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, CaO, . . . . .	0,15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
6 Si O <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, . . . . .	0,33 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
6 Si O <sub>2</sub> , 1/2Na <sub>2</sub> O, 1/2K <sub>2</sub> O, CaO, . . . . .	0,17 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
5 Si O <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, CaO, (71,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , 14,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , 13,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ) . . . . .	0,58 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
5 Si O <sub>2</sub> , 1/2Na <sub>2</sub> O, 1/2K <sub>2</sub> O, CaO, . . . . .	1,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
4 Si O <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, (61,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , 24,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , 14,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ) . . . . .	7,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
3 Si O <sub>2</sub> , K <sub>2</sub> O, CaO, (54,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , 28,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> , 16,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> ) . . . . .	45,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Ostatnie szkło rozłożyło się całkowicie i została tylko krzemionka.

Podług badań *Myhusa i Förstera* 20 gramów szkła, potłuczonego na ziarnka wielkości piasku w przybliżeniu jednakowe, gotowane z 70-iu częściami wody, w ciągu 6 godzin, pozostały w roztworze:

6 Si O <sub>2</sub> , Na <sub>2</sub> O, CaO, . . . . .	7,4 mg.
6 Si O <sub>2</sub> , 1 1/2Na <sub>2</sub> O, 1/2CaO, . . . . .	42,4 mg.
6 Si O <sub>2</sub> , 1 3/4Na <sub>2</sub> O, 1/4CaO, . . . . .	507,6 mg.
Szkło szybowe reńskie patrz Nr. 3 . . . . .	8,4 mg.
Szkło butelkowe zielone patrz Nr. 9 . . . . .	6,5 mg.
Szkło czeskie Kawaliera patrz Nr. 13 . . . . .	10,1 mg.
Szkło turyńskie „złote” patrz Nr. 14 . . . . .	91,4 mg.
Kryształ ołowiany z Ehrenfeld patrz. Nr. 3 . . . . .	8,5 mg.
Jenajskie normalne szkło termometryczne patrz Nr. 5 . . . . .	6,4 mg.

Odporność na czynniki chemiczne wzrasta wraz ze wzrostem zawartości *krzemionki*. Szkła powyżej 80%  $\text{SiO}_2$  nie są topliwe w piecach hutniczych, prócz tego odszkliwiają się. Przy równej zawartości krzemionki, szkło staje się odporniejszem w miarę wzrostu ilości wapnia, a zmniejszania się ilości alkaliów. W tym przypadku wzrasta jednakże i trudno-topliwość. Starożytne szkła (№ 15, 16 i 17) ubogie w wapno, a bogate w alkalia, były gorsze od obecnych. I dzisiaj wprawdzie można znaleźć między dobrymi szklami ubogie w wapno (№ 4, 5 i 6). Szkła te jednakże są bogate w krzemionkę. W nowszych czasach zaczęto używać kwasu borowego jako dodatku do szkła. Szczególniej do niektórych szkieł jenajskich dodatek ten jest rozpowszechniony. Szkła takie przy miernej zawartości alkaliów są bardzo odporne na działanie chemikaljów. Małą stanowi różnicę, czy w szkle znajduje się potas, czy sód. Szkło czyste potasowo-wapniowe trochę łatwiej podlega nargyzaniu niż czyste sodowo-wapniowe.

Najstarsze szkła były sodowe, później dopiero zaczęto robić z popiołu drzewnego, albo z wylugowanego zeń potasu szkła potasowe. W tym samym czasie wyrób szkieł potasowych przeważał. Dopiero wynalazek Leblanca łatwej i taniej fabrykacji sody sprawił, iż powrócono do szkieł sodowo-wapniowych jako tańszych. Własności cenne dawnych szkieł czeskich to jest trudna-topliwość, twardość i odporność ma swe źródło w dużej zawartości krzemionki. Szkła sodowo-potasowo-wapniowe łatwiej się topią niż czyste szkła potasowo-wapniowe lub czyste szkła sodowo-wapniowe, z tego powodu niektóre huty chętnie dodają do sodu potażu (p. Nr. 4).

*Wapno* może być zastąpione całkowicie przez ołów oraz częściowo przez rozmaite tlenki metali; przez nie barwiące  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



albo barwiące  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{U}_2\text{O}_3$  itd. *Tlenek baru* posiada szczególną własność, iż oprócz wapnia zastępuje część alkaliów, z tego powodu bywa używany często (patrz № 4). *Tlenek cynku* łatwo przyswaja się w szkle, natomiast *tlenek cyny* tylko w małej ilości. Większe ilości tegoż zostają w szkle nierozpuszczone (emalja). *Szkieł cynkowych* używa się wyłącznie tylko do celów fizykalnych. Rola cyny w szklach nie jest jasna, prawdopodobnie jej tlenki odgrywają rolę kwasów. *Magnezję* bardzo rzadko dodaje się do szkła.

Tlenek glinu może się znajdować w szklach w znacznych ilościach (patrz № 7, 10). W miarę wzrostu zawartości  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wzrasta również i zawartość  $\text{CaO}$ ,  $\text{MnO}$  itd. podczas gdy ilość krzemionki się zmniejsza nawet poniżej 60%, z czego można wnosić, iż  $\text{Al}_2\text{O}_3$  odgrywa rolę kwasu i z zasadami tworzy gliniany, a raczej glino-krzemiany. Szklą bogate w tlenek glinu choć ubogie w krzemionkę np. № 9 i 10 należą wogóle do najodporniejszych. Średni dodatek  $\text{Al}_2\text{O}_3$  utrudnia odszklenie i daje szkło czyste i ciągliwe, natomiast duże ilości (18%) mącą szkło jak polewy porcelanowe lub kamionkowe. Ciężar właściwy szkła normalnego sodowo-wapniowego wynosi 2,48 i, o ile metale ciężkie nie wchodzą w skład szkła, to przy zmianie składników zmienia się on niewiele.

Własności szkła zależą nie tylko od jego składu chemicznego, lecz w dużej części także od jego mechanicznej obróbki. Przez szybkie ostudzenie szkło staje się kruche i twarde, przez wolne-elastyczniejsze. Szklą dęte, prasowane, szybowe i lustrzane studzi się z tego powodu zawsze powoli (tempruje). Dawno znane *łyzy batakawskie* robi się, wpuszczając kawałek roztopionego szkła do wody, gdzie stygnie bardzo szybko. Szkło takie jest bardziej odporne na uderzenie, ale nadzwyczaj kruche i przy odłamaniu końca łyży całość rozpada się na proszek.

W roku 1874 *De la Bastie* zaczął wyrabiać tak zwane szkło twarde, zanurzając żarzące się szkło w gorącym oleju lub żywicy, t. j. studząc szkło szybko do temperatury oleju, a potem chłodząc je w kąpieli powoli do temperatury zwykłej. W ten sposób otrzymywał szkło, które można było uderzać lub rzucać bez rozbicia i które znosiło szybkie zmiany temperatury, tak jak porcelana. Ponieważ jednak cząsteczki szkła, wskutek szybkiego ochłodzenia, znajdowały się w stanie napięcia wewnętrznego, szkło takie wskutek zarysowania lub często bez widocznego powodu, rozpryskiwało się z rodzaju eksplozji na drobne kawałki. Z tego powodu wyrób *szkła twardego* nie rozpowszechnił się. Każdy szybko ostudzony przedmiot szklany zawiera na swych powierzchniach zewnętrznych *szkło twarde*, to znaczy cząstki w stanie ścieśnionym. Dzieje się to jednak kosztem rozszerzonego wnętrza, tak iż w zewnętrznej warstwie panuje ciśnienie, w wewnętrznej ciągnienie. *Schott* w Jenie robi szkło warstwowe, z dwóch rodzajów szkła o różnym współczynniku rozszerzalności. Między zewnętrzne warstwy o wyższym współczynniku, przeznaczone do szybkiego studzenia, daje wewnątrz warstwę szkła o niższym współczynniku rozszerzalności, przez co otrzymuje większą równowagę. *Fr. Siemens* utwardnia szkło, prasując szyby między szybko studzącymi płytami metalowymi. Szyby takie, używane do latarni ulicznych, nie dają się krajać diamentem. Bardzo wolno studzone szkło przechodzi w stan krystaliczny, to jest odkształwia się. Spostrzegać to się daje przy piecach wannowych, przeznaczonych do przebudowania, w których masa szklana wolno twardniała przez kilka tygodni. Jest ona wtedy wypełniona wielkimi, promie-



nistemi gruzłami o budowie krystalicznej. Jeżeli w ciągu kilku dni szkło utrzymane w temperaturze, w której zaczyna być miękkie, to powstają w niem liczne punkty nieprzezroczyste o budowie promienistej, krystalicznej, w końcu zaś całość zamienia się na masę nieprzezroczystą jak porcelana. W niektórych wypadkach nie potrzeba nawet tak wysokiej temperatury, aby otrzymać sferyczne, promieniste, skupienia odszklone. J. Morozewicz topił z części składowych pewnego rodzaju bazalt, który z pieca szklarskiego wyszedł jako czarna, najzupełniej szklista, jednolita masa. Kawalki tego szkła, ogrzewane następnie przez 4 dni w temprowni do temperatury tak niskiej, iż nawet ostre kanty kawalków prawie się nie stępiły, okazały nie tylko na powierzchni, lecz wewnątrz liczne skupienia okrągłe, sferyczne, barwy prawie białej, wielkości grochu, o budowie wyraźnie promienistej i krysztalkach prawie wykształconych. Analiza tychże skupień wykazała zupełnie odmienny skład od szkła otaczającego (przyp. tłum.). Réaumur, który pierwszy zaobserwował zjawisko odszklania w roku 1727, chciał je użytkować do wyrobu masy podobnej do porcelany (porcelana Réaumur). Na tem samem zjawisku oparta jest fabrykacja płyt *Keramo*, służących do wykładania ścian i fasad budowli. Robi się je przez ogrzanie szlifierek szklanych do temperatury rozmiękczenia i przez poddanie ich ciśnieniu silnych pras hydraulicznych. Masa odszklona po przetopieniu daje napowrót czyste szkło. Wielka zawartość wapna wobec braku krzemionki i przeciwnie za dużo krzemionki (ponad 80%) ułatwiają, a zawartość mierna tlenu glinu utrudnia odszklanie.

### S u r o w c e.

*Krzemionkę* wprowadza się do namiaru szkła rzadziej, jako kwarc, najczęściej zaś w postaci piasku. Do szkieł białych, szczególnie zaś krysztalowych, potrzebny jest czysty piasek, przedewszystkiem wolny od żelaza. Pokłady prawie chemicznie czystego piasku znajdują się koło Herzogenrath blisko Akwizgranu (99,7%  $\text{SiO}_2$ , 0,1%  $\text{CaO}$ , 0,06%  $\text{MgO}$ , 0,09%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), dalej koło Hohenbocka (Łużyce) koło Dörendrup (99,9%  $\text{SiO}_2$ ) (Lippe), (koło Fontainebleau) 0,01%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i t. d. (w Kongresówce mamy piasek mniej czysty, lecz podatny do zwykłych szkieł białych, około Pilawy (ziemia siedlecka), Mińska Mazowieckiego, Rokicin (ziemia piotrkowska), pokłady te jednak są niewielkie. Na kresach istnieją pokłady piasku koło Lidy i Wołkowyska. *Kwarc* należy miało sproszkować przed zmieszaniem z innymi częściami namiaru. Przed mieleniem zwykle go rozgrzewają i polewają wodą dla skruszenia. Do fabrykacji butelek zielonych używa się piasku kopanego zwykle na miejscu, zawartość bowiem nierozłożonych skałeni ułatwia topienie, zanieczyszczenie zaś żelazem nie szkodzi.

*Alkaliów* używamy jako węglanów i siarczanów. W dawnych czasach używano potasu w postaci popiołu drzewnego, obecnie zaś w postaci węglanu potasowego. Siarczanu potasowego nie używa się z powodu, iż trudno on wchodzi w reakcję. potaże rosyjskie jednak zawierają znaczne zanieczyszczenia siarczanem, ponieważ otrzymuje się je z popiołów słonecznikowych. Soda Leblanca lub amonjakalna ustępuje od roku 1850 coraz bardziej miejsca tańszej soli glauberskiej nie tylko do fabrykacji butelek i szkieł gorszych, lecz nawet do luster. Do tych ostatnich potrzebna jest sól czysta bez zawartości żelaza. Przy topieniu krzemionka rozkłada siarczan łatwo w obecności węgla  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SiO}_2 + \text{C} =$



$\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{SO}_2 + \text{CO}$ , do tego celu używa się węgla drzewnego lub sproszkowanego koksu. Składników tych bierze się jednak ilość mniejszą, niżby z powyższego równania wypadalo z powodu, iż mały nawet nadmiar węgla sprowadza żółte zabarwienie szkła wskutek utworzonego siarczku sodu \*). Ślady żółtego zabarwienia usuwa się środkami utleniającymi, np. saletrą. Niektóre fabryki redukują siarczan bez pomocy węgla, przez użycie płomienia dymiącego, jest to jednak błędne, gdyż skutkiem niedostatecznego spalania traci się dużo opału, prócz tego, ogień taki może łatwo wywołać żółte zabarwienie szkła. Ulatniający się  $\text{SO}_2$ , z powodu swego rozcieńczenia gazami spalania nie nadaje się do przerobu na  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . *Chlorek sodowy* nie znalazł dotychczas zastosowania, rozkłada się on wobec pary wodnej według wzoru  $2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2\text{HCl}$ , ale otrzymany na to patent nie wszedł w życie.

*Wapień*. Do lepszych szkieł używa się szpatu wapiennego, wolnego od zanieczyszczeń solami żelaza. Do zwykłych zaś kamienia wapiennego, kredy, wapna palonego lub marglu. Ten ostatni zawiera nieraz znaczny % glinki, która wchodzi do składu szkła.

*Glinka* dostaje się do szkła z naczyń lub ścian pieców szklarskich. Z innych materiałów używanych w wielkich ilościach do fabrykacji szkieł butelkowych wymienić należy wspomniane wyżej *skaly naturalne*, zawierające gotowy krzemian alkaliczny lub glinokrzemian, w mniejszym zaś stopniu również szlaki wielkopiecowe zawierające krzemian wapnia.

*Odbarwiaki*. Drobne ilości barwnika zielonego usuwa się przez odbarwianie.

Odbarwianie szkła odbywa się na dwojakiej drodze, chemicznej i fizycznej.

*Odbarwianie chemiczne* polega na utlenieniu. Krzemiany żelazawe barwią szkło bardzo intensywnie na zielono, krzemiany zaś żelazowe bez porównania słabiej na żółto, utlenienie zatem powoduje zmianę barwy bardzo silnej na bardzo słabą.

*Odbarwianie fizyczne* polega na barwieniu szkła kolorem dopełniającym. Wiadomo, że białe promienie słoneczne rozłożyć można na 3 zasadnicze barwy: czerwoną, żółtą i niebieską. Wszystkie inne barwy, barwy pochodne są mieszaninami dwóch lub nawet trzech barw zasadniczych w różnych stosunkach. Trzy barwy zasadnicze zmieszane w stosunkach równych dopełniają się wzajemnie na kolor biały. Tak samo każda barwa pochodna ma pewną inną barwę dopełniającą. Tak np. barwa zielona, która jest mieszaniną równych ilości koloru żółtego z niebieskim mieć będzie jako dopełniającą barwę czerwoną, wziętą w dwa razy mniejszej ilości; gdy mamy barwy pochodne złożone z niejednakowych ilości barw zasadniczych, stosunki stają się bardziej złożone. Odbarwianie kolorem dopełniającym przyciemnia zawsze nieco szkło (przyp. tłum.).

Od dawnych czasów używano brunatniaka (braunsztynu) do odbarwiania szkła, działanie jego jest zarówno chemiczne jak i fizyczne, ostatnie jest jednak częściowe, gdyż wytworzony przez  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  barwnik lila odbarwia kolor zielony o tyle, iż złożony jest on z barwy czerwonej i niebieskiej; barwa czerwona, będąca w kolorze lila w nadmiarze, odbarwia kolor zielony, pozostała zaś barwa niebieska nadaje szkłu niepożądany siny odcień. Fizyczne odbarwienie *tlenkiem niklu* jest zupełnie podobne do fizycznego odbarwiania brunatniaka.

\*) Według tłumacza  $\text{Na}_2\text{S}$  rozpuszcza się w szkło, dając zawsze kolor niebieski, wobec bowiem stałych zanieczyszczeń szkła przez glinkę, która z donic lub z ścian pieca do szkła zawsze się dostaje, tworzy się prawdopodobnie ultramaryna. Kolor żółty można wywołać, barwiąc szkło grafitem, który jest zupełnie wolny od siarki (Przyp. tłum.).



Nowsze odbarwianie polega na dodawaniu małych ilości *selenu*, które barwią szkło karminowo.

Jako odbarwiaka chemicznego używa się *saletry* lub *tłenu* wdmuchiwane do szkła. Spędzanie koloru żółtego dokonywa się również *saletrą*.

W celu *klarowania* szkła, to jest usunięcia drobnych baniek gazu, oraz w celu wymieszania masy stopionej, ogrzewa się ją do temperatury bardzo wysokiej i miesza, wrzucając kawałki *arszeniku* (ślady  $As_2O_3$  pozostają w szkłe). Według dawnego zwyczaju miesza się jeszcze teraz szkło zapomocą *kawałka drzewa* lub *kartofla* nasadzonego na przecię żelaznym i zanurzonego w szkłe. Wywiązujące się wskutek wysokiej temperatury gazy mieszają dokładnie masę szklaną. Dobrze miesza w ciągu topienia wolno wywiązujący się  $SO_2$ , co ma miejsce, gdy szkło topimy z  $Na_2SO_4$ .

*Szkło butelkowe* jasne zielone lub brunatne jest najważniejszym wytworem fabrycznym. Wiele fabryk wyrabia wyłącznie butelki i tak np. huty w Gerresheim wyrabiają rocznie około 150 milionów butelek w 16 tysiącach gatunków. Fr. Siemens w Dreźnie tę samą ilość. Jako surowców używa się piasku, siarczanu sodu, marglu, często dużej ilości fluorytu, który ułatwia topienie z powodu tworzenia przejściowo soli podwójnych i który miesza szkło w skutek wywiązania lotnego fluorku krzemu. Najwięcej jednak używa się skał naturalnych, które nieraz zawierają 10 do 15% alkaliów. Słuczki szklane (braki), szkło kotlinowe (herdglas) można dodawać przy fabrykacji butelek, lecz ostrożnie i w ograniczonej ilości. Pochodzą one z różnych fabryk, a przez to skład ich bywa różny.

*Namiary surowców* są również jak i fabrykaty bardzo rozmaite. Zwrócić należy przytem uwagę, że część alkaliów ulatnia się podczas topienia. Aby otrzymać szkło o składzie: 72,3%  $SiO_2$ , 11,4  $Na_2O$ , 15,0%  $CaO$ , należałoby według wyliczenia wziąć 100 krzemionki 37,1 siarczanu sodu, 3,1 węgla i 37,0 tlenku wapnia, licząc materiały stuprocentowe. W rzeczywistości jednak bierze się 100 piasku, 33,5 soli glauberskiej, 2,5 węgla i 37 tlenku wapnia oraz 0,4 arszeniku. Na 100% składników liczy się więc 6% alkaliów na straty. Niektóre namiary podajemy poniżej.

	Szkło lustrzane		Szkło dęte		Szkło butelkowe	
	niemieckie	belgijskie	białe	półbiałe	zielone	brunatne
Piasek	100	100	100	100	100	100
$Na_2SO_4$	48,3	41,3	3,0	16,7	30	34
$Na_2CO_3$	—	—	40,0	16,7	5	—
$CaCO_3$	26,7	39,1	23,3	36,7	32	32
$CaF_2$	—	—	0,3	5,0	—	10
C	3,3	1,7	—	—	1	2
$NaNO_3$	—	—	—	1,7	—	—
$MnO_2$	—	—	—	—	0,75	10,0
Bazalt	—	—	—	—	18	—

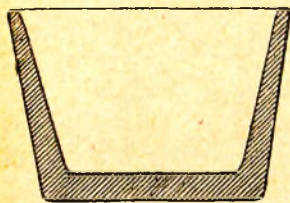
Surowce, dobrze zmielone, miesza się dokładnie. Większość namiarów fabryki ustalają doświadczalnie, rzadko kiedy według ścisłych analiz.

*Topienie.* Potrzeba zachować dużo warunków, aby z jednego i tego samego namiaru stale otrzymywać to samo szkło. Nie tylko system pieca i rodzaj surowców odgrywają swoją rolę, lecz także własności opalu, temperatura i czas topienia. Szczę-



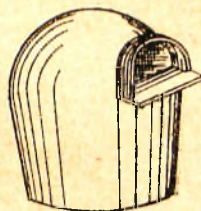
ściem szkło, podobnie, jak stopy metaliczne, jest materiałem, w którym drobne wahania w składzie chemicznym nie sprawiają dostrzegalnych różnic. To, co do składu szkła nie weszło, pozostaje na jego powierzchni jako piana (glasgalle), lub opada na dno zbiornika. Do pewnej granicy więc szkło czyści się samo przez się. Piana szklana składa się z  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , chlorków, gipsu i glinki. Przy dobrym topieniu piana powstaje tylko w małym stopniu. Po okresie topienia następuje *klarowanie*, opisane powyżej.

Naczynia, w których topi się szkło, nazywają się *donicami*, bywają one otwarte lub zamknięte hełmem. (rys. 109 i 110). Hełm ten ma za zadanie ochronę szkła przed szkodliwymi wpływami redukcyjnie działającego płomienia i zanieczyszczenia gazami spalinowymi.



Rys. 109.

Przy topieniu szkła ołowianego hełm uważać należy za niezbędny. Forma donicy jest albo okrągła, albo, co rzadziej, owalna, lub wreszcie najrzadziej, jajowata. Jest ona najczęściej nieco zwężona ku dołowi. Grubość ścian waha się między 5 a 8 cm., dno zaś jest grubsze. Średnica i wysokość bywają różne. W b. Kongresówce najmniejsze mają 0,6 mtr. średnicy, największe nieco więcej niż metr, wysokość zaś waha się w granicach między 0,55 a 0,75 m.



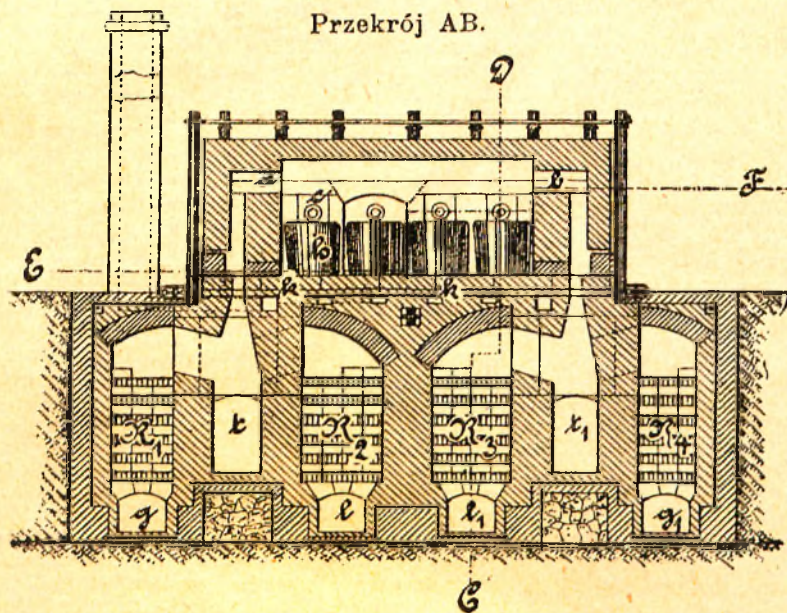
Rys. 110.

Wyrabiają je z glinki ogniotrwałej surowej, pomieszanej z taką gliną paloną, przyczem dodaje się skorup ze starych donic miałko zmielonych, które, ze względu na wysoki stopień wypalenia, stanowią cenny materiał. Mieszaninę tę, zarobioną wodą na masę plastyczną, formuje się ręcznie. Użyta do donicy glina powinna być bogatą w krzemionkę, a więc o niższym stopniu ogniotrwałości, np. jak glina z Grossalmerode koło Kassel. Aby uniknąć ściągania się masy, które powoduje często rysy i pęknięcia w donicach, wskazany jest duży dodatek glinki palonej, o ile naturalnie plastyczność masy na to pozwala. Najczęściej hutnicy sami robią donice dla siebie. Po uformowaniu suszy się je wolno w ciągu 3 do 12 miesięcy. Temperatura suszenia zależy od rodzaju glinki, niektóre znoszą temperaturę do 20 C., niektóre zaś są tak wrażliwe, iż suszyć je trzeba, zaczynając od temperatury wiele niższej i stopniowo bardzo wolno przechodzić do wyższej. Surowe lecz zupełnie suche donice przenosi się w miarę potrzeby do temprowni, gdzie, powoli rozgrzewają się do temperatury ciemnej czerwoności, następnie gorące wstawia się do pieców szklarskich. Przed wysypianiem właściwego namiaru do donicy pokrywa się ją warstwą szklawa. Dzieje się to w ten sposób, iż początkowo sypie się tylko stłuczki szklane, a gdy te się stopią, wystająca nad stopioną masą część donicy powleka się od wewnątrz stopionymi stłuczkami z tejże donicy. Czas trwania donicy jest bardzo różny. Przy użyciu soli glauberskiej donice trwają około 6 tygodni, przy użyciu sody i potażu do 3 miesięcy, a nawet dłużej. W celu otrzymania powierzchni szkła wolnej od wszelkiego rodzaju zanieczyszczeń wkłada się w donicę pływający pierścień szamotowy, którego wnętrze łatwo oczyścić przez wyczerpanie. Inną formą donicy są donice o biegu nieprzerwanym, mają one wewnątrz przegrodę złączoną ze ścianami donicy i zrobioną z tego samego co i ona materiału. Przegroda ta sięga prawie do spodu. Z jednej strony donicy szkło topli i jako cięższe od namiaru, przez otwór będący pod przegrodą dostaje się do drugiej części donicy, skąd czerpią je do wyrobu. Szkło w stanie topienia się jest lżejsze od gotowego głównie z tego powodu, iż jest wzburzone wskutek dużego wydzielania się gazu. Do tego samego celu, co i wspomniane donice, służą często u nas używane buty czyli cholewy. Są to rury szamotowe, kolankowato zgięte, które wstawia się w donicę i które sięgają do jej spodu. W celu umocnienia tejsze rury wierzchni jej koniec bywa wmurowany w otworze piecowym.

*Piece szklarskie* winny być z dobrego materiału i starannie wykonane. Opierać się winny nie tylko działaniom wysokiej temperatury i szkła i piany przepelniającej donicę, lecz także parom alkaliów, a przy piecach wannowych działaniu bezpośrednio stykających się z nimi topników. Kształt pieców donicowych bywa rozmaity. Stare piece były okrągłe, nowsze zaś, ze względu na oszczędność opału, unikają pustych miejsc w środku okrągłego pieca i bywają podłużne, tak jak wskazują rys. 111 i 112. Mają one jednak wielką wadę, iż na warsztatach brakuje przy nich miejsca dla robotników i ich pomocy. Ilość donicy w piecu bywa różna od 4 do 12 i więcej. Stare piece opalano wprost drzewem. Z rusztów położonych niżej ławy piecowej, wydostawały się gazy spalania do pieca przez otwór, umieszczony w środku ławy, odbijały



się od kopulastego sklepienia i wychodziły rozmieszczonemi po bokach kanałami. Później zaczęto używać jako opału węgla. Zarówno popiół węglowy, jak redukcyjnie działające gazy, oraz ulatniający się ze spalenia węgla  $SO_2$  szkodziły czystości topionego szkła. W szóstym dziesięcioleciu wynalazek *pieców gazowych*, wprowadzonych przez braci Siemens, sprowadził zasadniczą zmianę. Zastosowanie regeneratorów umożliwiło pochłanianie ciepła uchodzących w wysokiej temperaturze gazów spalania, w celu oddania go z powrotem gazom, dopływającym do pieca. Prócz tego wszelkie zanieczyszczenia gazu dopływającego osadzają się w regeneratorze.



Rys. 111.

Drogą tą umożliwione zostało używanie jako opału gorszych gatunków węgla, nawet węgla brunatnych i torfu. Przez ten wynalazek osiągnięto znaczną oszczędność opału. Przy wyrobie jednak szkła najlepszych, ulatniający się z węgla  $SO_2$  wywiera swój wpływ szkodliwy i dlatego niektóre huty jeszcze chętnie otrzymują gaz z drzewa.

Do budowy obecnych pieców donicowych używa się najczęściej następujących materiałów: do ścian bocznych — szamoty, ławy robią się z piaskowca lub szamoty, sklepienie z kwarcowych cegieł „Dinas”. Krople szkła, spadające do donic ze sklepienia kwarcowego, mniej szkła szkodzą od kropel padających ze sklepienia szamotowego z tego powodu, iż krople selekające w drugim przypadku mają w swym składzie wiele  $Al_2O_3$ , który tworzy szkło o innym współczynniku rozciągliwości przy wdmuchiwanu niż szkło donicowe. Z tego powodu powstają w szkłe gruzły przezroczyście, zwane szlirami. Piece winny być obszerne, aby płomień mógł się swobodnie rozwijać, a donice ogrzewało przeważnie ciepło promieniujące od ścian. Poglądu powyższego, wygłoszonego przez Fr. Siemens, a powtórzonego w oryginalnym niemieckim podręczniku, nie podzielają inni konstruktorzy. Nawet Niemcy, jako to: Robert Dralle, Henning & Wrede, Fr. Styczyński i inni, budują piece mniej obszerne (przyp. tłum.). Czas trwania pieca wynosi jeden rok do półtora.

Rys. 111 — 113 przedstawiają piec donicowy Siemens, w którym stoi 8 donic wzdłuż ścian w dwóch szeregach. Gaz otrzymany z gazowników wchodzi przez podziemny kanał *g*. (rys. 111) do komory (regeneratora)  $R_1$  skąd przez kanał i palnik *a* dostaje się do pieca. Potrzebne do spalania powietrze dopływa do tego samego palnika *a* kanałem *l* i komorą  $R_2$ . W palniku miesza się z gazem, który się zapala. Gorące gazy spalania opuszczają piec przy *b* i, rozdzielając się, przeciągają przez zimne komory  $R_3$  i  $R_1$ , oddając ostatnim większą część swego ciepła. Po upływie pół godziny kierunek przepływających gazów zmienia się zapomocą wentyli na wręcz przeciwny tak, iż wystudzone komory  $R_1$  i  $R_2$  absorbują ciepło, a komory  $R_3$  i  $R_4$  od-



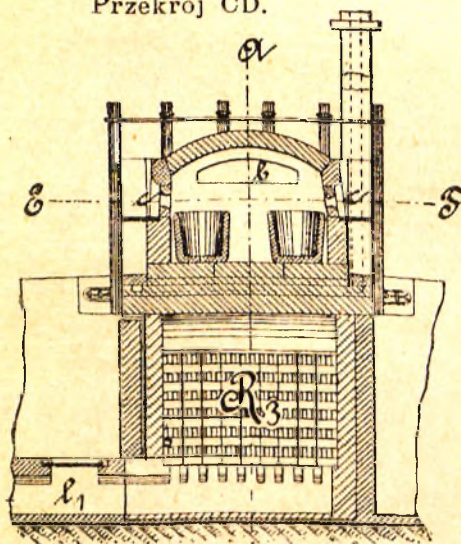
dają ciepło, wprzód pochłonięte, dopływającym do pieca gazom i t. d. W celu oszczędzenia ław pieca prowadzi się pod niemi kanaliki *k*, połączone z kominikiem, przez które przepływa zimne powietrze, *cc* są otworami roboczymi. Szkło, przepelniające donice, spływa po pochylonych ławach do kotlin *tt*.

Bieg pieców donicowych jest perjodyczny (z wyjątkiem donic butowych). Przez pewną ilość godzin przyprawę się topi i klaruje, a następnie przez pewien czas wyrabia. Fabryki starają się o to, aby oba okresy mieściły się w jednej dobie.

W przemyśle wielkim, szczególnie do wyrobu butelek, używa się skonstruowanych przez *Fr. Siemens* wanień zmianowych. Są to wielkie piece płomienne, umożliwiające równoczesne topienie i wyrobienie szkła, pracujące nieprzerwanie w ciągu 24 godzin na dobę. Zużywają one mniej opału niż piece donicowe, prócz tego oszczędzamy na wyrobie kosztownych donic. Klarowanie szkła odbywa się na tej samej zasadzie, co i przy butach donicowych, zapomocą pływających *czółenek* szamotowych, mających w tylnej części od spodu otwór.

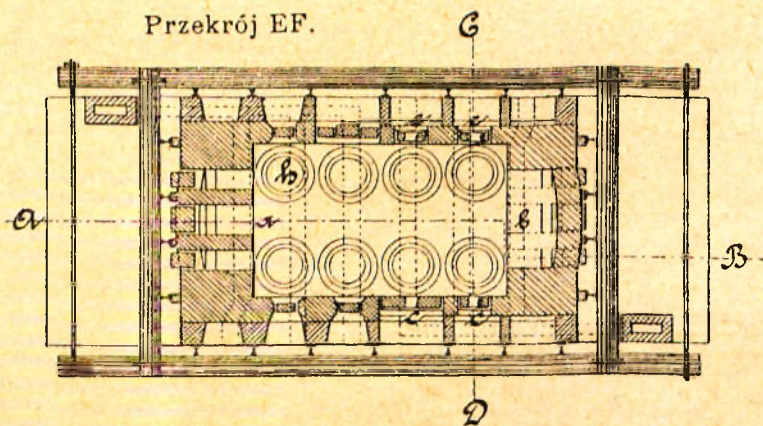
Rys. 114 — 116 przedstawiają piec

Przekrój CD.



Rys. 112.

Przekrój EF.



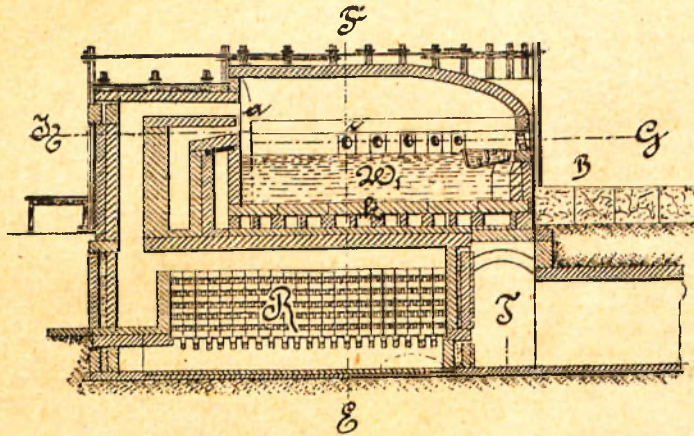
Rys. 113.

wannowy Siemens z przedziałami\*) na trzy części *W W<sub>1</sub> W<sub>2</sub>* umożliwiającemi topienie trzech rodzajów szkła. Powietrze i gaz generatorowy wchodzi do pieca palnikiem (*a*), przepływają w kształcie wygiętego łuku ponad szkłem i opuszczają piec przez palnik (*b*). Dalszy bieg pozostaje taki sam jak przy piecu donicowym. Przyprawa, wsypana otworami (*d*), płynie przy równoczesnem topieniu się, ku otworom roboczym (*e*). W środku pieca temperatura jest najwyższą. Na powierzchni szkła temperatura jest naturalnie wyższa, niż w głębszych jego warstwach. Dzięki temu, że *czółenka* posiadają otwór czerpiący szkło w swym spodzie, osiąga się nie tylko klarowanie, lecz i taką konsystencję szkła, jaka jest potrzebna do wyrobu. *k, k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>* są to kanały studzące

\*) Wanień z przedziałami w praktyce się nie stosuje; przegrody, budowane z szamoty, a więc z materiału lżejszego od szkła, natychmiast po dobrem rozgrzaniu pieca spływają (przyp. tłum.).

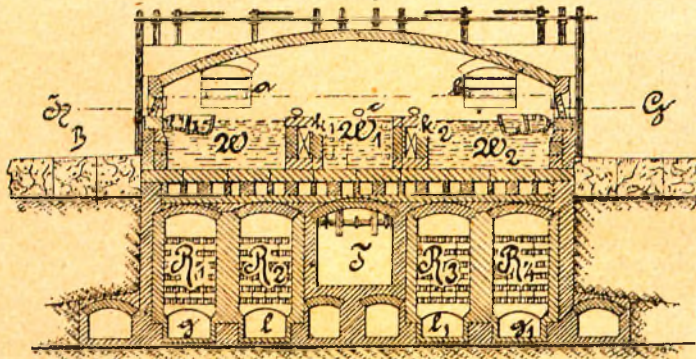


Przekrój ABCD.

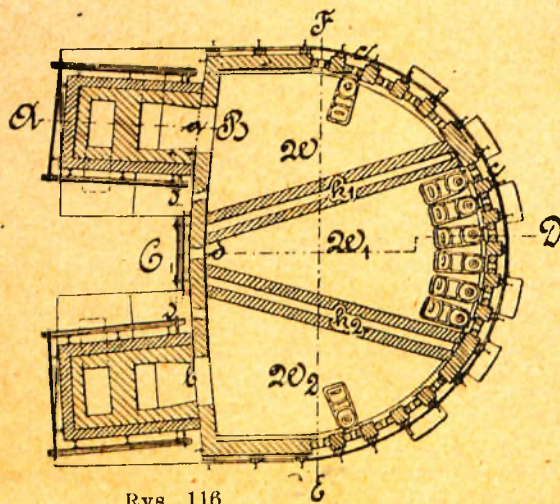


Rys. 114.

Przekrój EF.



Rys. 115.



Rys. 116.

dno i przegrody pieca. Niszczące działanie topnika odbija się najbardziej na górnych częściach wanny, szkło bowiem gotowe niszczy - bardzo mało. Wskutek tego dno wanny trwa 10 lat lub dłużej, ściany zanurzone głęboko w szkło trwają także długo, tylko pierścień złożony z kamieni dotykających powierzchni szkła szybko się niszczy. Wanny zmianowe budują się na 1 do 1,2 metra głębokości. Krótkie a szerokie wanny, jak na rys. 114 do 116, są odpowiednie do wyrobu butelek, do wyrobu zaś szyb, gdzie szkło musi być bardzo czyste i jednolite, buduje się wanny węższe, a o wiele dłuższe. Np. wielkie piece butelkowe w fabryce Siemens w Dreźnie, posiadające 46-48 warsztatów roboczych, są okrągłe o średnicy 11 metrów. Piec szybowy w huście w Piotrkowie jest wanną na 4 metry szeroką a 21 metrów długą.

Przejdziem między piecami donicowymi a wannowemi zmianowemi są, mało rozpowszechnione w Niemczech, a zyskujące u nas coraz więcej zwolenników, *wanny wyrobowe*. Konstrukcja ich jest taka sama jak waniel zmianowych z tą tylko różnicą, iż są na 0,2 do 0,25 mtr. głębokie. Bieg ich jest podobnie jak pieców donicowych perjodyczny. Są one odpowiednie do szkła tańszych, dla fabryk mniejszych, zużywają bowiem mniej opatu niż piece donicowe.

Równocześnie prawie z wynalazkiem braci Siemens wprowadzono konstrukcję pieców *C. Nehsego*, która po początkowych niepowodzeniach, wydoskonalona, posiada dziś dosyć licznych zwolenników. Zamiast regeneratorów zastosował Nehse rekuperatory. Jest to system rur 4-rokątnych,



o cienkich ścianach. Wewnątrz tych rur przepływają gorące gazy spalania, między zaś rurami w kierunku przeciwnym dopływa powietrze do palników i przez cienkie ściany szamotowe rury, odbiera ciepło gorącym gazom spalania.

Przewaga—systemu regeneracyjnego tkwi w tem, iż ogrzewa się tu nie tylko powietrze, ale i gaz. Przewagę—zaś systemu rekuperacyjnego stanowi to iż kierunek płomienia jest stały, oraz, że rekuperatory dają się łatwiej czyścić, niż regeneratory, które łatwo się zanieczyszczają w ciągu kampanji porwanym z wanny kurzem, przez co zatykają się otwory między ceglami, czyszczenie zaś ich jest bardzo trudne.

**Wyrób szkła.** Szkło formuje się zapomocą lania, dmuchania, prasowania lub ciągnięcia. Do lania szkło musi być rzadkie, do innych zaś sposobów formowania ciągliwie. Zapomocą lania robi się szyby lustrzane i wzorzyste. Prasowaniem formuje się grubsze przedmioty, ciągnięciem—rurki, bagietki i wełnę szklaną, dęciem resztę wyrobów. Zwykle szyby okienne są też dęte. Dopiero w ostatnich czasach zaczynają przy dmuchaniu maszyny zastępować pracę ludzką.

**Hutnik** musi posiadać wielką zręczność i wprawę. Siła fizyczna i dobre płuca potrzebne mu są tylko przy wyrobie niektórych gatunków. Do wydmuchiwania wielkich przedmiotów ma do pomocy, w dobrze urządzonych fabrykach, siłę maszynową. Często radzi sobie również, wpuszczając z ust nabrana wprzód wodę, która sama rozdyma szkło, zamieniając się w parę. Głównym narzędziem hutnika jest piszczel. Jest to rurka żelazna, długa na 1 do 1½ metra, zakończona z jednego końca munsztukiem, z drugiego zaś odpowiednim zgrubieniem. Rys. 117 przedstawia stadja roboty butelki.

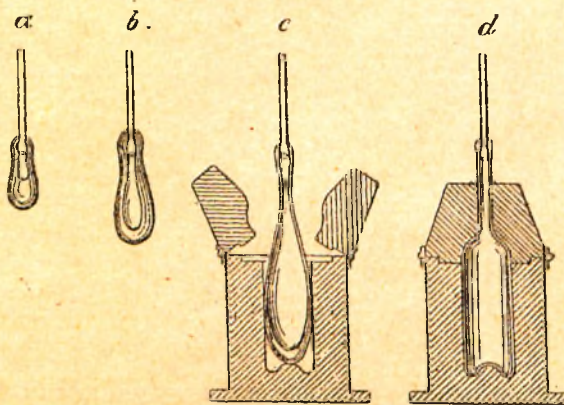


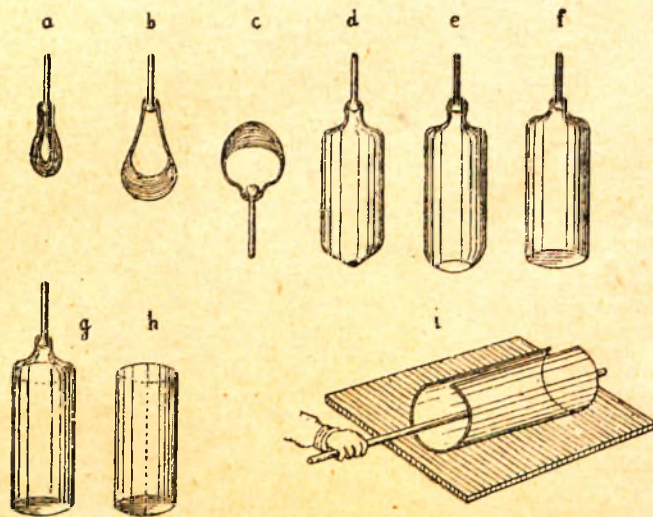
Figura 117

Przez dwukrotne zanurzenie piszczeli w szkło tworzy się najpierw bańka (a), która przez własny ciężar przyjmuje fason (b). Aby utworzyć bańkę (a), należy nabrać szkło początkowo na rurkę, zapomocą widelca żelaznego z tejże rurki ściągnąć nazwaną; uformowaną przez to kulkę wyrównywa się zapomocą obracania we wglębionym klocku żelaznym lub drewnianym przy równoczesnem rozdmuchiwaniu. Dzięki zwisaniu szkło otrzymuje formę (c), przez dmuchanie i obracanie wreszcie w formie żelaznej przybiera fason butelki (d). Formę żelazną robotnik sam zamyka nogą zapomocą specjalnego urządzenia. W zrobionej w ten sposób butelce brak wylewu. Robi się go w następujący sposób: wyjętą z formy butelkę przyłącza się z drugiej strony do piszczeli, lub też wkłada się w odpowiednie kleszcze żelazne, przytrzymujące ją od spodu a osadzone na długiej rurce, następnie odłącza się butelkę od pierwszej piszczeli przez dotknięcie mokrym żelazkiem do gorącej szyjki butelki i albo okłada wylew świeżem szkłem, oraz formuje go przez wyciśnięcie specjalnemi przyrządami, zwanemi palcami, albo też ogrzewa się koniec szyjki i formuje rozmiękczonej w ten sposób takimiż samemi palcami. Gotowa butelka idzie do chłodnika, to jest do pieca płomienno, który po napełnieniu towarem powoli przez kilka dni stygnie, albo też idzie do szybko studzących kanałów chłodzących.

Rys. 118 przedstawia sposób dmuchania szyb niżej 5 m/m grubości. Gruszkę (a) utworzoną z większej bańki przez kilkakrotne zanurzenie jej w stopionej masie i wyrównanie w dolniku, to jest w klocku drewnianym wydrążonym rozdmuchuje się do fasonu (b). Gruszka ta przez trzymanie piszczeli do góry i dmuchanie rozplaszcza się wskutek własnego ciężaru do żądanej szerokości i przyjmuje fason (c). Po kilkakrotnem dmuchaniu i równoczesnem rozmiękczaniu w odpowiednich piecach (tromlach) przybiera formę walca (d). Koniec zaokrąglony walca przedziurawia się, rozmiękcza



w piecu i przez trzymanie walca w kierunku pionowym roztwiera. Przyjmuje on wtedy formę (f). Kopułę wraz z puszczelą odcina się od walca zapomocą gorącego żelaznego pręta i kropki wody. Tym samym sposobem rozcina się walec wzdłuż. W celu rozprostowania walca kładzie się go, po uprzednim rozgrzaniu, na stół wypolerowany zrobiony z szamoty. W piecu, gdzie się czynność ta odbywa, zwanym *prostownią*, walec wskutek dalszego ogrzewania, rozmiękcza się i przytem sam się rozwija. *Prostownik* musi go jednak wyrównać zapomocą pocierania rozwiniętej szyby kawałkiem równego i miękkiego drzewa, osadzonego na długim żelaznym pręcie.



Rys. 118.

Wyprostowana szyba wędruje następnie przez długi kanał chłodzący, gdzie wolno stygnie. Walce bywają na 1 do 2 mt. długie.

*Maszyny do dmuchania butelek.* Ręczne maszyny, istniejące już od lat kilkunastu, licznych mają konstruktorów: Ashley, Boucher, Sewerin, Schiller i innych. Szkło do tych maszyn bywa nabierane ręcznie i wlewa się z puszczeli do form przygotowawczych. Skonstruowanie maszyny, która automatycznie czerpie z pieca szkło do form

przygotowawczych, przez Amerykanina Owena stanowi ważny postęp. Maszyna ta, przy obsłudze dwóch ludzi, robi 600 do 1000 butelek na godzinę, wówczas gdy robotnik wraz z pomocnikiem robi na godzinę 30 do 50 szt. Wielki europejski syndykat butelkowy zakupił patent Owena dla Europy za 12 milionów marek. W końcu roku 1910 było w Niemczech 12 maszyn czynnych, w Ameryce zaś w roku 1911—120 maszyn. W roku 1914 jedna fabryka Sinzig, robiąca rocznie 40 milionów butelek do wody Apollinaris, pracowała na 7 maszynach.

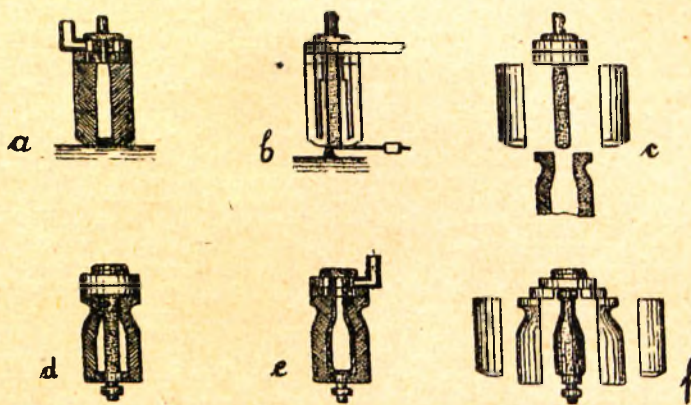
Formy przygotowawcze czerpią szkło z wanny. Sposób czerpania szkła objaśnia rys. 119, wskazując (a) początek wessania, (b) obcięcie nożem wessanego szkła i (c) otwarcie formy przygotowawczej.

Wessany walec szklany, jak widać, wisi swobodnie przyczepiony do formy wylewowej, a od spodu podchodzi forma modelowa, (d), szkło wchodzi do formy modelowej, wydmuchuje się zapomocą ściśniętego powietrza na butelkę (f). Gotowa butelka spada do leja drucianego, w którym wylew ogrzewa się jeszcze dla wyrównania odpowiednio urządzonym płomieniem i idzie do chłodnika. Przy obrocie całkowitym osi, każde ramię dostarcza jedną flaszkę, obrót osi uskutecznia się zapomocą elektromotoru i kół zębatych. Powietrze ściśnione i rozrzedzone wstępują z góry. Nowe maszyny Owena mają po 16 ramion. Cała maszyna, ważąca około 8000 kg., podnosi się i opuszcza nieco przy każdorazowym wysaniu szkła do formy przygotowawczej. Ruch ten uskutecznia się przez koło zębate, i dźwignię. Piec Owena do topienia szkła składa się z dwóch wanien, jednej dużej stałej, w której się szkło topi i drugiej stosunkowo małej, okrągłej o dwóch metrach średnicy, obracanej, z której się szkło wyrabia. Za każdorazowym obcięciem resztki przyczepionego szkła, (rys. 119 b.) podniesiony kawałek stopionej masy, wpadając do stopionego szkła, wpędza w nie bańkę powietrza, która, przy następnym czerpaniu, byłaby wessaną i pozostała w butelce jako duży szpecący pęcherz. Przez obrót wanny



umożliwia się czerpanie każdorazowe ze świeżego miejsca, bańka powietrzna zaś, ma czas, przez ciąg całkowitego obrotu wanny, wypłynąć na powierzchnię i pęknąć. Wan- na ta obraca się 2 1/2 raza na minutę. Odpowiedni wykrój w kopule wanny umożliwia wsunięcie się formy przygotowawczej wraz z ramieniem, zimny prąd powietrza, idący od spodu chłodzi maszynę oraz robotnika pracującego przy niej. *Temprownia* czyli chłodnik Owena jest kanałem, w którym porusza się długa wstęga bez końca złożona z płyt żelaznych, przytwierdzonych do łańcuchów, na której ustawione butelki wędrują przez całą długość pieca. Chłodnik w różnych swych miejscach różną ma tem- peraturę, najwyższą tam, gdzie się butelki wstawia, najniższą zaś w przeciwnym końcu, gdzie się wyjmują butelki ochłodzone. Proces stygnięcia trwa 12 godzin.

W najnowszych czasach Sewerin skon- struował maszynę mniejszą, która sama czerpie szkło ze stałej wanny. Ze wstawio- nego naczynia szamo- towego strumień ści- snionego powietrza, wciska szkło przez wstawione naczynie szamotowe do form przygotowawczych. Wielkie maszyny są odpowiednie tylko do masowych wyrobów jednych i tych samych fasonów butelek, po- jedyncze formy w ra- mionach maszyny mo- żna wprawdzie zmie- niać, czynność ta je- dnak zajmuje dużo czasu.



Rys. 119.

*Maszyny szybowe.* Lubbers skonstruował maszynę do wyrobu szyb. Donicę za- wierającą szkło trzymać trzeba w dokładnie oznaczonej stałej temperaturze. Z wierz- chu zanurza się wielką puszczel i ciągnie powoli szkło pionowo do góry, w tym samym czasie powietrze pompuje się do puszczeli. Dzięki temu wznosi się wolno do góry walec szklany o wysokości 10 m. i 60 cm. średnicy, który przy sta- rannem regulowaniu ciśnienia wdmuchiwanego powietrza wszędzie posiada równą gru- bość ścian. Odcięty cylinder dzieli się diamentem na potrzebne części i prostuje w zwykły sposób na płaskie szyby. Maszyna taka pracuje między innymi w Sulz- bach, Tremošnie (Czechy). Najwięcej jednak ich jest w Stanach Zjednoczonych.

## Szkło lustrzane.

Szkło lustrzane musi być obustronnie szlifowane. Szyby wycho- dzące z prostowni są zawsze trochę faliste. Rozróżniamy szyby lustrza- ne dęte i walcowane. Szyb dętych używa się tylko do małych zwier- ciadełek, robi się je zaś w sposób wyżej opisany.

Walcuje się wielkie szyby, szczególnie wtedy, gdy wymagalna jest grubość powyżej 5 mm.

Wynalazek walcowania szyb lustrzanych przed 200 laty jest za- sługą francuskiej fabryki w St. Gobain.

Obecnie Niemcy posiadają 9 fabryk szyb lustrzanych.

Szkło lustrzane jest prawie zawsze szkłem sodowo-wapniowym, robi się z czystego piasku kwarcowego, szpatu wapiennego, soli glau- berskiej i małej przymieszki węgla drzewnego, możliwie bez odbarwia- cza fizycznego. Szkło to może posiadać zaledwie słaby odcień zie- lonkawy.



Namiar topi się w zwykłym piecu szklarskim w donicach otwartych, zaopatrzonych w boczne wyźłobienia. Po oddaleniu pływającej na powierzchni piany donicę wyciąga się zapomocą kleszczy, a odpowiednie urządzenie chwyta ją we wspomniane powyżej wyźłobienia, podnosi do góry i wylewa na stół. Ruchomy stół lejarski składa się z 15—20-u cm. grubych belek żelaznych lanych, poziomo obok siebie położonych i równo zeszlifowanych. Długość stołu wynosi 5-9 mtr. Wylaną na stół masę rozwałcowuje się natychmiast walcem próżnym i wewnątrz ogrzewanym, zajmującym całą szerokość stołu. Grubość odlewanych szyb zależy od nastawienia bocznych listew stołu, po których walec się posuwa. Szyby, jeszcze miękkie, przesuwają się do chłodnika, przylegającego do pieca hutniczego, a donicę wstawia napowrót do tegoż pieca. Donica wytrzymuje zwykle 20 stopek.

*Chłodnik.* Część jego pierwszą stanowi „przedchłodnik“, złożony z 4—6 przy sobie leżących niskich komór, każda o wielkości walcowanej szyby. Ławy tych komór składają się z płyt szamotowych, osadzonych tuż koło siebie dokładnie poziomo, płyty te posypane są piaskiem. Szyba, jeszcze nie stwardniała, może się kurczyć w tych warunkach przy oziębianiu, nie krzywić się przytem. Każda komora jest ogrzewana przez palniki do temperatury pożądanej, każda jednak następną do temperatury niższej niż poprzednia. Płytę szklaną przesuwają się z jednej komory do drugiej po posypanej piaskiem ławie szamotowej; płyta opuszcza ostatnią komorę wprawdzie jeszcze gorąca, ale już zupełnie sztywna, z tej wędruje do właściwego chłodnika położonego bezpośrednio przy przedchłodniku. *Chłodnik* jest niskim kanałem, z przodu jeszcze słabo ogrzewanym, długim na 140 mtr., w którym szyba przesuwana się automatycznie. Po upływie 2½ godzin szyba opuszcza chłodnik ostudzona do 50°. Dokładne miarkowanie temperatury studzenia jest warunkiem koniecznym tego amerykańskiego sposobu. Dawny sposób polegający na studzeniu szyb w zamkniętych piecach, w ciągu kilku dni, został zupełnie zarzucony. Obie powierzchnie szyby są nierówne, górna poławiana od walca, dolna porysowana od piasku. Przy szlifowaniu tracą szyby po 2 mm. grubości z każdej strony.

*Stół szlifierski* stanowi tarcza żelazna, okrągła, o średnicy 6-8 metrów, ustawiona zupełnie poziomo i obracająca się 30 razy na minutę. Na tej tarczy przytwierdza się zapomocą gipsu surową szybę, położoną również zupełnie poziomo. Na szybie obracają się ekscentrycznie 2 mniejsze laufry żelazne, pod które przypływa ciągle strumień wody, początkowo z piaskiem, później ze szmerglem. Laufry, w miarę zeszlifowania szyby, ustawia się stopniowo coraz niżej. Polerowanie odbywa się na tym samym stole laufami mniejszymi o 80 cm. średnicy, obciążonymi filcem i skórą. Zamiast szmerglu używa się teraz tlenku żelazowego (czerwienu) do polerowania). Szyby, po oszlifowaniu i wypolerowaniu z obu stron, kraje się diamentem na kawałki żądanej wielkości. Głębca szyb dokonywa się zapomocą rozmiękczenia gotowej szyby w odpowiednim piecu. Szyby mniejszego formatu, jakoto: płyty ornamentowe i t. p. walcuje się ręcznie. Dwóch robotników czerpie łyżkami miedzianymi stopioną masę z donicy lub z wanny w ilości do 50 kg. każdorazowa. Łyżkę zapomocą ruchomego bloku przenoszą nad stół lejarski, wylewają i walcują walcami ręcznymi.

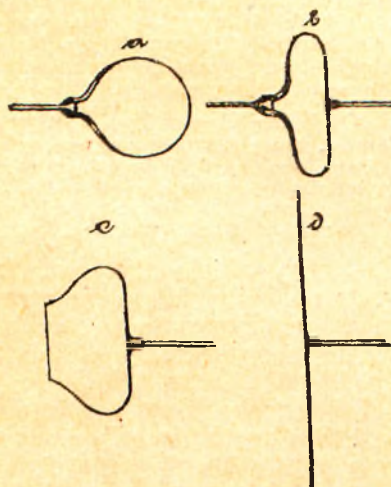
Szkoło siatkowe, odznaczające się trwałością, robi się w sposób następujący: W świeżo wywałcowaną szybę wciska się drugim walcem, żłobionym, drucianą siatkę do połowy grubości szyby, a następnie trzecim walcem wyrównywa się płaszczyznę.

*Istnieje jeszcze inny sposób robienia szyb.* Zapomocą zwykłego nabrania i wydmuchania, zrobioną kulę *a* (rys. 120) płaszczy się z jednej strony, i do tej spłaszczonej części przykleja się świeżą piszczel *b.*; po odłączeniu zaś pierwszej piszczeli rozmiękcza się kulę ze strony obciążonej i obraca szybko koło piszczeli, służącej jako oś, przez co powstaje początkowo korona *c.* w końcu zaś, okrągła, zupełnie płaska płyta *d.* Szyba taka odznacza się wysokim połyskiem i zupełnym brakiem najdrobniejszych rys, ponieważ nie dotykano jej ani walcem, ani płytą szamotową; posiada ona tylko w swym środku bardzo znaczne zgrubienie. Szyby robione w ten sposób dochodzą do 1½ mtr. średnicy. Sposobu wyżej opisanego zaniechano oddawna przy fabrykacji szkła okiennego i używa się go jedynie do wyrobu cienkich nakrywek mikroskopowych, ze względu na wspomniane wyżej wysokie zalety szybki. Szkiełka wykrawa się naturalnie tylko z równej części tarczy, zgrubienie zaś środkowe odpada jako bezużyteczne.



*Szkoło ozdobne, szkło kryształowe, szkło ołowiawe.*

Stare, weneckie szkła ozdobne wykończano z wolnej ręki zapomocą dmuchania, wyciągania, wyginania i t. p. To też stare szkła odznaczać się musiały wysoką ciągliwością w stanie półpłynnym. Obecne szkła ozdobne wykończają się najczęściej na zimno zapomocą szlifowania, rysowania, matowania i t. p. Najpiękniej wychodzi przy szlifowaniu kryształ ołowiawy z powodu swego wysokiego współczynnika załamania światła. Kryształ ołowiawy jest prawie wyłącznie krzemianem potasowo-ołowiawym. Potas tylko częściowo bywa niekiedy zastąpiony sodem. Skład chemiczny zbliża się do normalnego  $6 \text{ SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ , np.



Rys. 120.

	$\text{SiO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{PbO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$
1. Normalny $6 \text{ SiO}_2$ , $\text{K}_2\text{O}$ , $\text{PbO}$	53,4 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	13,8 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	32,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	—
2. Angielski kryształ	51,9 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	13,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	33,3 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	1,1 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
3. Reński (z Ehrenfeld)	56,0 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	12,1 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	31,2 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	0,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
4. Strass	38,2 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	7,8 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	53,0 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	1,0 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>

Kryształ ołowiawy nie posiada zielonkawego odcienia jak szkło wapniowe, przebija w nim raczej odcień żółtawy, który jednak łatwo daje się usunąć zapomocą saletry, śladów brunatniaka lub niklu. Punkt topliwości oraz twardość szkła ołowiawego jest niższą, niż szkła wapniowego. Obie te własności obniżają się w miarę zmniejszenia procentowości krzemionki, lub zwiększenia zawartości ołowiu. Kryształ ołowiawy daje się łatwo szlifować, polerować i grawerować. Topi się go w donicach opatrzonych helmem, gdyż w otwartych łatwo się redukuje, przez co staje się ciemnym; na lampie daje się obrabiać, lecz tylko w płomieniu utleniającym, posiada silny połysk, wysoki współczynnik załamania światła, oraz piękny dźwięk. Ostatnie trzy własności wzrastają w miarę powiększenia procentowości ołowiu. Kryształ ołowiawy znacznie ładniej się barwi, niż wapniowy, jest on cięższy od szkła zwykłego, ciężar jego właściwy leży bowiem powyżej 3,0. Odporność szkła normalnego względem chemikaljów nie jest mniejszą niż normalnego wapniowego. Bogate jednak w ołów szkła łatwiej ulegają nagryzaniu, niż odpowiednie wapniowe.

*Półkryształ* jest mieszaniną szkła ołowiawego z wapniowem. Jego własności leżą pomiędzy własnościami obu szkieł. Kryształ ołowiawy otrzymuje większą twardość i wyższy punkt topliwości przez dodatek tlenków cynku lub baru, które mają współczynnik załamania wprawdzie wysoki, lecz mniejszy niż szkło ołowiawe.

Ołów można zastąpić również bizmutem i talem. Ołowiu używa się w postaci minji, rzadziej glety, gdyż ostatnia zawiera często resztki metalicznego ołowiu. Często używany namiar jest: 3 części piasku, 2 minji i 1 część czystego potażu. Namiar ten daje szkło o 53,8<sup>o</sup>/<sub>o</sub>  $\text{SiO}_2$ , 11,1<sup>o</sup>/<sub>o</sub>  $\text{K}_2\text{O}$ , i 35,1<sup>o</sup>/<sub>o</sub>  $\text{PbO}$ . Często część minji zastąpiona bywa tlenkiem baru.



*Szlifowanie* odbywa się zapomocą szmerglu i terpentyny na płytach piaskowcowych wirujących. Przez szlifowanie otrzymuje się płaszczyzny matowe, które potem poleruje się kólkami drewnianymi zapomocą miążkiego tlenku żelaza. Polerować można również zapomocą fluorowodoru przez nagryzanie jasne. Graweruje się zapomocą kótek wirujących, albo przez rysowanie diamentem, ten ostatni sposób daje rysunki o znamennym charakterze.

Do imitacji drogich kamieni używał Strasser około roku 1790 ołowianego stopu szklanego, który nazwał *strassem*. Stopień załamania światła strassu zbliża go do diamentu, lecz twardość jego jest bardzo mała. Strass barwiony złotem naśladuje rubin lub topaz, miedzią i chromem — szmaragd, smaltą — szafir.

#### *Szkoło do celów fizykalnych.*

Wyrób szkielec optycznych, jako to: soczewek i przyzmi do mikroskopów, teleskopów, lunet, spektroskopów, aparatów fotograficznych i t. p. wymaga nadzwyczajnej staranności. Najgłówniejszą trudność stanowi stopienie masy szklanej absolutnie wolnej od skaz, nici, pęcherzyków i t. p. błędów, oraz absolutnie jednostajnej pod względem wszystkich cech fizycznych. Często potrzebne jest w tym celu kilkakrotne przetopienie i klarowanie. Topienie odbywa się dotychczas podług starego sposobu stosowanego przez Guinanda, Frauenhofera i Bontempsa, którzy w początkach przeszłego wieku wyrabiali słynne soczewki. W tyglach helmowych stopione szkło przerabia się pretami porcelanowemi w całej swej masie, miesza, następnie wyjmuje się tygiel z pieca, przez co cała masa szybko krzepnie, dalej zaś chłodzi się ją powoli wraz z tygłem. Rozbita w kawałki zawartość tygla, po należytem przesortowaniu, służy do wyrobu soczewek. Odpowiednie duże kawałki wkłada się do form szamotowych, fasonu soczewek, i po potrzebnem rozmiękczeniu wskutek ogrzewania fasonuje, a wkońcu szlifuje.

W Europie istnieją tylko trzy huty szklane, wyrabiające powszechnie znane duże soczewki, to jest: Mantois (Paryż), Chance Brothers & Co (Birmingham), i najmłodsza, ale najznacześniejsza — Schott & Genossen (Jena) założona w roku 1884 przez Abbego i Schotta. Jenajska huta poddaje szkło na wielkie soczewki nadzwyczaj starannemu chłodzeniu. Stop, dokładnie przemieszany, wylewa się w okrągłe formy żelazne i ochładza w nich w ciągu czterech tygodni powoli i stopniowo z temperatury 470° do 370°.

Wielkie soczewki udają się nieraz dopiero po 10-ciokrotnem topieniu. Paryska huta potrzebowała do zrobienia soczewki w Lick (91 cm. średnicy) 4 lat czasu i dopiero po dwudziestokrotnem przetopieniu doszła do celu. Obserwatorium w New-Yorku posiada wielki refraktor o 102 cm. średnicy. Jako najlepszy uważany jest Poczdamski (80 cm.) topiony w Jena, a przez Steinbilla (Monachium) szlifowany. Frauenhofera wielka soczewka (Dorpat) z roku 1830 miała tylko 25 cm. średnicy.

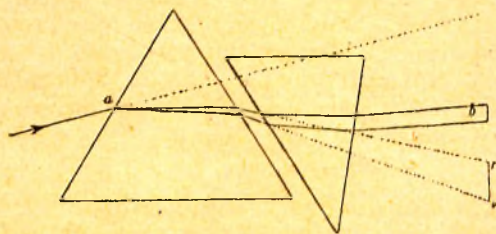


Figura 121.

*Achromatyczne soczewki*, które przepuszczają promienie świetlne, nie rozszczepiając, są zawsze podwójnemi (anastigmaty). Składają się z jednej soczewki silnie załamującej, a słabo rozszczepiającej „kron“ i z drugiej słabiej łamiącej, a silnie rozszczepiającej „flint“, których rozszczepienia wzajemnie się znoszą i pozostawiają światło bezbarwne. Wchodzący promień w punkcie *a* (rys. 121) zostaje rozszczepiony przez pryzmę „Kron“ a przez pryzmę „flint“ zmiętniony znowu na równo-



legły, tak iż w punkcie *b* pozostaje biały obraz. Sam „kron” utworzyłby obraz barwny (-r). Stare szkła Fraunhofera były zawsze: „kron” szkłem wapieniowym, a „flint” ołowiwym, lecz nie były w pełni achromatyczne dlatego, iż bieg dyspersji w „kron” i „flint” nie zupełnie się pokrywa; mianowicie choć linje B i D (rys. 122) w widmach obu równo się zbiegają, to linje G i H w widmie flintowym padają dalej niż odpowiednie promienie w widmie „kron”, „flint” bowiem rozszczepia promienie niebieskie stosunkowo silniej niż „kron”. Huta Jenajska stworzyła połączenia, pokrywające się zupełnie, a to przez lepszy dobór fizycznych własności szkieł, które ze zmianą składu chemicznego, dają się dowolnie zmieniać. Przez wprowadzenie kwasu borowego do stopu daje się skrócić niebieski koniec widma flintowego, podczas gdy kwas fosforowy i tlenek baru dają stopy „kron”, które przy silnem załamaniu bardzo słabo rozszczepiają. Tak np. fosfo-kron S 40 (№ 4) i O 225 (№ 3) dokładnie się pokrywa w biegu dyspersji z boro-flintem S 7 (№ 1). Połączenia te używane są do soczewek Zeissa. Wręcz przeciwnie spektroskopy do bezpośrednich obserwacji wymagają soczewek niezalamujących, a silnie rozszczepiających. Do tego celu używa się silnie zasadowego krzemianu ołowiu „flint” S 57 (№ 2) z bardzo silnym spólczynikiem załamania = 1,963 i ciężarem właściwym 6,33.



Rys. 122.

Szklą jenajskie.	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1. Boro-Flint S 7	—	56,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	32,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—
2. Najcięższy Krzemo-Flint S 57	20,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	80,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	0,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			MgO		
3. Fosfo-Kron O 225	70,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	12,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	10,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
				BaO		
4. Fosfo-Kron S 40	59,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	28,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	8,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	Si <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		Na <sub>2</sub> O	CaO	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5. Szkło termometrowe L6—III	67,30 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	14,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	7,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	7,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
6. Boro krzemian 59 III	72,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	12,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	11,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	—	5,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
7. Szkło aparatowe	65,3	15,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	BaO 12,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	4,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Sole fosforowe można tylko wprowadzać w ograniczonej ilości do składu szkła, bo kwas meta-fosforowy posiada małą zdolność tworzenia szkieł. Szklą borowe zaś winny zawierać mało alkali, gdyż w przeciwnym razie stają się hygroskopijnymi i ślepną. Szklą fluorowe posiadają w promieniach niebieskich najdalej idący stopień rozszczepienia, ze względu jednak na lotność fluoru jako Si Fl<sub>4</sub>, trudno je otrzymać o stałym, zgóry zamierzonym składzie.

Szkło do termometrów powinno być wolne od „depresji”. Szklą potasowo-sodowe posiadają silną depresję, po ich ogrzaniu obniża się punkt O wskutek rozszerzenia się szkła i dopiero po dłuższym czasie napowrót się podnosi do pierwotnej wysokości. Szklą sodowe lub potasowe są lepsze. Całkiem wolne od termicznych wpływów są szklą jenajskie 16 III i 59 III (Nr. 5 i 6). Pierwszyc z nich używa się dziś powszechnie w Niemczech do robienia termometrów i areometrów. Boro-krzemian zaś 59 III z powodu trudnej topliwości używany jest do termometrów, napełnianych azotem, które wskazywać mogą temperaturę do 500°. Kwas borowy, szczególnie przy nieobecności alkaliów, podnosi odporność szkła na chemiczne działania (porównaj szkło aparatowe Nr. 7). Szkło jenajskie „Durax”, nadające się najlepiej do wyrobu szkieł wodoskazowych, jest borokrzemianem. Szklą cylindrowe do lamp Auera znosi jako borokrzemian wysoką temperaturę i raptowne jej zmiany.

Z innych szkieł przydatnych do specjalnych celów wymieniamy szkło Uviol, przepuszczające najlepiej promienie ultrafioletowe i szkło Euphos nie przepuszczające ich wcale.

Szkło kwarcowe. Kwarc i kryształ górski dają się topić w piecu elektrycznym w temperaturze 1700° — 1800° i po ostygnięciu krzepną



na bezkształtną masę, odznaczającą się małym współczynnikiem rozszerzalności i niewrażliwością na raptowne zmiany temperatury w przeciwieństwie do niestopionej krzemionki, która łatwo pęka przy rozgrzaniu. Powyżej 1800° krzemionka się szybko ulatnia. Angielskie i niemieckie fabryki Beuel wyrabiają miski do pół metra średnicy, garnki, flaszki i t. p. używane do fabryk i laboratoriów, po cenie stosunkowo niskiej, ze szkła kwarcowego zamąconego przez mikroskopijne bańki powietrza. Całkiem czyste szkło kwarcowe wyrabiają Heraeus i Jena, lecz dotychczas do małych tylko przedmiotów, z całkiem czystego kryształu górskiego. Szkło kwarcowe ma cenną własność przepuszczania jeszcze lepszego promieni ultra fioletowych niż szkło „Uviol”, ale alkalja i  $\text{HPO}_3$  łatwo je nagryzają; ogrzewane zaś długo ponad tysiąc stopni przechodzi powoli, lecz stopniowo napowrót w formę krystaliczną i kruszeje. Kwarc o ciężarze wł. 2,65 przechodzi powyżej 1000° w trydymit o cięż. wł. 2,32.

*Szkła nieprzezroczyste.* Nieprzezroczystymi stają się szkła, albo wskutek zamącenia masy szklanej, albo przez zamątowanie powierzchni.

*Zmącone szkła.* Mleczne szkło do daszków lampowych i t. p., otrzymuje się przez zamącenie go mikrokryształami lub mikrokroplami podczas, gdy cała masa zasadnicza szkła pozostaje przezroczysta. Do tego celu służą: kriolit, fluoryt i skaień, fosforan wapnia, tlenek cynku i inne, substancje dodane do zamiaru szkła. Mniejsza ilość kriolitu daje szkła trochę przeświecające (opal), większa zaś zupełnie nieprzezroczyste. Substancje mące rozpuszczają się przeważnie w stopionym szkłe i przy jego stygnięciu, czasem dopiero powtórnie, wydzielają drobniutkie kryształki lub kropelki o zmiennym składzie. Fluorki wydzielają również banieczki fluorku krzemu, które także mącą. Tlenek cyny, służący przeważnie do emalji, nie rozpuszcza się wcale w szkłe i przez to mąci. Antymon oraz arsen mogą też mącić.

*Matowanie szkła* dokonywa się przez wywołanie na jego powierzchni nierówności, które rozpraszają światło. Najłatwiej zrobić to można zapomocą strumienia piasku wyrzucanego prądem powietrza (dmuchawy piaskowe), przez co ostre łuski szklane odpryskują, powierzchnia szkła się wgłębia i pozostaje matową. Jeśli częściowo powierzchnię ochronimy np. wskutek przyklejonych wycinków papierowych, otrzymać możemy matowe rysunki na przezroczystym tle lub odwrotnie „*musselin*”. Inny dawniejszy sposób wytwarzania musselinu polegał na malowaniu gęstą farbą zrobioną ze sproszkowanego łatwo topliwego szkła borowiaowego, pomieszanego i utartego z gumą. Malowany przedmiot należy wypalić w piecu muflowym. Sposobu tego używa się do delikatniejszych rysunków i do etykiet. Matowa powierzchnia, w ten sposób otrzymana jest wypukłą i posiada kandy zaokrąglone, powierzchnia otrzymana według metody pierwszej jest wklęsła i wykazuje pod mikroskopem wyraźne ostrokańczone wyrwy muszlowe.

Delikatniejsze rysunki wytrawia się zapomocą fluorowodoru lub fluorków (lit, Fischer Die Glasätzerei 1892). W tym celu pokrywa się szkło warstwą wosku, na którym rysunek uskutecznia się przez obnażenie powierzchni wolnej, albo rysunek nanosi się na szkło jako odbitkę dekalomanji wykonaną farbą, oporną na działanie fluorowodoru (asfalt, wosk i terpentyna). Rozróżniamy trawienie jasne i matowe. Rozcieńczony HF trawi jasno i, im bardziej stężony kwas, tem mat jest grubszy. Proces chemiczny polega tu na tworzeniu  $\text{SiF}_4$  i fluorków. Przy zmywaniu wodą fluorki zostają rozpuszczone,  $\text{SiF}_4$  zaś zamieniony na rozpuszczalny  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .  $3 \text{SiF}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_2\text{SiO}_3$ .



Matowe trawienie wykonywa się najczęściej, smarując przedmiot mieszaniną fluorytu i kwasu siarczanego, albo mieszaniną np. 250 HKF<sub>2</sub>, 140 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 250 stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 1000 wody. Im bardziej stężony jest dany roztwór, tem ładniejszy mat osiągamy.

*Szron szybowy* wytwarza się przez powlekanie szyby klejem i wysuszenie przedmiotu. Kurczący się klej odrywa promieniste łuski szklane, tworząc przez to rysunki, naśladujące zamazłe szyby.

*Szkle farbowane.*

Sole metali ciężkich rozpuszczają się w szkle, tworząc barwne krzemiany. Siarczki i selenki barwią również, dają jednakże barwy nalotowe (patrz niżej). Sole złota, srebra i miedzi dają również barwy nalotowe. Szkło farbuje się albo w całej swej masie, albo przez równoczesne rozdmuchanie barwnej powierzchni nałożonej na bezbarwną bańkę (obciążanie). Barwne rysunki otrzymuje się albo przez przeszlifowanie barwnej powierzchni, albo przez wytrawienie jej fluorowodorem, albo przy szkle nieobciążanem przez malowanie farbami łatwo topliwymi i następne wypalenie przedmiotu. Topienie szkła kolorowego sprawia przy niektórych barwach duże trudności. Barwa bowiem zależy nie tylko od składu chemicznego, materiałów surowych, lecz i od temperatury topienia szkła, od długości okresu topienia, oraz od rodzaju płomienia (utleniającego lub odtleniającego).

*Szkło zielone.* Zwykle butelki oliwkowej barwy zabarwia tlenek żelazawo-żelazowy. Tlenek żelazawy barwi na *seledynowo*, tlenek żelazowy zaś na *żółto-zielono*, *żółto-brunatno*, wreszcie *purpurowo*.

*Brunatno i żółto-brunatno* barwi tlenek żelaza wraz z brunatniakiem. Tlenek chromu, użyty w małej ilości, wywołuje ładny, żywy, trochę w *żółty odcień wpadający, kolor zielony*. Wprowadza się w tym celu do namiaru dwuchromian potasowy. Jeśli przy stygnięciu tlenek ten częściowo wykrystalizuje, powstaje piękny „*avanturyn*”. Tlenek miedzi wytwarza kolor *niebiesko-zielony*. Ładne odcienia *zielone* otrzymuje się z mieszaniny tlenku chromu, tlenku miedzi oraz brunatniaka (kolor starych kieliszków winnych). Siarczan miedzi barwi *lazurowo*.

*Niebieski kolor* od czasów starożytnych otrzymywano przez barwienie tlenkiem kobaltu, który posiada nadzwyczaj wysoką zdolność barwienia; 0,1% i mniej wystarcza do otrzymania pięknego ciemnego tonu. Zmielone szkło kobaltowe o zawartości 6% tlenku kobaltu nazywa się *smaltą*, wyrabia się je w fabrykach saskich do farb, używanych przy malowaniu na porcelanie. Tlenek kobaltu zabarwia szkła sodowo-wapniowe nieco *fiolkowo-niebiesko*, *lazurową* barwę otrzymuje się przez mały dodatek żelaza lub miedzi.

*Fiołkowo* barwiono od dawnych czasów szkło brunatniakiem, przyczem szkła potasowe barwią się *niebiesko-fiołkowo*, sodowe zaś *różowo-fiołkowo*. Brunatniak zmieszany z innymi tlenkami wywołuje szare mętne barwy.

*Czarno* barwią duże ilości brunatniaku, kobaltu, żelaza i miedzi (hialit) również lawy i bazalty.

*Żółto* barwi się węglem drzewnym i koksem, grafitem, zbożem palonem, trocinami lub korą olszową. Kolor ten jest tanim i dobrym filtrem dla promieni poza-fiołkowych, szkło takie używa się przeto w dużych ilościach do butelek aptecznych, lepiej bowiem chroni preparaty chemiczne od szkodliwego działania światła, niż dawniej używany hialit. Selen metaliczny, selenki, seleniany i seleniny barwią *różowo*.



Tlenek uranu wywołuje w szklach potasowo-wapniowych piękny kolor *kanarkowo-żółty* z zieloną fluorescencją; szkła ołowiane barwi on *żółto* bez fluorescencji. Z powodu wysokiej swej ceny mało jest używany. *Zielonkawo-żółty* kolor daje siarczek kadmu, inny kolor *żółty* tlenek cewowy, inny znów  $Sb_2S_3$ . *Mętno żółty* kolor otrzymuje się z antymonią ołowiu.

*Barwy niałowe* powstają przez rozpuszczenie bardzo małej ilości złota, miedzi lub srebra. Najczęściej powstaje szkło po stopieniu całkiem przezroczyste i dopiero przy powtórnym ogrzaniu i wolnym chłodzeniu naciąga odpowiednią barwę. Zaledwie w najnowszym czasie zbadano istotę tych barw. Rubin złoty jest koloidalnym roztworem złota w szkłe. Podobnie jak w wodzie, może się złoto bezbarwnie rozpuścić w szkłe początkowo w mikroskopijnie drobnym stanie dyspersji molekularnej. O ile cząstki metalu stają się większe, nadają barwę. Cząstki 0,01 do 0,04 średnicy  $\varphi$  dają szkło przezroczyste, lecz zabarwione na czerwono a potem na niebiesko; jeszcze większe, wywołują zmętnienie bezbarwne. Zsigmondy i Siedentopf w swym ultramikroskopie uwidoczniają cząstki złota niżej 0,01  $\varphi$  jako świecące punkty, przez oświetlenie badanego szkła silnym kręgiem świetlnym i nastawiając mikroskop prostopadle do tych promieni. Starożytna sztuka malarska na szkłe otrzymywała *kolor żółty* srebrem. Wenecjanie 16-go wieku, a później Kunkel (1630—1703), znali już rubin złoty i miedziany. Kolory te były wtedy nader wysoko cenione. Kunkel używał do barwienia purpury złotej.

*Rubin miedziany*. Poprzednikiem jego był *haematinon* czyli *porporino* starych Rzymian. Kolor ten wywołany miedzią (około 1%) i był ciemny i mętny. Piękny przezroczysty rubin miedziany znany był Kunkelowi. Następnie poszedł on w zupełnie zapomnienie i dopiero w 19-tym wieku na nowo został odnaleziony. Otrzymuje się przez dodatek 1/4%  $Cu_2O$  wobec popiołu cynowego i odtleniaczy. Najczęściej jest on za ciemny i służy jedynie do szkieł obciążanych. Pięknością odznacza się awanturyn miedziany dawnych Wenecjan.

*Kolor żółty* otrzymuje się ze srebra podług dawnej recepty w ten sposób, iż bezbarwną szybę pociąga się gęstą mieszaniną gliny i chlorku lub azotanu srebra i ogrzewa ją w muflie do słabej czerwoności. Wydzielone srebro wnika powoli w szybę i barwi ją jako koloid na kolor żółty. Sposób ten doskonale się nadaje do wywołania żółtych deseni na bezbarwnym tle.

*Fiolet manganowy*. Interesujący objaw występuje w niektórych szklach odbarwianych manganem. Zczasem, wskutek światła, nabierają fioletowego koloru. Barwę tę można wywołać łatwo działaniem promieni radu lub Uviollampy.

*Opalizujące szkła*. Jeżeli pociągniemy przedmiot szklany mieszaniną soli kwasów żywicznych srebra, miedzi i bizmutu z gumą i wypalimy go w muflie płomieniem reducyjnym, otrzymamy powierzchnię opalizującą w świetle odbitem. Starożytna sztuka dekorowania szyb kościelnych polegała na wykrawaniu małych tafelek ze szkła kolorowego i oprawianie ich w otów, przez co tworzyły one rodzaj mozaiki. Dopiero od 14-go wieku nauczono się szkła malować. *Emalje* są to bezbarwne lub zabarwione, przezroczyste lub mętne łatwotopliwe szkła boroolowiawe. Służą one do pokrywania i dekorowania metali, porcelany, szkła, wyrobów glinianych i t. p. przedmiotów. Bezbarwną emalję otrzymuje się z 48,5%  $SiO_2$ , 39,4%  $PbO$  12,1  $K_2O$ . 100 części tej mieszaniny, z dodatkiem 12,5 boraksu i 12,5  $Co_2O_3$  daje piękną emalję niebieską, zaś z dodatkiem 6,3 boraksu i 12,5  $CuO$  zieloną. Obie te emalje są przezroczyste, z dodatkiem zaś  $SnO_2$  otrzymujemy białe lub barwne emalje nieprzezroczyste. Emaljowane naczynia złote, srebrne i miedziane jako ozdoby wyrabiano jeszcze w Bizancjum, jak również przed wiekami w Chinach i Japonji. Te starożytne wyroby wschodnie były bardzo piękne. Miedzy stopionymi paskami metalowymi (Cloisons) były emaljowane płaszczyzny (Email cloisoné) albo też w metalu rysowano rowki, które służyły do zatrzymania emalji (Email champlevé). Obecnie Japończycy są mistrzami w sztuce emaljerskiej. Przez dokładne stosowanie emalji do emaljowanego przedmiotu potrafią oni pokrywać emalją wielkie powierzchnie. Do emaljowania naczyń kuchennych nie można używać soli ołowiu. Emalja zawiera jako środek mącą-



cy kriolit i  $\text{SnO}_2$ , ten ostatni redukuje się węglem, zawartym w żelazie naczyń i wydziela CO, który tworzy na emalji pęcherzyki, te zaś nie tylko, że ją szpecą, lecz po pęknięciu, odsłaniają powierzchnię metaliczną naczyń, która przy styczności z wodą rdzewieje, przez co wywołuje się dalsze odpryskiwanie emalji. Z tego powodu przedmiot żelazny powlekany bywa dwukrotnie emalją. Pierwsza emalja, nie zawierająca cyny, złożona jest z kwarcu, skalenia, fluorytu, gliny i boraksu. Emalja ta mocno przylega do żelaza. Następną górną warstwę stanowi emalja zawierająca biały mączący tlenek cyny. Ilością dodanego boraksu reguluje się spólczynnik rozszerzalności emalji. Dawną sztuką Rzymian, a w wiekach średnich Wenecjan i Bizantyjczyków była *mozaika szklana*. Wykonywano ją przez wkładanie barwnych sztyftów w spoistą kitującą masę i następnie szlifowanie powierzchni. Ze starych mozaiek zostało wiele w kościołach chrześcijańskich. Obecne mozaiki naśladowują wiernie starożytne.

Specjalnością Wenecjan były szkła „Retikul”, „Filigran” i „Millefiori”. Cienkie, pełne lub próżne, bagietki i nitki szklane spajano w wiązki, skręcano spiralnie, rozgrzewano i wyciągano, pokrywano przytem szkłem barwnym przezroczystym lub bezbarwnym. Wyrobów tych używano do różnych ozdób, na przecięciu bowiem takiego pręta wychodziły z tych kombinacji różne piękne wzory.

*Syntetyczne kamienie szlachetne.* Kamienie szlachetne naturalne są prawie wyłącznie kryształami, do szkła przeto nie należą, odróżniają się też od nich nie tylko składem swym, postacią krystaliczną, lecz i twardością. Synteza diamentu (wyjawszy mikroskopijne kryształki) nie dała dotychczas technicznie praktycznych wyników.

Wspaniale udało się zato Francuzowi Verneuil (1902) syntetycznie otrzymać *rubin*. Jest on romboedrycznym kryształem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Verneuil otrzymał rubin, przepuszczając pył  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z domieszką 2% tlenku chromu przez płomień dmuchawkowy gazu piorunującego. Stopione krople zbierały się na końcu rozgrzanego i obracającego się koło osi stożka glinianego, tu się zlewały w formy gruszkowate, które w końcu przedstawiały postać zbliżoną do sopła lodowego. Sopol ten składał się z kryształów rubinu, trudnych nawet dla znawcy do odróżnienia od naturalnych. Z sopła o długości 1—2½ cm. szlifować można rubin 10-ciokaratowy (1 k. = 2 gr.), rubin naturalny tej wielkości jest już rzadkością. Szlifowany karat rubinu syntetycznego sprzedawano po 5 do 15 marek, gdy naturalny płacił się stosownie do wielkości i do jakości od 300 do 1000 marek. W ten sposób robił Verneuil *bezbarwne korundy* i *niebieskie szafiry* które również są krystalicznym tlenkiem glinu. Szafir naturalny posiada jednak barwnik niszczący się przy ogrzewaniu. Sztuczne szafiry miały zabarwienie tytanem i żelazem. Zabarwienie to nie ginęło przy ogrzewaniu. Tlenek glinu stopiony z  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  daje korund podobny do topazu. Topaz naturalny ma wzór  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ . Otrzymano również krystaliczny  $\text{Al}_2\text{O}_3$  który, podobnie jak *aleksandryt*, posiada fluorescencję. Syntetyczne kamienie szlachetne mają zastosowanie nie tylko jako ozdoby, lecz ze względu na swą twardość, równą naturalnym kamieniom, służą na łożyska do zegarków i t. p.

## Zwierciadła.

Dawniej otrzymywano zwierciadła szklane zapomocą amalgamatów, które jednak jako zawierające rtęć są szkodliwe. Starano się przeto o zastąpienie ich czem innym. Usiłowania te doprowadziły do wyrobu zwierciadeł srebrzonych, są one jaśniejsze i tańsze od amalgamowanych. Żółty odcień srebra znosi się z niebieskawym odcieniem szyby. Bardzo cienka warstwa srebra, która zwykle jest na szybie, dla trwałości, pokrywa się werniksem. Szyby użyte do zwierciadeł muszą być z obu stron równo oszlifowane i wypolerowane. Obraz odbija się od wewnętrznej powierzchni metalicznej, tak że nowe zwierciadła szklane nie różnią się w zasadzie od starożytnych zwierciadeł metalowych.

*Zwierciadła amalgamowane.* Na płycie marmurowej lub szklanej ustawionej dokładnie poziomo rozkłada się naprzód arkusze staniolu i polewa najprzód niewielką ilością, później zaś obficie rtęcią. Szybę szklaną, dokładnie oczyszczoną, kładzie się ostrożnie na wylaną rtęć i obciąża ją ciężarami, tak iż zbyteczna rtęć odpywa z pod niej. Amalgamat zawiera 20% do 25% rtęci.

*Zwierciadła srebrzone* robi się na drodze mokrej. W tym celu polewa się dokładnie wyczyszczoną szybę roztworem alkalicznym soli srebrowej, zawierającym jakiś środek redukcyjny. Po krótkim czasie wydziela się w zwykłej temperaturze począt-



kowo brunatny osad, który wkrótce przechodzi w metaliczną powłokę świecąca i ściśle przylegająca do szyby.

Jako środka redukcyjnego używa się cukru gronowego lub mlekowego wobec NaOH, częściej jednak kwasu winnego wobec amonjaku.

Płyn, często do tego celu używany, sporządza się w sposób następujący:

a) 10 gr.  $\text{AgNO}_3$  strąca się i rozpuszcza w wodnym roztworze amonjaku bez nadmiaru ostatniego, zobojętnia jeszcze kilkoma kroplami soli srebrowej, dla usunięcia całkowicie nadmiaru  $\text{NH}_4\text{OH}$ , rozcieńcza się do objętości 1-go litra.

b) 20 gr. soli Siegneteta i 20 gr. cukru trzcinowego oraz 4 gr.  $\text{AgNO}_3$ , rozpuszcza się w wodzie i po półgodzinnem gotowaniu przesącza i dopełnia do litra. Bezpośrednio przed użyciem miesza się równe objętości obu płynów. Po osadzeniu się powierzchni srebrnej obciera się ją ostrożnie do suchości i pociąga werniksem.

*Zwierzciadła złoczone* otrzymuje się w podobny sposób, lub srebrzy się szkło żółte.

*Nowe lustra platynowe* otrzymuje się przez wtopienie cienkiej warstewki platynowej w powierzchnię szklaną w piecu muflowym. Lustra takie, platynowane na powierzchni zewnętrznej, są odporne na działanie tlenków azotu wywiązujących się przy lampach łukowych i z tego powodu są używane chętnie jako odbijacze promieni przy fotografjach do celów naukowych.



## WYROBY Z GLINY.

Lit. *Cramer i Hecht*, Tonwarenindustrie 1907. *Seger*, Gesammelte Schriften, 1908. *Bischof*, Die feuerfesten Tone, 1904. *Bock*, Ziegelfabrikation 1901. *Wernicke*, Feuerfeste Steine, 1905. *Borrmann*, Moderne Keramik, 1902. *Bollenbach*, Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie 1910. *Leski*—Gлина i wyroby z niej 1901. *Czechowski* — Garncarstwo 1918. *I. Ciszewski*—Cegielna nowoczesna 1919. *Pawłowicz*—Cegielnictwo 1919-20. *K. Soubise-Bisier*—O fabrykach ceramiki w Polsce 1913. *M. Natęcz-Dobrowolski*—Ceramika i szkło.

Wyroby gliniane czyli ceramiczne są to wyroby wypalane z gliny; przygotowanie ich zwie się zależnie od rodzaju wyrobów garncarstwem, zduństwem, ceglarstwem, albo z grecka ceramiką. Wszystkie wyroby gliniane, pomimo ich niezwykłej różnorodności, np. porcelana, kamionka, fajans, majolika, zwykły wyrób garncarski, terrakota, cegły, rury, wyroby szamotowe, tygły itd., zawierają jako główną część składową glinę, która po zagnieceniu z wodą daje się formować i staje się plastyczną, a po wypaleniu twardnieje na kamień. Wyroby gliniane składają się, podobnie jak szkło, z wypalonych krzemianów o dużej zawartości krzemionki, różnią się jednak znacznie od szkła tem, że jako główny składnik zasadowy występuje w nich glin, wapń zaś i alkalia w nieznacznej tylko mierze, dlatego unika się całkowitego stopienia wyrobów podczas wypalania.

*Historja.* Zastosowanie gliny do wyrobów i ich wypalanie sięga czasów przedhistorycznych. Już przed 6000 lat wznoszono w Egipcie budowle z cegły palonej. Wazy artystyczne dowodzą wysokiego stopnia doskonałości ceramiki starożytnych Greków i Etrusków. W pierwszych wiekach chrześcijaństwa nastąpił w Europie upadek ceramiki artystycznej; jej podźwignięcie po okresie wędrówki narodów i nowy rozwój zawdzięczamy Maurom; wyrabiane przez nich naczynia gliniane pokryte szklivem i malowane, pochodzące z wyspy Majorki, otrzymały nazwę „majoliki”. Maurowie, Arabowie, Persowie, a nawet już starożytni Assyryjczycy wyrabiali także ozdobne płytki gliniane do wykładania podłóg i ścian. Od Maurów ceramika artystyczna przeszła do Włoch i utrwaliła się tam. W wieku XV Luca della Robbia tworzy we Florencji słynne majoliki, pokryte białym nieprzejrystym szklivem cynowem; wyroby majolikowe z miasta Faenzy otrzymały nazwę „fajansów”. W Niemczech w okresie renesansu używane były naczynia kamionkowe brunatne i siwe, rozpowszechnione były również piece majolikowe; w wieku XVII ulubione były fajansy holenderskie z Delftu. Epokę w dziejach ceramiki europejskiej stanowi wynalazek porcelany; Chiny znały ją już w VI wieku; w XV i XVI wieku wytwórczość wzrosła i około tego czasu z porcelaną zaznajomiono się w Europie. Nasze filiżanki pochodzą z Chin. Naśladownictwo drogocennego wyrobu z gliny pławionej powiodło się około roku 1695 Tschirnhausenowi; współpracownik jego alchemik Böttger postawił wyrób porcelany z kaolinu na skalę fabryczną; pierwsza fabryka powstała w Miśni 1709 r. Pomimo usiłowań zatajenta sposób fabrykacji porcelany stał się wkrótce znanym, zbudowano fabryki w Wiedniu 1720, Höchst 1740 i Fürstenbergu 1744, Berlinie 1750. Nieco wcześniej, bo już od roku 1695 wyrabiano w St. Cloud porcelaną miękką francuską, która w XVIII wieku wstąpiła Sèvres. Od lat 50 w wielu fabrykach obok prawdziwej twardej porcelany wypalają porcelaną miękką podobnie jak w Azji Wschodniej. Na czele przemysłu porcelanowego stoją fabryki w Sèvres, Kopenhadze, Miśni, Berlinie i Nymphenburgu. W Polsce pierwsze fabryki porcelany powstały w Korcu (1783), w Tomaszowie (1795) i Baranówce (1804). Na czas długi zapomniano ze względu na porcelanę o fajansie, kamionce i naczyniach garncarskich, które zeszedły do poziomu wyrobów włociańskich. Całą ceramikę przeniknął nowy duch z chwilą, kiedy ten stary, oparty na empirji przemysł stał się dostępnym dla badań naukowych głównie dzięki Segerowi.



## G l i n a.

Jest jednym z produktów zwiętrzenia skał pierwotnych wybuchowych, pośród nich wyróżnia się kaolin, zwany gliną porcelanową lub Chinaclay; jest to wodny krzemian glinowy  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , biały, bardzo czysty, bezpostaciowy lub drobno-krystaliczny (kaolinit) zawiera 39,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 46,6%  $\text{SiO}_2$ , i 13% wody związanej chemicznie, którą można wydzielić między 300—650° (prawdopodobny wzór  $\text{O}[\text{SiO}-\text{O} \cdot \text{Al}(\text{OH})_2]_2$ ).

*Kaolin* jest produktem zwiętrzenia skaleni w granitach, gnejsach i porfirach, w których często można zauważyć rozpad kryształów skaleni w sypki proszek. Skaleń (ortoklaz  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), zwiętrzały wskutek działań atmosferycznych ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ), traci stopniowo rozpuszczalne w wodzie krzemiany alkaliczne, pozostaje zaś nierozpuszczalny kaolin; zdaje się, że do tworzenia się niektórych pokładów kaolinu przyczyniły się kwasy próchnicowe z leżących ponad nimi bagnisk, do innych przedostające się z głębi ziemi gazy ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ). Kaolin trafia się dość rzadko, przytem z reguły na miejscu pierwotnem, t. j. miejscu powstawania, i zawiera resztki niezupełnie zwiętrzałej skały pierwotnej, skaleni, kwarcu i miki; nie jest bardzo plastyczny, w kwasie solnym prawie nierozpuszczalny, wysoce ogniotrwały, po wypaleniu ma kolor zupełnie biały, dlatego też używa się szczególnie do wyrobu porcelany.

*Glina plastyczna.* Jeżeli wskutek działania geologicznego wód kaolin zostanie uniesiony ze złoża pierwotnego i łącznie z innymi szczątkami skalnymi osadza się na miejscu wtórnem lub trzecim warstwami, odpowiednio do ciężaru cząsteczek, unoszonych przez wodę, to powstają pokłady gliny zwykłej, b. rozpowszechnionej i posiadającej przeważnie znaczną plastyczność. Główną częścią składową gliny pospolitej jest krzemian glinowy z kaolinu, często też domieszane są mechanicznie „alofanoidy”, tlenek glinowy i krzemionka uwodnione, wydzielone z rozтворów w postaci żelu, rozpuszczalne w rozcieńczonym kwasie solnym albo w ługach; obok nich nadto, szluf kwarcowy, wodorotlenek żelaza, najczęściej nieco kwasu tytanowego, węglany i krzemiany wapnia i magnezu, krzemiany alkaliczne oraz substancje organiczne.

*Glina plastyczna* znajduje się we wszystkich formacjach geologicznych, tworząc warstwy miękkie i przesycone wilgocią, o różnym stopniu czystości o różnych własnościach. Lepsze gatunki w stanie surowym jasne, siwe, żółtawe lub niebieskawe, po wypaleniu białe, siwe lub żółtawe są zwykle ogniotrwałe i służą do wyrobu białego fajansu, wyrobów ogniotrwałych i kamionki. Gorsze gatunki, zawierające przeważnie dużo wodorotlenku żelaza, a po wypaleniu czerwone lub brunatne noszą nazwę gliny garncarskiej lub ceglarskiej i używa się ich na zwykle wyroby garncarskie, terrakoty i cegły lepszego gatunku.

Wreszcie gatunki glin, które oprócz dużej zawartości żelaza, alkaliów i kwarcu zawierają także dużo węglanu wapnia, służą do wyrobu cegły zwyczajnej, noszą one nazwę ilu, ciaglicy, ilu margłowego, lössu w razie przewagi pyłu mineralnego, wreszcie „gliny topnej”, jeżeli stapiają się już w niewielkim żarze czerwonym. Duża zawartość węglanów lub drobnych rozsianych pirytów czyni glinę nieprzydatną dla ceramiki.

Glina, której pokłady wskutek swojego wieku i ciśnienia warstw górnych posiadały twardość i strukturę łupków, zwię się łupkiem gli-







Kaolin z Zettlitz jest zatem prawie czystą „glinką”, zawartość jej w nim przewyższać może 99%, uchodzi on zatem za kaolin normalny; natomiast kaolin szlamowany z Sennowitz zawiera znaczną domieszkę pyłu kwarcowego, a kaolin Yrieix — skalenia. W zastosowaniu do zwykłych glin garncarskich i ceglarskich, zawierających dużo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , węglanów, alofanoidów i t. d., ulegających łatwo rozkładowi, analiza racjonalna, t. j. rozdzielenie na glinę, kwarc i skałen nie daje wyników pewnych, albo staje się wogóle niemożliwa; w każdym razie gliny takie przed potraktowaniem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  należy wylugować rozcieńczonym kwasem solnym i ługiem sodowym. Duże znaczenie dla oceny każdej gliny posiada analiza mechaniczna przez odmulanie gliny, ponieważ cząstki gliny b. drobne łatwiej na siebie oddziałują podczas wypalania niż grubsze. Wykonanie jej polega na tem, że próbkę gliny, rozrobioną wodą zalkalizowaną na rzadką papkę, rozdziela się przy pomocy aparatu Schöna według wielkości ziarna, np. a) poniżej 0,01 mm. średnicy, b) od 0,01—0,04 mm. itd.; glinka znajduje się przeważnie w partji, a) podczas gdy domieszki mogą znajdować się we wszystkich innych. Ziarna b) noszą nazwę „muliku” lub „pyłu piaskowego”. Szlamowanie znajduje zastosowanie w przemyśle w celu uszlachetnienia glin wyższych gatunków np. do wyrobu porcelany. Lepszych wyników niż od szlamowania należy się spodziewać od zastosowania elektroosmozy, z emulsji gliny pomiędzy biegunami prądu elektrycznego cząstki glinki wędrują do anody, obce domieszki zaś chociażby najdrobniejsze do katody.

*Plastyczność i formowanie gliny.* Glina wysuszona na powietrzu może wchłonąć 20—40% wody, tworząc z nią przy ugniataniu, ciągłą, ciastowatą masę, wydaje przytem specyficzny zapach. Masa taka jest podatna, *plastyczna*, „tłusta”, daje się ugniatać w dowolne kształty, rozcinać, zlepić, formować, a kształty nadane zachowuje po wyschnięciu i wypaleniu. Plastyczność gliny pochodzi od koloidalnej glinki i innych koloidów (alofanoidów,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ); i pozostaje w związku z ich zdolnością pęcznienia. Koloidy w wodzie, nie wszystkie wszakże, pęcznieją i nabierają lepkości i plastyczności, podobnie jak mąka zbożowa. Glina, posiadająca te własności w znacznym stopniu, nazywa się *plastyczną* (tłustą); kaolin i łupki gliniaste są mało plastyczne, pomimo iż są prawie wolne od zanieczyszczeń. Minerale krystaliczne nie posiadają wcale plastyczności; kwarc, skałen, marmur, kreda, magnezja, grafit i szamota, nawet najdrobniej zmielone lub w postaci naturalnego muliku nie dają się formować trwale po zarobieniu z wodą, są „chude” i, dodane do glin tłustych, zmniejszają ich plastyczność i służą jako środki schudzające. Plastyczność gliny zwiększa się przez dłuższe ugniatanie, dołowanie lub przegnicie gliny dobrze zwilżonej, najskuteczniej jednak przez dodanie, nawet do kaolinów, kwasów próchnicowych (z węgli brunatnych). Zdaje się, iż wiele glin tłustych, np. glina biała z Lößthaim (Saksonja), zawdzięcza swoją b. znaczną plastyczność zawartości takich organicznych kwasów próchnicowych. Wszystkie gliny tracą zupełnie plastyczność po wypaleniu do czerwonego żaru i utracie wody związanej chemicznie. Szamota jest pod względem fizycznym innem zupełnie ciałem, niż glina surowa. Wyroby gliniane otrzymuje się zwykle przez formowanie masy stężonej, w nowszych czasach również przez odlewanie muliku ilastego w formach gipsowych. Mulik do odlewania musi być rzadki, ale jak najmniej wodnisty, żeby forma mogła wchłonąć z niego wodę. Dodatek trozki wolnego wodorotlenku lub sody czyni mulik z kaolinu i niektórych glin płynniejszym, niekiedy osiąga się to dopiero po dodaniu kwasu próchnicowego; kwas ten tworzy z zasadą roztwór soli, który emulguje cząstki gliny podobnie, jak roztwór mydła tłuszcz. W ten sposób można otrzymać rzadki mulik o małej zawartości wody nawet z glin z gruboziarnistymi domieszkami schudzającymi i stosować do odlewu wielkich dzieł (tygli) do hut szklanych, retort do gazu i cynku. Przez zakwaszenie, a cza-



sami także z nadmiaru alkaliów, które wytrącają zawiesiny zolu w postaci żelu, mulik gęstnieje znowu.

*Ściągliwość gliny* (kurczenie się). W związku z plastycznością gliny pozostaje ściągliwość czyli zmniejszanie się objętości przedmiotów glinianych przy wysychaniu (ściągliwość suszenia) i wypalaniu. Stopień ściągliwości jest wartością stałą dla każdego gatunku gliny. Po zarobieniu z wodą gliny cząstki jej kurczą się i wzajemnie zbliżają, ściągliwość jest jednak mniejsza nieco, niż objętość oddanej wody, masa pozostaje porowatą i, chociaż daje się jeszcze z pewną łatwością skruszyć, zyskuje jednak na twardości i mocy. W procesie wypalania cząstki gliny ściągają się i zbliżają jeszcze więcej, porowatość się zmniejsza, masa twardnieje i zyskuje znacznie na mocy, aż wreszcie glina zaczyna się „spiekać”, t. j. stapia się częściowo i pory się zamykają. Granicę ściągliwości wypalania osiąga się dopiero po dłuższym wypalaniu w najwyższej temperaturze dopuszczalnej dla tej gliny. Zazwyczaj glina najbardziej plastyczna posiada najwyższy stopień ściągliwości wysychania i wypalania, jednak własności te nie pokrywają się całkowicie. Kaolin, chociaż mało plastyczny, ściąga się przeważnie b. nieznacznie przy wysychaniu, natomiast b. wiele przy wypalaniu, łączna ściągliwość linijna dochodzi do 20%, wskutek czego wyroby należy formować o tyle większe. Glina ze znaczną domieszką kwarcu (piaszczysta) nie rzadko wykazuje po silnem wypaleniu znowu „zwiększenie objętości”.

Ściągliwość gliny utrudnia fabrykację. Wyroby z gliny bardzo tłustej pękają już podczas suszenia, a wypalane trzaskają, dlatego też glinę taką należy przed użyciem odpowiednio schudzić. O ile zależy na zachowaniu składu gliny np. w wyrobach ogniotrwałych dodaje się do niej w celu schudzenia mączki szamotowej gruboziarnistej, wtedy wyroby mogą wytrzymywać większe zmiany temperatury. Jako środek schudzający służy najczęściej piasek kwarcowy, albo mułek piaskowy zawarty w glinach surowych, duża jednak domieszka  $\text{SiO}_2$  zmniejsza ogniotrwałość: często też używa się do schudzenia glin ogniotrwałych mielonego grafitu i koksu. Schudzenie gliny nie może przekraczać pewnych granic, w przeciwnym razie glina traci plastyczność, nie nadaje się do formowania, wypala się słabo.

*Ogniotrwałość.* Kaolin czysty nie stapia się w najwyższej temperaturze zwykłych pieców przemysłowych;\*) powyżej  $1000^\circ$  zaczyna się spiekać „skorupa”, masa twardnieje, ale przy  $1400^\circ$  jeszcze zachowuje porowatość, wchłania płyny i lgnie do języka. Naogół biorąc, ogniotrwałość gliny jest tem większa, im ta więcej zawiera tlenku glinowego, zmniejsza ją zaś zawartość innych tlenków zasadowych, które otrzymały z tego powodu miano „topników”. Według Richtera (1868) i Bischofa jednakowa ilość gramocząstek topników wywiera jednakowy wpływ na glinę, to zn. działanie  $40\text{g. MgO} = 56\text{g. CaO} = 94\text{g. K}_2\text{O} = 72\text{g. FeO}$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{jak } 2\text{FeO}$ ); na wagę najsilniej działa  $\text{MgO}$ . To tak zw. prawo Richtera stosuje się jednak tylko do gatunków gliny, zawierających mało topników. O stopniu ogniotrwałości tych glin można wnioskować, na podstawie analizy, ze stosunku sumy topników  $\text{RO}$  do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jak to wskazują następujące przykłady, gdzie materiałem najbardziej ogniotrwałym jest kaolin z Zettlitz, a najmniej glina z Vallendar.

\*) Kaolin z Zettlitz topi się w temp.  $1750\text{—}1760^\circ\text{C}$  (przyp. tłum.).



	Kaolin z Zettlitz	Kaolin z Sennewitz	Gлина łupkowa z Mühlheim	Gлина plastyczna z Vallendar
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0 mol	1.0 mol	1.0 mol	1.0 mol
SiO <sub>2</sub>	2.06 "	4.64 "	2.23 "	2.32 "
RO	0.077 "	0,160 "	0.185 "	0.222 "

Stopień ogniotrwałości gliny, zawierającej dużo topników, nie daje się ująć w żadną regułę i zależy w dużej mierze nie tylko od rodzaju, lecz także od rozdrobnienia topników. Krzemionka obniża zawsze ogniotrwałość kaolinu, natomiast w glinie zwyczajnej z dużą zawartością topników zasadowych niewielka ilość krzemionki zmniejsza, większa zaś podnosi ogniotrwałość. Niektóre gliny ogniotrwałe np. z Mühlheimu, zawierające mało alkaliów i mułku kwarcowego, nie topią się w temperaturze najmocniejszego żaru białego, ale spiekają się już w żarze czerwonym, wypalają się mocno, dlatego nadają się szczególnie na wyroby kamionkowe i szamotowe, tymczasem gliny, obfitujące w piasek, wapien, prawie bezpośrednio po spieczeniu się zlewają. Wogóle glina nie posiada ściśle określonej temperatury topnienia, temperatura zlewania bywa tem wyższa, im szybciej ogrzewa się, „przegrzewa”.

W praktyce dla oznaczenia ogniotrwałości używa się jako pyrometrów w ceramice, hutnictwie szklanem, cementownictwie i ogrzewnictwie t. z. stożków Segera. Stożki te wyrabia się z gliny o pewnej temperaturze *zmiękania* i oznacza numerami od № 022 (600°) do 01a (1080°) i od № 1a do № 42 (1100° — 2000°). Seger zbudował stożki №№ 1—20 (t. 1100° — 1530°), następnie dodano 21—42 i 01—022. № 35 składa się z czystego kaolinu z Grünstadt (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2 SiO<sub>2</sub>; №-ry wyższe zawierają dodatek Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; № 42 wyrabia się z czystego Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; № 34—28 zawierają wznrastającą stopniowo domieszkę krzemionki (№ 28 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 10 SiO<sub>2</sub>, niższe (№ 27 do 7) domieszkę skalenia (№ 10 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 10 SiO<sub>2</sub> · 0,7 CaO · 0,3 K<sub>2</sub>O); jeszcze niższe zawierają domieszkę magnezytu i kwasu borowego. Dawne № 21—25 skasowano. Według nowszych danych punkty *rozmiękania* stożków Segera odpowiadają:

№ 42 — 2000°C	№ 20 — 1530°	№ 01a 1080°
№ 38 — 1850 "	№ 15 — 1435 "	№ 05a 1000°
№ 35 — 1770 "	№ 10 — 1300 "	№ 010a 900°
№ 30 — 1670 "	№ 5a — 1180 "	№ 015a 790°
№ 26 — 1580 "	№ 1a — 1100 "	№ 022 600°

Temperatury topnienia raczej zmiękania stożków nie są ściśle, ponieważ wpływa na nie znacznie szybkość wypalania; pomimo to stożki oddają znakomite usługi przy mierzeniu porównawczem, dlatego też mówi się: wyr by wypalone przy stożku № 15, nie przy 1435°.



Rys. 123.

Stożki Segera wyrabia się dwu wielkości. Osadza się je na glinianej płytce i wstawia do pieca w miejscu osłoniętym od przeciągu i popiołu. Stożek uważać należy za stopiony, kiedy czubek jego dotknie podstawy (rys. 123. № 13). Gliny, które topią się w żarze powyżej stożka № 26, przyjęto uważać za ogniotrwałe; przy stoż. № 10 — 20 wypala się wyroby ogniotrwałe szamotowe, cement portlandzki i porcelanę twardą; przy stożku 1 — 10 porcelanę miękką, kamionkę, fajans i zeszklenie (klinkry); przy stożku 05—010 cegły zwyczajne, wyroby garncarskie i polewy.

*Zabarwienie gliny palonej.* Zabarwienie gliny wypalanej zależy głównie od zawartości w niej żelaza i manganu, zmienia się jednak pod wpływem innych domieszek zasadowych. Drobna ilość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kaolinach i niektórych białych glinach fajansowych traci siłę barwiącą wobec znacznej ilości Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zwłaszcza przy wypalaniu redukcyjnem, dlatego też białość porcelany nie oznacza zupełnego braku w niej żelaza. Dobre gliny plastyczne z zawartością 1 — 5% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a dużą ilością Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wypalają się na kolor bladeżółty aż do brunatnożółtego nawet w wysokich temperaturach. Czerwony ceglasty kolor tlenku żelazowego otrzymać może glina, zawierająca dużo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a mało Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i CaO; w wyższej temperaturze np. przy wypalaniu zeszkleńców,



kolor ten zmienia się w niebieskawo lub brunatnoczarny, wskutek tworzenia się tlenku żelazowego. Zwyczajne gliny ceglarskie wypalają się w niskich temperaturach czerwono, w wyższych mają kolor niejednolity i nieładny i dlatego nie można ich użyć do wyrobu licówki.

Poniższa tabela przedstawia skład empiryczny niektórych glin:

	Łupek gliniasty (z Mühlheim przy Koblen-cji b. ogniotrwały)	Gliny plastyczne		Gliny ceglarskie dobre		Glina ceglarska gorsza wypala się żółto lub na brudny kolor
		z Vallendar prawie biała ogniotrwała	wypala się na żółto, dosyć ogniotrwała	wypala się brunatno żółto	wypala się czerwono	
SiO <sub>2</sub>	41,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	49,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	47,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	64,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	68,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	47,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	36,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	36,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	21,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	16,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	11,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	5,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	5,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
CaO	0,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	0,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	—	14,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
MgO	0,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	1,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H <sub>2</sub> O+organ	11,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	9,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	4,6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
CO <sub>2</sub>						10,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	100,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	99,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	99,7 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	99,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	99,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	100,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Skład glin i mieszanin przyjęto wyrażać we wzorach w odniesieniu albo do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jako jednostki, (wzór na str. poprzedn.), lub też do topników zasadowych RO jako jednostki. Kaolin z Zettlitz będzie tedy: 1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,06 SiO<sub>2</sub> 0,077 RO, albo 1RO 13Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 26,8 SiO<sub>2</sub>; glina z Vallendar: 1Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 2,32 SiO<sub>2</sub> 0,222 RO., albo 1RO, 4,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> . 10,45 SiO<sub>2</sub>. Wzory przeliczone na RO=1 stosowane są zwykle do szkliv (glazur) i są wypróbowanym wskaźnikiem; w grupie RO można każdy tlenek zasadowy zamienić przez równoważnik innego (str. 253)

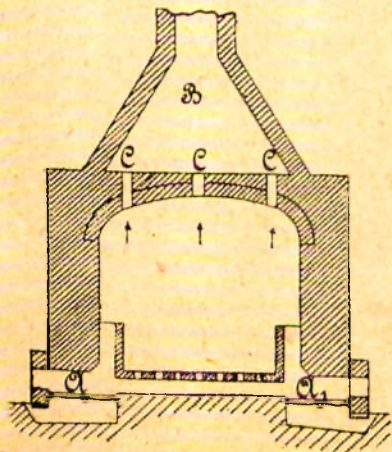
## Piece do wypalania wyrobów glinianych.

W użyciu znajdują się zarówno najprymitywniejsze mielerze i piece polowe, jak i udoskonalone piece pierścieniowe lub komorowe, opalane gazem.

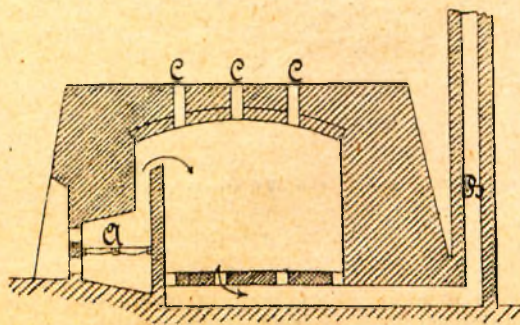
### 1. Piece czynne perjodycznie.

*Piec polowy* ceglarski. Cegły, przeznaczone do wypalania, układa się jedne na drugich na otwartem miejscu i pokrywa warstwą gliny. W kanałach ogniowych wewnątrz stosu spala się stałe paliwo. *Mielerze* posiadają ściany stałe. Pieców tego rodzaju używa się tylko do wypalania niewielkiej ilości cegły zwyczajnej, na potrzeby przemijające.

W *piecach płomiennych* komory do wypalania i palenisko są oddzielone od siebie. Odróżniamy: *piece stojące* (rys. 124), w których płomień z A i A 1, t. j. z czterech lub więcej palenisk rusztowych, położonych wokół pieca, wchodzi przez otwory u dołu, unosi się ku górze do otworów C i uchodzi do komina B; *piece z płomieniem opadającym*.



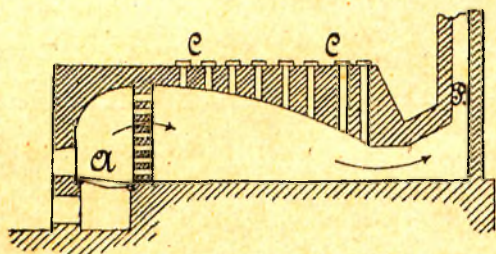
Rys. 124.



Rys. 125.

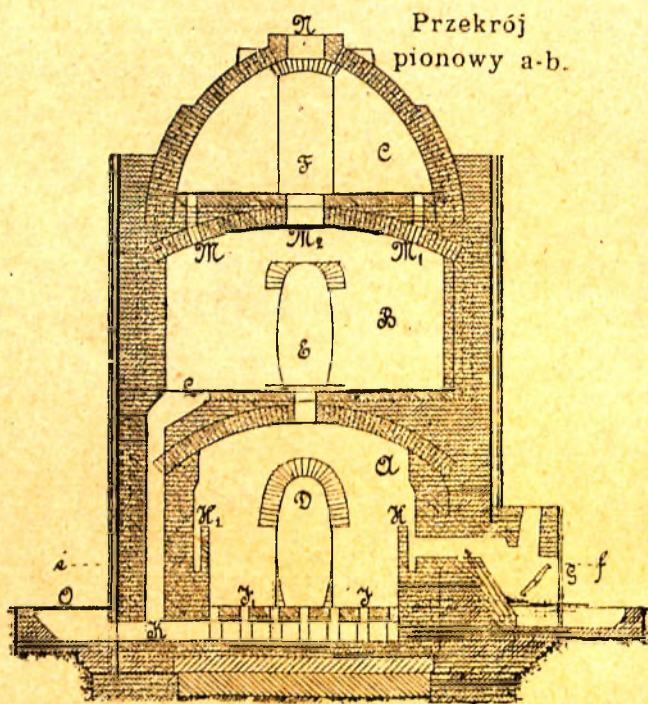


w których płomień z paleniska A unosi się do sklepienia, skąd opada i przez otwory w spodzie pieca uchodzi do komina B; najwyższa temperatura jest w nich u góry, gdzie wyroby z powodu małego obciążenia są najmniej narażone na deformację wskutek przegrzania; wreszcie *piece leżące* podłużne, w których płomień przechodzi w kierunku prawie poziomym, znane są one pod nazwą „pieców kasselskich”, (rys. 126); temperatura w nich jest b. nierówna, zwłaszcza przy paliwie krótkopłomiennym; pierwotnie opalano je wyłącznie drzewem.



Rys. 126.

W celu lepszego wyzyskania ciepła, łączy się czasami kilka pieców, a wtedy ciepło uchodzące z jednego podgrzewa drugi. Taki np. był piec piętrowy dawniejszy do wypalania porcelany w Królewskiej Manufakturze Porcelanowej w Berlinie, wybudowany według projektu dyrektora Heinecke (rys. 127—128).



Rys. 127.

Na piętrze najniższym, ogrzewanym przez 7 palenisk do węgla kamiennego G, panuje temperatura najwyższa, t. zw. „ogień ostry”, w którym wypala się porcelana ze szklivem; piętro środkowe, ogrzewane płomieniami, uchodzącymi z piętra A przez *IKL* i piętro najwyższe „korona” służą do przepaiki, t. j. do pierwszego, wstępnego wypalania porcelany nie polewanej i kapsli. Piece porcelanowe opalano dawniej wyłącznie drzewem; miały one paleniska „pultowe”, w których drzewo układane warstwami bez rusztów spalało się ku dołowi. Obecnie używa się jako paliwa wyłącznie prawie węgla kamiennego, a tylko przy wypalaniu farb i szkliv barwnych nie da się nieraz uniknąć użycia drzewa. Obok tego starego pieca, opisanego powyżej, Manufaktura Berlińska używa pieców nowszych, lepszych. (*Tonindustrie - zeitung* 1896 № 63—65 i *Neuere Brennöfen der K Porzellanmanufaktur — Berlin — Heinecke*).

*Pieca muflowe* używane są w przemyśle ceramicznym do wypalania wyrobów, które trzeba szczególnie chronić przed zetknięciem bezpośrednim z ogniem; zwykle w muflach wypala się malowaną porcelaną.

## 2. Pieca czynne stale.

W przemyśle ceramicznym niezwykle rozpowszechnione jest użycie w różnych odmianach pieca pierścieniowego Hoffmanna (str. 187), przeznaczzonego pierwotnie i używanego dzisiaj powszechnie do wypalania cegły. Piec pierścieniowy (kręgowy) może być również przystosowany do paliwa gazowego i wtedy, według systemu Eschericha,

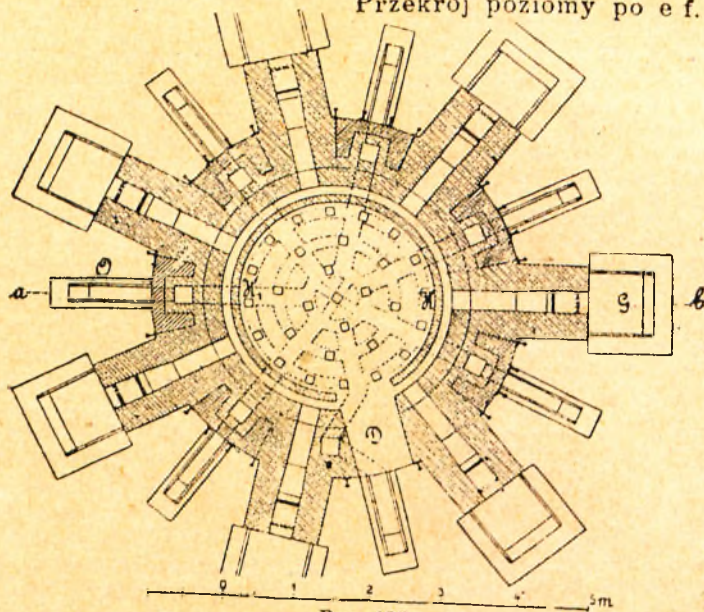


zamiast kanałów pionowych do zarzucania węgla, ustawia się pionowe rury szamotowe z otworkami w ściankach bocznych i doprowadza do nich gaz palny z generatora przez kanały od spodu pieca; dopływ powietrza, jak w zwykłym piecu.

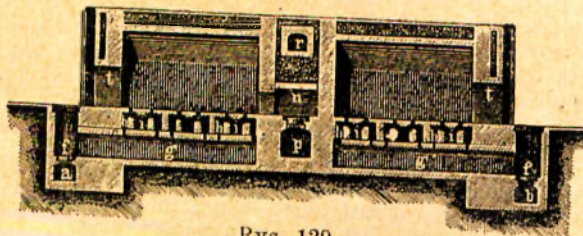
Z pieca Hoffmana powstał piec komorowy Mendheima do paliwa gazowego. Piec ten posiada oddzielne komory, zamiast jednej ciągłej, jak w piecu Hoffmanna, co ułatwia lepsze spalanie i równomierniejsze nagrzewanie pieca rys. 129, 130, 131.

Piec ten posiada 18 komór sklepionych, podłużnych, połączonych ze sobą okrężnie kanałami *klm*, każda z nich opatrzona jest w 2 sieci kanałów pod podłogą, z których jedna doprowadza gaz *gh* (rys. 129), druga powietrze do spalania *i*. Każda komora jest połączona z kanałem dymnym *p*, prowadzącym do komina *q*; drzwiczki

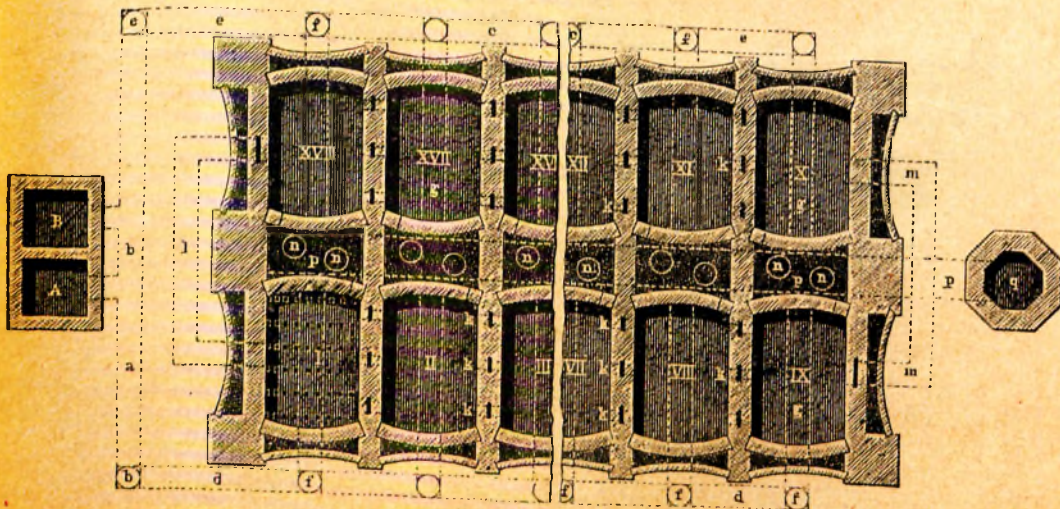
Przekrój poziomy po e f.



Rys. 128.



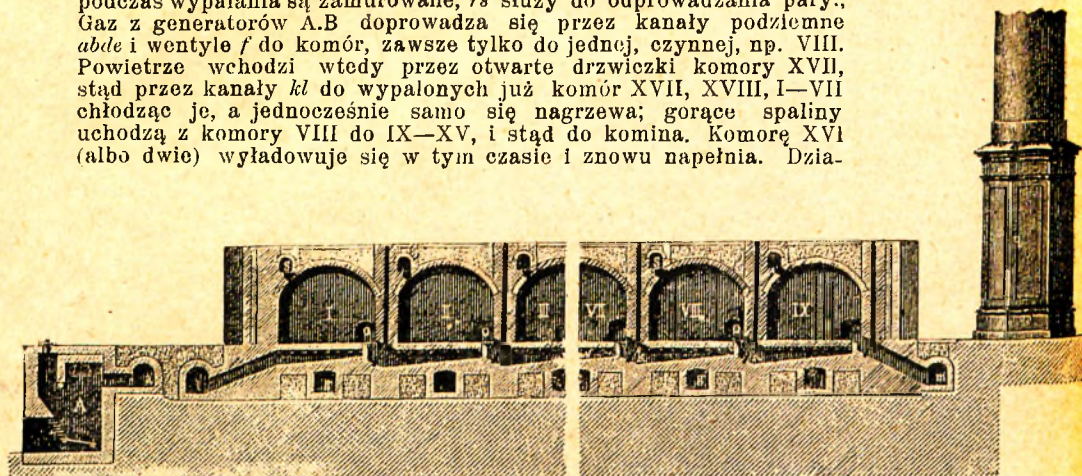
Rys. 129.



Rys. 130.



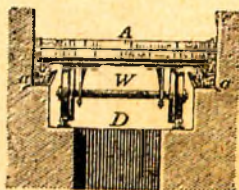
podczas wypalania są zamurowane, *rs* służy do odprowadzania pary., Gaz z generatorów A.B. doprowadza się przez kanały podziemne *abde* i wentyle *f* do komór, zawsze tylko do jednej, czynnej, np. VIII. Powietrze wchodzi wtedy przez otwarte drzwiczki komory XVII, stąd przez kanały *kl* do wypalonych już komór XVII, XVIII, I—VII chłodząc je, a jednocześnie samo się nagrzewa; gorące spaliny uchodzą z komory VIII do IX—XV, i stąd do komina. Komorę XVI (albo dwie) wyładowuje się w tym czasie i znowu napętnia. Dzia-



Rys. 131.

lanie i obsługa pieca odbywa się jak w piecu Hoffmana. Pieców gazowych Mendheima używa się do wypalania cegły ogniotrwalej, kamionki, licówki, stroncjanitu i magnezytu, rzadko tylko do wypalania porcelany, z powodu panującej w nich przeważnie atmosfery utleniającej; wypalanie w nich zwyczajnej cegły jest za kosztowne. Odpowiednio do potrzeby, używane są odmiany pieców z paleniskami odgórnymi lub odziemnymi.

*Pieca kanałowe i tunelowe* są skonstruowane na innej zasadzie; są to długie proste (50 m) kanały, w których ogień pozostaje na miejscu o *jednym stałym palenisku w środku pieca*, a wyroby do wypalania przesuwa się na wózkach wzdłuż całego pieca; powietrze wchodzi do pieca od strony wyjścia wózków, chłodząc je, spaliny zaś uchodzą w kierunku wózków wchodzących, stopniowo je ogrzewając. Mury w piecach tych nie wystygają, ciepło zatem jest w nich lepiej jeszcze wyzyskane, niż w piecach pierścieniowych; piec kanałowy Bocka służy do wypalania cegły; w celu zaoszczędzenia wózków, chroni się je od ognia w ten sposób, że boki ich zanurza się w rynienkach z piaskiem, a zamyka dostęp ognia do dolnej części kanału rys. 132.



Rys. 132.

Zużycie wózków jest znaczne. Piec tunelowy Faugerona posiada znaczne ulepszenia i stosuje się nawet do wypalania porcelany. Pieca kanałowe, przystosowane do słabego nagrzewania, służą do suszenia glin i kamieni.

## Podział wyrobów glinianych.

Według cech zewnętrznych odróżniamy wyroby białe i zabarwione, lub polewane i nie polewane; ściślej jednak rodzaj ich wskazać może następujący podział, oparty na właściwościach wypalanej masy wyrobów czyli t. z. „skorupy”:

A. Wyroby o skorupie zeszlonej, nieporowatej. Skorupa ma przełam zbity z połyskiem, nie przepuszcza cieczy ani gazów, nie lgnie do języka, jest twarda, nie rysuje się od stali. Wypala się w temperaturze wysokiej. Wyroby białe nazywane są *porcelaną*, którą zwykle pokrywa się szkliwem; bez szkliwa noszą nazwę *biskwitu* (biscuit). Wyroby zabarwione, ze szkliwem lub bez, noszą nazwę kamionki.



B. Wyroby o skorupie mało lub wcale niespieczonej, porowatej. Skorupa ma przełam matowy, ziemisty, przepuszcza płyny i gazy, wchłania wilgoć, lgnie do języka, rysuje się od stali, wypala się w temperaturze niskiej. *Fajans* jest prawie biały, *majoliki* i t. zw. *fajansy włoskie* mają skorupę zabarwioną. W celu zapewnienia wyrobom nieprzepuszczalności i ukrycia nieładnego koloru skorupy, pokrywa się je łatwo topliwym szkliwem, zawierającym ołów i kwas borowy; nieszkłone pozostają drewny, fajki, cegły, terrakoty, doniczki ogrodnicze i t. d.

Obydwu grup nie da się ściśle rozgraniczyć; między porcelaną i kamionką, kamionką i fajansem są liczne przejścia, a porcelana miękka francuska zbliża wyroby ceramiczne do szkła mętnego lub odeszkłonego. Według zastosowania można wyroby ceramiczne podzielić na: A przedmioty użytku domowego i ozdoby do mieszkań, B przedmioty do użytku wielkiego przemysłu, C budulec, D kamienie ogniotrwałe, z tego względu odróżnia się *ceramikę naczyniową* i *ceramikę budowlaną*.

## Wyroby o skorupie zeszkłonej.

### Porcelana.

Porcelana jest najszlachetniejszym wyrobem ceramicznym. Skorupa jest prawie zeszkłona, pory niestopionego szkieletu wypełniają całkowicie stopione krzemiany, tak że skorupa prześwieca; przełam połyskuje. Porcelana jest twardsza od szkła i stali i znacznie wytrzymalsza od szkła na zmiany temperatury i działanie chemikaliów. Odróżnia się:

a) porcelanę zwykłą, szkloną; skorupa pokryta przejrzystą, stopioną powłoką szklistą. Porcelana nosi nazwę *twardej* albo *prawdziwej*, jeżeli składa się głównie z kaolinu i jest pokryta szkliwem ziemistym, albo też *miękkiej*, jeżeli zawiera mniej kaolinu, a więcej topników i łatwiej spieka się i stapia.

b) porcelanę nieszkłoną: biskwit, parjan, porcelanę posagową.

### Porcelana twarda.

Skorupa składa się głównie z kaolinu, a kwarc i skałen w niej służą jako topnik; szkliwo składa się z tych samych materiałów, zawiera jednak więcej skalenia.

*Surowce:* 1. *Kaolin*. Znaczniejsze pokłady: pod Morl, Sennewitz, Trota pod Hallą pochodzą ze zwiertzenia porfirów, (używa jej Manufaktura Berlińska); Seilitz pod Miśnią z porfiru (fabryka w Miśni; St. Yrieix pod Limoges, z gnejsów (pegmatyt) (Sèvres i Limoges); Zettlitz pod Karlsbadem, Amberg, Passawa, Cornwall (z granitu), Chiny, Japonja, Ameryka Pn. (porów. str. 239) \*)

2. *Skałen (feldszpat)*: ortoklaz  $6 \text{ SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  np. norweski zawiera 64,3%  $\text{SiO}_2$ , 19,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0,14%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,35%  $\text{MgO}$ , 12,9%  $\text{K}_2\text{O}$ , 2,1%  $\text{Na}_2\text{O}$  i 0,6% straty w ogniu; według formuły powinien mieć 64,8%  $\text{SiO}_2$ , 18,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,9%  $\text{K}_2\text{O}$ .

3. Kwarc, biały piasek, krzemień.

\*) Na ziemiach polskich kaolin występuje w płycie granitowej wolińsko-ukraińskiej.



4. Kalcyt (szpat wapienny), kreda, magnezyt, dolomit, czasami, gips do szkliwa.

5. Niekiedy skorupy porcelanowe (tłuczki).

*Przygotowanie masy.* Zależnie od zawartości glinki w kaolinie, dodaje się do niego mniej lub więcej skalenia i kwarcu, jako topników, skażeń działa silniej. Skład masy ustala się odpowiednio do temperatury wypalania; im mniej topników, tem trudniej porcelanę wypalić, lecz tem lepiej ona wytrzymuje gwałtowne zmiany temperatury. W Manufakturze Berlińskiej porcelana zwykła składa się ze 100 części kaolinu z Sennewitz i około 30 części skalenia, bez kwarcu, ponieważ jest go sporo w kaolinie; mieszanina zawiera:

		w molach	
55,0%	glinki	} co odpowiada	
22,5%	kwarcu		
22,5%	skalenia		
100,0%			
		} mniej więcej	

Na inne wyroby zawartość glinki zwiększa się, a skalenia zmniejsza; masa na naczynia chemiczne laboratoryjne zawiera 54% glinki, 28% skalenia i 18% kwarcu; do masy na duże figury dodaje się sporo masy wypalanej, żeby zmniejszyć ściągłość, oraz nieco gliny plastycznej, w celu zwiększenia plastyczności masy. Obfitujący w skażeń kaolin z Yrieix wymaga tylko dodatku kwarcu. Porcelany europejskie twarde według Segera zawierają 42—66% glinki, 17—37% skalenia i 12—30% kwarcu; masy o mniejszej zawartości glinki tworzą porcelanę miękką. Z  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  i innych substancyj elementarnych nie da się otrzymać porcelany; do utworzenia trwałego szkieletu wszystkich wyrobów glinianych niezbędna jest glina naturalna.

*Szkliwo* do porcelany jest *ziemiste*, trudnotopliwe, nie zawiera ołowiu, o przezroczystości zmaconej nieco przez zawartość  $Al_2O_3$ ; składa się z tych samych co i masa surowców, tylko w innym stosunku i z domieszką topników n.p. marmuru, magnezytu, gipsu. W Berlińskiej Manufakturze szkliwo składa się z kaolinu, kwarcu, skalenia i marmuru, lub skorup porcelanowych zamiast skalenia, według formuły:

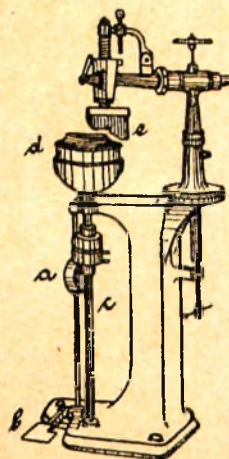
10 mol.	$SiO_2$	} co odpowiada	
1 „	$Al_2O_3$		
1 „	RO		
[ 0,67	CaO		
0,22	MgO, 0,11 $K_2O$ ]		
			100%

W Miśni do szkliwa używa się tylko kaolinu, kwarcu i marmuru. Dobre szkliwo przylega mocno do skorupy, stapia się z nią na powierzchni, posiada jednakowy z nią spójczownik rozszerzalności, wskutek czego nie odpryskuje i nie dostaje rys; szkliwo nie powinno topić się zbyt wcześnie, spływać ze skorupy lub wsiąkać w nią. Aby szkliwo odpowiadało tym warunkom, musi zawierać dostateczną ilość  $Al_2O_3$  i nie za wiele CaO, zwykłe polewy z dużą zawartością wapienia, bez glinki odpryskują od masy. Szkliwo powinno również posiadać połysk, dobrze się stapiać, przeświecać, powinno być wolne od plam i pęcherzyków i twardsze od stali, dopiero szkliwo nadaje porcelanie trwałe piękno, połysk i czystość.



Kaolin surowy pławi się, w celu usunięcia grubszych ziarn skały rodzimej, ska-  
 len zaś i kwarc, w celu skruszenia, praży się i gwałtownie chłodzi wodą, poczem roz-  
 drabnia na granitowym gniotowniku i miele na sucho lub mokro w młynach kulowych  
 lub bębnowych. Mieszaninę na masę porcelanową miesza się dokładnie z wodą na  
 rzadką papkę, odwadnia się w prasach *filtrowych* pod znacznem ciśnieniem (do 10 atm.),  
 poczem ugniata, zbija, depecze lub walcuje i pozostawia przez kilka miesięcy w wilgoci  
 w celu przegnicia, przez co masa zyskuje na plastyczności i jednostajności (str. 240);  
 w Chinach „gnicie” masy trwa zwykle całe lata. Należy unikać zanieczyszczenia  
 masy żelazem i pyłem, żelazo bowiem wywołuje przy wypalaniu plamy, a pył  
 pęcherzyki.

Formowanie porcelany z powodu małej plastyczności masy jest trudne. Naj-  
 ważniejszym przyrządem do formowania jest, rozpowszechnione na całym świecie, koło  
 garncarskie (rys. 133); poziomą tarczę wprawia się w ruch nogą, a obecnie zapomocą  
 pasa napędnego; na niej toczy się od ręki naczynia okrągłe i owalne na eliptycznie  
 obracających się maszynach, albo przy pomocy strychówki (szablonów) z mosiądzu.  
 Również formuje się na surowo na kolku, a potem odciska się w formach gipsowych  
 lub z porowatej gliny palonej zapomocą wilgotnej gąbki. Talerze toczy się z plastrów  
 masy na formach *d*, a wygładza się i profiluje nazewnątrz szablonem *c*. Rys. 133  
 przedstawia formowanie talerza. Porowate formy wchłaniają wodę z masy, uformo-  
 wany przedmiot zdejmuje się z formy po zeszywnieniu. Przed-  
 mioty więcej skomplikowane, talerze ażurowe i t. p. przygo-  
 towuje się przez *odlewanie* w formach gipsowych od czasu, kiedy stwierdzono, że przez dodanie 0,5 — 1% sody lub NaOH  
 można przygotować mulik rzadki, chociaż mało wodnisty. Je-  
 żeli mulik z formy po pewnym czasie wylać, powstaje „odlew  
 rdzeniowy”. Kilka sztuk oddzielnych daje się skleić mulikiem; słynne figurki z Miślni zlepią się (garniruje) z licznych, od-  
 dzielnie formowanych sztuk. Wiele też przedmiotów ugniata  
 się wprost od ręki. Przy formowaniu i garnirowaniu prze-  
 strzegać należy jednakiego ciśnienia, niewidoczne na razie  
 uchybienia ujawniają się po wypaleniu przez skrzywienie,  
 pęknięcie, rozkręcanie się przedmiotów toczonych, np. ucho  
 garnka wykrzywia się po wypaleniu.



Rys. 133.

*Wypalanie i szklenie.* Porcelaną szklaną wypala się  
 dwukrotnie, raz bez szkliwa słabiej, drugi — ze szkliwem  
 b. mocno. Przedmioty surowe dobrze wysuszone przepala się  
 w czerwonym żarze około 900° (stoż. Seg. 010), aby je wzmo-  
 cnić i przygotować do szklenia. Szklą się przez zanurzenie  
 przedmiotów (czasem przez polewanie) w szkliwie b. mialko  
 zmielonym i zarobionym wodą na rzadką papkę; warstewka  
 szkliwa osadza się na przedmiotach. Po suszeniu przedmioty  
 szklone *wypala się* w ogniu ostrym przy stoż. Seg. 14—17, co  
 odpowiada 1410—1480° (poprzednio sądzono, że przy temp.  
 1600—1800°). W celu uniknięcia zanieczyszczeń porcelany podczas przepalania i wy-  
 palania ustawia się ją *w kapsłach*, t. j. w skrzynkach z gliny ogniotrwałej (rys. 134),  
 przedmioty porcelanowe ustawia się do wypalania na podkładkach z tej samej masy;  
 ażeby swobodnie mogły się ścigać, ściągliwość bowiem porcelany wynosi 13%, z czego  
 na wypalanie wypada  $\frac{3}{4}$ , w miejscach zetknięcia się przedmiotu z podkładką szkliwo  
 usuwa się, żeby uniknąć przytopienia się podkładki: jest to znak charakterystyczny  
 dla porcelany. Ponieważ porcelana w ogniu rozmięka, należy stosować przy niektórych  
 przedmiotach odpowiednie podpórki. Przebieg wypalania obserwuje się przez „wziera-  
 niki” w ścianach pieca na ustawionych w piecu stożkach Segera, lub ciągnie się  
 próbki; wypalanie trwa aż do zupełnego stopienia się szkliwa od 24 do 40 i więcej go-  
 dzin. Piękny biały kolor porcelana otrzymuje tylko w atmosferze redukcyjnej, w któ-  
 rej żelazo, znajdujące się w masie, nie może utworzyć tlenków, barwiących ją żółtawo.

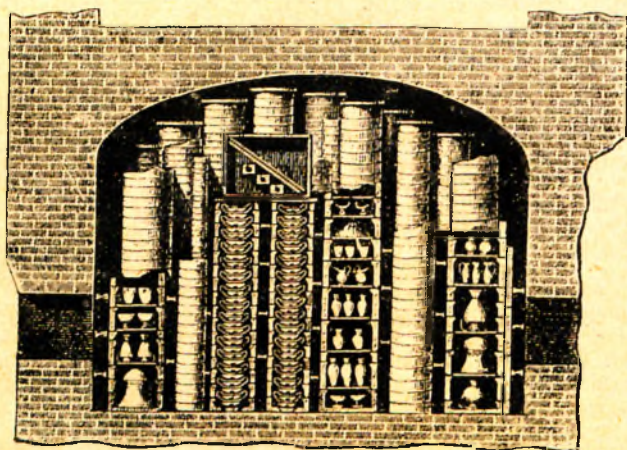
Po wypaleniu segreguje się wyroby na najlepsze, średnie, braki i łomy; straty  
 są znaczne wskutek skrzywienia, rys, pęcherzyków, plam, przydymienia, zaproszenia.  
 Do rzadkości należy większy serwis zupełnie udany.

Z pośród części składowych porcelany najpierw topi się skałen, który rozpusz-  
 cza cząstki kaolinu i kwarcu, tworząc nowe krzemiany. W wypalanej porcelanie wi-  
 dać pod mikroskopem w masie szklistej, stopionej resztki kwarcu i kaolinu, drobne  
 pęcherzyki powietrza oraz nowe kryształy *sylianitu*,  $Al_2O_3 \cdot SiO_2$ , który powstaje  
 z kaolinu w temp. 1300—1400° i jest charakterystyczny dla porcelany twardej.

Nowsze badania stwierdzają obecność sylianitu w porcelanie miękkiej po dłuż-  
 szem wypalaniu (Przyp. tłum.).



*Malowanie i zdobienie.* Farby porcelanowe są to nieprzezroczyste szkliwa albo rozpuszczone sole barwiące. Odróżnia się farby podszkliwe i farby naszkliwe, mufłowe; podszkliwymi maluje się pod szkliwem lub na szkliwie surowym i wypala w ostrym ogniu, wskutek czego farby stapiają się ze szkliwem i są b. trwałe; mufłowymi maluje się na szkliwie już po wypaleniu i powtórnie wypala w muflii, mniej przeto są spojone ze szkliwem i są mniej trwałe niż poprzednie. Niestety, mało jest farb, któreby wytrzymały wysoką temperaturę i redukcyjną atmosferę wypalania porcelany, przytem tlenki barwiące obniżają topliwosć szkliwa. Z tego też powodu porcelanę maluje się głównie farbami mufłowymi, które otrzymuje się we wszelkich odcieniach, chociaż i z farbami ostrego ognia świetnie można osiągnąć efekty, jak to wskazują wyroby fabryk w Kopenhadze, Sèvres i Miśni.



Rys. 134.

Najlepszą farbą ostrego ognia jest błękit kobaltowy, znany oddawna Chińczykom i dawno już używany (w Miśni błękit królewski, cebulowy), ma on jednak skłonność do rozpiywania i parowania; następnie tlenek chromu — na farbę zieloną, tlenek uranu na czarną, dalej żółcień uranowa, czerwień miedziowa, farby z platyną, złotem, tytanem i wanadem. Tlenków metalicznych używa się albo jako *farb płynnych*, „roztworów”, albo jako *farb stałych*, w połączeniu z innymi domieszkami lub wprost ze szkliwem. Farby ostrego ognia więcej nadają się do całko-

witego zabarwiania szkliwa, niż do właściwego malowania.

*Farby mufłowe* są to zabarwione miękkie szkliwa ołowiawe i borowe. Przygotowuje się je przez stopienie tlenków barwiących z topnikiem, który składa się np. z 3 cz. minji, 1 cz. kwarcu i 1/2 cz. boraksu, następnie miele i miesza z olejem terpentynowym. Posiadają one zwykle po przygotowaniu ten sam kolor, jaki mają mieć po wypaleniu na porcelanie.

Stosujemy tu również błękit kobaltowy: 1 cz.  $\text{Co}_2\text{O}_3$  · 2 cz.  $\text{ZnCO}_3$  i 5 cz. topnika (cynk nadaje farbom lepszego tonu); zielen chromową lub miedziową; żółcień—antymonian ołowiu, tlenek tytanu i uranu; czerwień cielistą, ceglastą, krwistą, i brunatnoczerwoną — tlenek żelaza, który ma różne odcienie, zależnie od sposobu przygotowania; *farbę brunatną* — tlenek manganu; *czarną* — tlenek uranu lub metaliczny iryd. Farba z irydem jest b. ładna i czysta, zmieszana z białą tworzy siwy kolor; jako farba biała służy tlenek cyny; karminowa—purpura złota (purpura Casiusa), złoto metaliczne strącone na  $\text{SnO}_2$  lub  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; przytłumiony czerwony kolor daje pink (tlenek chromu strącony na  $\text{SnO}_2$  lub  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); złocić można albo farbą złotą matową (złoty proszek zmieszany z  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i z olejem), albo 15-to procentowym roztworem złota w olejkach siarkowanych (balsamem złotym); złota matowa przylega do szkliwa dzięki topieniu się  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , a otrzymuje połysk po odpolerowaniu; złota błyszcząca jest znacznie tańsza, ale i mniej trwała. Do srebrzenia używa się mieszaniny złota i platyny; srebro nie nadaje się, ponieważ łatwo ciemnieje lub ulatnia się.

Wypalanie farb mufłowych odbywa się w piecach mufłowych. Wypala się na drzewie lub gazie, aż do stopienia farb, co zwykle następuje przy stożku 022 — 016. W razie przegrzania farby spływają, w razie niedogrzenia pozostają matowe i nie przylegają do szkliwa. Niektóre farby wymagają kilkakrotnego wypalania. Przy wypalaniu farb zawsze należy unikać redukcji. Emałje barwne można nakładać na szkliwa w postaci pasty, wypukłych perełek, kropli, stosując jako podkład warstewkę złota. Reljefy płaskorzeźby w rodzaju kamei t. zw. *pâte-sur-pâte* otrzymuje się przez nakładanie masy na inną, zabarwioną, następnie nakładanie polewy i wypalanie w ostrym ogniu, jest to technika b. trudna. Szkliwo *craquelé* (porcelana chińska z pęknięciami) posiada po wypaleniu równomierną siatkę rys, spękań, wywołanych rozmyślnie przez wa-



pienny nadlew pod szkliwo. *Szkliva krystaliczne* (lodowe), w których w czasie wypalania tworzą się piękne kryształy zdobiące powierzchnię wyrobów, otrzymuje się przez domieszkę do szkliv zwykłych  $ZnO$  ( $TiO_2$ ) i innych tlenków, których nadmiar wykryształizowuje.

*Porcelanę twardą nieszkłąną, biskwit*, używa się do wyrobu figur i płaskorzeźb, które muszą być wyraźne i nie znoszą pokrycia warstwą szkliwa. Słynny jest obraz ścienny wielkości  $10 \times 100$  m. umieszczony na pałacu królów w Dreźnie, wykonany w r. 1905/7 w Miśni z porcelany i pomalowany farbami matowymi, a przedstawiający „pochód Wettinów”, wykonany pierwotnie „sgraffito”. Obraz składa się z płytek osadzonych na cemencie bez spoin.

Porcelany twardej osobliwie niepolewanej używa się obecnie w ogromnych ilościach *do celów technicznych*; z powodu dużej odporności na działania chemikaljów lub gwałtowne zmiany temperatury nadaje się ona szczególnie na wyrób naczyń do laboratorjów i fabryk chemicznych, np. tygli, parownic, rur, chłodnic, przewodów, wanienek i t. d. Zastosowanie porcelany do tych celów zainicjowała Berlińska Manufaktura. Równie wielkie jest zastosowanie porcelany do wyrobu izolatorów elektrycznych, jednak porcelana izoluje wtedy dobrze przewodniki wysokiego napięcia, jeżeli jest zupełnie zeszkłona i nie zawiera pęcherzyków powietrza, a natomiast obfituje w kryształy sylimanitu (str. 249). Berlińska masa Pukalla jest to czysty kaolin, mocno wypalony, porowaty; *masa Marquarta* b. ogniotrwała zawiera jeszcze dodatek  $Al_2O_3$ .

### Porcelana miękka.

Wyrabiano ją już w końcu 17 w. w Anglii i Francji, a obecnie znowu weeszła w użycie. Skład jej bywa b. różny, zawsze jednak zawiera ona mało glinki, a dużo krzemionki i topników, wskutek czego wypala się ją słabiej, niż twardą, przy stożku 7—10, co odpowiada  $1230—1300^\circ$ , zyskuje na tem paleta farb i ich ton; część kaolinu w niej można zastąpić przez glinę plastyczną. Składem i właściwościami swymi porcelana miękka zbliżona jest do szkła.

*Porcelana miękka z St. Cloud i Sèvres* (vieux Sèvres, pâte tendre z r. 1756—1805) słynna z ozdobnych form rokokowych, przejrzystości i pięknych malowideł, nie zawierała wcale kaolinu i była raczej szkłem. Składała się z 60 cz. piasku, 21,8 saletry, 7,2 soli, 3,7 alunu, 3,7 gipsu i 3,7 sody, które stapiano, poczem na 75 cz. „miazgi szklanej” (fryta) dodawano 17 cz. kredy i 8 marglu wapnistego; dodatek kleju lub gumy nadawał masie pewną plastyczność. Po uformowaniu wypalano, potem pokrywano szkliwem ołowiawem, malowano i wypalano powtórnie słabiej. Wyrób był uciążliwy ponieważ masa stapała się bezpośrednio po splekaniu. Obecnie w Sèvres wyrabiają porcelanę mięką, której masa podobna jest do porcelany Segera, a nadto porcelanę twardą i kamionkę.

*Porcelana kostna*, wyrabiana dotąd w znacznych ilościach w Anglii, składa się z kaolinu (China-clay 23—30), mączki kostnej (41—50), gliny plastycznej Cornishstone i innych materiałów. Temperatura wypalania niska, szkliwo przeważnie ołowiawe, farby podszkliwe b. ładne. Znane są fabryki Minton i Royal Porcelain Works w Worcester. Pewien rodzaj porcelany bez polewy o nazwie *parian* albo „kość słoniowa”, jest żółtawy od ognia utleniającego, przeswieca słabo, używany jest na figury.

Do rzędu porcelany miękkiej zalicza się wiele gatunków porcelany chińskiej i japońskiej, np. cieniutkie Seto (zwane skorupką jajową). Wszystkie gatunki porcelany wschodniej wyrabiane są z masy naturalnej, obfitującej często w topniki i ubogiej w glinę. Stąd temperatura wypalania niska. Wypala się ją *raz jeden* tylko. Według Segera porcelany japońskie zawierają 25—30% glinki, 20—35% skalenia i 40—45% kwarcu; na masach tych szkliwa zasadowe wapniowe trzymają się lepiej, niż na porcelanie twardej, a farby (szkliwa ołowiawe zabarwione) dadzą się na nie nakładać grubą warstwą. Starą porcelaną japońską twardą, zwaną „imari”, wyrabiano



z masy naturalnej, zawierającej 49,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> glinki, 14,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> kwarcu, 36,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> skalenia; szkliwo przygotowano z tej samej masy z dodatkiem popiołu drzewnego. Ceramikę japońską „satsuma” zaliczyć należy raczej do fajansów.

Berlińska *porcelana Segera* naśladuje porcelanę miękką japońską. Masa składa się z 25<sup>0</sup>/<sub>0</sub> glinki (głina z Lóthain), 30<sup>0</sup>/<sub>0</sub> skalenia i 45<sup>0</sup>/<sub>0</sub> kwarcu, szkliwo bez ołowiu ma ten sam skład, co stożek № 4; przez zamianę w szkliwie tej części tlenku wapnia przez tlenek barwiący otrzymuje się szkliwo barwne, dające nakładać się dość grubą warstwą; piękne czerwone zabarwienie odpowiadające czerwieni chińskiej nadaje szkliwu tlenek miedziawy. Porcelana Segera, wypalana w atmosferze utleniającej, otrzymuje odcień kremowy. Oprócz porcelany Segera w Berlińskiej Manufakturze mamy porcelanę miękką Hechta, skaleniową przeświecającą (30 cz. kaolinu z Zettlitz, 10 gliny plastycznej, 60 skalenia) oraz porcelanę z masy szklistej Heineckiego. Z porcelany miękkiej udało się Berlińskiej Manufakturze wykonać duży obraz ścienny z płyt, odporny na wpływy atmosferyczne z malowidłem podszklnym o b. żywych barwach (porównaj str. 251, obraz na porcelanie twardej).

### Kamionka.

Do wyrobów o skorupie zeszkłonej należą wyroby kamionkowe, zwane zeszkleńcami, klinkier), które nie przeświecają, jak porcelana, czasami tylko są zupełnie białe (kamionka szlachetna), przeważnie siwe, żółtawe lub brunatne (kamionka zwykła); wypala się kamionki w temp. wysokiej, przy stożku № 5—10, co odpowiada 1180—1300°; po wypaleniu kamionka jest dzwięczna, twarda, nie rysuje się od stali i jest odporna na działanie czynników chemicznych. Do gatunku kamionki szlachetnej należą wykrewne porcelanie „wegwoody”, wyrabiane przez Wegwooda († 1795) w Anglii, naśladujące kształtem i plastyką ceramikę antyczną, są one białe i barwne, szklone i bez szkliwa; wypala się je w kapslach dwa razy. Teraz jeszcze firma ta wyrabia „jaspersy” wyroby z pięknymi białymi płaskorzeźbami na tle niebieskim lub brunatnym. Zastosowanie kamionki szlachetnej do wyrobu waz, figurek i t. p. jest obecnie modne, i przeważnie pokrywają je szkliwami barwnymi, zaciekowemi, iryzującemi i t. p. Rzeźbiarze i architekci stosują kamionkę do dekoracji architektonicznej zewnętrznej. Jako surowce używane są gliny ogniotrwałe, dobrze pławione, wypalające się na jasne kolory z domieszką kaolinu, skalenia i t. d.

Do *kamionki pospolitej* należą staroniemieckie naczynia, sprzęty użytkowe z czasów Reformacji, kufle, dzbany i inne, przeważnie siwe, malowane niebiesko, zdobne płaskorzeźbą, czasami brunatne lub czerwone. Höhr pod Koblencją jest dotąd ośrodkiem tego starego niemieckiego przemysłu garncarskiego. Jako surowca używają miejscowych glin ogniotrwałych, które łatwo się spiekają, ale b. trudno stapiają; wypala się raz jeden, bez kapsli, zwykle w piecu kasselskim. Szkliwo jest wobec zeszklenia skorupy zbyt czerne, często jednak wyroby pokrywa się warstewką szkliwa solnego przez wrzucanie do pieca soli kuchennej; sól w ogniu rozkłada się, tworzy z parą wodną kwas solny, a sół działając na skorupę, tworzy na niej warstewkę stopionych krzemoglinianów sodowych. Cenione są bardzo angielskie kamionki brunatne i czarne, wyrabiane w hrabstwie Staffordshire i na przedmieściu Londynu Lambeth (fabryka Doulton).

Artykuł masowym są kamionki ordynarne, szklone i nieszkłone, dla przemysłu chemicznego; kondensatory do kwasów, turyle, wieże, chłodnice, nasady do wieży Glovera, rury kanalizacyjne i artykuły sanitarne; retorty do cynku, pompy do kwasów, krany doszlifowane szczelnie, naczynia do transportowania kwasów, wypalone jako całość o 4m<sup>3</sup> pojemności,



złożone — do 10 m<sup>3</sup>. Wyroby te mają dla przemysłu wielkiego to samo znaczenie, co naczynia porcelanowe dla laboratoriów chemicznych.

Z kamionki wyrabia się również twarde płytki posadzkowe (Mettlach, Ransbach, stopnie schodowe i cegły (klinkry). Przejście do zwykłych wyrobów garncarskich stanowią *wyroby garncarskie z Bolesławia* (Bunzlau), pokryte zewnątrz szkliwem z gliny brunatnej łatwo topliwej lub z domieszką potażu, wewnątrz szkliwem białym, złożonym ze skalenia i wapienia; wypala się bez kapsli przy stożku № 5—9 aż do spieczenia, obecnie wyrabiają tam także kamionkę szlachetną.

## Wyroby gliniane porowate.

### Fajans.

Wyroby fajansowe mają przełam ziemisty, skorupę prawie białą, są szklone szkliwem przezroczystym, przeważnie ołowiwem, wypalane słabiej lub mocniej, ale skorupa pozostaje zawsze porowata. Szkliwo jest niezbędne do pokrycia porowatej powierzchni wyrobów i nadania im ładniejszego wyglądu. Podobnie jak w 17 wieku wyroby z Delft, tak w drugiej połowie 19 wieku wyroby firmy Villeroy i Boch w Mettlach i w Dreźnie t. zw. „pół porcelana” były ulubionymi naczyniami fajansowymi w zamożnych domach mieszczańskich; fajanse te naśladowały porcelanę, ale fabrykacja ich była znacznie łatwiejsza. Fajansowe są również t. zw. artykuły „sanitarne”: białe umywalnie, sedesy klozetowe, wanny, i wiele artykułów służących do użytku lub ozdoby. Fajans wytrzymuje dobrze zmiany temperatury, rysuje się od stali, jest bardziej kruchy od porcelany i brudzi się łatwo, jeżeli porowata skorupa obnażona jest ze szkliwa (np. rysy).

Odróżniamy fajans twardy, albo skaleniowy, zwany także „półporcelaną”, i fajans miękki albo wapienny. Masa fajansowa składa się z białej gliny plastycznej, dosyć ogniotrwalej, często z dodatkiem kaolinu, nadto kwarcu (o ile glina nie zawiera go w dostatecznej ilości), i skalenia do fajansu twardego, a szpatu wapiennego lub kredy do fajansu miękkiego, w stosunku: 40—50 glinki, 40—50 kwarcu i 8—12 skalenia lub 50 glinki, 30 kwarcu i 20 wapienia. Na fajans wapienny używa się glin późniejszych; jest on bardziej porowaty, niż skaleniowy. Wypala się fajans twardy przy stożku № 8—10. (1250—1300°), wapienny przy stożku № 4 (1160).

Szgliwo składa się zwykle z PbO (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), CaCO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; na fajans twardy według formuły: 1RO, 0,1—0,4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,5—4,5 SiO<sub>2</sub> + B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, przyczem RO = np. 0,25 K<sub>2</sub>O, 0,5CaO, 0,25 PbO. Szgliwo na fajans miękki zawiera mniej SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a więcej PbO. Topliwość szkliwa najłatwiej regulować przez zwiększanie lub zmniejszanie zawartości PbO, jednak prawo (niemieckie) zabrania stosowania szkliwa, z którego, po 1/2 godzinnem gotowaniu z 4 procentowym kwasem octowym, część ołowiu zostałaby w kwasie rozpuszczona. Odporność szkliv ołowianych na działanie kwasów zwiększa się, jeżeli są dobrze wypalone i przetopione. Zwykle część materiałów surowych, składających szkliwo, zwłaszcza sole rozpuszczalne i ołów, stapia się uprzednio na szkło t. zw. „miazgę” „frytę”, miesza i miele z resztą substancyj. Szkliwa bezolowiane bezbarwne i łatwotopliwe można otrzymać tylko przez zastąpienie ołowiu kwasem borowym, są one jednak zbyt drogie. Przygotowanie masy, formowanie i szklenie wyrobów fajansowych odbywa się podobnie jak porcelanowych.

Fajans wypala się dwukrotnie, w kapslach, przytem surówkę bez szkliwa wypala się mocniej (stoż. 4—10), wyroby szklone — słabiej (stoż. 09—4). Ponieważ fajans ściąga się znacznie mniej niż porcelana i nie mięknie podczas wypalania, można wyroby fajansowe ustawiać w kapslach jedne na drugich na śpiczastych podstawkach glinianych



nie zachodzi zatem potrzeba ścierania szkliwa z kantów jak u porcelany. Maluje się fajans pod szklivem od ręki, przez szablon przy pomocy rozpylacza z powietrzem ściśnionem (aerograf) lub przez nakładanie kalkomanji. Ponieważ masa fajansowa nie jest nigdy zupełnie biała, nadaje się jej odcień niebieskawy przez zabarwienie masy lub szkliwa kobaltem, albo kremowy przez dodanie do masy tlenku tytanu. Z powodu łatwiejszej produkcji i prostszego zdobienia, fajans jest znacznie tańszy, niż porcelana.

### Majolika, fajans odrodzenia i wyroby garncarskie.

Najstarszym b. cenionym fajansem europejskim jest włoska *majolika* i *fajans* z czasów Odrodzenia, z glin mniej lub więcej zabarwionych, porowaty, pokryty szklivem białem ołowiawo-cynowem, nie przejrzyście, malowany artystycznie z przewagą tonów niebieskich i brunatnych, czasami pokryty rubinowym *listrem* metalicznym. (Gubbio, Deruta). W wieku XVII używane były w bogatych domach *fajansy Delft*; malowane niebiesko, na wzór b. wówczas kosztownej porcelany chińskiej; zastępowały ją, dopóki same nie zostały zastąpione przez porcelanę europejską. Majoliki nowoczesne są b. rozmaite, zmieniają się często zależnie od mody, i przeważnie służą do ozdoby mieszkań (wazony, figurki, drobiazgi). Wazy antyczne egipskie, greckie i rzymskie wykonane z wielkim artyzmem, lecz kruche, z powodu słabego wypalania, można zaliczyć do tejże grupy.

*Kafle* do pieców są to majoliki lub pospolite wyroby garncarskie, wyrabia się je z różnych glin, pokrywa szklivem ołowiawem. Białą powierzchnię nadaje się im przez pokrycie cienką warstwą białej gliny (pobiałka, engobe) lub pokrycie szklivem białem cynowem. Formuje się je w formach gipsowych lub metalowych; zwykle wypalają raz jeden, lepsze wyroby — dwa razy; o ile wypala się bez kapsli, należy wypalać drzewem. Staroniemieckie kafle pokrywano szklivem barwionem na zielono miedzią i na brunatno manganem (brunatniakiem). *Okladziny* barwne, stosowane do zewnętrznej dekoracji architektonicznej, zalicza się również do majolik (kamionki).

*Wyroby garncarskie pospolite* pochodzą z glin pospolitych garncarskich łatwiej lub trudniej topliwych o różnym zabarwieniu, wypalane bywają w temp. niskich; szkliwa z glejty ołowiawej, gliny i piasku, przeważnie zabarwione tlenkiem metalicznym, często z ogromną zawartością ołowiu, w celu zwiększenia topliwości (porównaj str. 253). Szklą się wyroby przez zanurzenie, polanie lub przez napróżnianie szklivem; często wyroby pokrywa się białą lub zabarwioną *angobą* z lepszej i ładniejszej masy.

*Terrakoty*, wyroby nieszkłone z glin żółtych lub czerwonych, nieraz barwionych sztucznie, porowate np. ornamenty budowlane, figurki, fajki, doniczki ogrodnicze, dreny, domowe chłodnice do wody i t. p. zalicza się do wyrobów garncarskich. Hiszpańskie „alcarazzas” zaś są to porowate naczynia do przechowywania wody chłodnej do picia, używane w krajach południowych; porowatość masy w tych wyrobach powiększa się sztucznie przez dodanie do niej proszku węglowego.

### C e g ł y.

Zwykle cegły i dachówki są to wyroby porowate, wypalone słabo. Na wyroby lepszego gatunku używa się glin, zawierających mało wapienia, które wypalają się w temp. około 1000° (stoż N° 05), mają po wypaleniu ładny czysty kolor czerwony lub żółtawy, są przytem dostatecznie plastyczne do wyrobu maszynowego. Zwyczajną cegłę budulcową wyrabia się z glin lichszych, marglowych zwłaszcza w okolicy wielkich miast, gdzie brak glin lepszych. Gliny z 30% CaCO<sub>3</sub> podatne są do użycia, o ile węglan wapienia znajduje się w nich w stanie tak znacznego rozdrobnienia, że w czasie wypalania może tworzyć krzemiany. Glin z grubszymi grudkami i ziarnami wapienia nie można użyć, ponieważ w czasie wypalania CaCO<sub>3</sub> zamienia się na CaO, pochłaniający chemicznie wodę i wskutek zwiększenia objętości rozsadzający wyroby. Szkodliwe są również domieszki porytów i gipsu. Glinę miesza się



w krajalniku i walcach, następnie formuje cegły w prasie wstępowej, wypala w piecu *kręgowym* (lepsze wyroby także w piecach gazowych); cegła wysuszona na powietrzu musi być jeszcze powoli dosuszona w piecu, żeby od gwałtownego nagrzewania i gromadzenia się pary w piecu nie pękała i nie dostawała nalotów.

Zeszkleńce (klinkry) są to twarde, ścisłe wyroby z glin czystszych; nieporowate, ciężkie, mocne i trwałe; ciemne zabarwienie ich pochodzi z krzemianu żelazawo żelazowego. Zeszkleńce dają się wyrabiać tylko z takich glin, których punkt topliwości leży znacznie wyżej, niż punkt spiekania się gliny. Czasami dachówki wyrabia się jako zeszkleńce. Nbiesko-czarny kolor nadaje się zeszkleńcom przez wypalanie w atmosferze redukcyjnej. Wyroby szklone posiadają szkliwo ziemiste lub ołowiawe, zwykle zabarwione, które wypala się powtórnie w oddzielnych i pecach. Szkliwa te muszą być odporne na wpływy atmosferyczne.

Cegła budulcowa powinna posiadać normalny wymiar: w Niemczech  $25 \times 12 \times 6,5$  cm. u nas 12:6:3 cali nowopolskich, w Austrii 29:14:6,5 cm., w Rosji 6:3:1,5 werszków, i wagę 3— $3\frac{1}{2}$  kg.; wytrzymałość jej na ciśnienie powinna wynosić 150 kg., a klinokru 350 kg i  $\text{cm}^2$ , powinna też dobrze znosić zmiany atmosferyczne. Próby wytrzymałości na zmiany atmosferyczne wykonywa się przez 25-krotne zamrożenie cegły w temp. —  $15^{\circ}$  i odmrażanie w wodzie w t.  $+20^{\circ}$ ; proszek z cegły nie powinien wydzielać kwasu węglowego pod działaniem kwasu solnego, nie powinien on też zawierać soli rozpuszczalnych w wodzie.

Białe naloty, szpecące cegły, pochodzą z siarczanów znajdujących się w glinie, lub wytworzonych w czasie wypalania cegły z gazów spalania (kwas siarkawy); zdarza się też, że powstają one stopniowo z zawartych w cegle piryków lub z zaprawy użytej do spojenia cegieł; w niektórych starych murach występują stale po mokrej pogodzie. Częściowo można wykwitom zapobiec przez dodanie do gliny chlorku lub węglanu baru, pewniejszym jednak jest środkiem użycie dobrej gliny i staranne wypalenie.

### Materiały ogniotrwałe.

Ogniotrwałość polega nie tylko na nietopliwości w temperaturach pieców przemysłowych, lecz także na odporności przeciw wpływom chemicznym w czasie wypalania. Ściany pieca, opalanego gazem, mniej ulegają zniszczeniu przy tej samej temperaturze, niż np. palenisko do węgla kamiennego, narażone na oddziaływanie lotnego popiołu, lub dzieża, napełniona topiącem się szkłem. Odpornie wobec materiałów zasadowych jak np. cement zachowują się kamienie zasadowe, a wobec kwaśnych — kwaśne. Najczęściej używanym materiałem ogniotrwałym jest czysta glina, zawierająca mało topników, zwana po wypaleniu *szamotą*, a także lichejsze gatunki kaolinów, gliny łupkowe (szyfrowe) i gliny plastyczne, mięknięce powyżej stożka: 26 ( $1580^{\circ}$ ) a nieraz „trudniej topliwe”, niż platyna. Słynne są gliny ogniotrwałe z Rakowa (Rakowitz, łupki gliniaste), Grünstadt, Neurode, Grossalmerode, Passawy, Colditz, Garnkirk (w Szkocji) i inne. U nas gliny ogniotrwałe znajdują się na wyżynie Małopolskiej: w Krakowskim, w Grójcu, Porębie, w Opatowskim w Ćmielowie i in. Gliny ogniotrwałe z zawartością około  $1\text{Al}_2\text{O}_3 : 2\text{SiO}_2$  nazywa się „obojętnymi”, z większą zawartością krzemionki „kwaśnymi”; obojętne są plastyczniejsze niż kwaśne. Duże cegły szamotowe na dno i wyprawy pieców wielkich, pieców koksowych i cementowych wyrabia się z glin obojętnych, cegły do pieców Martina, dzieże i wanny do szkła — z glin kwaśnych. Z części gliny najpierw wypala się szamotę, tę następnie miele i miesza się z gliną surową i formuje cegły; po wysuszeniu wypala się je przy stożku 9—12, aż do spieczenia, żeby zmniejszyć powierzchnię oddziaływania chemicznego i zapobiec ściąganiu się cegły w użyciu.



Retorty do gazu, i naczynia, które muszą wytrzymywać gwałtowne zmiany temperatury, wyrabia się z glin ogniotrwałych z domieszką gruboziarnistej szamoty lub piasku (szamota kwarcowa) w celu schudzenia. Szamota zyskuje na ogniotrwałości przez dodanie do niej tlenku glinowego (szamota glinowa) np. masa Marquarta (temp. topliwości stoż.  $38=1850^{\circ}$ ) z  $35\%$   $Al_2O_3$  i  $65\%$  kaolinu.

Bardziej jeszcze ogniotrwałe i zasadowe są cegły *boksytowe*, wyrabiane z mieszaniny boksytu, o małej zawartości żelaza, z gliną plastyczną, obfitującą w  $Al_2O_3$  i mocno wypalane; zawierają one do  $60\%$   $Al_2O_3$ , ściągają się b. znacznie. Nowsze są masy *korundowe*: dynamidon, alund, aloksyt, diamentyn, zawierające krystaliczny tlenek glinu—korund. Boksyt, stopiony w piecu elektrycznym, wypala się z kaolinem na masę korundową, która wytrzymuje płomień gazu piorunującego; cegły dynamidonowe, oblitujące w korund, używane są między innymi jako najtrwalszy materiał wykładzinowy do obrotowych pieców cementowych, w strefie spiekania się, (str. 189); zawierają one  $70-72\%$   $Al_2O_3$ ,  $20\%$   $SiO_2$ ,  $2-4\%$   $TiO_2$  i  $3-4\%$   $K_2O$  (stożek 39).

Do topienia metali używa się tygli *grafitowych*. Grafit passawski lub cejloński, pławiony i oczyszczony kwasem solnym, miesza się z gliną ogniotrwałą i z takiej masy formuje się tygle i wypala bez dopływu powietrza; grafit schudza glinę plastyczną, a nadto w czasie topienia w tyglu metalu utrzymuje się atmosferę redukcji. Na wyprawy do pieców wielkich używa się także cegły z węgla, mianowicie proszek kokosowy zarabia się ze smołą pogazową, formuje w cegły i wypala w kufli na zeszklenie.

Bardzo ogniotrwałe są *kwaśne cegły kwarcytowe*, (cegły sylikatowe), wyrabiane najpierw w Anglii pod nazwą „*dynasów*”, składają się z  $94-96\%$   $SiO_2$ , w formie gruboziarnistego kwarcytu, zarobionego drobną ilością wapna palonego, które w czasie wypalania tworzy krzemiany, łączące ze sobą poszczególne ziarna; tylko z niektórych czystych kwarcytów, jak np. reńskich, można otrzymać dobre cegły. Kwarcyt miesza się z  $3\%$  wapna palonego rozwodnionego (dynas wapienny) lub z drobną ilością gliny (dynas gliniasty), formuje, suszy w powietrzu, a po stwardnieniu wypala przy stoż. 17 lub wyżej. Kwarc w czasie silnego wypalania nie tylko się ściąga, lecz rośnie o  $5\%$ , wskutek przemiany w wielopostaciowy trydymit (gęstość 2.65:2.32) dlatego też cegły kwarcowe nadają się szczególnie na sklepienia do pieców szklarskich, martinowskich i t. d., łatwo jednak pękają wskutek zmian temperatury. Z mieszaniny piasku z gliną można wyrabiać cegły, które w czasie wypalania nie zmieniają wcale swojej objętości.

Cegły zasadowe *magnezytowe i dolomitowe* służą do wykładania gruszek hutniczych i palenisk do topienia zasadowego, żelaza, miedzi i innych metali. Magnezyt mielony  $MgCO_3$  (Eubea, Styrja) wypala się przy stoż. 17—24, tak że spieka się wskutek drobnej zawartości  $SiO_2$  i  $Fe_2O_3$ ; wtedy miele się go ponownie, z dodatkiem wody lub dekstryny, formuje i raz jeszcze wypala. Zwyczajnie huty żelazne używają tańszego dolomitu, który po wypaleniu miesza się ze smołą i formuje w prasach. Cegły z czystego wapienia nie nadają się do gruszek Thomasa, ponieważ wapno łatwo łączy się z  $P_2O_5$ , i wchłania wilgoć, podczas gdy magnezja spieczona na wodę jest mało wrażliwa. Temperatura topliwości czystej, wolnej od krzemionki, magnezji leży wyżej, niż tlenku wapnia i tlenku glinu; Berlińska Manufaktura wyrabia mocno wypalone, drobnoporowate *przyrządy magnezjowe* do pieców elektrycznych i t. p.; wytrzymują one nagłe zmiany temperatury i są odporne na działanie topiących się alkaliów. Tygle z *ziemi cyrkonowej* albo z glinianu magnezowego  $MgO \cdot Al_2O_3$  wytrzymują temperaturę przeszło  $2000^{\circ}$ .



## OŚWIETLENIE GAZOWE.

Lit.: *Bertelsmann*, Lehrbuch der Leuchtgasindustrie, 1911.—*Schäfer*, Einrichtung und Betrieb eines Gaswerks, 1910. *Volkmann*, Chemische Technologie d. Leuchtgases, 1915, *Bunte* Zum Gaskursus. *Strache* Gas-erzeugung und Gasbeleuchtung 1913.

Oświetlenie gazowe wynaleziono w Anglii. Po próbach nieudanych pierwszy Murdoch z powodzeniem zastosował w 1792 gaz, wydzielający się podczas dystalacji węgla kamiennego, do oświetlenia swego domu i warsztatu, a w r. 1803 oświetlił fabrykę maszyn J. Watta; w 1813 po skonstruowaniu przez S. Clegga odpowiednich retort, hydrauliki, chłodników, aparatów do oczyszczania, regulatora, zbiornika gazowego i licznika gazu zaprowadzono oświetlenie gazowe ulic w Londynie. Paryż uzyskała oświetlenie gazowe w 1815, Wiedeń 1818, Berlin, Hannover 1826, Lipsk 1838, Kraków, Warszawa 1856.

Jednocześnie z Murdochem robił próby we Francji Lebon z gazem drzewnym, gaz ten jednak nie mógł się utrzymać. Paryż posiadał od 1667 oświetlenie ulic olejem, również Lipsk od 1701; znaczny postęp, jaki przyniosło oświetlenie gazowe, polegał nie tylko na potaniu źródła światła, lecz i na scentralizowaniu wyrobu gazu.

Jeszcze dzisiaj Anglja zużywa gazu najwięcej ze wszystkich krajów, w r. 1912 wyprodukowała 5600 milj. m<sup>3</sup>. z 16,2 milj. tonn węgla i 1/4 milj. tonn olejów, w Anglii na głowę przypadają 120, w Londynie 225 m<sup>3</sup> gazu. Niemcy w 660 gazowniach wytworzyły 480 milj. m<sup>3</sup> gazu w 1885 r., a w 1913 r. w 1700 zakładach 2700 milj. m<sup>3</sup> gazu z 8,5 milj. tonn węgla, co wynosiło na głowę 40 m<sup>3</sup>, w Berlinie 150 m<sup>3</sup>. Przez długie lata gaz panował w oświetleniu prawie wszędzie, od r. 1865 łącznie z naftą i nie robił wcale poważniejszych postępów, dopiero od r. 1885 oświetlenie elektryczne pobudziło do nowego życia i oświetlenie gazowe. Światło żarowe Auera oznacza nową epokę w oświetleniu gazowym i walczy dzisiaj o równe prawa z elektrycznym. Sporo światła daje nafta, w Niemczech w r. 1913 spalono 745.000 tonn nafty, co odpowiada 400—800 milj. m<sup>3</sup> gazu. Prawie połowa „gazu świetlnego” służy dzisiaj jako opał do gotowania.

Obok gazu w ilości 2700 milj. m<sup>3</sup> niemieckie gazownie w r. 1913 dały produktów ubocznych: koksu 4,8 milj. tonn (za 88 milj. mk.), smoły 425.000 tonn (12,8 milj. mk.), amonjaku 19.000 tonn (=76.000 tonn (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> za 16,2 milj. mk.), cyjanu 1.800 tonn (1,3 milj. mk.) i grafitu 5.300 tonn (0,3 milj. mk.). Wartość sprzedażna produktów pobocznych stanowiła 119 milj. mk., a gazu samego 385 milj. mk.

Na ziemiach polskich gazownictwo osiągnęło bardzo rozmaity stopień rozwoju w poszczególnych dzielnicach. W Poznańskim w r. 1910 było 66 gazowni o produkcji 37 milj. m<sup>3</sup> gazu czyli 18 m<sup>3</sup> na głowę; na Śląsku Górnym 39 gazowni, w Prusach Zachodnich 33 gazowni o produkcji 35 milj. m<sup>3</sup> czyli 20 m<sup>3</sup> na głowę licząc gazownie i na terenach b. zaboru obecnie pozostających nadal w granicach Rzeszy Niemieckiej, na obszarze ówczesnego Śląska Cieszyńskiego 9 gazowni. W d. Galicji 13 gazowni, w tem 9 wytwarzało gaz z węgla, 1 (Rzeszów) gaz wodny, 3 (Stryj, Dudlany, Brzeżany) olejowy, ogólna wytwórczość w r. 1910 wynosiła 14,25 milj. m<sup>3</sup>; w bawnej



Kongresówce 6 gazowni miejskich nadto 3 należące do fabryk prywatnych; produkcja w r. 1913 wynosiła 69 milj. m<sup>3</sup>, z czego 80% przypadło na Warszawę, 14% na Łódź. Węgla do gazowania dostarcza z ziem polskich Śląsk Górny i Cieszyński (Karwina, oddana Czecho-Słowacji).

Dawniej gazem do oświetlenia zwano produkt gazowy dystylacji węgla kamiennego bez dostępu powietrza. Od kilku dziesiątków lat w Stanach Zjednoczonych używa się do oświetlenia dużo gazu wodnego nawęglanego, a obecnie i w Europie wyrabia się gaz mieszany z dawnego „gazu węglowego“ i 10—25% gazu wodnego nawęglanego. W okręgu Ruhry liczne miasta wprowadziły do oświetlenia gaz z koksowni. Nadto stosują do oświetlenia gaz olejowy, powietrzny, acetylen. Najważniejszy jest gaz „węglowy“ w ściślejszem znaczeniu tego słowa, t. j. gaz, który pochodzi z suchej dystylacji węgla kamiennego.

*Sucha dystylacja.* Gaz nie znajduje się gotowy w węglu, lecz powstaje dopiero za ogrzaniem w procesie suchej dystylacji, dystylacji rozkładowej albo odgazowania. Składniki węgla kopalnego, podobnie jak cukier, celuloza, białko, drewno i wiele innych substancji organicznych ulegają przy ogrzaniu przemianie chemicznej. Kawałek drewna, ogrzany w rurze, daje najpierw wodę mechanicznie związaną, w 150° zaczyna brunatnieć i czernieć i rozkłada się w ten sposób, że O, N, H dają ze sobą, a także z częścią C proste związki gazowe i wogóle lotne: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, NH<sub>3</sub>, a także kwas octowy, spirytus drzewny i smołę, większa zaś część C pozostaje jako czarny, „węgiel drzewny“. W każdej dystylacji rozkładowej powstają: a) gazy, b) dystylat wodny, c) smoła i d) węgiel jako reszta.

Węgiel kopalny odbył częściowo podobny proces rozkładowy w głębi ziemi, dlatego zawiera znacznie mniej tlenu a więcej węgla niż drzewo, (str. 14) wymaga do dystylacji jasnego żaru czerwonego, daje mniej produktów lotnych a więcej stałej reszty „koks“, niż drzewo; dystylaty wykazują mniej tlenu; gazy składają się przeważnie z węglowodorów i wodoru, a smoła ze związków aromatycznych, nadto dochodzi amonjak. Na skalę przemysłową celem uzyskania cenniejszych produktów prowadzi się dystylację drzewa, torfu, węgla brunatnego, kamiennego, kości, pewnych olejów i makuchów rzepakowych.

Węgiel dystylują w gazowniach i koksowniach, lecz w różnych celach. W gazowniach dążą do uzyskania jak najwięcej gazu opałowego; koks, amonjak i smoła stanowią wprawdzie cenne ale uboczne produkty; koksownie wytwarzają jako główny produkt dobry twardy koks hutniczy, natomiast gaz, amonjak i smoła jako produkty uboczne. Koksownie gazują węgiel w dużych komorach kamiennych, gdy gazownie dotąd osiągały lepszy gaz w mniejszych retortach z szamoty. Obecnie różnica między gazownią a koksownią zaciera się coraz bardziej.

Do gazowania nadaje się węgiel, który oddaje znaczny odsetek swej wartości opałowej w postaci gazów, a więc dostarcza dużo gazu opałowego. Węgiel chudy, ubogi w wodór i tlen, wcale się nie nadaje do tego. Węgiel gazowniczy zawiera zwykle 80—85% C, 4,5—5,5% H, 5—10% O, nadto 1—1,4% N, 0,7—2% S, 4—10% popiołu. Analiza elementarna nie rozstrzyga o wartości węgla i dwa gatunki węgla o jednakim składzie elementarnym mogą się zachować bardzo różnie w czasie gazowania. Niejaką wskazówkę co do ilości gazu i koks daje próba koksowania, decyduje jedynie gazowanie na większą skalę. Z 1 klg. węgla gazowego o wartości opałowej 7.500 K. stosownie do temperatury oddystylowuje się 300—350 l. gazów o wartości opałowej



1.500—1.800 Kal., a więc 20—25% wartości ogólnej węgla. Najlepszym węglem do gazowania był angielski świecowy (cannel), oddawna wyczerpany; dobry węgiel gazowniczy posiadają wszystkie okręgi węglowe niemieckie, u nas Śląsk Górny; w bliskości tanich dróg transportowych gazują sporo węgla angielskiego, tu i owdzie dodają w niewielkiej ilości węgla brunatnego bitumicznego, węgla olejowego. Węgiel przechowuje się na zapas w dużych składach, przyczem wobec dużej powierzchni zachodzi znaczna strata gazu z racji powolnego utleniania; w wysokich warstwach węgiel może się sam zapalić; por. str. 15.

Odkąd gaz świetlny pali się wyłącznie w żarówkach Auera, oceniają go nie na mocy świecenia płomienia w „świecach”, lecz podług wartości opałowej w kalorjach; wprawdzie wartość opałowa wzrasta wraz z zawartością ciężkich węglowodorów, ale w całkiem innej mierze niż moc świecenia. Wartość opałowa (niższa str. 9) powinna wynosić co najmniej 5.000 Kal./m<sup>3</sup>.

### Przebieg gazowania.

Węgiel kamienny zaczyna gazować w 300°, do całkowitego wygazowania potrzeba przeszło 1000°, w praktyce w kanałach ogniowych dochodzi się do 1.200—1.400°, do poczynającego się żaru białego. Im temperatura wyższa i ogrzewanie dłuższe, tem gazu otrzymuje się więcej, ale nawet w 1.500° koks zatrzymuje stale resztki H, NiO. W składzie gazu przeważa zawsze wodór i metan, niewielkie ilości „ciężkich” węglowodorów wywiązują się na początku, pod koniec zaś wydziela się prawie wyłącznie wodór; tak więc pierwszy gaz jest najlepszy, ostatni najgorszy, większą ilość opłaca się niższą jakością. Wydajność gazu zależy mniej od rodzaju węgla, niż od temperatury dystylacji. Próba dystylacji węgla saskiego (100 kg.) dała następujące ilości gazu, wartość opałową (niższą) i moc świecenia (str. 270).

Temperatura pieca	Ilość gazu w m <sup>3</sup>	Wartość opałowa 1 m <sup>3</sup>	Moc świecenia HK	Wartość opałowa na 100 kg. węgla	Moc świecenia na 100 kg. węgla
poniżej 1100°	31,0	5.500 Kal.	14,6	170.500 Kal.	453 HK
1140°—1180°	35,4	5.210 „	12,6	184.400 „	446 „
1180 —1220°	37,2	5.020 „	11,6	186.700 „	432 „
1220 —1250°	38,4	5.030 „	9,8	193.200 „	376 „

W 1220 — 1250° wydajność gazu jest znacznie większa niż poniżej 1100°, ale wartość opałowa i moc świecenia m<sup>3</sup> gazu mniejsza; ostatnie obniżają się daleko bardziej niż pierwsza. Iloczyn z wartości opałowej i świetlnej przez wydajność gazu w 1220—50° dla pierwszej jest wyższy, dla drugiej niższy, niż poniżej 1100°.

Węgiel z okręgu Saary o składzie: 77,2% C, 5% H, 9,3% O+N, 2% H<sub>2</sub>O i 6,5% popiołu dał 17,7% wagowych = 30,2 m<sup>3</sup> gazu z 100 kg. Gaz, zbierany w różnych stadjach, po oczyszczeniu, zawierał:

	H	CH <sub>4</sub>	CO	Węglowodory ciężkie	CO <sub>2</sub>	Reszta	Wartość opałowa w Kal./m <sup>3</sup>
1 stadjum dystylacji	28,3% obj.	46,6%	9,4%	9,4%	4%	2,3%	6930
2 „ „	49,0%	31,7%	8,1%	4,3%	2%	4,9%	5100
3 „ „	55,3%	27,2%	8,8%	1,7%	1,8%	5,2%	4390
po zmieszaniu	45,2%	35,0%	8,6%	4,4%	2%	4,8%	5320

Wartość opałową (niższą) 1 m<sup>3</sup> (w 0°,760 mm.) dla „węglowodorów ciężkich” przyjmujemy na 20000 Kal, dla H, CH<sub>4</sub> i CO na 2590, 8600 i 3050 Kal.

Azot podczas dystylacji wydziela się częściowo jako NH<sub>3</sub>, częściowo w postaci wolnej (str. 153), niewielka ilość wiąże się na HCN, pirydynę itd., około połowy pozostaje w koksie; siarka „lotna” przeobraża



się głównie na  $H_2S$  z troszką  $CS_2$ ; S z siarczanów całkowicie a S pirytu przeważnie pozostaje w popiele koksu.

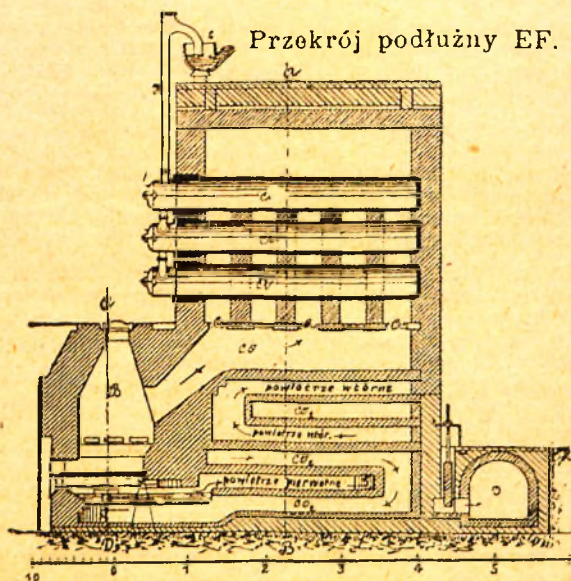
100 kg. dobrego węgla gazowniczego dają średnio:  
 16—19 kg. gazu = 30—35 m<sup>3</sup> o gęstości 0,40—0,42  
 65—68 „ koksu  
 5 „ smoły  
 8 „ wody pogazowej  
 3 „ strat.

Skład gazu „węglowego” surowego i oczyszczonego waha się dość znacznie, ale zbliża się do następujących dat; dodatek 20% nawęglonego gazu wodnego (str. 266) podnosi znakomicie zawartość CO a zmniejsza  $CH_4$ .

	bez gazu wodnego		z 20% gazu wodnego
	surowy	oczyszczony	oczyszczony
Wodoru $H_2$	46% obj.	49% obj.	50% obj.
metanu $CH_4$	32% „	34% „	27% „
tlenku węgla CO	8% „	8% „	14% „
węglowodorów ciężkich $C_2H_4, C_6H_6$ i t. d.	4% „	4% „	4% „
amonjaku $NH_3$	1(0,6—1,1) obj.	—	—
siarkowodoru $H_2S$	1(0,5—1,2) „	—	—
dwutlenku węgla $CO_2$	4% obj.	1% „	1% „
azotu $N_2$	4% „	4% „	4% „
Razem	100% „	100% „	100% „

### Wyrób gazu surowego.

*Piece retortowe.* Do dystalacji węgla służą retorty cylindryczne z szamoty, do niedawna najczęściej poziome, po dziewięć wmurowane we wspólnym piecu i ogrzewane gazem.



Rys. 135.

Dawne palenisko ru-sztowe zostało zarzucone, od 70 lat wprowadzono palenisko gazowe, które przy pomocy rekuperatorów wyciąkuje ciepło gazów wyciągowych do podgrzania powietrza dla pieca i zużywa ledwie 15—17 kg. koksu, gdy dawny piec z paleniskiem rusztowym pochłaniał 25—40 kg. na dystalację 100 kg. węgla, tak więc około  $\frac{3}{4}$  wyprodukowanego koksu pozostaje dla innych celów fabrycznych i na sprzedaż, nadto palenisko gazowe daje wyższą temperaturę do 1400° w kanałach ognio-  
 wych i zwiększa znacznie wy-



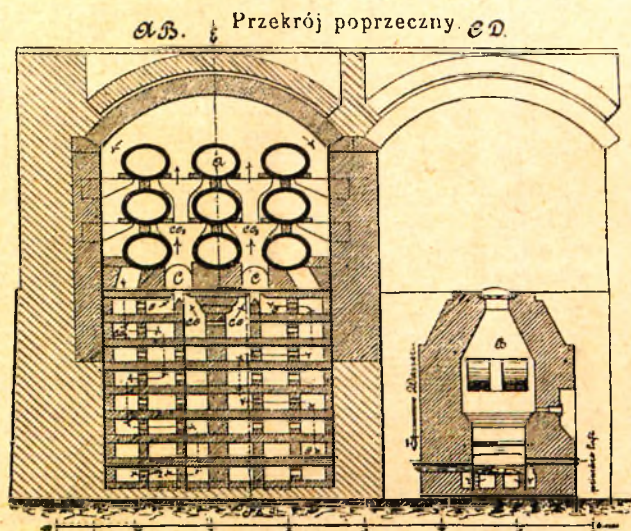
dajność gazu. Gaz z retort wysysają, tak że wydostaje się pod ciśnieniem nieco mniejszym od atmosferycznego, aby uchronić, o ile to możliwe, ciężkie węglowodory od rozkładu; przy znaczniejszym zmniejszeniu ciśnienia wsysanooby powietrze z zewnątrz. Pomimo to w retortach z gazu wydziela się obficie węgiel z rozkładu węglowodorów, pokrywa on wewnętrzne ścianki retorty, jako zbity „grafit retortowy”, i w postaci pyłu dostaje się do odbieralników. Pod sam koniec dystyluje prawie czysty wodór.

Rys. 135 i 136 podają najstarsze i najbardziej znane piece retortowe monachijskie. Retorty z szamoty leżące w szeregu jedno obok drugich i nad drugimi mają 3 m. długości, 30–50 cm. szerokości, przekrój w kształcie jaja, z tyłu zamknięte, z przodu zaopatrzone w nalepioną żelazną nasadę *f*, ta posiada drzwiczki do ładowania z doszlifowaną pokrywą i podporą rury pionowej. Gorący gaz wychodzi z gazy wnika *B* w *C*, miesza się z podegrzanym wtórnym powietrzem, wznosi się w środku pieca, opuszcza z obydwóch stron na dół i przez kanał, biegnący równoległe do kanału z powietrzem wtórnym, dostaje się do zamkniętego systemu kanałów (palenisko rekuperacyjne str. 31), tutaj oddaje swe ciepło powietrzu wtórnemu, poczem idzie do kanału kominowego *D*. Pod gazownikiem znajduje się zbiornik wody, ponad którym przeciąga podegrzane powietrze, nasyca się ono wodą przed wejściem do gazownika, wskutek tego wytwarza się nieco gazu wodnego, gazownik ochładza się i ochrania od przegrzania.

Po skończonej dystylacji, mniej więcej po 12 (dzis 6) godzinach, otwierają pokrywę retorty, wyrzucają żarzący się koks, natychmiast zalewając wodą i szybko ładują świeżym węglem; przy tych czynnościach traci się nieco palącego gazu. Retorty wytrzymują około roku, pracując prawie bez przerwy. Niekiedy retorty miewają podwójną długość z otworami obsługiwanymi z obydwóch stron. Ładowanie i wyładowanie odbywa się ręcznie lub w większych zakładach maszynowo.

Retorty stojące posiadają ogromną przewagę nad leżącymi, wprowadzone zostały przez Towarzystwo Dessauskie podług systemu Bueba. Dawniej obawiano się, że w pionowych całkowicie wypełnionych przestrzeniach gaz wydzielać się będzie trudniej, a przytem będzie uboższy w węgiel z powodu wzdymania się węgla; okazało się jednak przeciwnie, że gaz jest lepszy, tłustszy, ponieważ wewnętrzne jądro węgla do końca pozostaje dość zimne i gaz wznosi się przezeń dość szybko. Nadto smoła bywa daleko rzadsza, bogatsza w benzol a uboższa w naftalinę, koks—zwężlejszy, twardszy, a wydajność  $\text{NH}_3$  o połowę większa (cyjanu mniejsza). Retorty rozszerzają się nieco na dole, przez co łatwiej je wypróżniać, nadto wymagają one znacznie mniej miejsca.

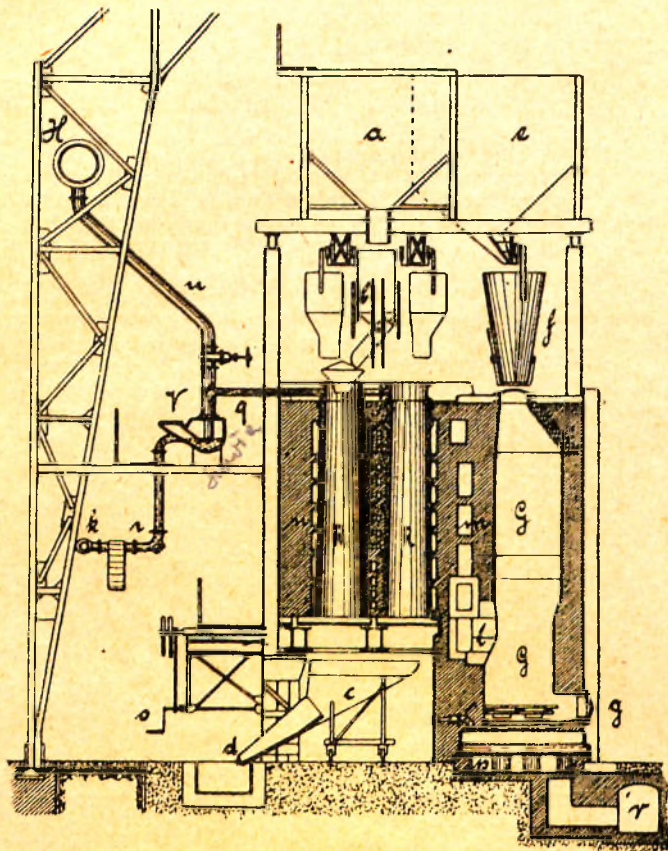
Rys. 137 podaje przekrój pionowy pieca z retortami stojącymi. W każdym piecu znajduje się po 10 retort *R* w 2-ch rzędach albo 18 retort w 3-ch rzędach. *G* jest to gazownik, ładowany z *e* koksem, gazy ogrzewcze, zmieszane z powietrzem wtórnym, opływają około retort w *n* i ciągną następnie przez rekuperatory *m*, gdzie podgrzewają wtórne powietrze, do kanału dymowego *r*. Węgiel kamienny, dostaje się



Rys. 136.



do leja nasypczego *a* zapomocą dźwigarki, koks wyładowuje się u dołu do koryta transportowego *d*. Gaz uchodzi przez odbieralnik *V* smołą do głównego przewodu *H*, gdy smoła spływa do *i* *k*.



Rys. 137.

Retorty pochyle pod kątem 30—33° Coze'go są starsze od pionowych; węgiel zarzucają przez lej nasypczy z góry, w retortach węgiel ześlizguje się i koks z otworu dolnego wypada bez obecnej pomocy, nie mają one specjalnych zalet wobec retort stojących.

*Piece komorowe*  
Od jakiego dziesiątka lat liczne większe gazownie budują „piece komorowe”, kanały murowane na wzór pieców koksowych dla ładunku 3—10 tonn z okresem gazowania 24 godzin. Piec monachijski, wąska komora pochyla, jest to właściwie powiększona retorta pochyla na 3—7 tonn węgla; takich komór znajduje się trzy w piecu, ładują i wyładowują je jak retorty, ogrzewa je generator, stojący z boku (w Monachjum, Hamburgu, Lipsku, Paryżu, Rzymie). W nowych gazowniach

Wiednia, Budapesztu (1914), zbudowano komory poziome H. Koppersa, stawiane bez budynku, długie na 10 m., wysokie na 2,2(3) m. i szerokie 0,51(0,45) m., a więc rozmiarów, jak piece koksowe, na 10 tonn. Do ładowania służą 3 otwory u góry, do wyładowania płyty czołowe. Gaz ogrzewczy (mieszany) dają generatory z rusztem obrotowym z centrali; gaz i powietrze wtórne podgrzewają się w 2 regeneratorach pod komorami, same ogrzewają ostatnie tylko z boków w kanałach pośredkowych i przeciągają wreszcie przez drugą parę regeneratorów do komina, kierunek gazów zmienia się co 1/2 godziny. Generatory, oddzielnie stojące, można zamiast koksem, ładować tańszym węglem kamiennym albo brunatnym. Gaz z komór nie ustępuje co do wartości opałowej gazowi z retort, a obsługa jest prostsza, czas ładowania i wyładowania krótszy. Piece komorowe mają przyszłość w większych gazowniach, u nas ma je Poznań.

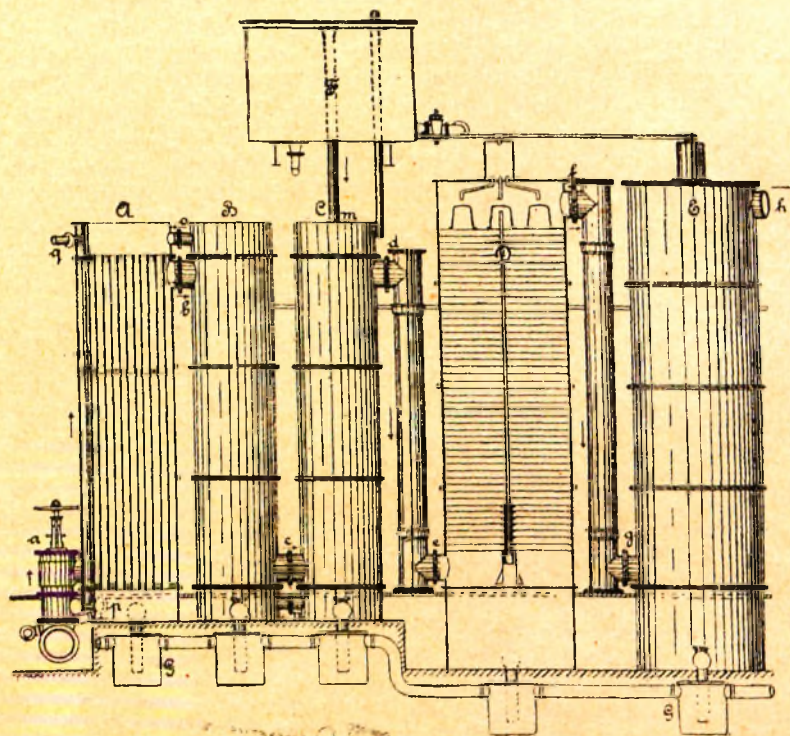
*Odbieralnik albo hydraulika.* Rura pionowa *g*, rys. 135 i rura *q* rys. 137 odprowadzające gaz z retort, mają wyloty swe w odbieralnikach H(V), w których zagęszczają się wysoko wrząca smoła, a które nadto mają na celu zamknięcie hydra-



uliczne retort od głównego przewodu gazowego. Rury pionowe z zagięciem ku dołowi zanurzają się pod powierzchnię smoly, którą utrzymuje na jednakim poziomie odpływowa rura *z*. Niekiedy stały węgiel i naftalina zapychają odbieralnik, czemu bynajmniej niełatwo zaradzić.

### Oczyszczanie gazu surowego.

Gaz surowy z retort wymaga uciążliwego oczyszczania ze smoly, naftaliny, siarkowodoru, amonjaku, cyjanowodoru, a także jak największej ilości dwutlenku węgla. Najpierw przez chłodzenie zagęszcza się smoła, resztki naftaliny usuwa się w płóczkach olejowych, amonjak, razem z  $\text{CO}_2$  i nieco  $\text{H}_2\text{S}$  w płóczkach amonjakalnych, cyjanowodor w płóczkach cyjanowych lub jak  $\text{H}_2\text{S}$  na drodze „suchej”.

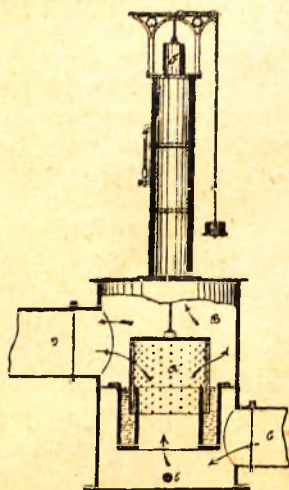


Rys. 138.

1. *Chłodniki.* Gaz surowy dostaje się z odbieralników o temp. około  $60^\circ$  do chłodników, gdzie oziębia się do  $15^\circ$ , przyczem zagęszcza się mgła i para smoly a amonjakalna para wodna daje „wodę pogazową”. Do wstępnego oziębienia służą często wąskie wysokie „chłodniki powietrzne” o podwójnej ściance, do głównego zaś zawsze stosują „chłodniki rurowe wodne”, za ich pomocą nawet wobec znacznych wahań temperatury powietrza osiąga się równomierne studzenie. 3 cylindry A, B i C na rys. 138 są to chłodniki rurowe wodne. Jak wskazuje przekrój cylindra A, zawierają one między dwoma poprzecznymi dnami liczne rury żelazne, u góry i u dołu otwarte, przez nie przepływa zimna woda ze zbiornika *F* w *m n o p q*. Gaz płynie z wentylu *a* przez A b B c C D do cylindra między rury wodne w kierunku przeciwnym do wody, ale się z nią nie miesza. Smoła i woda pogazowa ściekają do *G*. Przy zbyt silnem oziębieniu skrapla się za dużo pary benzolowej, przez co obniża się moc świecenia i wartość opałowa.



2. *Odsmalacz*. Część smoły, nawet po doskonałym oziębieniu, unosi się w gazie w postaci delikatnych kropelek, usuwa je odsmalacz, Pelouze'a (rys. 139). Gaz przeciąga przez potrójny, zawieszony w wodzie dzwon sitowy *A* z drobnymi przeciwstawionymi nawzajem otworkami; w nich wskutek uderzeń kropelki skupiają się, zlewają. Regulator *F* podnosi i opuszcza dzwon, tem samem normuje automatycznie prąd gazu.



Rys. 139.

3. *Ekshaustor* (ssak gazowy). Gaz ma do przecięcia opór w aparatach oczyszczających, nadto nie powinien on w retortach doznawać ciśnienia, w tym celu włącza się do aparatów, najczęściej za odsmalaczem ekshaustor, który ssie gaz z retort i tłoczy przez następną aparaty, bywa nim wentylator skrzydłowy albo i inna ssawa podana na str. 32.

4. *Płóczka naftalinowa*. Naftalina,  $C_{10}H_8$ , która powstaje obficie w wysokiej temperaturze pieca, zagęszcza się przeważnie ze smołą, niewielka jednak część, z racji dość znacznej prężności pary naftalinowej, pozostaje w gazie i często doprowadza do bardzo niemiłych zatkań przewodów gazowych.  $1\text{ m}^3$  gazu w stanie nasycenia zawiera w  $30^\circ$  około 1 g. w  $0^\circ$  — 0,15 g. pary naftalinowej. Tę parę łatwo usunąć w płóczkach, z olejami smołowymi, dystylującymi w  $250^\circ - 300^\circ$ , ostatnie, doskonale wymieszane z gazem w płóczkach wzorowych Standard (rys. 140) rozpuszczają 15%, a nawet więcej naftaliny. Do olejów dodaje się około 3% benzolu,

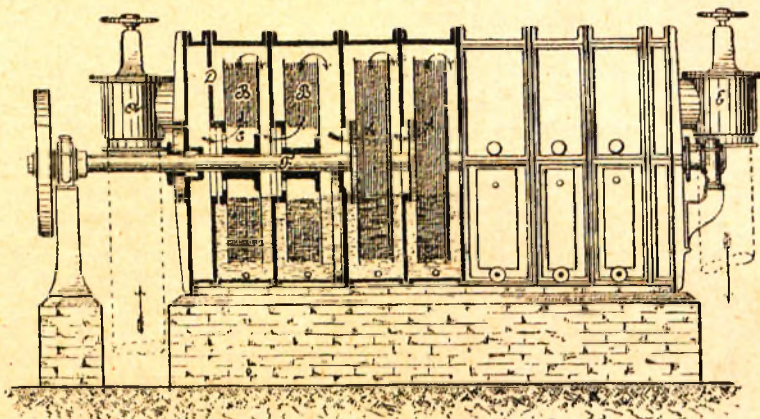
aby ostatni nie wymywał się z gazu. Oleje z naftaliną idą do dołów ze smołą.

5. *Płóczka amonjakalna*. Do wymywania amonjaku z gazu służą jeszcze często stare „scrubery”, rys. 138 D i E, wysokie żelazne cylindry z licznymi poprzecznymi sitami, które zrasza delikatny deszcz wody z góry, podczas gdy gaz wznosi się z dołu i doskonale miesza się z wodą; skrubery szły najczęściej bezpośrednio za chłodnikami, jak wskazuje rys. 138, a odsmalacze i ekshaustor za nimi. Daleko lepiej i na mniejszej przestrzeni amonjak wymywają płóczki wzorowe (rys. 140), ustawiają je za płóczkami naftalinowymi. Płóczki składają się z cylindra leżącego, a podzielonego pionowymi ściankami na komory, do połowy wypełnione wodą, w komorach około osi poziomej obraca się wiązka blach żelaznych równoległych *B*, rozpryskując wodę; gaz wchodzi w *A*, a wychodzi w *E*, przyczem odbywa długą krętą drogę około tych blach w kierunku strzałki, woda płynie powoli w przeciwnym kierunku. Razem z  $NH_3$  woda pochłonie  $CO_2$  i nieco  $H_2S$  (nadtło HCN); ponieważ w surowym gazie kwasów bywa znacznie więcej, niż amonjaku, przeto płóczki amonjakalne usuwają z gazu tylko część  $CO_2$ , bardzo mało  $H_2S$  i HCN;  $NH_3$  wiąże się całkowicie z kwasami, przeważnie z  $CO_2$ . Z racji lotności tych soli amonjakalnych potrzeba dużo wody i dobrego oziębiania, „woda pogazowa”, jak również woda z chłodników, zawiera 3—5%  $NH_3$  przy oziębianiu do  $15^\circ$ , w razie wyższej temperatury do  $1^\circ$ .

6. *Oczyszczenie suche* ma na celu usunięcie z gazu  $H_2S$  i innych związków siarki, których zawartość w gazie surowym stanowi około 1% obj., tak samo idzie tutaj i o HCN. Z początku stosowano mleko wapienne, następnie „masę Laminga”, mieszaninę witrjolu żelaznego i wodorotlenku wapnia, dzisiaj stosują powszechnie wodorotlenek żelazowy, najczęściej naturalną rudę łukową albo odmiedzione wypalki pirytowe lub też odpadki alkaliczne od przeróbki boksytu (masa Luxa str. 174).



Masę drobnoziarnistą w dużych płaskich skrzyniach rozpościerają cienkimi warstwami na drewnianych dziurkowanych żerdziach, ustawionych w większej ilości jedne nad drugimi, gaz przeciąga w kierunku prostopadłym. 4 skrzynie łączą się ze sobą za pomocą zaworu suwakowego tak, że można je włączać w dowolnym porządku. Gaz prowadzimy np. przez 1 i 3, dopóki papierek ołowiawy nie wykazuje  $H_2S$ , następnie włączamy świeżą skrzynię 4 jako ostatnią a 1-szą wyłączamy do odświeżenia masy i t. d.



Rys. 140.

Wodorotlenek żelazowy wilgotny wiąże łatwo w zwyczajnej temp.  $H_2S$  na siarczek  $Fe_2S_3$  (wz.  $2FeS + S$ ):  $2Fe(OH)_3 aq. + 3H_2S = Fe_2S_3 aq. + 6H_2O$ . Siarczek żelaza, świeżo wyjęty ze skrzyń, na powietrzu regeneruje się łatwo, wydzielając siarkę:  $2Fe_2S_3 aq. + 3O_2 = 2Fe_2O_3 aq. + 6S$ ; masę trzeba starannie szuflować, aby się zbyt nie grzała a nawet nie zapaliła. Aby uniknąć uciążliwego wyladowania i ladowania skrzyń, regenerują masę częściowo w samych skrzyniach, dodając do gazu 2—3% obj. powietrza. Wodorotlenek żelazowy działa jako „substancja kontaktowa” w procesie utlenienia siarki:  $2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S$ . Czysty tlen, którego potrzebaby było  $\frac{1}{2}$  obj.  $O$  na obj.  $H_2S$ , ogrzałby zanadto masę, należy dla zwilgotnienia dodać pary wodnej. Wreszcie, gdy masa pobrała już 35—40% wolnej siarki obok trochy nie regenerującego się  $FeS_2$ , wtedy wyrzuca się ją, jako zużytą.

W braku osobnych płóczek cyjanowych HCN usuwa sucha masa do oczyszczenia gazu. W surowym gazie znajduje się HCN stosownie do temperatury dystalacji i rodzaju węgla w ilości 0,1 — 0,3% obj. a powstaje prawdopodobnie wskutek działania  $NH_3$  na mocno ogrzane węglowodory. HCN nie reaguje z  $Fe(OH)_3$  natomiast działa na siarczek, ten oddaje  $H_2S$  i wobec  $NH_3$  wytwarza żelazocyjanek żelazowy, błękit berliński  $Fe_7(CN_{13})$ ; część HCN przeobraża się z wolną siarką i  $NH_3$  w mniej wartościowy rodanek amonowy (str. 163).  $Fe(OH)_3$  nie usuwa dwusiarczku węgla,  $CS_2$ , który można związać zapomocą  $Ca(OH)_2$ , ostatni po zamianie na  $Ca(SH)_2$  z  $CS_2$  daje siarkowęglan  $CaCS_3$ . Dlatego do czyszczenia gazu ze znaczną ilością  $CS_2$  wstawia się do skrzyń oddzielne żerdzie z gazozem wapnem, przez to usuwa się także  $CO_2$ : Czyszczenie suche wymaga ulepszeń, pozostawia resztki siarki (0,5—0,6g w  $m^3$ ) i HCN w gazie. Obecne płaskie skrzynie zajmują dużo miejsca, zaczynają więc budować skrzynie wyższe.

7. Płóczki cyjanowe pochłaniają daleko lepiej HCN, niż sucha masa. Płóczki te podług Bueba zawierają stężony roztwór witrjolu żelaznego. Reakcja odbywa się w obecności dużej ilości  $NH_3$ , dlatego płóczki cyjanowe poprzedzają amonjakalne. Szereg kolejnych aparatów bywa następujący; chłodniki wstępne, odsmalacz, ekshaustor, płóczka naftalinowa, cyjanowa, chłodniki główne, płóczka amonjakalna, skrzynie do czyszczenia suchego. Jako płóczki służą płóczki wzorowe, albo podobne do nich, np.



z 4-oddzielnymi komorami, przez które z przerwami przepływa 25—30% roztwór witrjolu żelaznego. Najpierw wytrąca się siarczek żelaza:  $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{FeS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ; FeS z HCN i  $\text{NH}_3$  przeobraża się powoli w nierozpuszczalny żelazocyjanek żelazowo-amonowy  $(\text{NH}_4)_6\text{Fe}(\text{Fe}(\text{CN})_6)_2$  albo  $\text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot 2\text{NH}_4\text{CN}$ , po dłuższym działaniu  $\text{NH}_3$  powstaje również rozpuszczalny  $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  (str. 163). Jednocześnie płóeczka cyjanowa pobiera ok.  $\frac{1}{3}$  całkowitej ilości  $\text{NH}_3$ , przeważnie w postaci  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  dzięki temu odciażamy płóeczki amonjakalne. Z chwilą wynalezienia nowych sposobów korzystnych wyrobu cyjanunku sodowego płóeczki cyjanowe w gazowniach straciły dużo na znaczeniu.

### Gaz wodny nawęglony.

Gaz węglowy wytwarzano prawie 100 lat na drodze czystej empirji. Odkąd wiemy, że moc świecenia i wartość opałowa gazu wzrasta ze wzrostem zawartości ciężkich węglowodorów, nauczyliśmy się na różnych drogach zarówno do dawnego gazu węglowego, jak, do całkiem bez światła palącego się gazu wodnego wcielać węglowodory obfitujące w węgiel, „nawęglac” (karburować) gaz. Zazwyczaj czystego gazu węglowego się nie nawęglają; odkąd gaz zaczęto oceniać podług wartości opałowej, zyski nie odpowiadają kosztom produkcji. Obecnie liczne gazownie nawęglają gaz wodny i dodają go 10—25% do gazu węglowego. Rozróżniamy *nawęglanie na zimno* przez wprowadzenie pary benzolowej w niskiej temperaturze i *nawęglanie na gorąco* przez zmieszanie z gazem olejowym, który wytwarzamy z olejów do gazowania przez dystalację rozkładową w temp. żaru czerwonego. (str. 273).

*Nawęglanie benzolem na zimno.* Benzol czysty wrze w  $80,5^\circ$ ; 1 kg. benzolu ciekłego ma wartość opałową niższą 9600 Kal;  $1\text{m}^3$  pary benzolowej 33700 Kal. Zdolność nasycenia gazu parą benzolową okazuje się z dat prężności w następującej tabelce:

Temperatura	Prężność pary	1 l. pary benzolu waży	Gaz nasycony zawiera	
$-10^\circ$	12,9 mm Kg.	3,62 g	1,70 % obj.	61,5g/m <sup>3</sup>
$0^\circ$	25,3 " "	3,49 " "	3,34 " "	116,5 " "
$+10^\circ$	45,3 " "	3,37 " "	5,96 " "	200,8 " "
$+20^\circ$	76,7 " "	3,25 " "	10,1 " "	328 " "
$+30^\circ$	120,2 " "	3,13 " "	15,8 " "	495 " "

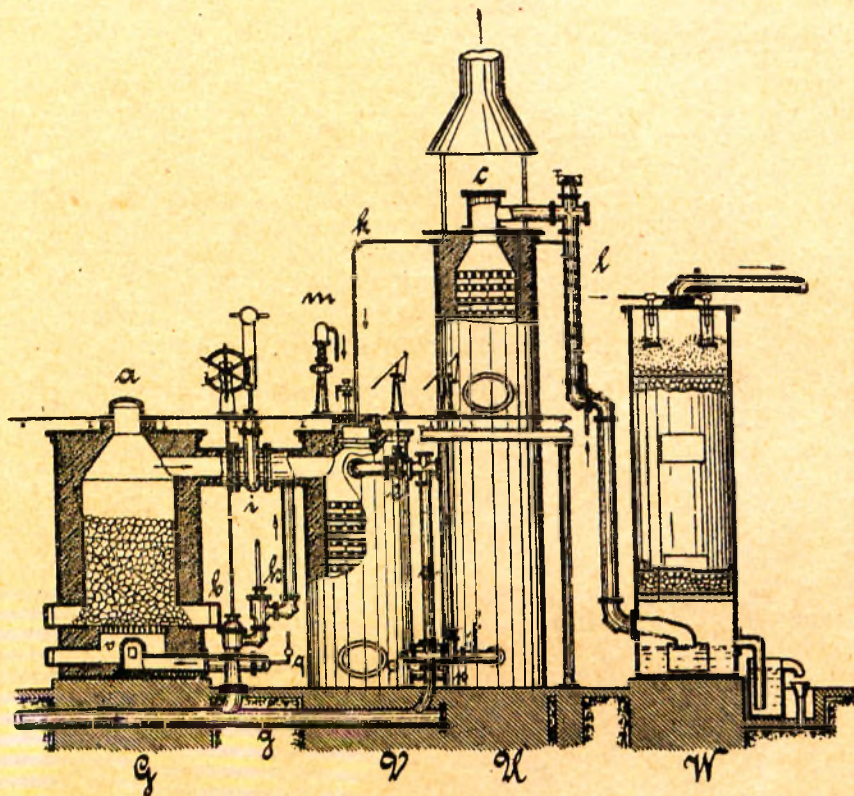
Do gazu o wartości opałowej niższej 5000 Kal/m<sup>3</sup> dodano 20% obj. gazu wodnego o wartości opałowej 2600 Kal, gaz mieszany miałby wartość opałową zaledwie  $0,8 \times 5000 + 0,2 \times 2600 = 4520$  Kal/m<sup>3</sup>; przez doprowadzenie  $1\frac{1}{3}\%$  obj. pary benzolowej = 47g/m<sup>3</sup> z 450 Kal z powrotem możnaby osiągnąć wartość 4970 Kal. Stopień nasycenia benzolem stawia granicę nawęglaniu. Gaz węglowy sam z siebie unosi 1% obj. = 40g benzolu po oziębieniu; jeżeli dodać 47 g benzolu, wtedy gaz mieszany będzie nasycony w temp. ok.  $-5^\circ$  i do tej jedynie temp. można gaz oziębic w przewodach gazowych.

W praktyce najpierw mieszamy gaz wodny nienawęglony najczęściej w ilości 20% obj. z gazem węglowym przed oczyszczeniem, następnie część mieszaniny przepuszczamy przez przyrząd do nawęglania, w którym spływa deszcz benzolu, poczem skierujemy do głównego przewodu. Do nawęglania służy 90%-owy benzol, zawiera on 15—20% homologów i posiada nieco mniejszą prężność, niż czysty produkt. Benzol podnosi znacznie bardziej moc świecenia, niż wartość opałową.

*Nawęglanie gazem olejowym na gorąco.* Od 80 lat Stany Zjedn. Am. Płnc. stosują do oświetlenia gaz wodny, który nawęglają na gorąco



olejem skalnym; potrzebny do tego antracyt i olej skalny są tam tanie. Również w Anglii i Niemczech wprowadzono ten gaz, ale nie sam jako taki, lecz raczej jako dodatek do węglowego. Do wyrobu gazu wodnego używają koksu a do nawęglania „olejów gazowniczych“ z oleju skalnego lub ze smoły węgla brunatnego.



Rys. 141.

W gazowniach Bekton-Londynu, Hamburga i innych miast czynne są aparaty jak na rys. 141. W gazowniku *G* wytwarza się gaz naprzemian wodny i powietrzny; z rury *g* i palnika *v* tłoczy się pod ciśnieniem powietrze na koks; tlenek węgla (gaz mieszany) uchodzi górą przez zasuwę *i*; po przestawieniu zaworów wprowadza się z *g* parę wodną i t. d. naprzemian okresami (str. 29). Gaz powietrzny, uzyskany w biegu gorącym, służy do grzania karburatora *V* i przegrzewacza *U*, obydwa wyłożone kamieniami szmatowymi w kratownicę; gaz powietrzny dostaje się u góry przez *i* do *V*, następnie przez *p* u dołu do *U*, jednocześnie z rury *g* przez *h d e i f* dopływa powietrze tak, że gaz powietrzny się spala i kratownica kamienna w *V* i *U* rozgrzewa się do czerwonego żaru, spaliny uchodzą nazewnątrz z pod pokrywy *c*. Kiedy *G* *V* i *U* nagrzej się dostatecznie, przerywa się dopływ powietrza, a wprowadza do gazownika *G* parę wodną i jednocześnie do karburatora *V* olej z *k*. Olej w *V* i *U* zamienia się na gaz (wydziela się nieco węgla, który spala się podczas gorącego biegu), a następnie miesza się z przeciągającym gazem wodnym. Gaz wodny, nawęglony na gorąco, opuszcza przegrzewacz przez *l*, gdzie podgrzewa jeszcze olej do nawęglania, przemywa i oziębia się w płótcie *W*, skruberze koksowym, zraszany wodą. Taki gaz zawiera do 30% ciężkich węglowodorów, obfitujących w etylen.

Gaz wodny, nawęglany olejem, o wartości opalowej 4500—5000 Kal i mocy świecenia 16 świec, można łatwo wytworzyć przez zgazowanie

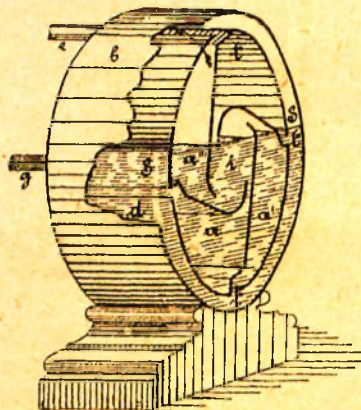


400 g. oleju na m<sup>3</sup>, z większą ilością oleju daje się osiągnąć gaz lepszy (czysty gaz olejowy ma do 9000 Kal., sam gaz węglowy może takiego gazu pobrać daleko więcej, niż nawęglonego benzolem, a to dlatego, że ciężkie węglowodory gazu olejowego składają się przeważnie z etylenu, acetylenu i innych trwałych gazów. Zaletę takiego urządzenia fabrykacji gazu wodnego stanowią nie mniejsze koszty produkcji — tylko w razie bardzo niskich cen oleju wydatki są mniejsze, — lecz niewielka przestrzeń pod budowę, prosta obsługa a osobliwie możność szybkiego uruchomienia lub zatrzymania w razie gwałtownego wzrostu zapotrzebowania gazu lub zakłóceń w ruchu fabrycznym; przy braku węgla można użyć koksu z retort.

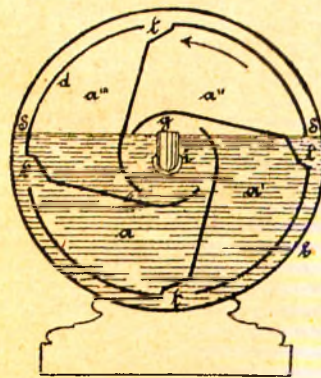
Gaz węglowy, który często, jeśli pochodzi z retort pionowych, posiada niższą wartość opałową powyżej 5200 Kal, może znieść dodatek 10% gazu wodnego nienawęglonego; ostatni wytwarza się wtedy tanio przez wprowadzenie pary wodnej wprost do retort pionowych po wygazowaniu węgla. Większy dodatek wskutek małego spożycia tlenu wywołuje przeskakiwanie płomienia w palniku.

### Zbieranie i rozprowadzanie gazu.

Gaz gotowy oczyszczony dostaje się do zegara, w którym mierzy się wytwórczość, a następnie do zbiornika „gazometru”. Jest to duży dzwon z blachy żelaznej nitowanej pojemności 10000—250000 m<sup>3</sup>, który pływa w betonowym zbiorniku wody;



Rys. 142.



Rys. 143.

gdy dzwon jest próżny zanurza się całkowicie w wodzie; jedna rura z wylotem nad poziomem wody doprowadza gaz z aparatów oczyszczających, druga zaś odprowadza gaz do miejsca zużycia (największy zbiornik na 500000 m<sup>3</sup> posiada New-York, największy na kontynencie europejskim Wiedeń ma 250000 m<sup>3</sup>). Dla zmniejszenia głębokości zbiorników wody urządza się gazometry dzwonowe z 3 — 6 w kształcie pierścieni teleskopów, które można roz- i zesuwać, a które są połączone zapomocą „donicy”, napełnionej wodą. Zbiorniki powinny być lekkie, żeby ciśnienie ekschaustora mogło je podnieść. Między zbiornikiem a przewodami gazu umieszcza się regulator ciśnienia, żeby utrzymać ciśnienie gazu na jednakim poziomie, składa się on z małych dzwonów, które podnoszą się automatycznie pod ciśnieniem gazu i przy wznoszeniu lub opadaniu otwierają mniej lub więcej zawory dopływu gazu.

Główny przewód sieci gazowej do 1 m. szeroki, wyrabiają z żelaza lanego, pociągniętego dobrze smołą, łatwo jednak on pęka, rury Mannesmann'a są trwalsze, ale droższe i, zdaje się, łatwiej rdzewieją.—Mufy uszczelniają pakulami ze smołą i ołowiem, co jednak nie da się osiągnąć całkowicie, w przewodach starszych zwykle strata gazu wynosi 5% i więcej. Koszty sieci gazowej wynoszą przeszło 25% ogólnych kosztów.



Jeżeli ciśnienie gazu w palnikach ma mieć 30—40 mm., to przy wyjściu ze zbiornika gazu wobec długiej sieci i wielkiego spożycia powinno wynosić 60—80 mm., wieczorem znacznie więcej, niż w dzień.

W razie oddalenia większego, niż 15 km. gaz prowadzą w przewodach daleko-nościowych, wąskich, dobrze uszczelnionych rurach Mannesmanna i na miejscu przeznaczenia rozdzielają w drugim zbiorniku. W zimie gaz może zamarznąć z racji zgęszczenia i zamarznięcia wody, benzolu, albo naftaliny, usuwa się to, wlewając do rur alkoholu.

Spożycie gazu mierzy miernik gazu albo zegar „mokry” lub suchy. Przekrój miernika mokrego podają rys. 142 i 143. W pudle *b*, wypełnionem więcej, niż do połowy wodą, obraca się bęben, podzielony poprzecznymi ściankami na 4 komory. Gaz dostaje się po środku w *b* ponad zwierciadłem wody a wydostaje przez szczelinę *t* i rurę *e*, jednocześnie swoim pędem wprawia w ruch bęben w kierunku strzałki. Ilość obrotów odpowiada ilości gazu przepędzonego, jeżeli poziom wody utrzymuje się na jednakiej wysokości przez ciągłe dolewanie wody do przelewu, przenosi się ona na licznik i wyraża w m<sup>3</sup>. Mierniki mokre ustawia się w miejscach, zabezpieczonych od mrozu. Mierniki suche składają się z 2 miechów skórzanych albo bawełnianych uszczelnionych, z nich jeden się napelnia, a drugi opróżnia.

Drobni odbiorcy gazu otrzymują automaty gazowe. (Cena gazu za 1 m<sup>3</sup> (1913) w Warszawie 15 w Berlinie 13 fen.)

Zapalanie palników ułatwia stale tłący się płomyczek, większe grupy latarni ulicznych zapalają albo gaszą od razu z centrali zapomocą kapsli z błoną przez pośrednictwo wału ciśnionego.

### Własności gazu. Płomień.

Świecenie płomienia gazowego, olejowego, płomienia świecy wywołane jest przez żarzące się cząstki węgla, które w wysokiej temperaturze wydzielają się z węglowodorów w środkowym stożku *b* płomienia (rys. 144). Tutaj właśnie ciężkie węglowodory rozkładają się na C i CH<sub>4</sub> a częściowo również CH<sub>4</sub> na C i 2H<sub>2</sub>, podobnie jak w retorcie gazowni. Na miseczce porcelanowej, wstawionej do płomienia świecącego, osadza się kopeć. W zewnętrznym płaszczu nieświecącym *c* wszystko spala się w powietrzu, dopływającym z zewnątrz, na CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Płomień nafty, świecy mają jednaką budowę z gazowym, ale zadanie ich polega na wytwarzaniu nie tylko światła, lecz i gazu przez dystylację rozkładową paliwa, wznoszącego się po knocie, w oświetleniu gazowym wyrób gazu przeniesiony jest do centrali.

Moc świecenia płomienia węglowego jest tem większa, im on więcej zawiera żarzącego się węgla i im jest gorętszy. Jeżeli płomień zawiera więcej węgla niż może się spalić w zewnętrznym pasie, wtedy kopci. Płomień metanu, spirytusu zawiera za mało, benzolu zaś za dużo węgla. Gaz acetylenowy, olejowy kopca łatwiej, niż węglowy, wymagają palnika z mniejszym wylotem, natomiast znaczniejszego dopływu powietrza.

Dawniej palono gaz w palnikach „motylkowych” albo palnicach Arganda; w pierwszych gaz wypływa z wąskiej szczelinki albo z 2-ch ukośnie wybitych otworków w główce steatytowej, w palnikach Arganda, „okrągłych” z cylindrem z wieńca małych otworków, do którego zarówno z zewnątrz, jak z wewnątrz doprowadza się obficie powietrze. Wynaleziony przez Arganda (1790) cylinder na wzór komina wzmacnia dopływ powietrza, tłoczy je przez zwężenie swe do płomienia, ten staje się gorętszym i świeci mocniej. Również w lampach naftowych palnik okrągły (pierścieniowy) stanowił



Rys. 144.



wielki postęp w porównaniu z płaskimi, a obydwaj jeszcze większy wobec „palnika z jamką” w dawnych lampach olejowych. Im większa jest powierzchnia względna płomienia i im znaczniejszy dopływ powietrza, tem więcej węgla może rozżarzyć się do białości i palić się bez kopcja. Najwięcej światła, trzy razy tyle, co w palniku Arganda, można osiągnąć przez podegrzanie gazu i powietrza w zarzuconych lampach regeneracyjnych, szczególnie w lampie Wenhama. Jeżeli gaz do oświetlenia miesza się obficie z powietrzem już w palniku, wtedy powstaje nieświecący gorący „płomień Bunsena”.

Moc świecenia oznaczamy fotometrycznie; w Niemczech i u nas w „świecach Hefnera” HK, za jednostkę bierzemy określoną wysokość płomienia lampki z octanem amylovym; 1HK odpowiada 0,8 dawnej świecy parafinowej. W fotometrze *Lummer-Brodhuna* płomień badany i lampka Hefnera oświetlają każde z innej strony płytkę gipsową, obydwaj światła odbijają się w zwierciadle obok siebie w przyzmacie, jednako jasny obraz otrzymujemy przez odpowiednie ustawienie płomienia; moc świecenia obydwóch źródeł światła pozostaje w stosunku prostym do kwadratu z odległości ich od płytki gipsowej. Normalny palnik Arganda o spożyciu 150 l/h gazu miał dawniej ok. 16HK. Po wprowadzeniu światła auerowskiego decydujące znaczenie ma wartość opałowa niższa, która powinna wynosić ok. 5200 Kal./m<sup>3</sup>, nie spadać niżej 5000 Kal., stosunek jej do mocy świecenia jest inny. — 1 Lux oznacza jasność oświetlenia, jakie daje 1HK na powierzchni prostopadłej do źródła światła, odległego o 1 m.

*Analiza chemiczna gazu* wykonywa się podług Hempla lub Buntego. Poszczególne składniki oznacza się w 100 cm<sup>3</sup> gazu zapomocą środków pochłaniających: CO<sub>2</sub> — ługiem potasowym; ciężkie węglowodory — dymiącym SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, CO amonjakalnym roztworem chlorku miedziowego, H<sub>2</sub> po zmieszaniu z powietrzem zapomocą azbestu palladowego; CH<sub>4</sub> razem z H<sub>2</sub> przez spalenie zapomocą iskry elektrycznej; tlen roztworem pyrogallolu w ługu potasowym, resztę stanowi azot. Niewielkie ilości NH<sub>3</sub> oznaczamy przez mianowanie  $\frac{n}{10}$  kwasem, siarkę przez spalenie na SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> w aparacie Drehschmidta. Norma dozwolona dla NH<sub>3</sub> wynosi do 0,1g, dla S—do 0,5g w 1m<sup>3</sup>. Gęstość gazu oznacza się na wadze Luxa.

*Higijena gazu.* Największe znaczenie w gazie niespalonym posiada obecność jadowitego CO. Już 0,1 — 0,2% obj. CO albo 2% gazu w powietrzu wywołuje zawroty głowy, omdlenie, a po dłuższem wdychaniu śmierć; na świeżem powietrzu nawet ciężkie zatrucia przechodzą. W razie pęknięcia przewodów, osobliwie w zimie z powodu zamarzania, gaz dostaje się do mieszkań nawet z odległości. Niewielkie ilości gazu świetlnego, do 0,02% obj., a nawet i mniej można poznać po zapachu, który pochodzi od śladów związków organicznych siarki i azotu, ziemia, przez którą przenika gaz nabiera swoistego zapachu; można wykryć gaz papierkiem z chlorkiem palladowym, który czernieje na skutek wytrącenia metalicznego Pd przez CO. Gaz palący się w zamkniętej przestrzeni obciąża powietrze CO<sub>2</sub>, parą H<sub>2</sub>O, podnosi temperaturę. Dla roślin gaz palący się szkodliwy jest z racji SO<sub>2</sub>, niespalony z powodu HCN.

Gaz świetlny tworzy z powietrzem mieszaniny wybuchowe. Najniebezpieczniejsza jest mieszanina 1 obj. gazu i 6 powietrza, mieszanina z mniej niż 5% obj. lub więcej niż 30% obj. gazu nie wybucha; z 50% obj. powietrza gaz pali się spokojnie, ale nie świeci.

*Gaz do gotowania:* Od dziesiątków lat gaz węglowy wprowadzony został na większą skalę do gospodarstwa domowego i obecnie spożycie do ogrzewania równa się spożyciu do oświetlenia. Tego rodzaju zastosowanie gazu świetlnego nie jest ekonomiczne, ale konieczne, dopóki centrale nie zaczną dostarczać gazu tańszego — wodnego czy mieszanego. Płomień gazowy do ogrzewania powinien palić się „niebiesko“, aby nie kopcic, jak w palniku Bunsena musi się mieszać z powietrzem (ok. 3 obj. powietrza na 1 obj. gazu) przed spaleniem tak, żeby się nie wydzielal żarzący węgiel, t. j. stożek świecący zanikał; w takim przypadku płomień Bunsena jest gorętszy, niż kiedy świeci, temperatura jego osiąga temp. topnienia platyny (1755°).



## Światło żarowe Auera.

Nasze źródła światła przetwarzają znakomitą część energii na ciepło, osobliwie płomień gazowy daje daleko więcej ciepła niż światła. Jesteśmy jeszcze bardzo dalecy od „zimnego” światła przyszłości, jakie wytwarzają bakterje świecące i rurki Geisslera. Najkorzystniejsze wyniki daje światło elektryczne, następnie acetylenowe i żarowe światło gazowe. Ostatnie—dzieło chemika Auera von Welsbacha—stworzyło epokę w dziejach oświetlenia wogóle a specjalnie gazowego, wprost ocaliło oświetlenie gazowe od zagłady grożącej ze strony elektryczności i po ostatniem zablýsnięciu płomienia węglowego w lampie Wenhama stało się obecnie panującym źródłem światła. Z zastosowaniem wielkich lamp Auera do gazu ściśnionego wydajność światła 1m<sup>3</sup> gazu ze 100HK (1885) podniosła się do 2000 świec (1910). Żarowe światło gazowe jest znacznie tańsze niż żarowe elektryczne, ale wywiązuje więcej ciepła i nie daje się „przytykać“, nadto lampy auerowskiej, nadmiernie jasnej, nie znosi nasze oko. Auer w r. 1880 zauważył znaczną zdolność promieniowania ziemi torowej, w 1885 puścił w obieg pierwsze swe żarówki, ale dopiero wtedy doznał powodzenia, kiedy w 1891 otrzymał w czystym stanie mało dotąd znane ziemie rzadkie i stwierdził, że najintensywniejsze światło białe daje ziemia torowa, o ile zawiera około 1% ziemi cerowej, gdy natomiast czysta ziemia torowa lub cerowa nie świecą mocniej od innych substancyj stałych. Ta swoista „luminescencja“ nie została dotąd wyjaśniona; przypuszczenie, że wspomniane ziemie przyśpieszają przez kontakt spalanie i dlatego stają się bardzo gorącemi, nie jest trafne; tlenek ceru i toru promieniuje mniej ciepła i może przez „selekcję“ promieniowania więcej energii przeobrazić w światło, niż inne substancje stałe w tej samej temperaturze. Ale substancje Auera posiadają luminescencję jedynie w palących się gazach.

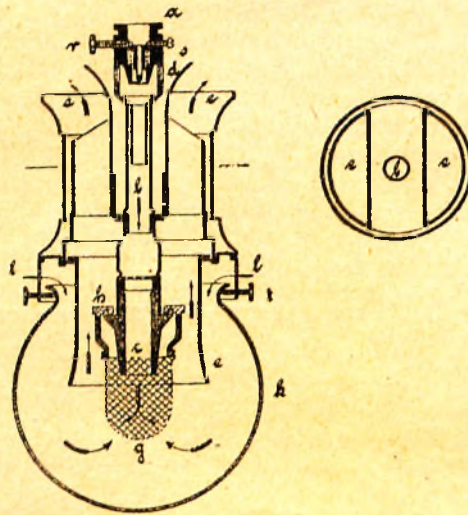
Ziemia torowa, ThO<sub>2</sub>, zbliżona do dwutlenku tytanu, znajduje się razem z tlenkami ceru, lantanu, neo—prazeodymu, ytru w piasku monacytowym, który wkrótce po odkryciu Auera znaleziono w większej ilości w Karolinie, Brazylii, a później w Indiach Wschodnich (Travancore). Toryt bogatszy z Norwegji nie bierze się w rachubę dla swej rzadkości. Monacyt zawiera głównie fosforany z przewagą ceru, a tylko 3 — 9% ziemi torowej, traktują go najpierw stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mocno kwaśny roztwór zobojętniają magnezytem, od czego wytrąca się odrazu ziemia torowa najcięższa zasada związana z P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Osad rozpuszczają w HCl, dodatek H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> wytrąca szczywaniany; roztwór sody zamienia ostatnie na rozpuszczalny węglan toru i nierozpuszczalny węglan ceru i t. d., z roztworu NaOH wytrąca wodorotlenek toru, „surowy tor“; poddaje się go jako siarczan toru frakcjonowanej krystalizacji; siarczan toru rozpuszcza się trudniej w ciepłej wodzie, niż w zimnej (lodowatej). Na zakończenie przeobraża się go w azotan toru. „Tor“ badają na czystość w spektroskopie i w próbie siatki żarowej; całkowite oddzielenie od ceru jest bardzo uciążliwe. Do światła żarowego wysoko prężnego używa się domieszki 2% azotanu ceru, do zwykłego żarowego 1% — do czystego azotanu toru.

Azotan toru, Th(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 6H<sub>2</sub>O znajduje się w handlu wolny od ceru, bywa i bezwodny, ogrzany wzdyma się silnie i pozostawia ziemie w postaci porowatej spieczonej masy, nietopliwej i nielotnej. Cena azotanu z 1000 mk. za 1 kg. spadła od 1906 r. do 20 mk. (przed wojną). Wielkie ilości odpadkowych innych rzadkich ziem poza mezotorem (1 mg. w 1 tonnie monacytu) nie mają dotąd większego zastosowania. (Por. Böhm, Die Verwendung der seltenen Erden, 1913).

Do wyrobu żarówki tkaninę w postaci węża ze starannie oczyszczonych włókien ramji (trawy chińskiej), w ilości odpowiadającej 2 siatkom nasycy się stężonym roztworem azotanu toru, zawierającym do-



mieszkę ceru, poczem poddaje się prasowaniu, ażeby w tkaninie pozostała oznaczona ilość roztworu; suszy, przecina w połowie, nakłada na drewniany słupek i po zapaleniu u góry spopiela. Pozostaje delikatna tkanina wagi 0,4—0,5 g., miękka i giętka; sztywność i trwałość uzyskuje się przez „formowanie” na gorącym palniku gazu ściśnionego, wtedy siatka nabiera znacznej wytrzymałości mechanicznej i odporności w bardzo wysokiej temperaturze. Dawniejsze tkaniny bawelniane były gorsze, najtrwalsze są tkaniny z jedwabiu sztucznego (miedziowego lub wiskozy), na których osadza się ziemia torowa jako wodorotlenek. Do transportu dalszego tkaninę nasycają kolodjum.



Rys. 145.

Siatka Auera w płomieniu bunsenowskim nieświecącym wysyła nadzwyczajnie silne światło, 10 razy mocniejsze od płomienia zwyczajnego przy jednakim zużyciu gazu. Palnik auerowski „stojący”, w którym tkanina z azbestową pętelką wisi na szamotowym ćwieczku, zużywa na godzinę 110—125 litrów gazu, z początku daje 80—100 świec, następnie moc powoli spada do 60 świec; zabezpieczony od wstrząśnień i pyłu, może przetrwać przeszło 1000 godzin. Lepsze są palniki „wiszące” albo „odwrócone” (patent Mannesmanna), palniki np. „Grätzin”, w których płomień pali się ku dołowi a spaliny ciągnące do góry ogrzewają gaz i powietrze. Gaz dostaje się, po wyregulowaniu śrubą *r* (rys. 145), przez rurkę *b* i tutkę szamotową *c* do tkaniny *g*,

zawieszanej w *h*, a spala się na powierzchni tkaniny w powietrzu wzeszanem w *ll*. Spaliny ciągną do góry przez *ee*, kłosz mleczyka zamyka całość od dołu. Palnik zużywa 90 litrów na godzinę, a daje 80—100 świec. Normalny palnik Auera zbudowany jest dla ciśnienia 35—40 mm.; gaz sam ssie powietrze w ilości niezbędnej do tego, aby płomień nie świecił; płomień powinien obejmować siatkę całkowicie. Do małych przestrzeni służy palnik juwelowski na 40 świec. Coraz bardziej rozpowszechnia się „światło wiszące”, a jednocześnie siatka staje się mniejszą i trwalszą. Mocniejsze światło uzyskują z żarówkami do gazu ściśnionego, stojącymi i wiszącymi, osobiście chętnie stosują je do oświetlenia ulic. Na niektórych stacjach gaz sprężają do 1—1,5 m służy wody, można go spalać bez cylindrów; 1 świeca zużywa zaledwie 0,5—0,8 litra gazu, ale siatka zdiera się łatwiej, a niebezpieczeństwo ułatwienia się gazu wzrasta; w miarę wzrostu temperatury emisja światła wzmagają się intensywniej, niż ciepła. Światło gazu ściśnionego — Millennium, Faros, Selas, Keith — a jeszcze bardziej ze ściśnionem powietrzem do 1000—5000 świec współzawodniczy z łukowym światłem elektrycznym.

Światło żarowe nie jest bynajmniej przywiązane do gazu węglowego z gazowni. Liczne miasta obwodu Ruhry pozamykały swe gazownie a dostają gaz z koksowni. Również gaz wodny, który daje niebie-



ski, bardzo gorący płomień, może zastąpić gaz węglowy, należy jedynie oczyścić go starannie z pyłu i lotnych związków żelaza. Tam, gdzie brak gazowni, nadawałoby się doskonale światło żarowe spirytusowe, gdyby nie było droższe od naftowego. Najtańszeby było światło żarowe naftowe do oświetlenia domowego, gdyby można było osiągnąć płomień dość nieświeący; lampy naftowe Keros i Washington dają jasne światło.

### Gaz olejowy.

Poprzednikiem gazu nawęglonego jest gaz olejowy, produkt destylacji rozkładowej wysokowrzących olejów mineralnych, olejów gazowniczych z ropy naftowej, albo ze smoły węgla brunatnego. Te oleje wkraplają do retort żelaznych, rozżarzonych do czerwoności; wytworzona para przeciąga jeszcze przez drugą rozżarzoną retortę; obok stałego węgla otrzymuje się obfitą mieszaninę metanu, etylenu, acetyleny, benzolu i homologów o znacznej mocy świecenia; taki gaz może się palić, nie kopcać, tylko w wąskim palniku szczelinowym. Ponieważ gaz olejowy łatwo wytwarzać w niewielkich urządzeniach i wymaga on prostych aparatów oczyszczających (chłodników i filtru z trocinami), przeto dawniej wyrabiano go w wielu fabrykach, oddalonych od gazowni, obecnie wyrugowało go przeważnie oświetlenie elektryczne.

Poważnemi spożywcami gazu olejowego są koleje; na stacjach wytwarzają w urządzeniach J. Pintscha gaz olejowy, który ścieśniają pod 10 atmosferami, przytem wydziela się nieco ciekłego benzolu; gaz przewodami podziemnymi prowadzi na dworzec, gdzie napełniają nim zbiorniki żelazne pod wagonami — pod ciśnieniem 6—8 atm. Gaz zawiera 28—30% obj. ciężkich węglowodorów i miewa przeszło 10000 Kal., spala się obecnie jako światło wiszące Auera. Od r. 1915 stosują na kolejach pruskich zamiast gazu olejowego zwykły gaz węglowy ze zbiorników pod ciśnieniem 15 atmosfer.

Gaz olejowy skroplony, zwany *gazem Blaua* od nazwiska firmy w Augsburgu, która pierwsza wytworzyła ten gaz. Olej gazują w niskiej temperaturze w 550—600° i otrzymują głównie węglowodory szeregu metanowego i etylenowego, niewiele zaś benzolu. Zapomocą pompy tłoczącej usuwają najpierw łatwo ściśliwe frakcje a także H i CH<sub>4</sub>, następnie sprężają do 100 atm. i cieczą napełniają stalowe butle o zawartości 10 kg. 100 kg. oleju gazowego daje 30—40 kg. skroplonego gazu. Ciecz wrze w 50°—60°, 1 kg. rozpręży się do 7—800 litrów gazu o gęstości 0,81, wartości opałowej 15000 Kal/m<sup>3</sup> i o znacznej mocy świecenia. Gaz nadaje się osobiście do transportu, do spawania, lutowania.

*Gaz powietrzny* (aerogenicowy). Powietrze prowadzi przez eter naftowy (solin) wrzący w 50—65°, nasyca się on w tym stopniu parą węglowodorów, że powstaje gaz, który nie wybucha, ale pali się i świeci. Na 1 m<sup>3</sup> powietrza należy odparować około 250 g. węglowodorów i powinny one pozostawać w powietrzu w 0°; odpowiednią ilość powietrza w pewnym okresie czasu dostarczają aparaty automatycznie. Decydujące znaczenie ma prężność pary eteru naftowego. Benzol, który daje pary w 0° ledwie 116 g na 1 m<sup>3</sup>, nie nadaje się tutaj (str. 266); natomiast n-pentan (wrze w 36,3°) daje w 0° 780 g, w 10° 1200 g, n-heksan (wrze w 69°) — 228 g wz. 379. Eter naftowy powinien się składać z najlotniejszych składników oleju skalnego, których temp.



wrzenia nie przekracza 65° a gęstość 0,665. Z dobrego eteru naftowego gaz ma zastosowanie jak gaz węglowy do oświetlenia (żarowego) i do opalania. W r. 1909 w Niemczech liczone 55, w r. 1916 78 centrali gazu powietrznego.

### Acetylen.

Lit.: *Vogel*, Das Acetylen, r. 1911.

Najładniejsze i najobfitsze światło węglowe daje acetylen,  $C_2H_2$ , który otrzymuje się łatwo z węgliku wapnia  $CaC_2$ . Przyrządzanie i własności węgliku wapnia podane zostały już przy opisie wapna azotowego; z zimną wodą  $CaC_2$  przeobraża się w acetylen i wodorotlenek wapnia, wywiązując znaczną ilość ciepła.  $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$ .

Ciemno szare bryłki krystaliczne o  $d=2,2$  transportują w bębnach zalutowanych z blachy żelaznej; produkt techniczny zawiera zanieczyszczenia SiC i krzemek żelaza, nie ulegające działaniu wody, nadto  $CaS$ ,  $Ca_3P_2$ ,  $Mg_3N_2$ , sporo  $CaO$ , razem od 10 do 20%, te zanieczyszczenia z wodą wywiązują  $H_2S$ ,  $PH_3$ ,  $NH_3$ , osobliwie przykre są fosforki. 1 kg. czystego węgliku wapnia daje z wodą 349 litrów  $C_2H_2$ , produkt techniczny (karbid) powinien dawać nie mniej niż 300 l. gazu i najwyższej 0,04% obj.  $PH_3$ .

Do wywiązywania acetyleny służą przyrządy nurkowe, ściekowe, rzutowe. Pierwsze dwa są bardzo dogodne, ale niebezpieczne, gaz może się ogrzać do temperatury wybuchu, polimeryzuje się częściowo, przez czas dłuższy zachodzi reakcja następcza. Dlatego pierwszeństwo należy się aparatom rzutowym, w których węgiel wrzuca się do wielkiej ilości wody. W większych centralach można zastosować do wrzucania automatycznych; skonstruowanie zbiornika acetylenowego o pojemności spożycia dziennego jest sprawą pilną ze względów bezpieczeństwa. Aparaty powinno się chronić od zamarzania.

Acetylen surowy zawiera stale  $NH_3$ ,  $H_2S$ ,  $PH_3$  i związki organiczne siarki i fosforu w ilości do 0,5%; zanieczyszczenia zmieniają się z temperaturą wywiązywania, gdyż sam acetylen częściowo reaguje z nimi. Obecność więcej niż 0,1% fosforowodoru może wywołać samozapalność gazu. Do czyszczenia gazu stosują mieszaniny chlorku wapnia, np. „acagin” — chlorek wapnia i chromian ołowiu, „puratylene” — chlorek wapnia i wapno palone; wypełniają nimi skrzynie żelazne w luźnych warstwach (bez trocin). Chlorek wapnia utlenia i wiąże wszystkie związki fosforu i siarki, na zimno nie jest niebezpieczny, natomiast w podniesionej temperaturze albo i w razie rozkładu może tworzyć produkty chlorowane acetyleny z gwałtownym wybuchem. Przedtem jeszcze wprowadzają acetylen do roztworu chlorku wapnia, który zatrzymuje  $NH_3$ . Oczyszczanie acetyleny wymaga jeszcze udoskonalenia.

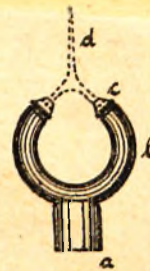
Czysty acetylen ma gęstość 0,906, skrapla się w 0° pod ciśnieniem 21,5 atm. Już pod ciśnieniem 3 atm. osobliwie w gorącu, a jeszcze bardziej ciekły acetylen wybuchu łatwo: reakcja rozkładu jest egzotermiczna:  $C_2H_2 = 2C + H_2 + 60\text{Kal}$ . W zimnie pod ciśnieniem atmosferycznym bez dostępu powietrza jest zupełnie bezpieczny, po zmieszaniu z innymi gazami, rozpuszczeniu w acetonie wytrzymuje 6—12 atm. Rozpuszcza się w wodzie 1:1, trudniej w roztworach soli, bardzo łatwo w acetonie. Wartość opałowa niższa wynosi 13600 Kal/m<sup>3</sup> albo 11700 Kal/kg.

Acetylen posiada 20 razy większą moc świecenia, niż gaz węglowy, większą niż para benzolu. Płomień, żeby nie kopciał, musi być nadzwyczaj cienki, najmniejsze palniki szczelinowe i jamkowe zatykają się prędko od kopcia i smoły. Spalają acetylen po zmieszaniu z powie-



trzem w palniku dwukolankowym (rys 146); gorący płomień *d*, mocno przypłaszczony nie styka się z główką palnika; tuż pod wypływem gazu *c* znajduje się kilka otworków powietrznych. Gaz z racji swej ciężkości wymaga ciśnienia 80—100 mm. słupa wody. Palniki, zużywające 15 — 25 l. gazu na 1 godzinę, dają 25 — 40 świec. Światło jest jasne, białe i przewyższa znacznie auerowskie, zawiera wszystkie promienie widma słonecznego i oddaje barwy, jak światło dzienne.

Oświetlenie acetylenowe rozpowszechniło się wielce w okresie 1895 — 1905 w miejscowościach, pozbawionych centrali gazowych, niektóre małe okolice zaprowadziły u siebie centrale acetyleny, sprzedając 1 m<sup>3</sup> gazu po 1,8—2 mk.; koleje niemieckie stosowały do oświetlenia mieszaninę z 3 obj. gazu olejowego, i 1 obj. acetyleny. Ale i tutaj zwyciężyło światło żarowe Auera swą taniością, do czego jeszcze przyczyniło się niebezpieczeństwo wybuchu w lampach acetylenowych. Podjęto pomyślnie próby nowego oświetlenia acetylenowego, mianowicie acetylenem rozpuszczonym „dissousgas”; roztworem 100 obj. pod ciśnieniem 15 atm. gazu w 1 obj. acetonu nasycy się azbest albo ziemię okrzemkową, taki roztwór jest zupełnie bezpieczny, transportuje się w butlach stalowych, używają go do samochodów, wagonów kolejowych, jest jednak drogi.



Rys. 146.

Zmniejszenie spożycia acetyleny do oświetlenia wynagrodził wzrost zastosowania tego gazu w samospawaniu (str. 33), do tego celu płomień acetyleno-tlenowy nadaje się lepiej, niż tleno-wodorowy, gdyż jest gorętszy. Najbardziej wzrosło bezpośrednio zużycie węgliku wapnia do wyrobu wapna azotowego.

Tabelka załączona podaje porównanie kosztów różnych źródeł światła, 1 m<sup>3</sup> gazu obliczono na 13,5 fg., 1 kilowatgodzinę na 40 fg.

	Ilość świec Hefnera	zależywa	wartość paliwa	1 godzina palenia kosztuje	1 świecogodzina daje ciepła
Gaz świetlny:					
w palniku Arganda	20	10,0 l. gazu	0,135 f.	2,7 f.	52 Kal.
w lampie Wenhama	110	3,7 „ „	0,05 „	5,5 „	20 „
w żarówce Auera					
stojącej	80	1,5 „ „	0,020 „	1,6 „	8 „
„ wiszącej	80	1,0 „ „	0,013 „	1,1 „	5 „
Palnik z gazem ściśnionym	1500	0,5 „ „	0,007 „	10,0 „	3 „
Żarówka spirytusowa	60	2 g. spirytusu	0,10 „	6,0 „	13 „
Acetylen	25	0,6 l. gazu	0,06 „	1,5 „	8 „
Nafta	25	3 g. nafty	0,07 „	1,8 „	30 „
Światło elektryczne:					
żarówki węglowej	25	3,2 wata	0,13 „	3,2 „	1—4 Kal.
wolframówki	50	1,0 „	0,04 „	2,0 „	1—4 „
światło łukowe	1500	0,3 „	0,012 „	18,0 „	1 „

Liczby są przybliżone, do rachunku wciągnięto jedynie spożycie materiału, pominięto zużycie lamp; światło Auera wypada drożej, gdyż trzeba stosować 60—100 HK, gdzie wystarcza 25 HK. Jasność bywa różna w kierunku poziomym czy pionowym, do tego dłączyć wypada wywiązywanie się ciepła i zawartość promieni czynnych.

Oświetlenie elektryczne poczyniło również znaczne postępy. Wydajność światła wzrasta z podniesieniem temperatury żarówki; ponieważ włókno węglowe nie wy-



trzymuje bardzo wysokiej temperatury, zastosowano lampki z nitką metalową z bardzo ogniotrwałych metali: osmu, tantalu, wolframu (t. topn. 2940°), żarówki metalowe można ogrzewać do 2000° długo a dają one na 1 wat więcej światła od węglowych. Najlepsze są wolframówki. Pierwotne trudności w fabrykacji dość cienkiej nitki (do 0,01 mm.) na 100 voltów napięcia, zostały z czasem przewyżczone, kruchy wolfram po dłuższym młotowaniu staje się ciągliwym, jeszcze trwalszą jest nitka ciągnięta na kryształ.

Wielkie zainteresowanie obudziła lampa rtęciowa Hewitta. W przestrzeni, pozbawionej powietrza, ług świetlny przechodzi między elektrodami rtęciowymi i daje światło fioletowe, nadzwyczaj bogate w promienie pozafioletowe; to światło oddaje wielkie usługi w fotografii, badaniu trwałości barwników, w lecznictwie i t. d. Szkło zwyczajne pochłania silnie promienie czynne, dlatego umieszczają światło w naczyniach ze specjalnego szkła, w „uviolach” Schotta z Jeny albo jeszcze lepiej [w lampach kwarcowych.

### Gaz do balonów. Wodór.

Balony powietrzne napełniają gazem świetlnym o gęstości 0,42 — 0,45, balony sterowe, statki powietrzne,—czystym wodorem o gęstości 0,0696. Siła nośna wynosi w kg. na 1 m<sup>3</sup>.

	m <sup>3</sup> powietrza	m <sup>3</sup> gazu świetlnego		m <sup>3</sup> wodoru	
	waży	waga	siła nośna	waga	siła nośna
W 0°C	1.293 kg.	0.543 kg.	0.750 kg.	0,090 kg.	1.203 kg.
W 30°C	1.165 „	0.488 „	0.677 „	0.081 „	1,084 „

Wodór czysty otrzymuje się jako produkt oboczny w elektrolizie chlorku sodowego (w Griesheim, Bitterfeldzie str. 127), również i w specjalnych fabrykach przez elektrolizę lugu potasowego, gdzie jednocześnie dostaje się tlen; na miejscu fabrykacji jest on tani (m<sup>3</sup>—10 f.), ale transport w butlach stalowych podnosi znacznie cenę.

Z licznych metod fabrykacji najlepszą obecnie jest metoda, stosująca gaz wodny. Ten gaz zagęszcza się najpierw i po usunięciu pary H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub> oziębia się zapomocą ciekłego powietrza poniżej — 200°, przez co oddzielamy CO jako ciecz (t. wrzenia—192°), a również N, pozostaje zaś prawie czysty wodór. Do większości celów resztki CO i N (razem 1,5—2%) są bez znaczenia, dla statków powietrznych, które wymagają siły nośnej conajmniej 1,18 kg. na m<sup>3</sup>, można CO powiązać z wapnem sodowanym w 180° na mrówczan. „Międzynarodowe towarzystwo fabrykacji wodoru” redukuje rudę żelazną w wielkich piecach gazem wodnym, a następnie parę wodną przepuszcza przez gąbczaste żelazo w 800°. Towarzystwo Badońskie przerabia mieszaninę gazu wodnego i pary wodnej w 450° wobec masy kontaktowej z Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na wodór i CO<sub>2</sub>, ostatni usuwa zapomocą wody pod ciśnieniem; wodór taki nadaje się do syntezy amonjaku. Ruchome urządzenia, połowe dostarcza Schuckert, stosując metody z krzemem; proszek krzemu wywiązuje z lugu sodowego w 80 — 90° łatwo i szybko H, sam się przeobraża w krzemian rozpuszczalny; budują przyrządy do wyrobu 300 m<sup>3</sup> H na godzinę. We Francji w podobny sposób stosują żelazo krzemowe wysokoprocentowe.

Wodór stał się bardzo używanym materiałem pomocniczym w wielkim przemysle, poza aeronautyką służy on do utwardzania olejów, do syntezy amonjaku, do samospawania i przecinania metali. W metodzie fabrykacji wodoru z gazu wodnego otrzymuje się z ciekłego powietrza czysty tlen i azot.



## KOKSOWNICTWO.

Lit.: *Schreiber*, Aufbereitung, Brikettierung und Verkokung der Steinkohle, 1914. — *Simmersbach*, Grundlagen der Kokschemie, 1914.

Koksownictwo, otrzymywanie koksu z węgla kamiennego, jest istotną przynależnością przemysłu żelaznego; ok. 1850 zakres jednej i drugiej gałęzi przemysłu był skromny, od czasów budowy kolei wytwórczość wszechświatowa żelaza surowego wzrosła z  $4\frac{3}{4}$  miljon. tonn (1850) do 75 mil. t. (1912), w Niemczech z 1 mil. t. (1865) do  $19\frac{1}{2}$  mil. (1913); w Polsce: dawna Kongresówka, 83 tysięcy ton, (1888) 395 t. tonn (1912), Śląsk Górny\*) 434 tys. tonn (1888), 1048 t. tonn (1912) razem około 0,3 mil. t. (1888) około 1 milj. (1912), tak samo koksownictwo rozwinęło się we wszystkich krajach przemysłowych do rozmiarów przemysłu wielkiego. Wytwórczość koksu w 1913 oceniano na 113 mil. t. Niemcy wytworzyły w 1910 ok. 12 mil. t., w 1913 31 mil. t. koksu, okrągłe  $1\frac{1}{2}$  t. koksu na 1 t. żeliwa. Sucha dystylacja węgla kamiennego w koksowniach prześcignęła 6-krotnie wytwórczość koksu w gazowniach (ok. 5 mil. tonn); w obydwóch gałęziach razem przerobiono na koks więcej, niż 25% wydobytego w Niemczech węgla kamiennego. Samego węgla kamiennego najczęściej, nie używa się do wielkich pieców, ponieważ pod ciśnieniem słupa w wielkim piecu kruszy się albo wzdyma się i stawia duży opór wiatrom.

Pierwsza zaczęła wytapiać Anglja surówkę na koksie zamiast na węglu drzewnym ok. 1735. Prusy poszły za tym przykładem pod koniec XVIII wieku, ale jeszcze ok. 1850 więcej niż połowę żeliwa otrzymano na węglu drzewnym. Naówczas koks służył także do opalania lokomotyw, żeby uniknąć dymu, co nakazywało prawo. Dużo koksu zużywają dzisiaj odlewnie żelazne do przetapiania żelaza w piecach kupolowych (koks lejarski), metalurgia reszty metali, gaz silniczy, wodny, piece do wypalania wapna, cementu, centralne ogrzewanie i wiele innych palenisk, gdzie nie potrzeba długiego płomienia a znaczenie ma spalanie bez dymu. Dalej koksownie od lat 30 stały się przez swe wytwory uboczne: amonjak, smołę, benzol i gazy, podstawą wielu gałęzi przemysłu; sztuczne barwniki, środki lecznicze, materiały wybuchowe, różne źródła siły i światła, osobiwie jednak nawozy sztuczne znajdują się w ścisłym związku z koksownictwem, zawdzięczają mu obecny rozkwit i widoki na przyszłość.

Węgiel kamienny, jeśli go prażyć bez dostępu powietrza, daje pozostałość zwaną koksem, ale tylko węgiel spiekający się daje *koks hutniczy* dobry, twardy, porowaty. Antracyt, „węgiel chudy” daje tylko niewiele gazów, a pozostawia wprawdzie dużo ale proszkowatego „piaskowego” koksu; tak samo koks z węgla, obfitującego

\*) Na całym obszarze.



w gazy, „długopłomiennego” jest piaskowy albo jedynie słabo spieczony. „Węgiel gazowniczy” z 15—30% gazów, który z jednej strony zbliża się do długopłomiennego, z drugiej zaś do koksowniczego, spieka się silniej i daje skawalony *koks gazowniczy*, który z małych retort bywa miękki, ale z większych przestrzeni i z retort stojących, może osiągnąć dostateczną wytrzymałość. Prawdziwy węgiel spiekający się, zwany „koksowniczym” i „tłustym”, ze względu na skład elementarny stoi między gazowniczym a chudym: 5—8% O, 4½—5½% H i 85—90% C w czystym węglu; przy koksowaniu wydziela 12—24% gazów, ogrzewany staje się ciastowatym, gazy wywiązujące się robią z ciasta wzdętą masę tem ściślejszą i twardszą, im większy piec i ciśnienie działające na węgiel. Ponieważ koksownie nie zawsze rozporządzają dobrym węglem spiekającym się — (np. Śląsk Górny) — przeto ładują mniej spiekający się gatunek, ubijając do jakich ¾ objętości albo mieszają węgiel bogatszy z uboższym w gazy; w każdym razie im węgiel mniej się spieka, tem szybciej i silniej należy go ogrzewać. Nie powinno się koksować dłużej niż potrzeba do całkowitego „dostania się” jego; od zbyt długiego pozostawania w ogniu koks traci na wytrzymałości i wartości dla wielkiego pieca.

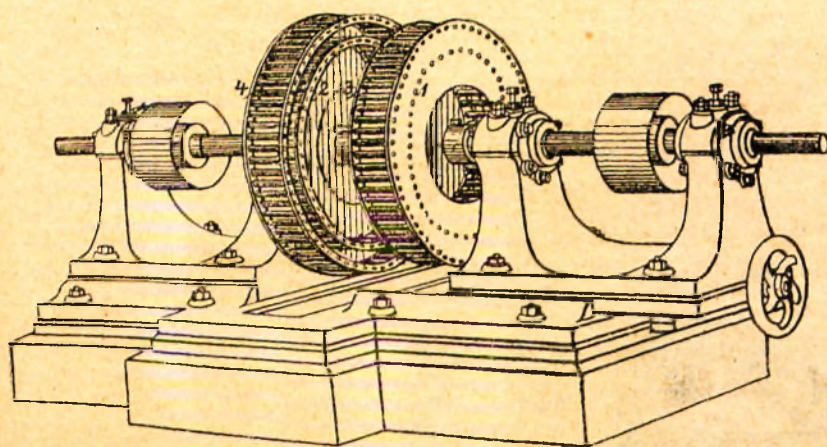
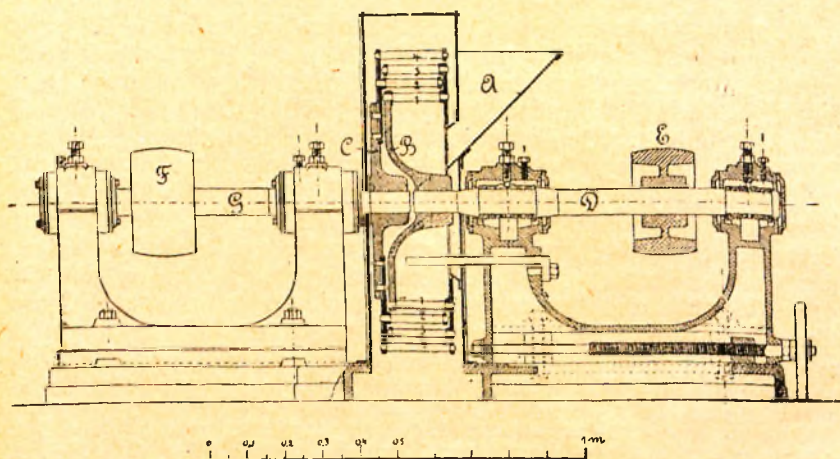
Nieznane są głębsze przyczyny zdolności spiekania się węgla; skład elementarny rzucza niewiele na to światła; mniej niż 5% a więcej niż 10% tlenu zmniejsza z reguły zdolność spiekania się. Co do zawartości wodoru węgiel spiekający się różni się ledwie w nieznacznym stopniu od węgla długopłomiennego i gazowego. Duży wpływ ma spojenie szkieletu koksów przez węgiel, który wydziela się podczas prażenia z wywiązującej się pary mazistej i gazów; smoła i ciężkie węglowodory doznają w obszernych piecach w zetknięciu z rozżarzonym ładunkiem rozkładu dalszego, silniejszego, niż w małych retortach gazowych i ten węgiel z wtórnego rozkładu w postaci delikatnie rozdrobnionej osadza się w porach koksów i podnosi znacznie jego wytrzymałość. Dlatego piece koksowe dają mniej smoly, gaz uboższy w węgiel o mniejszej wartości opałowej, niż retorty gazowe; jedynie na początku wywiązujący się gaz z pieców koksowych wobec jeszcze zimnego jądra posiada jednakową wartość z gazem retortowym co do ciężkich węglowodorów i wartości opałowej.

Dobry węgiel koksowniczy powinien mieć wysoką wydajność koksów, tem samem wywiązywać wiele gazu; obliczają najczęściej 75%, niekiedy ponad 80%, dla gorszych gatunków 70% koksów w stosunku do wagi suchej substancji. Wydajność spada ze wzrostem tlenu a jeszcze bardziej ze zwiększeniem się zawartości „wolnego t. j. przekraczającej normę (H—1/8 O) wodoru, ostatni podnosi silnie gazowanie się węgla. Na małą skalę wydajność w przybliżeniu określamy w „próbie koksowania”, ta próba pozwala jednocześnie wnioskować nieco o zdolności spiekania się na podstawie wzdymania się i spiekania się pozostającej masy koksowej; wnioski pewne można wyciągać jedynie z prób koksowania, na większą skalę dokonanych.

*Własności.* Dobry koks hutniczy bywa w dużych kawałkach, wytrzymały, twardy, mało kruchy, o drobnych porach, jasno szary do srebrzystego. Koks popękany, kruchy daje dużo gruzu, ciemna barwa wskazuje na niecałkowite skoksowanie. Wytrzymałość na ciśnienie wynosi 100—180 kg/cm<sup>2</sup>; przestrzeń porów, które mierzą przez nasycenie wodą, waha się od 40 do 60%, (węgiel drzewnego 80%), wysokie ciśnienie i temperatura, tak samo ubijanie podwyższają gęstość. Rzeczywista gęstość względna bez porów wynosi 1,6 do 2,0, „pozorna” z porami 0,8—1,0, 1 m<sup>3</sup> waży około 500 kg. Duża przestrzeń porów sprzyja spalaniu na CO i pożądana jest dla wielkich pieców, gdy małe pole porów przyspiesza spalanie na CO<sub>2</sub>, niezbędne w piecach kupolowych. Koks z gazowni z retort bywa w małych kawałkach, kruchy, miękki, o większej przestrzeni porów i lżejszy, 1 m<sup>3</sup> waży 330—400 kg. Koks hutniczy zawiera na substancję bezwodną i bez popiołu obliczone do 97% C, nadto okrągłe 0,5% H, 0,8—1,0% O, 0,8—1% N i 0,8—1% S, wartość jego opałowa wynosi 7900 do 8000 Kal., nadto miewa 5—10% popiołu i 2—3%



wody. Zawartość popiołu w najlepszych gatunkach nie powinna przekraczać 6—8‰; przygotowanie węgla koksowniczego w drodze mokrej usuwa jedynie grubsze mineralne substancje, drobniejsze bardzo niedokładnie. Gazownie, które nie przygotowują specjalnie węgla, muszą liczyć się z 8—10‰ popiołu w koksie.



Rys. 147.

Osobliwie niepożądaną bywa *siarka*, tylko nieznaczna część jej ulatnia się podczas koksowania, mało jej wydziela się przy gaszeniu z siarczków, które powstają z redukcji siarczanów, główna zaś część pozostaje w koksie związana z Ca, Mg, Fe tak, że koks procentowo prawie nie jest uboższy w siarkę, niż macierzysty węgiel. W wielkim piecu w szybie siarka nie przynosi wielkiej szkody, gdyż, powiązana z wapniem, przechodzi do żużla, ale koks, spalający się przed formami (dyszami) oddaje obficie siarkę już zredukowanemu żelazu. Węgiel drzewny zawiera daleko mniej siarki, dlatego dzisiaj jeszcze w krajach, obfitujących w drzewo, doborowe gatunki żelaza wytapiają w wielkich piecach na węglu drzewnym. Azotu zawiera koks



0,4—0,7—1,0%, przy powolnem koksowaniu w komorach azotu zatrzymuje się mniej, niż przy szybszem koksowaniu w retortach.

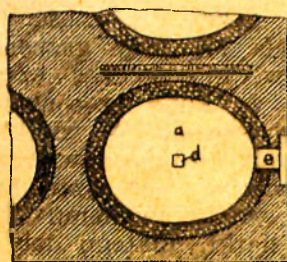
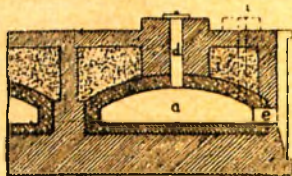
*Przygotowanie.* Koksowanie brył węgla, z początku pospolite, od dziesiątków lat zostało zaniechane, koksują powszechnie mokry drobny węgiel z 10—16% wody. Sortują węgiel wydobyty na grubszy i drobny, pierwszy idzie na sprzedaż, drobny do 10 mm. ziarna poddają czynnościom przygotowawczym, zwykle moczeniu w osadnikach, przez co usuwa się domieszki z ciężkiego pirytu żelaznego, łupku ilastego i innych skał. Rozdrobnione doskonale wpryski mineralów pozostają w węglu i jedynie przy bardzo starannem przygotowaniu osiąga się koks o małej zawartości popiołu. Ociekający drobny węgiel idzie do pieców koksowych, węgiel spiekający się z 10—12%, płomienny, bogaty w gaz, z 12—26% wody. Jeżeli węgiel do koksowania ma być ubijany, należy jeszcze bardziej rozdrobnić, również trzeba rozdrobnić, jeżeli brak naturalnego gruzu. Stosują łamacze kamieni, walce, gniotowniki, kruszarki, młyny dzwonowe, śrubowe, z reguły dezyntegratory, które nadają się szczególnie do miękkich materiałów, węgla, soli, ziemi i t. p. Maszyny rozdrabniające twarde skały, kruszce opisane są na str. 196.

Dezyntegrator rozdrabnia raptownie, znosząc żywą siłę masy, wprawionej w szybki ruch. Rys. 147 podaje przekrój i widok takiego dezyntegratora firmy Brinka i Hübnera w Mannheimie. Węgiel dostaje się przez otwór *A* między dwa jeden w drugi wsadzone bębny *B* i *C*, te zawierają po 2 (3) razem 4 (6) koncentryczne szeregi sztab żelaznych 1, 2, 3, i 4, umocowanych naprzemian na bębnach *B* i *C*. Pasy *E* i *F* obracają obydwa bębny szybko w przeciwnych kierunkach; pierścień *l* siłą dośrodkową pociąga materiał do rozdrobnienia; ten zostaje odrzucony najpierw na sztaby koła 2, które obracają się w odwrotnym kierunku, a następnie natychmiast przez pierścień 3 i 4 wydalonny nazewnątrz, za każdym razem ruch materiału bywa zniweczony przez odbicie od sztab i skierowany w odwrotną stronę.

Największe dezyntegratory mają bębny o średnicy 1,5—2 m; dezyntegrator z bębniem o 1,5 m. i 320 obrotach na minutę rozdrabnia w godzinę 20 t. węgla; z bębniem o 1 m. i 475 obrotach — 6—10 t. Im obrót szybszy, tem węgiel drobniejszy, ale tem większe również zużycie węgla.

### Piece do koksowania.

Koksowanie węgla kamiennego wykonywano z początku, na wzór zwęglania drzewa w kopcach, w otwartych mielerzach. Wkrótce jednak miejsce ich zajęły zamknięte piece wmurowane, mianowicie piece ulowe, które w Anglii a następnie we wszystkich krajach zdobyły dużą wziętość i jeszcze dzisiaj tam i w Stanach Zjednoczonych są w wielkiem użyciu; w Niemczech ostatnie takie piece zniknęły przed 30 laty.



Rys. 148.

Rys. 148 podaje taki piec ulowy używany dawniej w obwodzie Ruhr; przestrzeń o niskiem sklepieniu z szamoty, otwór do ładowania *d*, do wyładowywania *e*, średnica pieca 2,8—3,4 m., wysokość 0,8—1,5 m. na 2—3 t. węgla i 48 godzin koksowania. 30—40 sztuk ustawiano w dwa rzędy; wspólny kanał i rura wyciągowa i łączyła je z kominem; przez nie lub przez *d* wsysano ściśle odmierzoną ilość powietrza do pieca; wywiązujące się gazy i nieco węgla spalały się i dostarczały ciepła, niezbędnego do koksowania, jak w mielerzach do węgla drzewnego. Dlatego wydajność koksu wynosiła ledwie 55—60%, ale koks był wyśmienity. Pierwotne wyższe piece zasklepione w Stanach Zjednoczonych ustąpiły miejsca później również płaskim, jak na rys. 148, ładują i wypróżniają je mechanicznie.



Okolo 1855/65 wprowadzono piece Appolta i Coppée większych rozmiarów; pierwsze stojące, szybowe, drugie leżące, wąskie, długie na 9 m., obydwa ogrzewane z zewnątrz własnymi gazami dystylacji. Dalszy rozwój zdecydował na korzyść formy pieca Coppée. Osobliwą wziętość pozyskały piece Coppée, udoskonalone przez Otto: długie na 9—10 m., szerokie — 0,6 m. i wysokie na 1,5—1,7 m., pojemności 7—8 tonn węgla z okresem koksowania 48—33 godzin. Ustawiano je w długie baterje, między każdymi dwoma piecami znajdowały się liczne pionowe, a pod każdym piecem po jednym kanały do ogrzewania; w tych kanałach spalały się gazy z sąsiednich pieców z doprowadzonym powietrzem i ogrzewały pośrednio piece. Pozostawała znaczna część gazu bez użytku, można ją było zużytkować do ogrzania kotłów parowych. Wobec dobrej wydajności 70—80% koksu (z 100 suchego węgla) i solidnej budowy piece Coppée-Otto zdobyły duże rozpowszechnienie w latach 1870—90.

Nowa epoka rozwoju koksownictwa rozpoczyna się z wynalazkiem koksowni dystylacyjnej, z jednoczesnem wyzyskaniem produktów ubocznych. Już Knab-Carvès we Francji próbowali w 1865 wydzielić z gazów przed ich spalaniem smołę i amonjak, ale założycielami nowego przemysłu stali się Hüssener-Gelsenkirchen i G. Hoffmann-Gottesberg w 1881; wpłynął na to decydująco „piec regeneratory” Otto-Hoffmanna w 1883; ruchliwa firma „Dr. Otto-Dalhausen” objęła kierownictwo budowy pieców, do niej przyłączył się jeszcze Fr. Brunck-Dortmund; dzisiaj na pierwszym miejscu stoi H. Koppers Essen. Ci ludzie stworzyli ogromny nowy przemysł koksowniczy i z Niemiec przenieśli do innych krajów. Najpierw wydzielano z gazów koksownianych smołę przez oziębianie a przez wypłókiwanie wodą amonjak. W 1887 zaczęto wynywać benzol w płóczkach olejowych podług F. Bruncka; wreszcie na początku tego stulecia podjęto stosować do oświetlenia bogate w ciężkie węglowodory gazy z pierwszej fazy dystylacji. Wysoki poziom rozwoju, dotąd jeszcze nie zakończony, osiągają „piece zjednoczone” H. Koppersa, które łączą z sobą koksowanie i oświetlenie gazowe. Dawny przesąd, że uzyskiwanie produktów ubocznych pogarsza koks, został wkrótce przewyżczony: bardzo wysokie koszty zakładowe nowych pieców przyniosły w krótkim czasie obfite zyski dzięki produktom ubocznym.

W r. 1912 koksownie w Niemczech wyprodukowały w 178 zakładach z 20738 piecami, w czem 3281=16% bez ubocznej fabrykacji (1909:22%) następujące ilości:

	koksu 31,3 mil. tonn,	wartości 506 milj. mk.,	1 t. 16,2m
siarczanu amonowego	407000 t.	99,3	1 „ 244 „
smoły	1 mil. t.	21,6	1 „ 21,6 „
benzolu	135000 t.	19,7	1 „ 146 „
gazu świetlnego	150 mil. m <sup>3</sup>	2,9	1 m <sup>3</sup> 2 fen.

W r. 1900 w obwodzie Ruhr 99 zakładów z 9948 piecami wytworzyło 9,1 mil. t. koksu, wśród tych pieców było 70% płomiennych bez ubocznej fabrykacji i 30% pieców dystylacyjnych z uboczną produkcją, w szczególności było:

pieców płomiennych:		pieców dystylacyjnych:	
Coppée-Otta	6606	Hoffmanna-Otta	1082
Collina	370	z dolnem paleniskiem	1046
Bauera	8	Bruncka	346
<b>Razem</b>	<b>6984</b>	innych	390
		<b>Razem</b>	<b>2964</b>

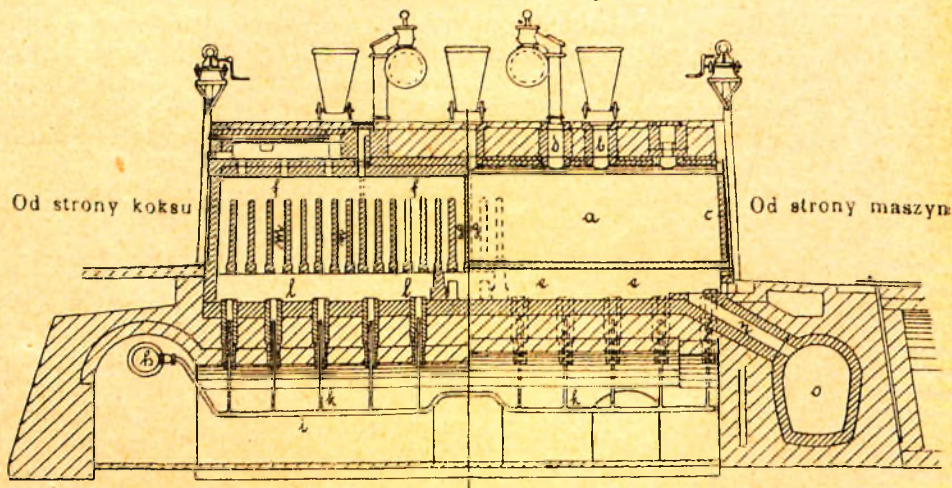
W Belgji i we Francji większość koksowni posiada piece dystylacyjne, Anglja w r. 1911 wyprodukowała 5,6 mil. koksu w 143000 piecach ulowych i 8,2 mil. (60%) w 6524 piecach dystylacyjnych; w Stanach Zjednoczonych piece zasklepione ustępują jeszcze powolnie nowym. Wojna wszechświatowa z racji znacznego popytu na amonjak, benzol i produkty smoły wzbudziła także i w tych krajach nowe życie w koksow-



nictwie. W przyznanej Rzeczypospolitej Polskiej części Śląska Górnego mamy, o ile przy ostatecznym wytykaniu granicy nie nastąpią zmiany, 11 koksowni, około 1000 pieców, przeważnie dystalacyjnych, z produkcją w przybliżeniu 1.000.000 t. koksu, 70.000 smoły, 17.000 t. siarczanu amonu i 7000 t. benzolu \*).

*Piece dystalacyjne.* Piec regeneracyjny Otto-Hoffmanna zapożyczył swą postać zasadniczą od pieca płomienno Coppel-Otta; dla lepszego wyzyskania ciepła G. Hoffmann zaopatruje piec w 2 pary regeneratorów, które ciągną się pod obydwoma bokami podłużnymi baterji, skupiając je w większą grupę. Gorący gaz z pieców idzie do kondensacji, gdzie oddaje smołę i amonjak, wraca do pieca i ciągnie z głównych rur naprzemian raz z lewej, to znowu z prawej strony, do ogrzewalni poszczególnych pieców; powietrze podgrzewają znajdujące się obok regeneratory, dwa inne regeneratory pobierają ciepło od gazu spalinowego, ciągnącego do kanału dymnego; kierunek gazu zmienia się co pół godziny. Dzięki temu rozdzielowi gazu gorącego ogrzewanie pieców staje się równomierniejsze, niż w piecach Coppel - Otta, a lepsze wykorzystanie ciepła

Przekrój AB. Przekrój CD.



Rys. 149.

w regeneracjach daje wyższą temperaturę i większą nadwyżkę gazu. Dalsze znaczne udoskonalenie w ogrzewnictwie przyniósł piec z dolnym paleniskiem Otta i Cie w r. 1896, podają go rys. 149 i 150, brak reku-peracji stanowi ich wadę.

Rys. 149 daje połowę przekroju podłużnego CD przez sam piec *a* i kanał dolny *e*, i połowę przekroju podłużnego AB przez kanał ogrzewny *lm. f.*; kanał ten leży między każdą parą pieców i podzielony jest pionowymi językami; na rys. 150 odtworzony jest przekrój poprzeczny kilku pieców *a* z kanałami ogrzewnymi i widok zewnętrzny *c*. Piece, złączone w długie baterje, mają po 10 m. długości, 2 m. wysokości i 0,5 m. szerokości, nieco węższe i wyższe od dawniejszych; większa wysokość polepsza koks, ale utrudnia, łącznie z większą długością, wyładowanie. Ładunek wynosi 7,5— 8 t. węgla, okres przerobu — 30 godzin.

Gaz gorący z głównej rury *h* idzie do rozwidlenia *i*, a stąd do rury z 10 palnikami, umieszczonemi wzdłuż pieca. Z palników urządzonych na wzór Bunsena, zasila-

\*) Wszystkie koksownie Śląska Cieszyńskiego pozostały w części przyznanej Czechom.

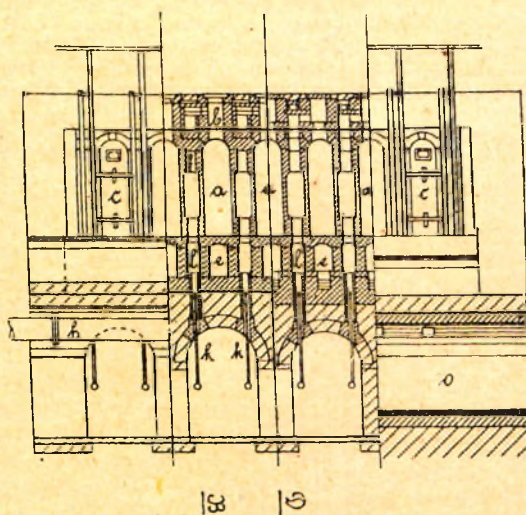


nych powietrzem z dołu, wypływa palący się gaz do kanałów *lm*, znajdujących się między każdą parą pieców, rozdziela się u góry pomiędzy pionowe języki, następnie przez *f* z prawej i lewej strony idzie do środka, przez *gg* na dół, wchodzi do podłużnych kanałów *ee* pod piecami, z nich przez *n* do kanału wyciągowego *o* i dalej do kolumny. Przez urządzenie palników piec ogrzewa się równomierniej, niż w systemie Otto Hoffmanna, gdzie gaz wchodzi naprzemian raz z prawej, to znowu z lewej strony pieca i ruch jego jest mniej opanowany. Gwoli prostszej konstrukcji zaniechano podgrzewania gazu i powietrza przez regeneratory.

Do ładowania węgla służą trzy otwory *b*; w przypadku gorzej spiekającego się węgla mokry miał przedtem ubijają w żelaznych skrzynkach (str. 278) i wsuwają do pieca spójne ciasto na płycie spodniej tych skrzynek, w razie wzdymania się węgla między ciastem a ścianką pieca pozostawia się wąską przestrzeń wolną. Produkty dystalacji gaz i para — wydzielają się przez obydwa otwory *d* do odbieralnika smoły, a następnie ssane przez ekshaustor idą do stoja cego z boku budynku, gdzie w płóciakach i chłodniakach wydziela się smoła, amonjak i benzol; nie zagęszczony w kondensacji gaz zbierają do gazometru, skąd pod stałym ciśnieniem prowadzą do rury *h* z powrotem w celu ogrzewania pieców koksowych. Piec z dolnymi palnikami był zbudowany do spalania nadmiaru gazu gorącego pod kotłem parowym, dlatego musiał znajdować się tuż przy piecach koksowniczych. Później znaczny popyt na przewyżkę gazu skłonił firmę Otto i Cie do przebudowy pieca na piec regeneratory z dolnymi palnikami i zaopatrzenia go w zasobniki ciepła; liczbę palników pomnożono z 10 do 16 i wyloty urządzone wyżej. Piece dystalacyjne Fr. Bruncka miały w regeneratory wyposażone są w rekuperatory.

Od 1900 firma K. Koppersa buduje piece koksowe regeneratory, które dają sposobność jeszcze lepszego rozdziału ciepła na ściankach pieca; regeneratory są rozmieszczone w sposób szczególny tak, że każdy piec ma dwa ustawione nie wpoprzek, jak dawniej, dla większej grupy pieców, lecz pod każdym piecem wzdłuż, nadto każdy zaopatrzony jest w przewody dla dopływającego gazu i powietrza, oraz gazu spalinowego, idącego do kominów.

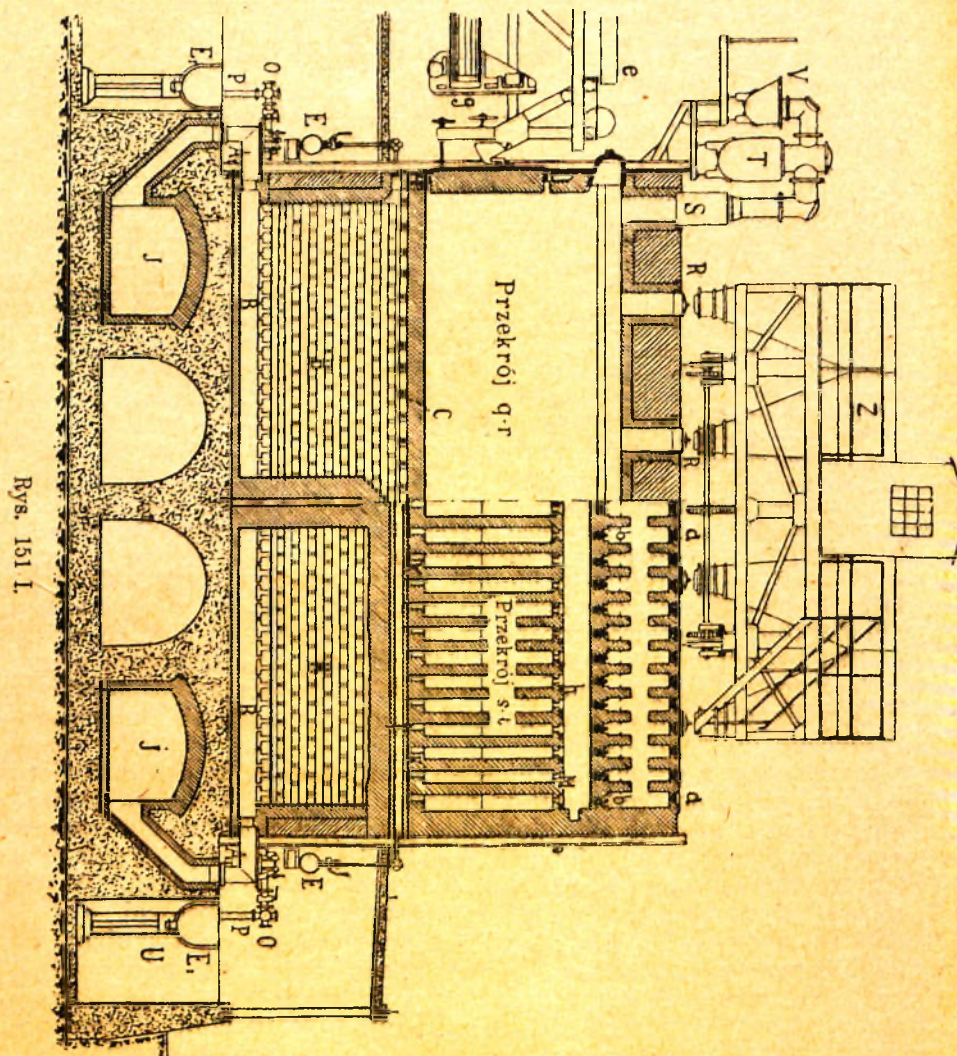
System pieców złączonych Koppersa wydoskonalił się dalej; zawiera on poważną nowość: do dystalacji w piecach koksowych można używać własnego gazu z koksowni albo dowolnie gazu generatorowego, mieszanego, wywiązywanego w specjalnych gazownikach z taniego węgla albo albo gazu wielkopieczowego o wartości opałowej 750—1200 Kal. W ten sposób pozostaje do rozporządzenia cenniejszy gaz z koksowni o wartości opałowej 4000—6000 Kal; osobiście z początku wywiązujący się „gaz bogaty” nadaje się do oświetlenia. Piece połączone odpowiednie są zarówno dla koksowni, jak i gazowni, wytwarzają one więc między temi dotąd podług różnych zasad pracującymi przemysłami i stanowią najnowszy wielce rokujący pomysł z dziedziny dystalacji węgla. Rys. 151 — 154 podaje piec złączony Koppersa podług rysunku firmy; taki piec jest w ruchu poza koksowniami także w kilku nowych gazowniach, por. str. 262.



Rys. 150.



Rys. 151 daje w połowie lewej przekrój podłożny *qr* pieca, w prawej przekrój *st* kanału ogrzewnego i regeneratora poniżej stojącego; rys. 152 II—IV przekroje grupy pieców z dwoma regeneratorami na każdy piec. Właściwy gaz z koksovania przed zagęszczeniem produktów ubocznych, idzie z głównej rury *E* na lewo, obchodzi regenerator (w którym ciężkie węglowodory rozkładają się w 1000<sup>o</sup>), i przez *C* (przy *f* na rys. 154) dostaje się do pionowych kanałów ogrzewnych; powietrze ciągnie z *B* przez dwa regeneratory do góry i przez dwa okienka paleniska przy *f*, rys. 154, również do kanału ogrzewnego. Paląca się mieszanina gazów przebiega przez pionowy kanał *h* w prawej połowie kanału ogrzewnego ku dołowi, przez dwa regeneratory (rys. 161 III) i przez *A* do kanału spalinowego *f*. Po półgodzinie prąd gazu skierowują w przeciwną stronę. Jeżeli chcemy ogrzewać „gazem obcym”, np. generatorowym, prowadzimy go z przewodu *E*, pod ciśnieniem (rys. 152) przez *P*, *O* i regenerator do kanału ogrzewnego. Gaz w ten sposób się podgrzewa; powietrze odbywa drogę tę samą, jak wyżej; spaliny ciągną również jak wyżej przez *h* i obydwaj generatory *A* do *j* (rys. 153 III).

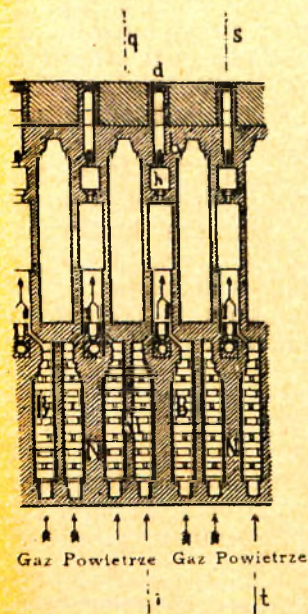


Rys. 151 I.

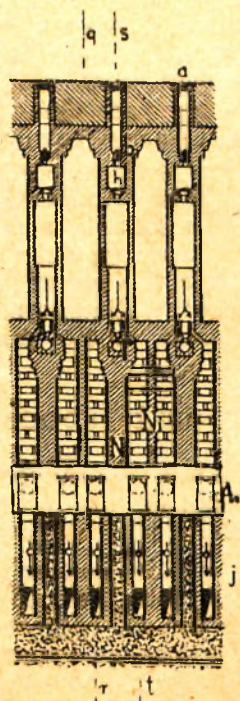
Doniosłe znaczenie przy wyborze paliwa gazowego mają trzy okienka w *f* rys. 152—54. Wentyle do gazu powietrza i spalin są umieszczone w *A* i posiadają wygodny dostęp z boku *U*. W ciągach kanału ogrzewnego można palenie regulować zapomocą



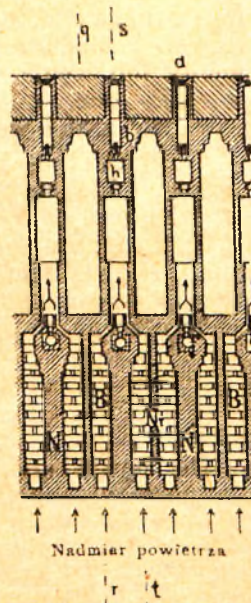
zasuw z góry. Wąskie ścianki  $N_1$  oddzielają pomiędzy sobą dwa kanały powietrzne lub dwa kanały gazowe tak, że pewne nieszczelności szkodzą mało; natomiast grube podpory  $N$  oddzielają dokładnie gaz od powietrza. Piece ładują z góry przez 4 otwory  $R$  z wózka  $Z$  jednocześnie, poziomnica  $e$  z lewej strony wyrównywa powierzchnię; gaz idzie przez  $S$  do odbieralników  $T$  albo  $V$ .



Rys. 152 II.



Rys. 153 III.



Rys. 154 IV.

Koks „dojrzały“ wytłacza się z pieca, po otwarciu obydwóch płyt czołowych, zapomocą stęporu  $q$  poruszanego mechanicznie, dzieje się to od „strony maszyny“ w kierunku przeciwległej „strony koksowej“, koks ma wygląd rozżarzonych do czerwoności graniastosłupów, które łupią się, na wzór bazaltu, dosyć prawidłowo w kierunku  $q$  posuwającego się procesu koksowania, pionowo do ścianek bocznych i do podstawy. Na poziomej platformie lub pochyłej rampie koks gasi się natychmiast zimną wodą; unoszące się obłoki pary wodnej pociągają z sobą nieco siarkowodoru. Od niedawna gaszą dogodniej w wózku, obejmującym zawartość pieca, zanurzając go w wodzie. Potem koks sortują na kawałki powyżej 8 cm., które ładują do wagonów kolejowych, i na drobniejsze, które idą do dalszej przeróbki: do centralnego ogrzewania, do wyrobu gazu wodnego i t. d., rozdrabniają go dalej i dzielą podług wielkości ziarna.

W ciągu okresu życia ludzkiego, zawartość pieca zwiększyła się do 15 t, długość do 12 m., wysokość — 3 m., a szerokość zmniejszyła do 0,45 m. Tę granicę stawia trudność wytłaczania. Okres dojrzewania koksu, który spada w miarę zmniejszenia szerokości a wzrostu temperatury skrócił się do 24, nawet 16 godzin. W następstwie wyższej tem-



peratury i bardziej równomiernego ogrzewania koks stał się lepszym, a nadmiar gazu dosięgnął 50, nawet 60%. Nakład ciepła na 1 kg. wilgotnego koksu wynosi okragło 700 Kal., z czego mniejsza część związana jest z dystylacją. Znaczną część powodzenia przypisuje się ulepszonemu materiałowi budowlanemu, kwaśnej albo obojętnej szamocie, kamieniom krzemianowym, które muszą być odporne nie tylko na działanie wysokiej temperatury i jej znaczne wahania, lecz także na wpływy czynników mechanicznych i chemicznych; osobliwie niebezpieczne bywają sole alkaliczne szamoty lub węgla, które często zawierają NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i t. d.; w żarze dysocjują one, z iłem tworzą podwójne krzemiany alkaliczne i mogą spowodować zmiękczenie i skruszenie powierzchni kamieni.

Największą koksownię w świecie posiada Indiana Steel Co w Gary w Stanach Zjednoczonych, gdzie Koppers w 1909 wybudował 560 pieców, wielkości 11,3×3×0,48 z ładunkiem 12<sup>1</sup>/<sub>4</sub> t. i okresem koksowania 16<sup>1</sup>/<sub>4</sub> godziny; zakłady te wytwarzają dziennie 8000 t. koksu z 10000 t. węgla. Największa koksownia w Niemczech zakładów żelaznych „Gwarentwo cesarza niemieckiego“ w Hambornie produkuje w jakichś 700 piecach różnego rodzaju dziennie 4500 t. koksu i nadmiar 1 mil. m<sup>3</sup> gazu.

### Produkty uboczne.

Do wyzyskania produktów ubocznych z gazu koksownianego za wzór posłużyły metody gazowni, ale już oddawna ostatnie upatrują swe mistrzynię w koksowniach z ich daleko potężniejszymi urządzeniami.

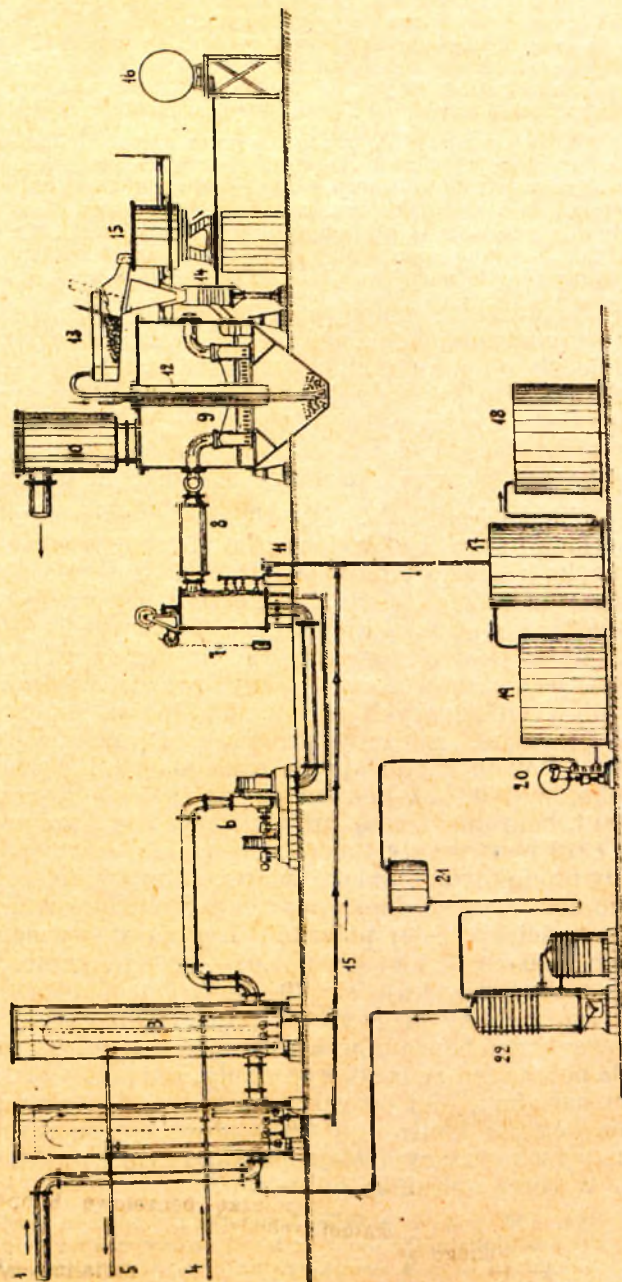
*Smola.* Gazy ciągną z pieców koksowych, mając ok. 500°C, przez rurę pionową, na 3—5 m. wysoką, wchodzą do długiego odbieralnika, leżącego na piecach, w nim osiada najgęstsza maź; poszczególne piece odgradza tutaj na sucho od głównego przewodu kłapa lub talerz, a nie zanurzenie w smole. Szeroka rura odprowadza gaz o 200—300°C do chłodników, stojących z boku, najpierw chłodników rurkowych powietrznych, następnie wodnych, gdzie gaz oziębia się do 30°. Główna ilość smoły zagęszcza się, tylko lekkie oleje i nieco naftaliny pozostaje w stanie pary. Z gazu, obfitującego w wodę, skrapla się odrazu znaczna ilość wody amonjakalnej. Smoła i woda spływają do dużego zbiornika, gdzie się oddzielają jedna od drugiej. Delikatna mgła ze smoły unosi się w gazie, zatrzymuje ją, jak w gazowniach, aparat Pelouze'a (str. 264), znajdujący się za ssakiem gazowym. Koksownie dostarczają ledwie 1—3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>% smoły ze 100 węgla, najczęściej 2—3% wobec 5% wydajności z małych retort w gazowniach.

*Siarczan amonu.* Amonjak jest najcenniejszym produktem ubocznym, powstaje nieco obficie z mialu węglowego z 10—16% wody, niż z suchego węgla, średnio 1,2% a nawet 1,5% siarczanu amonowego, po obliczeniu na 100 suchego węgla. Znaczna część amonjaku 25—50% ogółu, zagęszcza się z obfitą wodą już w chłodnikach razem ze smolą, a mianowicie całkowicie „nielotny“ NH<sub>3</sub> powiązany z HCl i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; większość „lotnego“ węglanu i siarczku idzie w postaci pary dalej do płóczek amonjakalnych. Wiele koksowni wypiókuje podług dawnej metody *wodą* w „skruberach“, wysokich na 10 m., szerokich na 3 m., z żelaza kutego, w których poprzez poziome rusztowanie drewniane ścieka woda, albo skuteczniej w płóczkach wzorowych, w leżących cylindrach (str. 265). Woda amonjakalna zawiera zwykle



zależnie od stopnia uprzedniego oziębienia, ledwie 0,8—1,5%  $\text{NH}_3$ ; wymaga ogromnych aparatów do odpędzania  $\text{NH}_3$ , wiele pary i daje wiele wód odpływowych, stanowiących uciążliwy balast.

Od dziesięciu lat koksoownie otrzymują bezpośrednio siarczan amonu, wprowadzając gaz z pieców koksowych wprost do kwasu siarkowego. Następują przytem duże trudności do przewyciężenia, aby smoły nie uszkodzić przez kwas, a zarazem otrzymywać, w ruchu ciągłym *stabilny* siarczan amonu, a więc usuwać wodę z gazu w stanie pary z roztworu soli. *Brunck*, który pierwszy podjął to zadanie (bez powodzenia), oziębiał gaz tylko do  $120^\circ$ , przez co pozabawiał go smoły jedynie niecałkowicie i prowadził gaz w tej temperaturze do kąpieli z kwasem siarkowym; *Otto* kieruje do kwasu gaz o temp.  $70^\circ$  albo zimny, oddzielnie traktując dalej roztwór stałych soli, skroplonych ze smołą. Najlepiej dotąd rozwiązał zagadnienie *H. Koppers* i jego urządzenia znalazły już najszersze rozpowszechnienie i wyrugowały dawne płóczki wodne. Rys. 155 podaje takie urządzenie *Koppersa* w najświeższym wykonaniu podług rysunków firmy.



Rys. 155.

Gaz idący z 1 oziębia się w obydwóch chłodnikach powietrznych 2 i 3 do  $40-30^\circ$ , wszystka smoła się zagęszcza, wyjątek stanowi główna ilość lekkich olejów i trochę naftaliny; jednocześnie skrapla się większa część wody z 25—50% ogólnej ilości amonu.



njaku — wszystkie stałe sole amonowe. Smoła i woda amonjakalna spływają do zbiornika 17, skąd smoła dostaje się do 18, a woda amonjakalna do 19. Gaz pędzony dmuchawą turbinową 6 przechodzi przez aparat Pelouze'a 7, znowu podgrzewa się w 8 do 60° przeciwnym prądem gorącego gazu z pieca i doprowadza do dużego „saturatora“ 9, naładowanego 50% kwasem siarkowym. Ponowne ogrzewanie, „przegrzewanie“ w 8 ma na celu niechybnie odparować wodę z kwasu  $H_2SO_4$  w saturatorze, co nie zawsze następuje od ciepła zubożenia siarczanu. Saturator w podobnym zarysie był już podany na str. 154; 10 jest to ługownik, 13 skrzynia ociekowa dla soli wyjętej, 15 — wirówka i 16 naczynie do  $H_2SO_4$ , którym napełnia się saturator przez 14.

Woda amonjakalna przechodzi przez 20 i 21 do aparatu odpędzającego 22, stąd po dodaniu wapna celem rozłożenia soli nielotnych odpędza się amonjak i ubogi w wodę doprowadza znowu do głównego prądu gazu i chłodnika 2, wreszcie dostaje się on do saturatora. Ilość amonjaku zagęszczonego z wód wynosi około 25—50% całości, a ilość wody zaledwie jakie  $\frac{1}{4}$  otrzymywanej w dawnej metodzie, dlatego aparat odpędzający jest znacznie mniejszy; mamy znaczną oszczędność na parze ogrzewnej i pracy, a nadto powstaje mniej wód sciekowych.

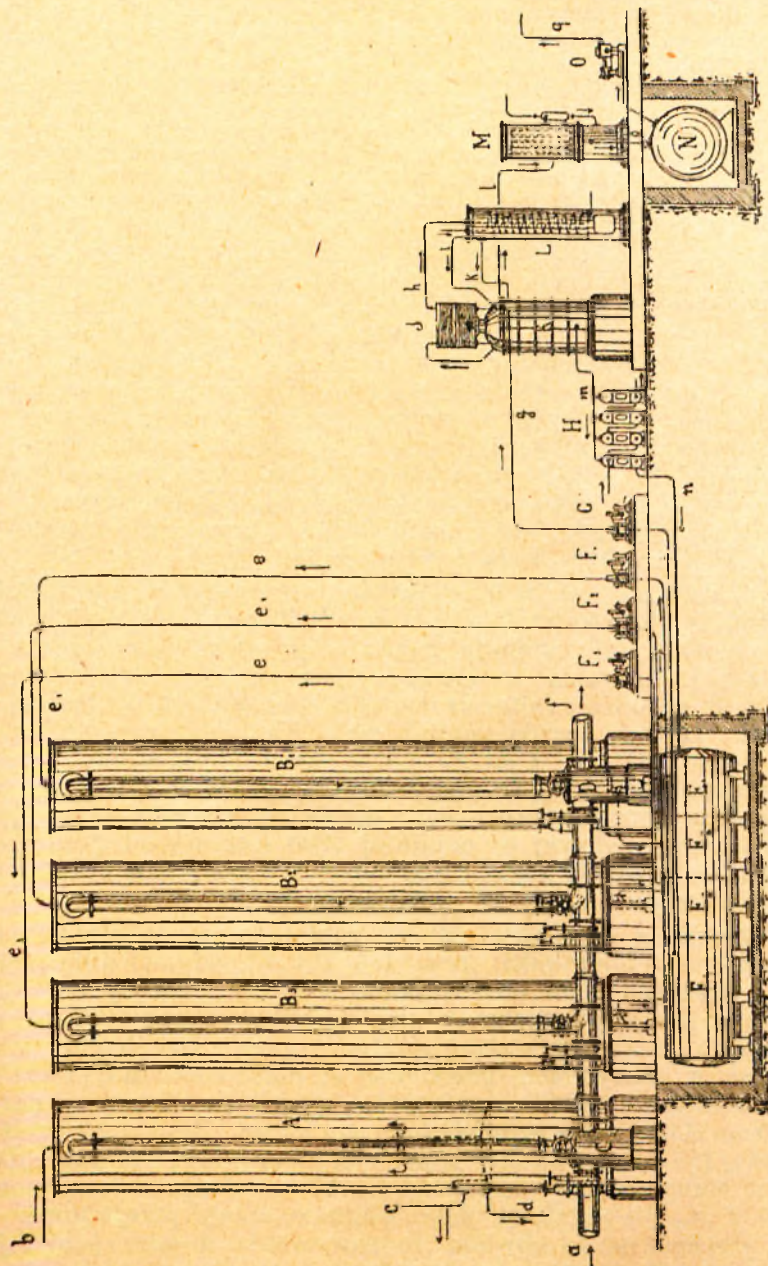
Zagadnienie usunięcia amonjaku z gazu koksowni zapomocą  $H_2SO_4$  za jednym zamachem, nie zostało rozwiązane i zdaje się tymczasem nie nadaje się do rozwiązania, zwalczyć trzeba by również wywiązywanie się w saturatorze kwasu solnego z  $NH_4Cl$ . Bezpośrednie, słuszniej nawpół bezpośrednio otrzymywanie siarczanu amonowego Koppersa wprowadzono i w niektórych gazowniach (w Pencie 1918, w Królewcu 1916), skoro się okazało, że kwas siarkowy nie szkodzi gazowi świetlnemu.

*Płóczka benzolowa.* Ze 100 kg. węgla kamiennego podczas suchej dystalacji powstaje w okrągłej liczbie 1 kg. benzolu z homologami, „benzolu lekkiego“; mniej dostaje się z węgla ubogiego w gaz, niż z bogatego; zaledwie 5—10% zagęszcza się razem z mazią w chłodnikach, 90—95% wobec wysokiej prężności pary benzolowej (str. 266) pozostaje w gazie w postaci pary. Ponieważ benzol w gazie służącym do ogrzewania, jest stanowczo zbyt cenny, przeto wymywa się go w „płóczkach benzolowych“, idących za amonjakalnemi, zapomocą zraszania olejami. Ten przemysł, założony przez Fr. Bruncka w 1887, rozwijał się z początku powoli z powodu znacznego spadku ceny na benzol, następnie szybko; w 1900 24 koksownie na 99 w obwodzie Ruhry otrzymywały 12000 t. benzolu, dzisiaj prawie wszystkie wprowadziły płóczki benzolowe i w 1913 wytworzyły 135000 t. benzolu o wartości 20 milj. mk.; w czasie wojny produkowano daleko więcej. W wysokich cylindrach żelaznych o poziomo ustawionych dnach poprzecznych dziurkowanych, przez które wznosi się gaz, ścieka „olej płóczki“, frakcja smoły pogazowej wrząca w granicach 200—300° i gęstości 1,05—1,06, płókanie wymaga jak najniższej temperatury, uzyskuje się 70—90% całego benzolu lekkiego, najczęściej 5—8 kg. z tonny gazowanego węgla. Wzbogacony olej z płóczki po oddystylowaniu zeń benzolu wraca do płóczki; od czasu do czasu w celu usunięcia pobranych związków ze smoły, związków siarki, a osobliwie znacznej ilości naftaliny, olej oczyszczają przez dystalację. Skuteczność wymywania benzolu kontrolują przez absorbcję na małą skalę benzolu w czystym wysokowrzącym oleju parafinowym i ważenie albo przez oziębianie gazu w rurce spiralnej do — 70°.

Rys. 156 podaje płóczkę benzolową Koppersa podług szkicu firmy. Gaz z płóczki amonjakalnej wchodzi z lewej strony w *a* na dole do „końcowego chłodnika“ *A*, wysokiego na 18 m. a szerokiego na 3 m.; tam oziębia gaz woda, która wpływa w *b*, a wypływa w *d*; wydzielająca się stała naftalina zakłóca często proces. W osadniku wodnym *C* gaz pozostawia porwane krople wody i następnie przepływa przez szereg 3 połączonych z sobą rurą płóczek benzolowych *B*<sub>1</sub>, *B*<sub>2</sub> i *B*<sub>3</sub>; w każdej płóczce ścieka olej, podnoszony do góry przez pompę *F* i z trzech rur *l* u góry i talerza rozpryskiwany w postaci drobniutkiego deszczu. W osadniku olejowym *D* gaz uwalnia się od



kropki oleju i opuszcza płóczkę w *f*. Benzol, obciążony olejem, gromadzi się w „zbiorniku oleju” *E*, podzielonym na 4 przegrody: olej, najuboższy w benzol z *B*<sub>1</sub> idzie do przegrody *E*<sub>2</sub>, z płóczki *B*<sub>2</sub> do *E*<sub>3</sub>, z *B*<sub>3</sub> do *E*<sub>4</sub>. Z *E*<sub>4</sub> czwarta pompa olejowa, będąca w stałym ruchu, zabiera olej i prowadzi przez rurę *g*, „wymieniałnik ciepła” *J*,



Rys. 156.

podgrzewalnik *L* z węzownicą do pary, *s* z niego przez rurę *k* o temp. 120° do „odpędzalnika benzolu” *k*; tutaj lekki benzol oddziela się przez dystalację od oleju płóczki. Olej lekki zagęszcza się w chłodniku *M* i ścieka do zbiornika *N*, gorący olej płóczki wraca, po dobrem oziębieniu w chłodnikach *H* do zbiornika olejowego *E*<sub>4</sub>.



Surowy olej lekki, który wrze przy w 80—180°, poddaje się natychmiast jeszcze raz dystalacji w kotle z kolumną rektyfikacyjną (brak jej na rysunku); dystalacja pozostawia, zastygającą na zimno resztę, z surowej naftaliny; dalej następuje oczyszczanie chemiczne stężonym kwasem siarkowym i ługiem sodowym, wreszcie rektyfikacja i podział na 90°-wy benzol, toluol, ksylol, „solwent naftę”. Np. do 100° przechodzi 66% 60°-wego benzolu, w 100—120° — 13% toluolu, w 120—140° — 10% ksylolu i do 200° reszta. Dalszym oczyszczeniem produktów koksownie same się nie zajmują (por. „Oleje mineralne”).

Gaz z płóczek benzolowych służy przede wszystkim do ogrzewania pieców koksowych, zawiera jeszcze siarkowódór i niewiele cyjanowodoru. Obydwóch tych składników nie wyzyskują z reguły; cyjanowodoru dlatego, że dla takiej ilości brak zastosowania; siarkowódór spala się najczęściej bezużytecznie pod piecami koksowymi na dwutlenek siarki, niektóre jednak gazownie zaczęły przerabiać go na siarkę. Do pędzenia silników gazowych należy uwolnić gaz od siarkowodoru, a do oświetlenia również i od cyjanowodoru.

*Gaz świetlny z koksowni.* Znaczna przewyżka dobrego gazu w koksowniach, która podniosła się dzięki udoskonaleniu pieców do 50 a nawet do 60% wytwórczości, stworzyła nowe zastosowanie, bardziej ekonomiczne, niż spalanie pod kotłami. Nadwyżką gazu ogrzewają piece martenowskie; jeżeli huty połączone są z koksowniami, pędzą silniki, stosują do wytworzenia energii elektrycznej na bliższą i dalszą odległość. Do tych samych celów mamy do rozporządzenia gaz wielkopiecowy o znacznie mniejszej wartości opałowej, w ten sposób w niemieckim obwodzie węglowym i żelaznym powoływały ogromne *centrale elektryczne*, które, jak reńsko-westfalskie zakłady elektryczne w Essen Ruhr, dają więcej prądu, niż miasto Berlin; centrale z prawego brzegu Renu dały w roku 1917 prądu 1 milj. kw./h.

Najważniejszym od 10 lat stało się zastosowanie nadwyżki gazu w koksowniach do oświetlenia. Gaz z koksowni o średniej wartości opałowej ok. 4000 Kal. ustępuje gazowi z gazowni; ale podczas pierwszych godzin koksowania wydziela się gaz bogaty w ciężkie węglowodory, ma on do 6000 Kal., (niższej) wartości opałowej; ta obniża się następnie powoli, wreszcie spada poniżej 2000 Kal., gaz zawiera wtedy do 80% H i ponad 10% N. Dlatego np. z okresu koksowania 36 godzinnego oddzielają pierwszy gaz, który wywiązuje się w ciągu pierwszych 4 do 16 godzin, odprowadzając przez oddzielny przewód, jako „gaz bogaty” o wartości opałowej co najmniej 5000 Kal./m<sup>3</sup>, od gazu późniejszego „ubogiego”; ostatni stosują jak dotąd do ogrzewania pieców koksowych, natomiast gaz bogaty do oświetlenia.

Do oddzielenia obydwóch partyj potrzebne są na piecach koksowych podwójne odbieralniki (rys. 150 *T* i *V*), odpowiednie podwójne przewody i urządzenia do oczyszczania, i w samej rzeczy istnieją one wszędzie tam, gdzie wyodrębniają gaz świetlny. Przystawiając szyber w odbieralniku, osiągamy zmianę kierunku gazu. Gaz bogaty traktują następnie jak w gazowniach, przechodzi on przez chłodniki, płóczki amonjakalne, naftalinowe i suche oczyszczanie, przyczem zatrzymuje parę benzolu, wreszcie zbiera się w specjalnym gazometrze. Stąd rozprawdza się go do bliższej lub dalszej okolicy zapomocą przewodów, starannie uszczelnionych rur Mannesmanna, szerokich do 50 cm.; ciśnienie z początku wynosi do 2 at., do regulacji jego włączają stacje przejściowe. Miejscowości, przyłączone do obwodu zaopatrywania w gaz, pobierają gaz do swych dawnych gazometrów i rozdzielają go na miejscu, jak dawniej. Z początku oddzielne miejscowości utrzymywały część własnych pieców retortowych w ruchu, aby zabezpieczyć się od ewentualnych zakłóceń ruchu w koksowni, a gaz otrzymywany oczyszczaly jeszcze



raz; z chwilą, kiedy kilka koksowni jednocześnie zasila wspólny system rur, a gaz oczyszczają jak najlepiej, oddzielne miejscowości zamknęły swe gazownie.

Essen Ruhr uzyskało oświetlenie gazowe z koksowni w 1905, Gelsenkirchen w 1908, Barmen w 1911, obecnie rozszerzyło się ono na większość miejscowości obwodu reńskiego-westfalskiego, włączając Solingen, Remscheid i Wesel. Największą sieć rur posiadają zakłady w Hambornie (Thyssen), dla Barmenu, położonego o 50 km. na południowy wschód i dla Wesela tyleż odległego na północny zachód. Z niektórych gwarectw pod Essen idą przewody wspólne 140 km-owe między innymi do Remscheidu. Tak samo na Śląsku Górnym, Dolnym, w obwodzie Saary, we Francji, Anglii, a osobiście w Stanach Zjednoczonych gaz świetlny z koksowni pozyskał bardzo wielką wziętość. Koszt produkcji 1 m<sup>3</sup> tego gazu wynosił ledwie 1 fen., ale koszty przewodów są znaczne, oddawano gaz ten po 2,5—4 fen. W Niemczech oszacowano zużycie tego gazu w 1909 na 25 milj., w 1917 na 200 milj. m<sup>3</sup>, co stanowi 7—8% ogólnej ilości zużytego gazu do oświetlenia. Koksownie niemieckie mogłyby z łatwością dostarczyć 3000 milj. m<sup>3</sup>, więcej niż wszystkie gazownie, ale oddalenie stawia tutaj niekiedy granicę zastosowaniu.

Eksploatacja gospodarcza węgla kamiennego stawia jeszcze pierwsze kroki; bezpośrednie spalanie węgla, co stanowi regułę, wyzyskuje wartość opałową w najwyższym stopniu niedoskonale; panuje co do tego zgoda, że węgiel kamienny powinno się zastąpić gazem lub przynajmniej koksem, ażeby wielki przemysł, który zawdzięcza swą egzystencję produktom ubocznym: amonjakowi, benzolowi i smole, mógł istnieć i wzrastać; konieczności wojenne doprowadziły już do znacznego rozpowszechnienia palenisk koksowych. Przedewszystkiem domaga się lepszego rozwiązania kwestja azotowa. Uzyskanie ledwie 20% azotu nie odpowiada wysokiemu stopniowi rozwoju techniki obecnej. Należy się spodziewać, że zespolenie naukowych badań węgla, np. w specjalnym instytucie w Mülheim-Ruhr w Niemczech, w inst. „Metan“ u nas zbliży do tego celu.



## HUTNICTWO ŻELAZA.

Lit. Gemeinfaszliche Darstellung des Eisenhüttenwesens 1915 *Geilenkirchen* Grundzüge des Eisenhüttenwesens I 1911; *Osann* Einführung in die Metallographie 1915; *Anczyz*. Wykład technologii metali cz. I 1913, cz. II 1916.

Zapoznanie się człowieka z żelazem sięga czasów przedhistorycznych, aż do tak zwanego „wieku brązowego”. Przed 5.000 lat mieszkańcy Egiptu i Indyj używali żelaza do wyrobu broni, narzędzi i sprzętów rolniczych; prawdopodobnie metal ten otrzymywali tak samo, jak dzisiejsze plemiona koczownicze, to znaczy zapomocą ręcznych miechów skórzanych, w ogniskach otwartych, zwanych inaczej „fryszerskimi”. Od czasów rzymskich aż do końca wieków średnich w Europie otrzymywano ubogie w węgiel żelazo zgrzewne pod postacią nieprzetopionego kłębu ciastowatego bezpośrednio w niskich piecach półwielkich, i to przy kuźniach leśnych w związku z fabrykacją węgla drzewnego. Tego rodzaju półwielkie piece utrzymały się w Niemczech i Styrii do XIX stulecia.

W czasie od 1400 do 1500 roku zaczyna się drugi okres historii żelaza. Jednocześnie z wprowadzeniem mocnych dmuchaw o napędzie wodnym, kuźnie przenoszą się nad brzegi potoków górskich, a wysokość pieców wzrasta do 8 metrów. W tych „wielkich piecach”, które, jak i dawniej, prowadzono na węglu drzewnym, temperatura podniosła się do tego stopnia, że stało się już rzeczą możliwą wytapianie płynnego żeliwa\*) o znacznej zawartości węgla. Materiał ten można było stosować bezpośrednio do celów odlewniczych, większą jednak część jego przerabiano na kowalne żelazo zgrzewne. Żeliwo odwęglano zapomocą działania powietrza w ognisku fryszerskim, prowadzonym na węglu drzewnym, przyczem przez zgrzewanie poszczególnych kawałków powstawał w stanie ciastowatym kłęb żelaza, z którego przez młotowanie usuwano żużel. Poczynając od roku 1784, ognisko fryszerskie zostało zastąpione w Anglii przez bardziej wydajny „piec pudlarski”, w którym świeżenia dokonywał płomień z paleniska, prowadzonego na węglu kamiennym; dzięki temu umożliwiony został masowy wyrób żelaza, a Anglja w ciągu całego stulecia zajmowała pod tym względem stanowisko przodujące. Obecnie w piecach pudlarskich wytwarzają jeszcze małe ilości żelaza zgrzewnego.

Trzeci okres, już nowoczesny w historii hutnictwa żelaza, rozpoczyna się w r. 1855 z chwilą wprowadzenia przez Bessemera świeżenia zapomocą powietrza wtłaczanego. Przez płynne żeliwo w gruszce Bessemera przepuszcza się powietrze, które w ciągu krótkiego czasu odwęglą z łatwością kilka tonn materjału surowego i przetwarza go na płynne żelazo kowalne, znane pod nazwą „żelaza zlewne” lub „stali zlewnej”. Wynaleziony w roku 1878 „proces zasadowy Thomasa” umożliwił defosforyzację żeliwa, co posiadało znaczenie rozstrzy-

\*) Surówki, surowca.



gające dla przemysłu niemieckiego, który do tej pory nie był w stanie korzystać z bogatych w fosfor rud żelaznych „Minette”. Wielkie zapotrzebowanie żelaza kowalnego, wywołane wynalezieniem około roku 1800 maszyny parowej i budową od roku 1850 kolei żelaznych, można było zaspokoić wyłącznie dzięki wytapianiu żelaza zlewnego w konwertorach. Dodać tu wypada zwiększoną wydajność wielkich pieców, zastąpienie węgla drzewnego koksem, zwiększenie mocy dmuchaw przez napęd od maszyny parowej i ogrzewanie powietrza zapomocą gazów wylotowych; wysokość wielkich pieców powiększono z 8 m. do 20—30 m., a współczesna wydajność ich wzrosła z 1—5 t. do 200—600 tonn na dobę. W ostatnich czasach jakość żelaza zlewnego również znacznie się polepszyła przez dłuższe świeżenie w piecach płomiennych Siemens-Martina, które w przeciwieństwie do procesu pudlarskiego dają produkt w stanie płynnym, oraz przez wytwarzanie w mniejszych ilościach przedniego gatunku stali tyglowej i stali elektrycznej.

Wytwórczość wszechświatowa żeliwa (surowca) wynosiła około roku 1800 w przybliżeniu 825000 t., 1850 r.—4750000 t., 1900 r.—40,4 milj. tonn, 1913 r.—76,5 milj. tonn. Wzrost wytwórczości wspomnianej, jak to uzmysławia graficznie rys. 157, stał się w ostatnich latach 20 olbrzymim, osobliwie w Stanach Zjednoczonych i w Niemczech, przy czem na rok 1908 przypada mocne zahamowanie życia gospodarczego (zastój przemysłu angielskiego w roku 1912 był skutkiem rozruchów robotniczych). Stany Zjednoczone wytwarzały w roku 1913 na głowę ludności 324 kg., Belgja 303 kg., Niemcy 287 kg., Francja 121 kg. i Rosja 4,3 kg.

Rzesza Niemiecka wraz z Luksemburgiem wytwarzała żeliwa według gatunków:

	1909	1913	
żeliwa odlewniczego	2316000 tonn	3,64	miljonów tonn = 18,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
żeliwa tomasowskiego	8267000 "	12,19	" " = 63,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
żeliwa bessemerowskiego	319000 "	0,37	" " = 1,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
żeliwa pudlarskiego	666000 "	0,49	" " = 2,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
żeliwa zwierciadlistego i martenowskiego	1057000 "	2,60	" " = 13,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	12625000 "	19,29	" " = 100 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Wartość=około 690 milionów mk. Wartość=około 1000 milj. mk.

Z ogólnej ilości wytworzonego w r. 1913 żeliwa 44<sup>0</sup>/<sub>0</sub> wytopiono z rud obcych.

W roku 1913 Niemcy wraz z Luksemburgiem wydobyły 35,9 milionów tonn rudy żelaznej o 32<sup>0</sup>/<sub>0</sub>-ej przeciętnej zawartości żelaza, przy czem <sup>4</sup>/<sub>5</sub> wydobycia, wartości około 98,8 miliona marek, przypadło na gatunek „minette”. Przywóz rudy żelaznej do Niemiec, głównie szwedzkiej, francuskiej i hiszpańskiej, wynosił w tym samym roku 14 milj. tonn. W 337 czynnych wielkich piecach wytopiono 19,3 milj. tonn żeliwa z 43,6 milj. t. rudy przy użyciu 20 milj. ton koksu; do tego należy dołączyć 6834 t. żeliwa, wytopionego w 6 wielkich piecach, prowadzonych na węglu drzewnym przy użyciu 8974 t. paliwa. Statystyka Rzeszy Niemieckiej z r. 1913 podaje następujące wartości dla wytworów przemysłu żelaznego według poszczególnych działów: wielkie piece — 1088 milj. mk; odlewnie—721, pudlarnie—23, stalownie nowoczesne—1604 i walcownie—2348 milj. marek. Wywóz żelaza i wytworów żelaznych wynosił 7,1 milj. tonn, wartości 2026 milj. mk. przy wartości ogólnego wywozu 10180 milj. mk., odpowiedni przywóz posiadał wartość 446 milj. W całym przemyśle żelaznym Niemiec (bez Luksemburga) pracowało 369000 osób z płacą ogólną 559 milj. marek. Statystyka żelaza zlewnego na str. 320.

W Polsce przemysł żelazny rozwijał się głównie na Śląsku Górnym i w Kongresówce, większość hut na Śląsku Cieszyńskim pozostała w części przyznanej Czechom.

Wytworzono surowca w roku 1912:

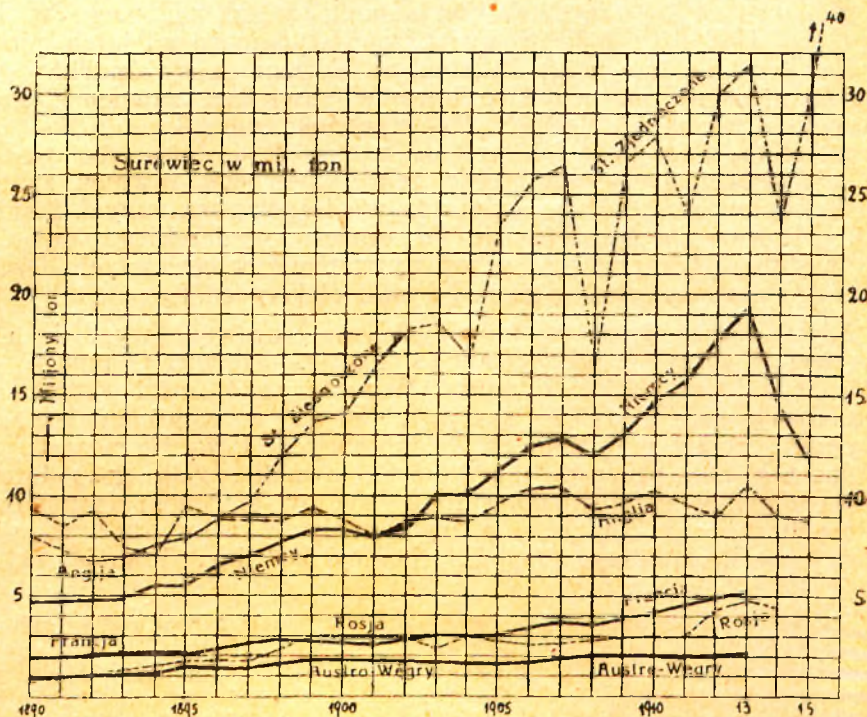
W Kongresówce	392,540 tonn
Na Śląsku Górnym	1,048,356 tonn.



Do produkcji żeliwa w r. 1913 zużyto w t.;

	rudy, żużli i okruchów surowca	topników	koksu
W Kongresówce	840686	173581	425354
Na Śląsku Górnym	1924396	545537	1217895

połowa przeszło pieców hutniczych Górnego Śląska przypada Polsce.



Rys. 157.

Polsce przypada również prawie całkowita produkcja rudy żelaznej Górnego Śląska, która w r. 1913 wynosiła 138204 tonn. Wytwórczość rudy żelaznej w Kongresówce wynosiła w roku 1910 okragło 167000 tonn, w Galicji w roku 1911 4551,5 tonn. Jak widać huty na Śląsku produkują głównie z rudy obcej.

### Gatunki żelaza.

Żelaza chemicznie czystego nie wytwarza się w ilościach większych; punkt topliwości jego wynosi 1529°; żelazo techniczne zawiera stale węgiel, jako składnik zasadniczy, a prócz tego — w większej lub mniejszej ilości domieszki krzemu, manganu, siarki i fosforu niezależnie od specjalnych stopów krzemowych, manganowych lub innych. Odróżnia się: a) żeliwo (surowiec), jako zawierające węgla ponad 1,7% i b) żelazo kowalne o zawartości węgla mniejszej od 1,7%.

1. *Żeliwo* zawiera zwykle 6 — 10% domieszek, z których 3 — 4% stanowi węgiel; topi się bez uprzedniego miękczenia, jest kruche, a więc — niekowalne: a) *Żeliwo szare* o punkcie topliwości — 1200°. Większa część rozpuszczonego w płynnej masie węgla wydziela się podczas tężenia pod postacią grafitu; przełam szary, zawartość Si wynosi 2 — 3%. *Żeliwo szare*, przerobione do celów odlewniczych, nazywa się żelivem przetopionem. b) *Żeliwo białe* o punkcie topliwości — 1100° za-



wiera węgiel niemal całkowicie związany chemicznie, bardzo mało lub wcale nie zawiera grafitu; przełam jasny; jest to materiał twardszy i kruchszy od żeliwa szarego, służy przeważnie do wyrobu żelaza kowalnego. Przy zawartości manganu od 5—20% budowa jego staje się gruboziarnistą, a sam stop nazywa się żeliwem zwierciadlistem. Stopy o zawartości Mn ponad 30% nazywają ferromanganem.

2. *Żelazo kowalne* zawiera węgla poniżej 1,7%, przechodzi podczas ogrzewania w stan ciastowaty, posiada punkt topliwości wyższy od żeliwa, jest ciągliwe przy temperaturze niskiej, przy temperaturze zaś plastyczności—kowalne i zgrzewne. a) Żelazo zgrzewne w stanie płynnym, ciastowatym otrzymuje się z żeliwa przy temperaturze zlepiania przez zgrzewanie poszczególnych kawałków i zawiera stale małe ilości żużla. Stal zgrzewna daje się hartować i zawiera zwykle powyżej 0,3—0,5% C, żelazo zgrzewne bardziej ubogie w węgiel, tak zwane żelazo zgrzewne-kowalskie, nie daje się hartować, lecz jest ciągliwsze od stali. b) Żelazo zlewne otrzymuje się z żeliwa w stanie płynnym, jest bardziej jednorodne od żelaza zgrzewnego, nie zawiera wrostków żużlowych, niekiedy posiada pęcherze gazowe. O zawartości powyżej 0,3—0,5% C jest hartującą się stalą zlewną, o zawartości zaś poniżej 0,5% C stanowi gatunek zwykłego, kowalnego żelaza zlewnego (żelazo zlewne, miękkie). Od czasu, kiedy żelazo ubogie w węgiel silnie zahartowano przez dodanie W, Cr, Ni, Mn, odróżnianie stali od żelaza miękkiego wyłącznie na zasadzie zawartości węgla nie rozstrzyga całkowicie kwestji.

## Żelazo i węgiel.

Żelazo płynne rozpuszcza w dużych ilościach węgiel, a podczas tężenia może wiązać 4,2% C i więcej; żelazo w stanie stałym również roztwarza węgiel, pochodzący bądź z proszku węglowego, bądź z węglowodorów, i rozmieszcza go równomiernie w całej swojej masie; węgiel w roztworze stałym posiada zdolność przenikania tem większą, im wyższa jest temperatura. Stopy żelaza z węglem nie są jednorodne, lecz składają się z wielu elementów budowy, które przy zmianach termicznych mogą wzajemnie się przetwarzać i które posiadają znaczenie rozstrzygające dla stosowania w technice gatunków żelaza. Wspomniane składniki ustrojowe, jak to zachodzi we wszystkich stopach, są bądź ciałami prostymi, bądź związkami chemicznymi, bądź kryształami mieszanymi, bądź wreszcie mieszaninami mechanicznymi. Kryształy mieszane są to, analogicznie do roztworów płynnych, jednorodne i jednofazowe roztwory, np. wszystkie stopy Au—Ag, podobnie jednorodne kryształy aluminów glinowego i chromowego. Mieszaniny mechaniczne nazywają się „eutektycznymi”, jeżeli skład chemiczny zespołu kryształów jest taki sam, jak roztworu macierzystego; taką jest mieszanina strukturalna drobnych kryształów soli kuchennej i lodu, która strąca się przy  $-22^{\circ}$  z nasyconego roztworu wodnego soli kuchennej, lub oddzielnie wydzielone kryształki Ag i Cu, powstałe ze stopu Ag—Cu o składzie: 72% Ag + 28% Cu.

Najważniejsze składniki ustrojowe stopów żelazowęglistych są następujące: 1. Cementyt, węgiel  $Fe_3C$ , związek chemiczny, krystalizujący w białych, twardych igielkach. 2. Feryt, żelazo czyste, występujące w trzech odmianach alotropowych, zwanych  $\alpha$ — $\beta$ —i  $\gamma$ —żelazem.



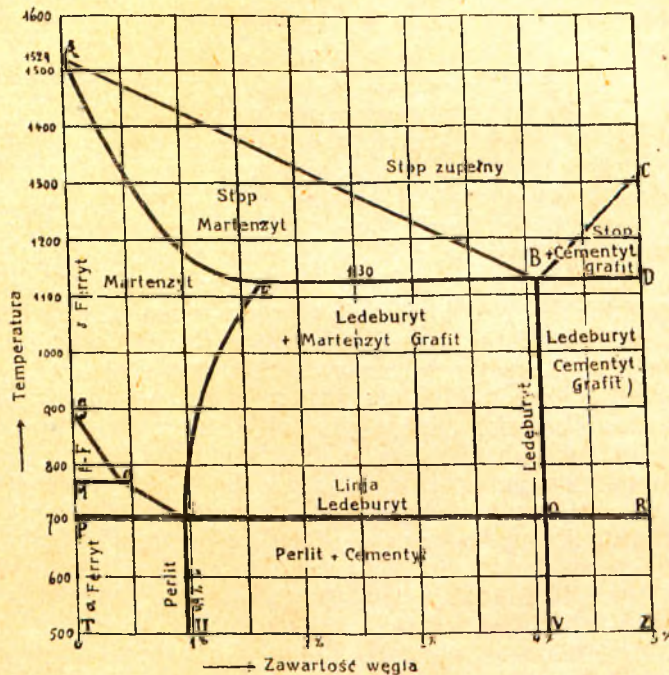
Własności magnetyczne posiada tylko  $\alpha$  — żelazo. Punkt topliwości — 1529°. 3. Martenzyt, jednorodny roztwór stały cementytu w żelazie o składzie zmiennym. Budowa drobnokrystaliczna, iglasta, twardość duża. Stanowi główny składnik stali hartowanej. 4. Perlit, mieszanina eutektyczna kryształów ferrytu i cementytu o budowie prążkowej lub ziarnistej, z blaskiem masy perłowej w świetle ukośnym; jest to składnik miękkiej, występujący w stali niehartowanej i w żelazie kowalskim. 5. W pewnych okolicznościach można zauważyć węgiel swobodny pod postacią grafitu lub węgla żarzenia; grafit krystalizuje w czarnych płytkach sześciokątnych podczas tężenia płynnej masy o zawartości powyżej 4,2% C. Powstaje on również z pierwotnie wydzielonego węgla przy powolnym oziębianiu żeliwa, o mniejszej zawartości węgla. Proces ten ułatwia obecność krzemu. Grafit występuje w żeliwie szarem, żeliwo białe jest wolne od grafitu i posiada zamiast tego węgiel żelaza. Podczas żarzenia, t. j. długotrwałego ogrzewania w temperaturze 800—900°, węgiel surowca białego wydziela z siebie czarny, bezpostaciowy węgiel żarzenia. Przy działaniu kwasów na stopy żelaza z węglem grafit i węgiel żarzenia nie rozpuszczają się; „węgiel hartu”, martenzytowy, rozpuszcza się w kwasach rozcieńczonych, węgiel zaś cementytowy — tylko w gorących kwasach stężonych. W obydwóch wypadkach podczas rozpuszczania wywiązują się węglowodory. Wykazywanie dokładne poszczególnych składników ustrojowych stanowi zadanie metalografji, która rozróżnia je według osobliwych form krystalicznych za pomocą trawienia uprzednio wygładzonej powierzchni metalowej i następnego badania jej pod mikroskopem. Oprócz tego metalografja posilkuje się metodą wyznaczania „punktów zatrzymania” na krzywych chłodzenia lub ogrzewania stopów, przyczem występują tu dodatnie lub ujemne efekty cieplne; efekty te dają się zauważyć i w praktyce hutniczej. Na zasadzie badań fizyko-chemicznych (Osmond, Roberts-Austen, Roozeboom i wielu innych) zbudowano wykres równowagi termodynamicznej dla stopów żelaza z węglem, bardzo wolno chłodzonych (rys. 158); wiele szczegółów jest jeszcze niepewnych, a punkty i linje wahają się w pewnych rozległościach zależnie od pozostałych domieszek. Na osi rzędnych umieszczono temperaturę od 500 do 1600°, na osi zaś odciętych — odsetki węgla.

Rzędna O dla żelaza czystego wykazuje przy punktach zatrzymania pyrometru *M* (768°) i *G* (900°) przemianę  $\alpha$  — żelaza w  $\beta$  — i  $\gamma$  — żelazo. Punkt *A* stanowi punkt topliwości 1529°, wyższy od odpowiednich punktów dla wszystkich stopów Fe—C. Najniższy punkt topliwości, 1130° (punkt *B*), posiada stop o zawartości 4,2% C. Powyżej linii łamanej *ABC* mamy stan płynny; poniżej zaczyna się krystalizacja: na obszarze *ABE* martenzytu, na obszarze zaś *CBD* cementytu lub grafitu. Punkt *B* jest punktem eutektycznym, w którym masa płynna o zawartości 4,2% C tężą przy temperaturze 1130° na mieszaninę eutektyczną martenzytu i cementytu, zwaną „ledeburytem”. Poniżej krzywej *AEBD* mamy stan stały; na obszarze *BQSE* występuje ledeburyt i martenzyt, na obszarze *BQRD* — ledeburyt pospolu z grafitem.

Osobliwą wagę posiadają stopy o zawartości poniżej 1,7% C, do których zalicza się stal i żelazo miękkie. Wzdłuż linii *AE* tężą cały płyn na martenzyt (z pierwotnie wydzielonego austenitu), który jest stały na całym obszarze aż do temperatury 710° i zawiera zmienną ilość węgla w roztworze z  $\gamma$  — żelazem. Poniżej linii *GOSE* kryształy martenzytowe zaczynają się rozkładać; w punkcie eutektycznym *S*, przy 710°, powstaje czysty perlit, zawierający 0,9% C; jest to mieszanina eutektyczna cementytu i  $\alpha$  — żelaza. Na obszarze *SPG* występuje martenzyt i ferryt lub  $\beta$  — żelazo, na obszarze *SPTU* — perlit i ferryt, na obszarze zaś *SQVU* — perlit pospolu z cementytem. Podczas ogrzewania następują te same przemiany, lecz w kierunku odwrotnym. Poniżej poziomej linii perlitycznej *PSQR*, to znaczy poniżej 710°, nie zachodzą żadne dalsze zmiany w stopach żelaza z węglem. Jeżeli stal o zawartości np. 0,9% C od 800° lub stal o zawartości 1,2% C od 1000° szybko oziębimy w wodzie



przynajmniej do 710°, to pozostanie w stali twardej martenzyt, stały przy temperaturach wyższych, innymi słowy, stal zostanie zahartowana; tworzenie się perlitu, powstającego przy oziębianiu wolniejszym, nie zachodzi tu. Żeby złagodzić częściowo kruchość stali zahartowanej, należy ją po zahartowaniu odpuścić, t. j. nagrzać do temperatury umiarkowanej, przy czym martenzyt teoretycznie nietrwały, praktycznie zaś nie zmieniający się przy temperaturach niskich, może przechodzić w bardziej stały perlit z szybkością powiększoną dzięki podwyższeniu temperatury. Z tej samej przyczyny mogą stracić swą twardość narzędzia stalowe, jeżeli przy mocnym obciążeniu zbyt długo się nagrzeją. Szczegóły bliższe patrz na str. 318.



Rys. 158.

### Rudy żelazne.

*Żelazo rodzime* z powodu łatwego utleniania się prawie nie występuje w przyrodzie; tylko rzadkie meteoryty zawierają je, jako stop z Ni, Co i t. p. Najczęściej spotykana ruda żelazna piryt,  $FeS_2$ , nie nadaje się bezpośrednio do celów hutniczych wskutek zawartości siarki. Przetapiane są tlenki, wodorotlenki i węglan żelazawy; rudy te stale zawierają duże ilości domieszek, z których  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$  stanowią nieszkodliwą skałę płonną, natomiast S, P, Cu i in. zaliczają się do zanieczyszczeń szkodliwych. Rud o zawartości poniżej 25—30% Fe nie przetapia się.

*Żelaziak spatowy* (Syderyt)  $FeCO_3$ . Jest to węglan żelazawy, romboedryczny, równopostaciowy ze spatem wapniowym, zawierający najczęściej  $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$  i  $MnCO_3$ , rzadko natomiast fosforany. Stanowi on jedną z najbardziej cenionych rud żelaza; w stanie chemicznie czystym zawiera 48%, jako ruda zaś 33—43% Fe. Barwa — od jasnej do brunatnej. Znajduje się w kraju Steger, w Styrii (Erzberg). Bardzo rozpowszechnioną rudą jest również sferosyderyt, czyli spatowy żelaziak gliniasty. Jest to ruda bez wyraźnej budowy krystalicznej, z domieszką gliny, przeobrażona częściowo na wodorotlenek żelaza. Ruda o zabarwieniu czarnym, zawierająca węgiel, nazywa się żelaziakiem węglistym lub „blackband”. Polskie sferosyderyty występują głównie między źródłami Warty i Wieluniem, na Śląsku, oraz w piaskowcach i łupkach podkarpackich.

*Żelaziak brunatny* (limonit), najczęściej spotykana ruda żelazna, jest wodorotlenkiem żelaza o zmiennej zawartości wody. Skład żelaziaka



brunatnego najlepiej wykazuje wzór  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , czyli odpowiednio 60% Fe i 14,5%  $\text{H}_2\text{O}$ :

*Żelaziak brunatny włóknisty* posiada częstokroć powierzchnię gładką i błyszczącą; oraz barwę brunatną do czarnej; jest to odmiana najczystsza i rzadko występująca. Skupienia kuliste, włóknisto-kryształiczne, oraz kształty soplowate — bardzo pospolite. Zwyczajny żelaziak brunatny ma budowę skorupową i nerkową, jest ziemisty, zawiera domieszki glin, żwiru, oraz fosforanów. *Żelaziak brunatny grochowcowy*, zwany inaczej rudą bobową, występuje w skupieniach kulistych, bobowych (Harzburg, Ilse). W Luksemburgu i Lotaryngji, w dawnej części niemieckiej rozciągają się olbrzymie złoża rudy „minette”, należącej do drobnoziarnistej rudy bobowej. Ruda tych złóż powstała skutkiem wietrzenia spatu żelaznego i zawiera około 35% Fe, oraz  $\frac{3}{4}$ % fosforu. Wielką ilość pokładów, leżących jeden nad drugim, eksploatują systemem odkrywkowym; zapas rudy obliczają powyżej 3000 milionów tonn. Dzięki niskim kosztom wydobycia ruda ta wytrzymuje pod względem ekonomicznym przewozy na dalszą odległość, aż do Westfalji. *Rudy darniowe*, wydzielone z wody w nizinach błotnistych, są ziemiste i zawierają kwas fosforowy (Finlandja, nizina północno-niemiecka). W Polsce żelaziak brunatny występuje w obszarze Zagłębia polskiego (Śląsk Górny, Krakowskie i południowo-zachodni kąt Kongresówki), oraz w górach Świętokrzyskich i na północ od nich. Rudy darniowe spotykamy często na nizinach Polski i Litwy. Eksploatacja rudy w Polsce zwiększy się niewątpliwie obecnie po przyłączeniu Śląska.

*Żelaziak czerwony* jest tlenkiem żelazowym  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , o zawartość w stanie czystym 70% Fe. Barwa — czerwona do ciemnoczerwonej. Odmiany: żelaziak czerwony ziemisty lub oolityczny, krwawnica czyli żelaziak czerwony włóknisty, hematyt, oraz najczystszy błyszcz żelazny (czarny, romboedryczny). Jest to ruda ceniona, bardzo uboga w fosfor, występuje w górach na Elbie, w Ameryce Północnej, w Bilbao (Hiszpanja).

*Żelaziak magnetyczny* jest tlenkiem żelazowo-żelazowym,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , krystalizuje w układzie regularnym, w stanie czystym zawiera 72% Fe; ruda najbogatsza, o zmiennej ilości Fe i  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , barwy czarnej, przeważnie bardzo czysta, częstokroć jednak bogata w  $\text{SiO}_2$ . Występuje w nielicznych, znanych oddawna złożach, zalegających w gnejsach i łupkach chlorytowych (Gellivara w Szwecji, Ural),

*Odpadki* przy fabrykacji kwasu siarkowego (t. zw. wypalki pirytowe składają się przeważnie z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Wskutek zawartości siarki (jak również Cu, Zn) używane są do wytapiania żelaza tylko po uprzednim prażeniu z chlorkami i następnym wyługowaniu domieszek niepożądanych. Postępowanie takie nadaje im dużą wartość wobec znacznej zawartości żelaza (65% Fe) i braku fosforu. Bogate w żelazo żużle pudlarskie lub z pieców żarowych służą często jako materiał do przetopienia w wielkim piecu; składają się przeważnie z trudnych do od-tlenienia krzemianów żelaza.

*Rudy manganowe*. Przy wyrobie bogatych w mangan gatunków żeliwa, a więc żeliwa zwierciadlistego, żelazo-manganu, (ferromanganu), przetapiają z rudami żelaznymi rudy manganowe, które wogóle zawierają również żelazo. Do rud tych zaliczają się: piroluzyt, brunatniak (braunsztyt)  $\text{MnO}_2$ , manganit,  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , braunit,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , hausmanit,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  oraz spat manganowy,  $\text{MnCO}_3$ . Złoża eksploatowane znajdują się w Niemczech, Hiszpanji i na Kaukazie.



## Żeliwo. Proces wielkopieczowy.

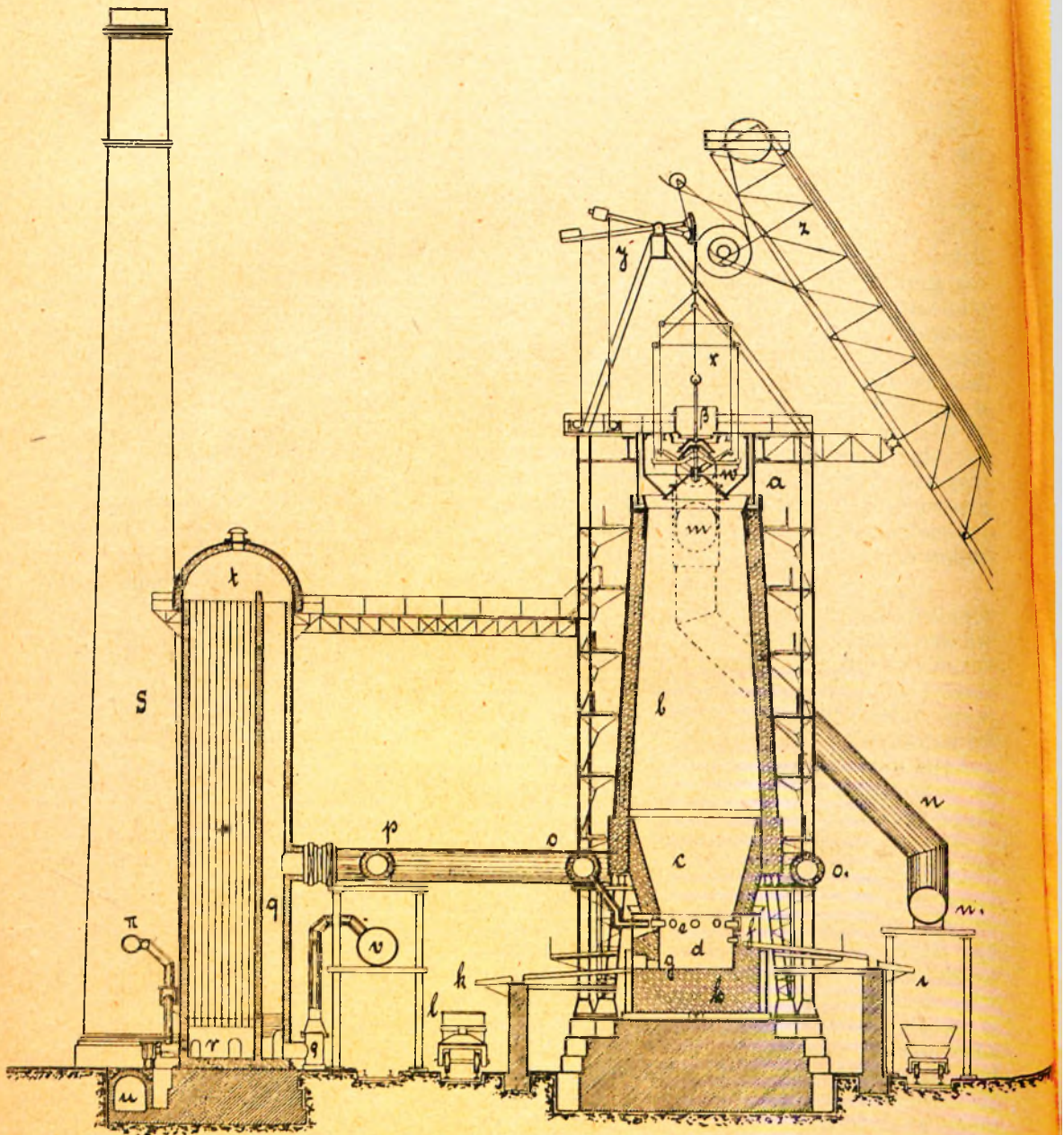
Żelazo redukują w wielkim piecu z tlenków zapomocą węgla, który, łącząc się z gorącym powietrzem wtłaczanem, spala się częściowo i występuje w charakterze paliwa, z drugiej znów strony, jest środkiem redukującym i nawęglającym w stosunku do powstającego metalu; ten topi się, jako „żeliwo”.

Rudy przetapiane są zwykle bezpośrednio w kawałach o wielkości pięści. Rudy sproszkowane mogą być dodawane do rud kawałkowych tylko w małych ilościach, gdyż inaczej zatykają wielki piec. Większe ilości tych rud brykietują często z substancją wiążącą lub, co jest rzeczą gorszą, spiekają, aglomerują w piecach obrotowych. Niekiedy rudy gliniaste podlegają płókanii; stosują również wzbogacanie magnetyczne, polegające na wprowadzeniu rudy drobnej w pole działania silnych magnesów, które przyciągają wszystkie tlenki żelaza, a osobliwie tlenek żelazawo-żelazowy. Dawnymi czasy najczęściej prażono uprzednio rudy w specjalnych prażalnikach, ażeby stały się łatwiej redukującemi w wielkich piecach o małej pojemności. Dziś postępowanie to stosują do żelaziaków spatowych w celu wypędzenia kwasu węglowego i wody oraz części siarki i arsenu, jak również w celu zmniejszenia kosztów przewozu. Żelaziaki magnetyczne prażą w Szwecji do wielkich pieców, prowadzonych na węglu drzewnym, w celu rozluźnienia ich zbitej budowy.

Przy procesie wielkopieczowym do rud żelaznych są stale dodawane topniki, które w połączeniu ze skałą płonną dają żużel topliwy; warstwa żużla powinna pokrywać żeliwo płynne i zabezpieczać je w ten sposób przed ponownem utlenieniem ze strony powietrza wtłaczanego. Ilość i jakość topników zależy ściśle od składu rudy, oraz rodzaju procesu wielkopieczowego; w każdym razie powinien powstawać żużel łatwotopliwy. Do rud zwykłych, o dużej zawartości krzemionki i glinki, dodają materiałów zasadowych, jak wapień lub dolomit; natomiast rudy żelazne, bogate w wapno, wymagają topników bardziej kwaśnych, jak łupek gliniasty lub granit.

Jako paliwa, dawniej używano wszędzie węgla drzewnego. Dzisiaj węgiel ten stosowany jest jeszcze w krajach i miejscowościach lesistych; w Stanach Zjednoczonych wytapiają do dziś dnia 300000 t. żeliwa na węglu drzewnym. Z innych krajów wymienić wypada Szwecję, Styryję, oraz Ural, gdzie stosują wyłącznie węgiel drzewny. Ponieważ węgiel drzewny jest czystszy od koksu, mianowicie nie zawiera siarki, więc żeliwo, wytopione na węglu drzewnym, otrzymuje się zwykle w stanie bardzo czystym. Od lat 150, w Niemczech od r. 1795, koks zastępuje stopniowo węgiel drzewny, stanowiąc wytwór znacznie tańszy, lecz zato bogatszy w popiół. Koksownie wytwarzają specjalnie do wielkich pieców tak zwany „koks hutniczy” (s. 278). Węgiel kamienny może znaleźć zastosowanie do wielkich pieców tylko wtedy, kiedy nie spieka się i nie kruszy pod ciśnieniem naboju; co u nas i w Niemczech w rachubę nie wchodzi. Rudy rozmaite podlegają gatunkowaniu, następnie łączą je do przetopienia w wielkim piecu o małej pojemności z potrzebnymi topnikami w jeden nabój, według odpowiedniego namiaru i dobrze mieszają z koksem. Przy wielkich piecach o dużej wytwórczości kilkotonnowe naboje rud, oraz koksu spuszcza się oddzielnie do szybu przez przyrząd zasilający.

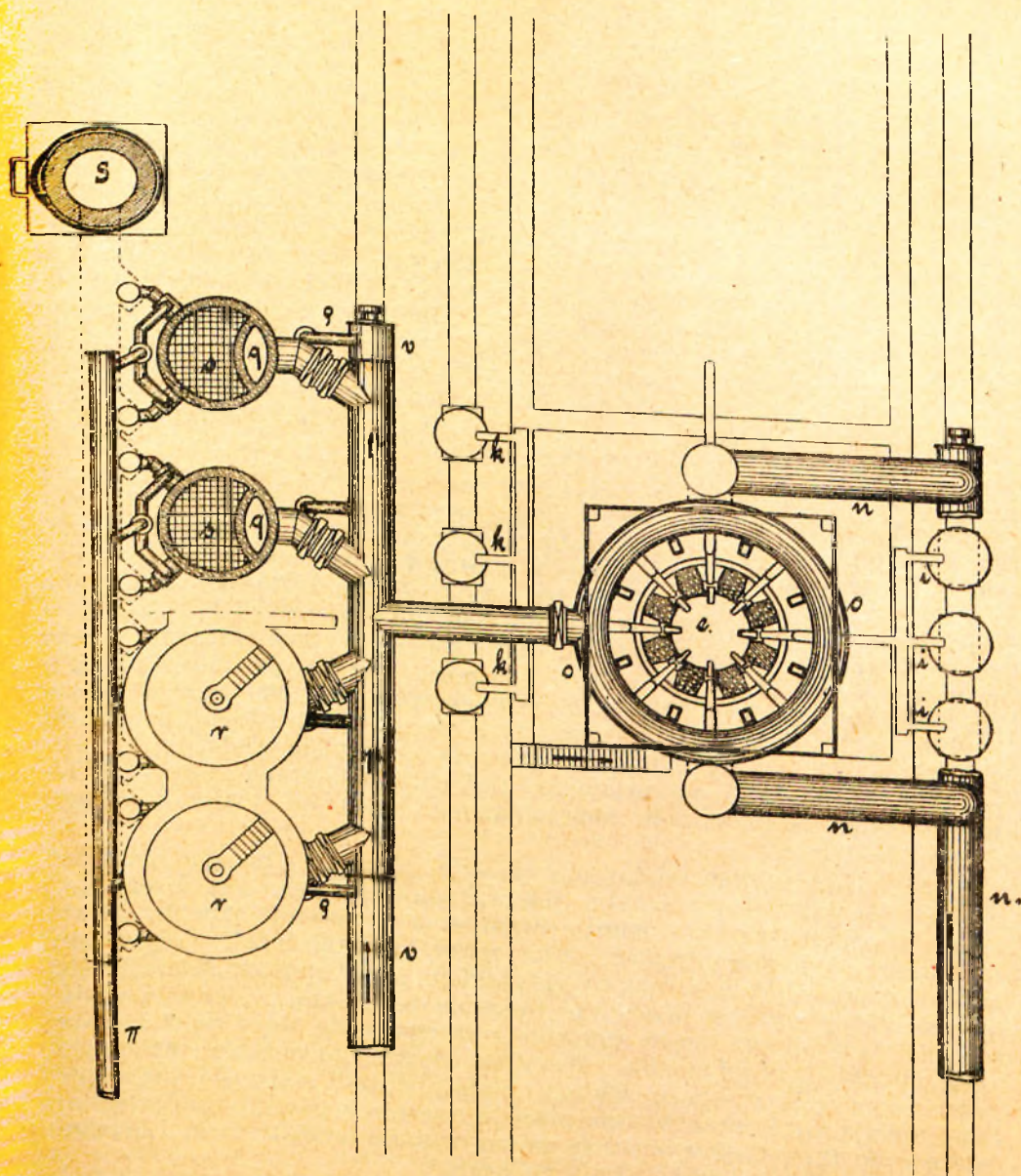




Rys. 159.

Pojemność wielkiego pieca (pieca szybowego) powiększono w ciągu stulecia z 10—50 m<sup>3</sup> na 400—800 m<sup>3</sup>, wysokość zaś jego — z 5 metrów na 20—30 mtr.; dalszy wzrost w tym kierunku nie wydaje się więcej zyskownym. Wytwórczość dzienna wielkiego pieca waha się w grani-





Rys. 160.

cach 100—500 t. żeliwa; w roku 1903 wynosiła ona w Niemczech przeciętnie 108 t.; w roku zaś 1912—145 t. Wytap uskuteczniiano w stosunku do żeliwa na równej ilości koksu z potrójnej ilości rud i topników. Otaczanie wielkiego pieca grubym murem, jak to miało miejsce dawniej, zostało obecnie zarzucone bez szkody dla zużycia paliwa; szyb, ściągnięty obrczami żelaznymi, stoi swobodnie, a dzięki energicznieszemu



oziębieniu z zewnątrz powietrzem służy dłużej, pomimo wysokiej temperatury, panującej wewnątrz, i jest łatwiej dostępny do naprawy.

Wielki piec, jak to widać na rys. 159 i 160, składa się z wylotu lub paszczy (*a*), z szybu (*b*), rozszerzającego się ku dołowi, przyczem miejsce największego przekroju pieca nazywa się przestronem, później ze spadku (*c*) i wreszcie z garu cylindrycznego (*d*). Szyb powinien być wzniesiony z bogatych w glinę cegieł szamotowych i spoczywać na dźwigarach żelaznych. Grubość ścianek jego waha się w rozległości 0,6—0,8 mtr. Gar ze spadkiem spoczywa na fundamencie betonowym i wymaga osobliwie starannej budowy. Fasonowe cegły szamotowe o wymiarach pokaźnych, dużej zawartości glinki, oraz gęstym skupieniu czynią wspomniane części pieca odpornymi na działania chemiczne żuźła; do trzonu i garu używają również cegieł węglowych. Grubość ścianek garu wynosi 1 m., grubość zaś trzonu — 2 m. Najskuteczniejsza ochrona cegieł polega na oziębieniu ich z zewnątrz zapomocą wody, wylewającej się ze skrzynek, odpowiednio wmurowanych, i zwilżającej w ten sposób ścianki.

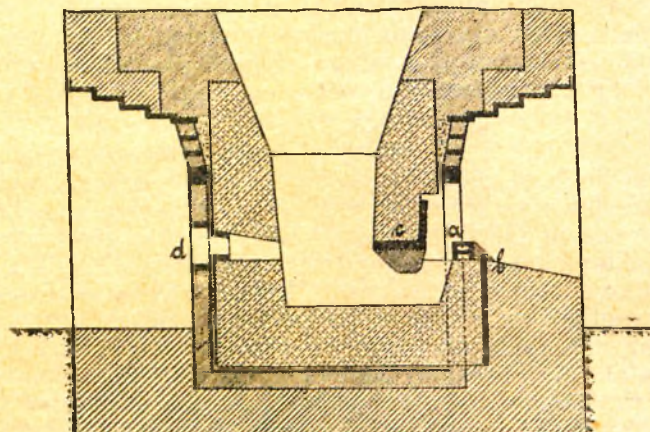
Cały piec winien być postawiony tak wysoko, żeby można było wylewać gotowe żeliwo (z *gk*) do znajdującej się niżej kadzi (*l*). U trzonu garu przy (*g*) jest otwór spustowy, zatykany korkiem ogniotrwałym, do wypuszczania z pieca żeliwa w pewnych odstępach czasu. Mniej więcej o 1 metr wyżej znajduje się przy (*f*) forma żuźłowa, składająca się z jednego lub dwóch otworów do ciągłego odpływu żuźła. Nad formą żuźłową, na wysokość 1,5 m. nad trzonem są pomieszczone dysze w liczbie 6—10, przez które tłoczą do pieca gorące powietrze o nadciśnieniu  $\frac{1}{2}$  atmosfery. Dysze te rozmieszczają równomiernie w płaszczynie form. Formy do dysz, odlane z brązu fosforowego, posiadają ścianki podwójne i wymagają energicznego chłodzenia wodą. W otwory spustowe do żuźła wprawiają również chłodzone wodą „formy żuźłowe” ze spiżu, a to w celu zabezpieczenia muru od rozrtwarzającego działania żuźła.

Aż do roku 1860 budowano wielkie piece z „piersią otwartą” u dołu; gar był otwarty z boku, jak wskazuje na rys. 161 litera (*a*), dzięki czemu można było usunąć ewentualne zawisania nabołów przez wprowadzenie do pieca drągów. Sam otwór zamykał żużel, odpływający między progiem (*b*), a ścianą (*c*) krzyżakiem; przed spustem żelaza trzeba było za każdym razem przerywać tłoczenie powietrza. Z chwilą zastosowania do wielkich pieców dmuchu gorącego żuźle stały się w dostatecznej mierze rzadkopląnnymi. Wskutek używanego obecnie wysokiego nadciśnienia wtłaczanego powietrza „piers otwarta” stała się niebezpieczną; budują więc teraz wielkie piece wyłącznie z garami zamkniętymi, należące do typu tyglowych. Tę ważną zmianę umożliwił F. Lürmann przez wprowadzenie swej „formy żuźłowej”.

Górny otwór szybu przy (*a*), rys. 159, nazywa się wylotem; dawniej był on otwarty tak, że palące się gazy wielkopieczowe, ulatniając się, ginęły bezpowrotnie; dzisiaj otwór pieca jest stale zamknięty i zaopatrzony w przewód żelazny o dużej średnicy (*mm*) do odprowadzania gazów wielkopieczowych. Ładowanie pieca powinno być w zasadzie samoczynne: wagonik, wypełniony na dole kilku tonnami rudy lub koksu, wstępuje na elektryczny wyciąg ukośny, który podnosi go do wylotu pieca i tam, przechylając, opróżnia; stożkowe dno lejki opuszcza się i nabój spada na stożek (*w*), skąd wstępuje już do pieca. Wszystko to odbywa się samoczynnie; znajdujący się naokoło wylotu pomost spoczywa na rusztowaniu żelaznym, które dźwiga również przewód wiatrowy  $OO_1$  wyłożony wewnątrz cegłą, a służący do doprowadzania gorącego powietrza do dysz *ef*. Okres pracy wielkiego pieca trwa 5—10 lat.



Przy każdym wielkim piecu znajdują się przynajmniej 4 ogrzewacze powietrza, których celem jest podniesienie temperatury wiatru do 700—800°. Do nagrzewania służą gazy wylotowe, bogate w tlenek węgla. Najczęściej używane ogrzewacze Cowpera pokazano na rys. 159 i 160. Są to wieże walcowe *rss*, z kopułą, niższe cokolwiek od samego pieca, wzniesione z cegieł szamotowych i okryte szczelnym płaszczem żelaznym. Wnętrze tego rodzaju ogrzewaczy dzieli się na dwa szyby: większy (*s*) wypełniają organy z wąskimi przewodami pionowymi, które mogą być oczyszczane od góry zapomocą odpowiednich szczotek; mniejszy zaś (*q*) jest próżny. Gazy wielkopieczowe są doprowadzane przewodem *mnw*g do tego właśnie szybu (*q*), dokąd dopływa również powietrze. Płonący gaz wznosi się ku górze, skąd opuszcza się przez organy szybu (*s*) do czopucha (*u*), kierując się do komina (*S*).



Rys. 161.

Kiedy organy nagrzeją się dostatecznie, zamykają zapomocą zaworów przewody, doprowadzające gaz i powietrze, potrzebne do jego spalania, natomiast wprowadzają przewodem (*T*) do szybu (*s*) powietrze, tłoczone przez odpowiednią dmuchawę; ogrzany wiatr przewodem *po*o<sub>1</sub> wchodzi przez dysze do wielkiego pieca. Po pewnym przeciągu czasu wskutek oziębnienia się organów na wzór komór regeneracyjnych Siemens'a zmieniają kierunek strumieni gazowych i w ten sposób puszczaają „kauper” na ogień. Czynności te powtarzają się okresowo. Nagrzewanie powietrza trwa dwa razy dłużej od nagrzewania organów. Temperaturę wiatru gorącego mierzy się zapomocą pyrometrów (s. 12).

Duże trudności sprawia oczyszczanie gazów wylotowych z pyłu, zawierającego tlenki Fe, Mn, Zn, Pb, jak również chlorki i cyjanki. W tym celu włączamy między piec a ogrzewacz przyrządy oczyszczające: większa część pyłu osadza się w dużych zbiornikach, pozostałość daje się zredukować do zawartości 0,02 gr. na metr sześcienny bądź w płóczkach-dezintegratorach, bądź zapomocą suchych filtrów z tkaniny. Wielki piec o wytwórczości dziennej 200 tonn żeliwa zużywa na minutę około 500 mtr.<sup>3</sup> powietrza, które po ogrzaniu i ściśnięciu zajmuje objętość 2—3 krotną. Jeszcze większą jest objętość gazów wylotowych, gdyż z 1 objętości tlenu powstaje 1 objętość CO<sub>2</sub>, a CO—2 objętości. Ogrzewacze pochłaniają tylko około 40% gazów wylotowych, taką samą mniej więcej część ich zużywają silniki spalinowe dmuchaw. Dmuchawy o dużej mocy, jako obustronnie działające pompy ssącotłoczące, były napędzane dotychczas przez maszyny parowe; obecnie jest rzeczą dogodniejszą dawać napęd od silników spalinowych, które jednak wymagają możliwie dokładnego oczyszczenia gazów wielkopieczowych z pyłu. Największy postęp procesu wielkopieczowego w ostatnim 25-leciu polega właśnie na wykorzystaniu gazów wylotowych o wartości opałowej 750 Kal/m<sup>3</sup> do ogrzewaczy i dmuchaw powietrza. Pozostałą część gazów starają się zużytkować w centralach elektrycznych. Inną nowością w procesie wielkopieczowym jest osuszanie powietrza według sposobu Gaylay'a, polegającego na obniżaniu temperatury dmuchu zapomocą maszyn chłodniczych do — 5°, wskutek czego zawartość wilgoci spada z 18 gr. (przy 25°) na 3 gr. w metrze sześciennym, i dzięki temu oszczędza się na węglu; sposób ten jest jednak drogi i rzadko stosowany.

Przy wielkich piecach urządza się często halę odlewniczą, gdzie żeliwo, wypuszczone z pieca w odstępach 3—6 godzinnych wypełnia formy płaskowe, w których tężeje na „gęsi” do sprzedaży. Zwykle żeliwo podlega dalszej przeróbce na hucie rynną *gk* wypływa z wielkiego pieca do kadzi przenośnej (1), rys. 159, która dostarcza je w stanie płynnym do konwertorów stalowni.

*Reakcje chemiczne w procesie wielkopieczowym.* W górnej ( $\frac{1}{3}$ ) części szybu materiały surowe ulegają podgrzaniu i osuszeniu; następnie



wznoszący się tlenek węgla w temperaturze 400° zaczyna redukować tlenek żelazowy z początku na tlenek żelazawo-żelazowy,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , a przy 800—900° w dolnej części szybu, tak zwanym pasie redukcyjnym, — na żelazo metaliczne według reakcji:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ . Jednocześnie węglany, jak  $\text{CaCO}_3$  i  $\text{FeCO}_3$ , tracą tu swój kwas węglowy. Obok tego w temperaturach niskich następuje częściowy rozkład tlenku węgla na kwas węglowy i węgiel:  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$  dzięki powierzchniowemu działaniu katalitycznemu tlenku żelazowego lub żelaza metalicznego; węgiel osadza się, jako cienka powłoka, na żelazie zredukowanym w postaci gąbczastej i pomaga w ten sposób nawęglaniu. Już w szybie wielkiego pieca powstaje żelazo nawęglone o niższym punkcie topliwości, które jednak pozostaje jeszcze w stanie stałym.

Większa lub mniejsza część żelaza stosownie do własności rudy, nie podlega redukcji przez CO, lecz przechodzi do żużla pod postacią przedewszystkiem krzemianu żelazawego. Z krzemianu może zredukować metal tylko węgiel stały w temperaturze żaru białego, w pasie topliwości, obejmującym część dolną spadku i górną garu. Ta redukcja bezpośrednia, przy której powstaje CO, wymaga temperatury wysokiej, możliwej do osiągnięcia dzięki tłoczeniu powietrza gorącego; zużycie ciepła nie staje się przez to większem, gdyż w części szybowej ustala się określony stosunek CO do  $\text{CO}_2$ . Po żelazie w temperaturze żaru białego ulegają wyłącznie redukcji bezpośredniej mangan, fosfor i krzem. Najtrudniej redukuje się ostatni, gdyż głównie pozostaje on w żużlu, jako krzemionka, gdy tymczasem fosfor skutkiem dużego powinowactwa z żelazem łatwo przechodzi całkowicie do żeliwa nawet z mocno zasadowego żużla. Żeliwo i żużel płynny ściekają kroplami przez poziom dysz do dolnej części garu.

Na poziomie dysz i w pasie topliwości węgiel łączy się z tlenem powietrza tłoczonego lub tlenków, spalając się wyłącznie na CO; podczas wznoszenia się, dzięki redukcji rud żelaznych, gaz ten przechodzi częściowo w dwutlenek węgla. Otrzymanie gazów wylotowych bez tlenku węgla stanowiłoby ideał procesu wielkopiecowego. Osiągnięcie tego jest jednak niemożliwe, gdyż reakcja:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2 + 8,4 \text{ kal.}$  należy do odwracalnych: żelazo i węgiel w temperaturach wysokich redukują z powrotem  $\text{CO}_2$ , tak, że w związku z naturą i szybkością reakcji ustala się stan określonej równowagi między  $\text{CO}_2$  a CO. Temperatura niska sprzyja powstawaniu  $\text{CO}_2$ , wyższa tworzeniu się CO. W miarę jednak spadku temperatury reakcje szybko przestają zachodzić; tylko dzięki działaniu kontaktowemu jeszcze przy 400° odbywa się reakcja:  $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$  ze znaczną szybkością. W kierunku wylotu pieca zawartość dwutlenku węgla wzrasta aż do stosunku objętościowego  $\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}} = \frac{1}{3} - \frac{1}{2}$ . Im większy jest ten ułamek, to znaczy im więk-

szą jest zawartość  $\text{CO}_2$ , tem większy jest stopień wyzyskania cieplnego w wielkim piecu. Tlenku węgla gazów wylotowych nie tracimy obecnie (s. 303). Normalne gazy wylotowe zawierają przeciętnie: 55—60% objętościowych  $\text{N}_2$  i małe ilości  $\text{H}_2$ , oraz  $\text{CH}_4$ , 24 — 30% CO i 8—12%  $\text{CO}_2$ . Patrz w tej mierze: *Baur*, *Themen der physikalischen Chemie*, 1910.

Całkowity przebieg procesu redukcji jest silnie endotermiczny. Według równania;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe} + 3\text{O}$  — 195 kal., 1 kg. żelaza zużywa do redukcji 1740 ciepłostek. Do wytworzenia takiej ilości ciepła trzeba spalić teoretycznie 0,403 kg. węgla, przyjmując, że  $\frac{2}{3}$  tego węgla opusz-



cza wielki piec pod postacią CO,  $\frac{1}{3}$  zaś pod postacią CO<sub>2</sub>. Jeżeli zważymy, z jednej strony, zawartość cieplną powietrza tłoczonego, gazów wylotowych, żeliwa i żużła, a z drugiej znów straty ciepła przez przewodnictwo i promieniowanie wielkiego pieca, to praktyczne zużycie węgla przewyższy dwukrotnie wspomnianą ilość teoretyczną. Temperaturę w wielkim piecu przeceniano dawniej; wynosi ona w pasie dysz 1600 — 1700°, u wylotu — około 200°.

Wielki piec jest trudnym przyrządem do opanowania; przedewszystkiem wymaga odpowiedniej temperatury. Zamiast biegu gorącego może nastąpić bieg zimny pieca; temperatura spada bądź skutkiem braku powietrza tłoczonego, bądź z powodu niemożności przenikania wiatru przez gęstą nabój. Żużel wzbogaca się żelazem, metal sam wypływa z trudem, krzepnie częściowo przy formach i wreszcie wielki piec „zamarza”. Tak niebezpieczne „zawisanie naboi” może zachodzić i przy gorącym biegu pieca, dzięki tworzeniu się sklepień w okolicach spadku, które przez raptowne załamania się wywołują bardzo niebezpieczne wybuchy. Zbyt wysoka temperatura w szybie, tak zwany „ogień górny”, powoduje wczesne spiekanie się materiałów i stratę tlenu węgla. O początku zaburzeń w biegu wielkiego pieca dowiedzieć się można najrychlej ze stałych analiz gazu wylotowego i ze stanu żużła; zmiana namiaru daje się odczuć w działaniu najwcześniej po upływie doby.

*Żużel wielkopieczowy.* Żużle hutnicze zawierają w sobie skalę płonną z rudy, oraz składniki dodatkowe, nadające im własności określone, które sprzyjają oddzieleniu metalu. Żużel powinien opuszczać się stale wraz z metalem w stanie płynnym. Zwykle żużle są krzemianami; jeżeli występuje w nich zamiast krzemionki kwas fosforowy, to mamy do czynienia z żużłami fosforowymi, w wypadku występowania w nadmiarze zasad — z żużłami zasadowymi. Żużle krzemianowe dzielą zazwyczaj na jedno—półtora—, dwu—i trójkrzemiany, a to według stosunku zawartości tlenu w krzemionce do zawartości tlenu w zasadach. Skład ich odpowiada wzorom:

		Stosunek	O <sub>2</sub> w zasadach O <sub>2</sub> w SiO <sub>2</sub>
Jedno-krzemian	2RO, SiO <sub>2</sub>	1 : 1	
Półtora-krzemian	4RO, 3SiO <sub>2</sub>	2 : 3	
Dwu-krzemian	RO, SiO <sub>2</sub>	1 : 2	
Trój-krzemian	2RO, 3SiO <sub>2</sub>	1 : 3	

Punkty topliwości czystych krzemianów wapnia, oraz ich mieszanin eutektycznych przedstawiają się, według nowszych badań, w sposób następujący:

		Punkt topliwości	Skład	
			CaO	SiO <sub>2</sub>
Eutektyk	CaO Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2015°	—	—
Ortokrzemian (jedno-krzemian)	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	2100°	65 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	35 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Eutektyk	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> CaSiO <sub>3</sub>	1430°	—	—
Metakrzemian (dwu-krzemian)	CaSiO <sub>3</sub>	1512°	48,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	51,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Eutektyk	CaSiO <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>	1418°	—	—

Wszystkie krzemiany glinu w stanie czystym topią się powyżej 1600°. W miarę występowania innych zasad przy jednakowej zawartości SiO<sub>2</sub> punkty topliwości obniżają się znacznie i bez żadnej określonej zależności; żużle bogate w wapno, jak cement portlandzki, należą do trudnotopliwych. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w żużłach uważają dotychczas za zasady; być może, prawidłowiej byłoby tu zaliczyć je do kwasów (str. 199). Żużle w stanie płynnym tworzą roztwór jednorodny, dający się szybko oziębic na szkło, przyczem powstaje „roztwór stały”; podczas oziębienia wolnego krystalizują zazwyczaj związki chemiczne. Punkt topliwości nie zaznacza się wyraźnie: żużle bogate w SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> przechodzą na podobieństwo szkła ze stanu stałego w stan płynny przez pośredni stan ciastowaty; są to żużle „lepkie” lub „gęstopłynne”. Inne znów żużle, bogate w CaO i MgO, są pomimo wysokiej topliwości rzadkopłynnymi, a po oziębieniu bardzo kruchymi.

Żużle z wielkiego pieca, prowadzonego na koksie, zbliżają się pod względem swego składu do jedno-krzemianów i zawierają: 35—48<sup>0</sup>/<sub>0</sub> CaO, 30—38<sup>0</sup>/<sub>0</sub> SiO<sub>2</sub>, 6—18<sup>0</sup>/<sub>0</sub>



$Al_2O_3$ , oraz  $MgO$ ,  $MnO$ ,  $FeO$  i  $CaS$ . Skład ich zależy od temperatury w wielkim piecu; żeliwo białe, wytopione w temperaturze niskiej, wymaga żużli łatwotopliwych z 37—42%  $CaO$ , które muszą również zawierać kilka procentów  $FeO$ , oraz nieco  $MnO$ , a to w celu wywołania słabej redukcji krzemu. Żużel żeliwa szarego (do celów odlewniczych) jest trudniej topliwy i zawiera 40—48%  $CaO$ ; bieg wielkiego pieca jest bardziej gorący; dzięki czemu pewna część  $Si$  przechodzi do metalu i sprzyja wydzielaniu się grafitu. Normalny żużel wielkopiecowy posiada zabarwienie jasno-szare do zielonego; przy biegu zimnym zabarwienie to skutkiem zawartości żelaza staje się czarnem.

Ponieważ na 1 tonnę żeliwa wypada pod względem ciężarowym taka sama ilość żużla, pod względem zaś objętościowym —  $2\frac{1}{2}$ -krotna, dalsze więc zużycie takiego materiału posiada duże znaczenie gospodarcze. Stosują, na przykład, żużel do wyrobu kostek brukowych, przyczem najlepiej nadają się tutaj żużle kwaśne, lepkie, ubogie w wapno, a bogate w glinę; odlane kostki należy studzić powoli. Żużle bardziej zasadowe stosują do wyrobu cegły, cementu lub w charakterze domieszki do betonu (str. 204). Wysokie zwalę żużli wielkopiecowych obecnie stopniowo maleją.

## Ż e l i w o.

*Żeliwo szare* zawiera węgiel przeważnie pod postacią blaszek grafitowych, nadających materiałowi zabarwienie ciemne; budowa jego — ziarnisto krystaliczna. Rzeczą ważną jest zawartość krzemu, powodującego wydzielanie się grafitu z węgla żelaza (podobnie działa glin); powstawaniu grafitu sprzyja powolne studzenie, przeszkadza zaś zawartość manganu. Żeliwo to jest dosyć miękkie, osobiście przy oziębianiu powolnym, i dlatego bywa używane wyłącznie w odlewnictwie, jako żeliwo leiarskie; w mniejszych ilościach znajduje również zastosowanie do wyrobu żelaza pudlarskiego i martenowskiego. Punkt topliwości leży wysoko, około  $1200^\circ$ ; wytopienie tego rodzaju żeliwa wymaga wyższej temperatury, w wielkim piecu, oraz większej ilości ciepła; ciężar właściwy 7,0—7,2. Żeliwo hematytowe jest to żeliwo szare, wytopione z hematytu, o zawartości fosforu poniżej 0,1%. Jeżeli zawartość krzemu wzrośnie do 5—15%, to wytwór taki nazywają żelazo-krzemem. Zabawienie jego — jaśniejsze, a zawartość węgla obniża się do 3—1%. Stopień przejściowy do żeliwa białego stanowi żeliwo „połowiczne”.

*Żeliwo białe* jest to zwykły surowiec do wyrobu żelaza kowalnego. Barwa jego — jasna, budowa — drobnoziarnista lub promienista; zawiera węgiel prawie wyłącznie związany chemicznie pod postacią węgla, jest ubogi w  $Si$ , a bogatszy w  $Mn$ , skutkiem czego pożądane są rudy ze związkami manganu. Żeliwo to przejmuje całkowicie fosfor od materiałów surowych i często zawiera go w dużej ilości. Punkt topliwości leży w okolicy  $1100^\circ$ , bieg wielkiego pieca jest zimniejszy. Ciężar właściwy 7,4—7,5. Według dalszej przeróbki, odróżniają: żeliwo bessemerowskie do kwaśnego procesu pneumatycznego, bardzo ubogie w fosfor; żeliwo tomasowskie do zasadowego procesu pneumatycznego o zawartości fosforu 1—2%, a nawet 3%; żeliwo martenowskie.

*Żeliwo zwierciadliste* jest żelivem białem o zawartości 5—20%  $Mn$ , oraz  $C$  do 5%. Przelam — gruboblaszkowy, z jasnymi, zwierciadlistymi powierzchniami kryształów. Materiał ten wytapiają z rud ubogich w fosfor; służy do wyrobu zarówno żelaza zlewne, jak wyższych gatunków stali. Ferromangan czyli żelazo-mangan zawiera 25—85%  $Mn$  i do 7,5%  $C$ , wytapia się z rud manganowych, budowa jego drobnoziarnista, przelam — żółtawo-biały. Nieco manganu ułatwia się podczas wytopu z gazami wylotowymi pod postacią dymu brunatnego. Żelazo — mangan — krzem zawiera jednocześnie dużo krzemu. Wszystkie wspo-



mniane stopy manganowe i krzemowe wymagają do redukcji bezpośredniej 2—3 razy więcej koksu, niż żeliwo białe.

Skład pewnych gatunków żeliwa:

	Barwa	C	Si	Mn	P	S
żeliwo odlewnicze	szare	3,5—4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2—3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,5—1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,3—1,9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,02—0,06 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
żeliwo hematytowe	"	3,5—4,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	2—3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,7—1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,07—0,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,01—0,04 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
żeliwo martenowskie	"	3 — 4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,5—2,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3 — 4,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,2—0,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,03—0,05 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
żeliwo martenowskie białe	"	3 — 4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,8—1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	3 — 4,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,2—0,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,04—0,05 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
żeliwo bessemerowskie	"	3,5—4,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1—2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1 — 3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,07—0,1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,01—0,04 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
żeliwo tomasowskie	"	3—3,5	0,4—1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1 — 1,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1,7—2,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	0,05—0,15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Prócz domieszek zwykłych: C, Si, Mn, P i S, przechodzą jeszcze z rud do żeliwa: Cu, Ni, Co i As, lecz rzadko w ilości większej. Są to domieszki niepożądane. Cynku i ołowiu niema w żelwie: pierwszy ulatnia się całkowicie i osadza grzyby pod przyrządem zasilającym, jako ZnO, drugi zaś częściowo się ulatnia, a częściowo przesącza przez spoiny i cegły garu nazewnątrz. Żeliwo w stanie płynnym rozwarza wodór i węgiel; osobliwie zjawisko to zachodzi pod ciśnieniem, panującym w wielkim piecu i przy dużej zawartości manganu. Podczas spustu metalu gazy roztworzone w przeważnej części ulatniają się, płonąc, a powodując pryskanie, rozduwiają teżający materiał.

*Żeliwo lejarzkie.* Większą część żeliwa stosuje się do odlewania w formach przedmiotów ogólnego użytku; odlew taki skuteczniamy bądź bezpośrednio przy wielkich piecach o małej pojemności, prowadzonych na węglu drzewnym, bądź zwykle—po przetopieniu w specjalnych kopulakach. Stąd odróżniają żeliwo według wytopu pierwszego i drugiego. Kopulaki są to szyby o wysokości, mniej więcej 5 mtr. i szerokości  $\frac{1}{2}$ —1 mtr. z garem u dołu dla żeliwa ściekającego, zaopatrzoną na pewnej wysokości w dysze do dmuchu zimnego. Do szyby wstępuje u góry żeliwo do przetopienia, koks (10 — 13<sup>0</sup>/<sub>0</sub>), oraz wespół z nim nieco wapienia (2<sup>0</sup>/<sub>0</sub>) do odsiarczania paliwa. W kopulakach Krigara budują celowo gar przed piecem, jako „gar przedni”. Powietrze tłoczą do kopulaka w nadmiarze tak, że z gazami ulatnia się niemal wyłącznie CO<sub>2</sub>.

Żeliwo lejarzkie prawie zawsze jest żelwem szarem, miększym od białego, to też można je obrabiać za pomocą narzędzi stalowych. Jako materiał rzadkoplłynny, wypełnia doskonale formy. Obok węgla musi ono zawierać 2—3<sup>0</sup>/<sub>0</sub> krzemu, a w zasadzie więcej, niż odlew gotowy, gdyż krzem podczas przetapiania spala się w stopniu znacznym. Zawartość fosforu w granicach 0,5—1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> jest pożądana ze względu na rzadkoplłynność tworzywa, większe jednak ilości wspomnianej domieszki wywołują kruchość. Podczas krzepnięcia żeliwo na początku nieco się rozszerza tak, że kawałki jego pływają w masie płynnej, lecz przy oziębianiu dalszem przeważa zmniejszanie się objętości, ogólny skurcz liniowy wynosi 1<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Formy do odlewów żeliwnych tworzą zapomocą składanych modeli drewnianych w „piasku formierskim”, który zawiera glinę, jest plastyczny i przenikliwy dla gazów, po wyjęciu modelu wlewają do formy żelazo płynne, następnie surowe powierzchnie odlewu poddają obróbce. Odlew żelazny znajduje nadzwyczaj rozległe zastosowanie do małych i większych części maszynowych, do przewodów gazowych i wodnych (o średnicy do 1 m. i długości 4 m.), do armatury pieców, ram okiennych, oraz przedmiotów zwykłego użytku. W r. 1912 wytworzono w Rzeszy Niemieckiej 3,45 milionów tonn odlewu z drugiego wytopu i 102000 t. z pierwszego, ogólnej wartości 212 milionów marek.

*Odlew twardej* posiada w powłoce zewnętrznej twarde żeliwo białe. Każdy odlew żeliwny większych rozmiarów w pobliżu powierzchni szybciej chłodzonej zawiera mniej grafitu, niż wewnątrz. Jeżeli odlać w formę metalową żeliwo szare o zawartości, powiedzmy 0,8<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Si, 3,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> C i 0,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> Mn, to powłoka zewnętrzna takiego odlewu krzepnie, jako żeliwo białe, wolne od grafitu wówczas, gdy wewnątrz pozostaje szarem i miękkim.

*Żeliwo obojętne* bogate w krzem powstaje przez dodanie żelazo-krzemu w ilości do 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, dzięki czemu staje się ono odpornem na działanie kwasów, nie wyłączając HNO<sub>3</sub>. Jednak przy dużej zawartości Si żelazo wspomniane odlewa się źle i nie wytrzymuje raptownych zmian temperatury, materiał ten bywa stosowany w dużych ilościach w fabrykach chemicznych.



## ŻELAZO KOWALNE.

### 1. Żelazo zgrzewne.

Gdy w ciągu całego średniowiecza wytwarzano w Europie żelazo kowalne w stanie nieprzetopionym bezpośrednio z rud, w wieku XV, z pojawieniem się żeliwa płynnego, zdobywa w hutnictwie stanowisko dominujące postępowanie pośrednie (str. 292), pozwalające na przeróbkę żeliwa zapomocą oddzielnego procesu na żelazo kowalne. Postępowanie to jest doskonalsze, gdyż przy silniejszym dmuchu i wyższej temperaturze ruda zostaje zredukowana dokładniej, a zamiast węgla drzewnego używa się koksu. Wogóle, dzięki tym lub innym środkom, powiększono huty do tego stopnia, że można było uczynić zadosyć wzrastającemu ogromnie zapotrzebowaniu żelaza. Świeżenie w ogniskach dymarskich, zapomocą którego w ciągu stuleci wytwarzano wyłącznie żelazo kowalne, wymaga węgla drzewnych, wolnych od siarki. Świeżenie to jeszcze i teraz jest stosowane na Uralu, oraz w innych krajach lesistych, jak Styryja i Szwecja, dostarczając z dobrego żeliwa żelaza kowalnego, oraz stali przedniego gatunku.

Na trzonie, wyłożonym płytami żelaznemi, żeliwo, zmieszane z węglem drzewnym, topi się przy stałym tłoczeniu powietrza i dodawaniu bogatych w żelazo żużli fryszerskich, powstałych z takiego samego postępowania hutniczego. Ulegają spaleni obok znacznych ilości żelaza: Si, Mn i C; ten ostatni spala się przeważnie tlenki żelaza z żużla fryszerskiego. Powstający metal powtórnie łamie i przetapiają, dopóki nie utworzy się ciastowaty i nietopliwy kłęb, ulegający natychmiastowemu młotowaniu w celu usunięcia żel zawartego wewnątrz żużla. Praca taka jest bardzo mozolna, strata żelaza w ogniu wynosi około 14%, zużycie węgla drzewnego równa się 100%.

O wiele prostszym jest proces pudlarski czyli świeżenie w piecu płomiennym, wynalezione w Anglii przez Corta w roku 1784. Proces ten dostarczał w ciągu ubiegłego stulecia głównie żelaza kowalnego i stali aż do chwili ukazania się żelaza zlewne, a dziś jeszcze jest środkiem do otrzymywania żelaza zgrzewnego. Pudlowanie odbywa się w piecu płomiennym, który przerabia większe ilości żelaza, niż ognisko fryszerskie. Do jednoczesnego topienia i świeżenia żeliwa służą zamiast węgla drzewnego utleniające gazy topniskowe długopłomiennych węgli kamiennych. Rzeczą ważną przytem jest współdziałanie trzonu: zamiast budować go z materiałów kwaśnych, wynaleziono dlań około roku 1825 wyprawę „zasadową“ z tlenków żelaza, która za pośrednictwem  $Fe_3O_4$  sprzyja spaleni Si, Mn i węgla. Właśnie wynalezienie takiej wyprawy z tlenków żelaza wpłynęło na szybki rozwój procesu pudlarskiego. Nazwa jego pochodzi od wyrazu angielskiego „to puddle“, co oznacza: mieszać. Żelazo, istotnie, musi być stale mieszane podczas samego postępowania zapomocą łomów żelaznych.

Piec pudlarski, służący wyłącznie do postępowania ręcznego, został już przedstawiony na str. 18, fig. 4 i 5, jako wzór pieca płomiennego. Składa się on z paleniska *A* o rusztach płaskich dla węgla kamiennych, długopłomiennych, z szamotowego progu ogniowego *f*, topniska *B*, progu czopuchowego, oraz czopucha *C*. Spód trzonu o powierzchni 1,6 x 2 m. składa się z grubych płyt żeliwnych, obnażonych od dołu w celu chłodzenia powietrzem; wyprawę trzonu natapia się przy temperaturze wysokiej z żużli pudlarskich i fryszerskich, młotowin, oraz rud żelaznych. Ścianki boczne tworzy pusty w środku odlew żeliwny, przez który przepływa woda. Skoro nabój, składający się z żeliwa i 25 — 50% żużli pudlarskich, oraz fryszerskich, przejdzie w stan płynny, zaczynają w celu wymieszania żelaza i żużli przerabianie krucami, podczas którego przy ciągłym „wrzeniu“ kąpieli ulatnia się tlenek węgla, dając płomień niebieski. Jest to tak zwany okres burzenia się kąpieli metalowej. W miarę tego, jak żelazo skutkiem wypalania węgla staje się stopniowo bardziej gęstopłynnym,



należy podnieść temperaturę w topnisku. Skoro gazy przestaną się wydzielać, przystępują do robienia szpicem. Teżącą masę targają na 4—6 bochnów, młotują z nich żużel i walczą na okrągłe „lupy“. Żużel bogaty w żelazo ładują do wielkiego pieca.

Z domieszek żeliwa ulegają obok żelaza szybkiemu utlenieniu i ożulowaniu krzem, oraz mangan; węgiel utlenia się nieco wolniej; fosfor również się spala przeważnie w obecności żużla zasadowego i przechodzi doń pod postacią fosforanu; ponad to strata żelaza w ogniu wynosi 8—12%. Jeżeli wypalania węgla nie doprowadzimy do końca, to powstanie stal zgrzewna. Wytop trwa około 2 godzin; zużycie węgla kamiennego na 100 części żeliwa wynosi 75—150. Gotowe lupy idą pod młot parowy, wyciskający z nich w dalszym ciągu żużel i zgrzewający je na bloki prostokątne, które podlegają walcowaniu. Otrzymane w ten sposób żelazo zawiera jeszcze kilka procentów żużla. Jest to ilość zbyt duża dla materiału do zwykłego użytku. Żelazo po pierwszym walcowaniu przecinają na krótkie „kęsy“, kęsy płaskie składają w „snopec“, te znów wygrzewają w piecu zgrzewnym (jest to piec płomienny z paleniskiem gazowym), dopóki uwikłany w metalu żużel nie pocznie się topić, młotują następnie, walczą ponownie i powtarzają układanie w snopec jeszcze raz. Praca ta jest rozwlekła, przytem zawartość węgla zmniejsza się nieznacznie, co dla stali stanowi szczególnie nieobojętny. Miejsca spawania nie są dostatecznie mocne tak, że żelazo zgrzewne łamie się niekiedy i nie jest całkowicie pozbawione żużla. Wytwórczość żelaza zgrzewnego jest ograniczona i posiada stale tendencję zniżkową (s. 293).

*Kujna leizna.* Przeróbka żeliwa na żelazo kowalne bez przetapiania nazywa się świeżeniem w żarze czyli „wyżarzaniem“, wytwór zaś — kujną leizną. Postępowanie to posiada jeszcze dzisiaj duże znaczenie przy wyrobie małych przedmiotów do zwykłego użytku, jak kluczy, zamków, okuć okiennych i drobnych części maszynowych, które, posiadając zarysy ostre, muszą być z żelaza kowalnego. Poszczególne przedmioty odlewają z żeliwa białego, umieszczają oddzielnie w garnkach żelaznych lub kapslach szamotowych pod grubą warstwą i w masie zmielonego żelaziaka czernego i żarzą tak przez kilka dni w piecu płomiennym (żarowym) w temperaturze mniej więcej 900°. Związany węgiel żeliwa białego przenika stopniowo pod postacią „węglu żarzenia“ do otoczenia, gdzie zostaje utleniony przez  $Fe_2O_3$ . Takiemu postępowaniu mogą podlegać tylko przedmioty grubości umiarkowanej; żeliwo szare, zawierające grafit, nie nadaje się do tego celu. Proces ten jest tańszy od bezpośredniego odlewu z żelaza zlewnego, które przytem silnie się kurczy.

## Stal cementowana.

Stal otrzymywano dawniej bądź jako stal zgrzewną przez niezupełne odwęglanie żeliwa w ogniskach fryszerskich, czy w piecach pudlarskich, bądź przez nawęglanie miękkiego żelaza zgrzewnego, tak zwaną cementację, stanowiącą postępowanie odwrotne do wyżarzania. W wieku 18 i 19 proces ten posiadał duże znaczenie (Sheffield, Remscheid, Iserlohn) dla wyrobu noży i narzędzi. Cienkie pręty żelaza zgrzewnego, umieszczone w proszku z węgla drzewnego, podlegają kilkodniowemu ogrzewaniu do 1000° w muflach szamotowych lub skrzynkach. Węgiel przenika stopniowo w żelazo, zamieniając je na stal. Kilka takich prętów zgrzewają później w jeden snopiec i wyprostowują dla ujednostajnienia otrzymanej w ten sposób stali. Obecnie poddaje się nastaleniowi powierzchniowemu płyty pancerne i granaty przez pokrycie ich proszkiem z węgla drzewnego lub ogrzewanie do 1000° w strumieniu gazu świetlnego. Słynna w starożytności stal indyjska na zbroje, tak zwana stal damasceńska, otrzymuje się przez nawęglanie w tyglach najczystszej żelaza fryszerskiego i tak silne ogrzanie, że się częściowo topi. Następnie całkowita zawartość tygla poddaje się zgrzewaniu, kuciu i nadgryzaniu kwasami, dzięki czemu powstają na stali damasceńskiej figury trawienia.



## ŻELAZO ZLEWNE.

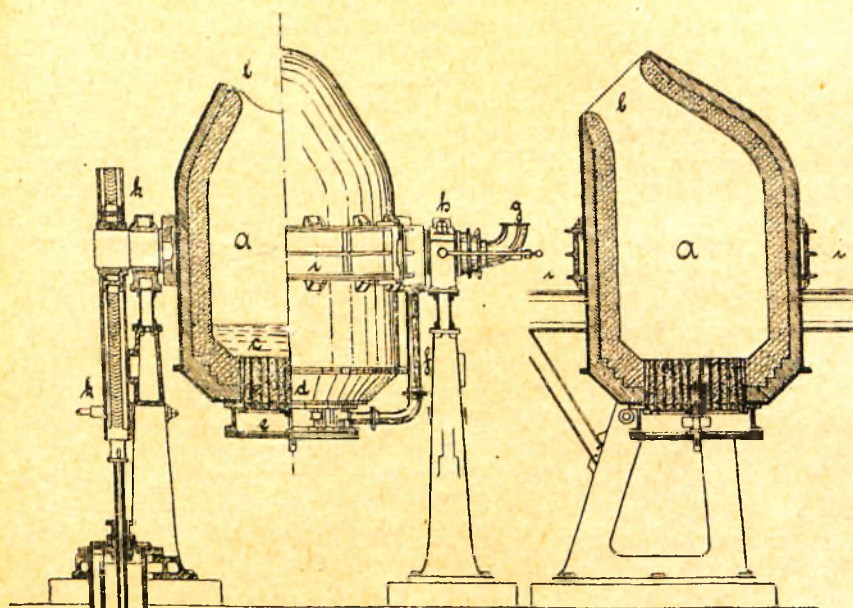
### Proces Bessemerowski i Tomasowski.

Nowy okres w historii hutnictwa żelaza zaczyna się w r. 1855 z wynalazkiem Bessemera, polegającym na odwęglaniu płynnego żeliwa za pomocą włączanego powietrza, przyczem temperatura wzrasta do tego stopnia, że odwęglone żelazo zlewne pozostaje w stanie płynnym. Dopiero dzięki temu wynalazkowi stała się możliwą obecna wytwórczość masowa żelaza zlewego i stali, odpowiadająca wytwórczości wielkich pieców. Postępowanie bessemerowskie w konwertorze, zwane inaczej pneumatycznym, dostarcza w ciągu 20 minut 15 tonn żelaza zlewego, gdy tymczasem wyrób 15 t. żelaza zgrzewnego w piecu pudlarskim wymaga 4 dni. Pod względem jakościowym żelazo zlewne nie ustępuje zgrzewnemu, jako materiał wolny od żuźla, bardzo ścisły, lecz nie pozbawiony pęcherzy gazowych. Leby trudnotopliwe, ubogie w węgiel żelazo, mogło pozostać w stanie płynnym, podczas przedmuchiwania powietrzem należy umożliwić dość dopływ ciepła; Bessemer osiągnął to bez jakiegokolwiek doprowadzania ciepła z zewnątrz, przez reakcje spalania w konwertorze, osobliwie przez spalanie krzemu; to też żeliwo bessemerowskie powinno zawierać co najmniej 1% Si.

W konwertorze bessemerowskim, wyłożonym wyprawą kwaśną, można spalić zupełnie Si, Mn i C, lecz nie fosfor; ten całkowicie pozostaje w żelazie, i dlatego żeliwo bessemerowskie winno zawierać powyżej 0,1% P, a do wytopu jego nie nadają się rudy fosforowe. W roku 1878 udało się Thomasowi i Gilchristowi usunąć ten nader dotkliwy brak przez wynalezienie wyprawy zasadowej, składającej się z wypalonego dolomitu; CaO nie nadaje się do tego celu, gdyż zbyt szybko wchłania  $H_2O$  i  $CO_2$ . W takim konwertorze zasadowym spala się również fosfor, osobliwie przy dodawaniu wapna, z którym powstający kwas fosforowy łączy się na fosforan wapnia i przechodzi do żuźla tomasowskiego, a ciepła wywiązuje się przytem tak dużo, że do postępowania tomasowskiego nadaje się nawet zwykłe żeliwo białe, ubogie w krzem, skoro tylko zawiera 1,5—2,5% P. W tej formie, najbardziej udoskonalonej w Niemczech, proces zasadowy albo tomasowski znalazł ogólne zastosowanie do wyrobu żelaza zlewego. Procesowi temu zawdzięczają Niemcy rozkwit swego przemysłu żelaznego; dzięki niemu zwrócono się głównie do rud „minette”, bogatych w kwas fosforowy, a znajdujących się w złożach lotaryńskich i luksemburskich.

Konwertor do żelaza zlewego, zwany inaczej gruszką, uzmysławiają rys. 162 i 163; pierwszy przedstawia widok z przodu i przekrój połowiczny, drugi zaś — przekrój całkowity wzdłuż płaszczyzny symetrii. Jest to naczynie kształtu gruszki, z grubego żelaza kowalnego, o wysokości 5—6 m., wyłożone wewnątrz ogniotrwałą wyprawą zasadową. Pojemność jego — 15—25 t. Pośrodku obiegający pierścień stalowy *i* jest zaopatrzony w dwa czopy, naokoło których obraca się w łożyskach *h k*. Na czopie *k* jest osadzone koło zębate do przechylania konwertora za pomocą tłoka *l*, poruszanego parciem wody. Czop *h*, jako wydrażony, jest częścią przewodu dla tłoczonego powietrza, które wzdłuż *gf* wstępuje do zbiornika *e*, a stąd zostaje skierowane do konwertora przez 100—150 dysz o średnicy 1—3 cm., umieszczonych w dnie. Mocno nadgryzione dno może być wyjęte i zastąpione nowem. Dno konwertora bessemerowskiego, o grubości 50 cm., ubijają szczerlnie z mielonego kwarcu, zawierającego glinę; w przypadku konwertora tomasowskiego dno takie przygotowują z mocno wypalonego dolomitu, który po wypaleniu został zmieszany z 5% smoły. W dnie ubitem znajdują się kolki drewniane do dysz; całość podlega wypalaniu powtórnemu. Ścianki konwertora wykładają warstwą 30—40 cm. grubości prasowanych cegieł magnezytowych, Konwertor może wytrzymać 400, dno zaś — 50 wytopów.





Rys. 162.

Rys. 163.

Do naładowania przechylają nagrzaną konwertor w położenie poziome, grzbietem na dół, wlewają przez gardziel *b* żeliwo płynne i to w takiej ilości, żeby nie przykrywało otworów w dnie, puszczają wiatr, podnosząc jednocześnie gruszkę tak, że powietrze stopniowo zaczyna przechodzić przez metal; gazy wraz z wyrzuceniami cząstkami żelaza ulatniają się z gruszki do położonych wyżej wyciągów. Do opróżnienia przechylają znowu konwertor i przerywają dmuch. Objętość konwertora oblicza się w stosunku 1—1,2 m<sup>3</sup> na 1 tonnę metalu. Kąpiel metalowa wypełnia zaledwie 1/3 część konwertora (c. rys. 162). Przy fabrykacji ciągłej niezbędne są 2—3 konwertory, które umieszczają w szeregu na takiej wysokości, żeby została się przestrzeń dla stojącej u dołu kadzi odlewniczej. Na wzniesieniu stoi majster, kontrolujący całe postępowanie, oraz maszynista, kierujący gruszką i dmuchem; sekundy mają tu wielkie znaczenie.

Żeliwo z wielkiego pieca idzie do kadzi przenośnej *l*, rys. 159 która po szynach wjeżdża do stalowni i wypróżnia zawartość swą do obszernego mieszalnika. Mieszalnik, niekiedy ogrzewany, o pojemności 500—1000 t, posiada kształt gruszki i jest zawieszony przechylnie lub też położony na rolkach, jako mieszalnik cylindryczny, rolowy. Duża masa żelaza pozostaje w nim przez długi czas płynną, miesza się i odsiarcza. Bardzo ważne odsiarczanie metalu, powiedzmy z 0,2 do 0,04‰ S, zachodzi w tym wypadku dzięki powstawaniu siarczku manganu, który łączy się z żużlem. Do przetopienia żelaza w stanie stałym, jak również większych ilości stopów dodatkowych, służą kopolaki (s. 307). Zwyczajne dodawanie do kąpeli metalowej w małej ilości żelaza zwierciadlistego uskutecznia się w stanie stałym. Dmuchawy dostarczają wiatru, w tym przypadku zimnego. Zużycie jego wynosi około 300 m<sup>3</sup> na 1 tonnę żelaza. Maszyny hydrauliczne ze zbiornikami, oraz dźwignice służą do poruszania dużych mas.

Przebieg procesu kwaśnego, według Bessemera, jest następujący: Stosuje się żeliwo o zawartości 1—2‰ Si, 1—2‰ Mn, nie więcej od 0,1‰ P i 0,01—0,04 S. Powietrze tłoczone utlenia przedewszystkiem obok żelaza krzem i mangan; później większą część węgla. Ciepło spalania krzemu podnosi temperaturę tak znacznie, że żeliwo, które we-



szło do konwertora w stanie płynnym, nie zmienia swego stanu skupienia po odwęgleniu. 1 kg. krzemu wywiązuje przy spalaniu na  $\text{SiO}_2$  około 7800 ciepłostek, 1 kg. Mn (na  $\text{MnO}$ ) — 1650, 1 kg. Fe (na  $\text{FeO}$ ) — 1170, 1 kg. C (na  $\text{CO}$ ) — 2420 ciepłostek; stąd widać, że już 1% Si w żeliwie jest w stanie podnieść temperaturę metalu o  $200^\circ$ . Najmniej sprzyja wzrostowi temperatury spalanie węgla, gdyż utleniający się  $\text{CO}$  zabiera ze sobą dużo ciepła; węgiel spala się, jak w procesie pudlarskim, prawdopodobnie za pośrednictwem uprzednio powstałych tlenków żelaza. Jeżeli wyjściowa temperatura żeliwa płynnego jest wysoka, to węgiel spala się energiczniej już na początku; jego powinowactwo do tlenu zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury prędzej, niż także powinowactwo Si, Mn i Fe. Tlenki metaliczne łączą się chciwie z krzemionką wyprawy kwaśnej, tworząc w ten sposób żużel kwaśny.

Powietrze tłoczone oddaje całkowicie swój tlen kąpieli metalowej tak, że z początku ulatnia się z gardzieli konwertora wyłącznie azot, później jeszcze tlenek węgla. Początkowe wrzenie przechodzi po kilku minutach, skoro tylko spalanie węgla stanie się energiczniejszym, w hałaśliwe burzenie, któremu towarzyszy wydobywanie się z konwertora długiego, niebieskawo białego, później świeżącego, białego płomienia z rozżarzonemi wypryskami metalu. Po upływie dalszych kilku minut płomień się cofa; otacza go brunatny dym pary manganowej, wreszcie pozostaje tylko dym brunatny, i odwęglanie można uważać za skończone. Spektroskop, skierowany na gazy wylotowe, wykazuje na osłabionem tle widma poszczególne linje metali w stanie lotnym; w płomieniu czadowym przeważa linja sodu, później występuje kilka linii czerwonych i zielonych, należących do pary manganowej. Zniknięcie tych ostatnich świadczy zazwyczaj o zakończeniu odwęglania.

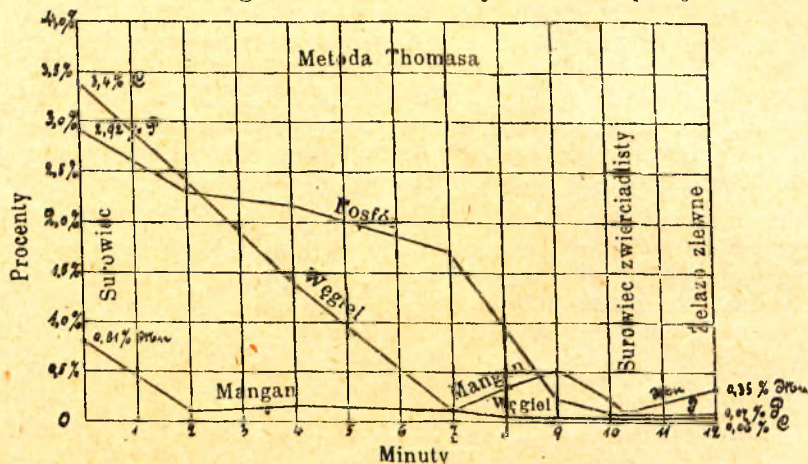
Do procesu zasadowego lub tomasowskiego stosuje się żeliwo białe o zawartości 0,4—1% Si, 0,5—1,5% Mn i 1,5—2,5% P. Ilość siarki może wynosić 0,1—0,2%, gdyż domieszka ta przechodzi przeważnie do żużla; ponieważ zbyt duża przeszkadza, zawartość krzemu winna być nieznaczna. Jeżeli przerabiamy w wielkim piecu rudy ubogie w fosfor, to należy dodawać do nich żużli fosforowych, gdyż później wobec małej ilości krzemu fosfor stanowi główne źródło ciepła w konwertorze zasadowym; 1 kg. P wywiązuje przy spalaniu na  $\text{P}_2\text{O}_5$  5900 ciepłostek. Przed wlewaniem żeliwa ładują do gruszki wapno palone w ilości około 15%. Ponieważ w pierwszym okresie zasadowego procesu pneumatycznego powstaje mniej ciepła, przeto początkowa temperatura żeliwa winna być wyższa, niż w procesie kwaśnym; w wypadku zimnego biegu konwertora, który grozi krzepnięciem metalu, dodają żelazo-krzemu.

Reakcje na początku są takie same, jak przy postępowaniu kwaśnym; podczas biegu gorącego odwęglanie zaczyna się wkrótce po powstaniu długiego, białego płomienia, fosfor spala się ostatni. Skoro tylko wystąpi dym brunatny w czasie dodatkowego przedmuchiwania, spala się przeważna część fosforu, ten jednak daje się całkowicie usunąć tylko wówczas, kiedy metal został zupełnie odwęglony. Krzywe świeżenia na rys. 164 wykazują przebieg procesu tomasowskiego przy zwykłym biegu gorącym. Zasługuje na uwagę okoliczność, że w końcu procesu nieco manganu redukuje się z żużla. Przerwanie odwęglania do wytworzenia stali jest rzeczą trudną, a przy postępowaniu zasadowym prawie niemożliwą; przedmuchują przeto kąpiel metalową aż do zupełnego odwęglania. Koniec postępowania ustalamy nie zapomocą



badan widmowych, lecz zapomocą odbierania łyżką żelazną próby i młotowania jej; ślady fosforu czynią żelazo zlewne kruchem.

Według rys. 164 następuje później nawęglanie i odtlenianie. Nie tylko pewną ilość węgla należy dostarczyć kąpieli metalowej, lecz należy pozbawić ją tlenu, występującego obficie pod postacią FeO i czyniącego żelazo zlewne ogniokruchem. Obydwa cele powyższe osiągamy



Rys. 164.

przez dodanie zawierającego węgiel i mangan żeliwa zwierciadlistego lub żelazo-manganu. Jest to zasadnicza rzecz w postępowaniu płynnym. Część żeliwa zwierciadlistego można zastąpić żelazo-krzemem. Mangan i krzem łączą się z tlenem, dając żużel; zawartość węgla może być podniesiona do 0,1—0,4%. Przy procesie zasadowym należy spuścić żużel przed nawęglaniem, gdyż węgiel zredukuje fosfor napowrót. Po krótkim przedmuchiowaniu w celu przemieszania metalu, wylewają zaraz żelazo zlewne z konwertora przechylnego do kadzi odlewniczej. W celu wytworzenia stali zlewnej dodają żeliwa zwierciadlistego w większych ilościach i bardziej węglistej lub wsypują do kadzi odlewniczej przy wlewaniu żelaza czysty proszek koksowy. Węgiel w stanie stałym rozpuszcza się łatwo w żelazie płynnym. Strata żelaza w ogniu wynosi 10—15% od naboju.

Cennym wytworem ubocznym procesu zasadowego jest, tak zwana, tomasówka, której powstaje około 1/4 t. na 1 t. żelaza zlewnej. Ponieważ przeważna część fosforu spala się w końcu, przeto celem otrzymania żużli, bogatych w kwas fosforowy, postępują niekiedy w ten sposób, że z początku dodają do konwertora tylko pewną ilość wapna palonego, po pewnym czasie wypuszczają powstały stąd żużel i dopiero wtedy dodają resztę wapna, otrzymując żużel następny o zawartości 25% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Hoerde). Dodają również do żużla przed stężeniem dużo piasku (Ilse) w celu zwiększenia rozpuszczalności w kwasie cytrynowym (s. 169).

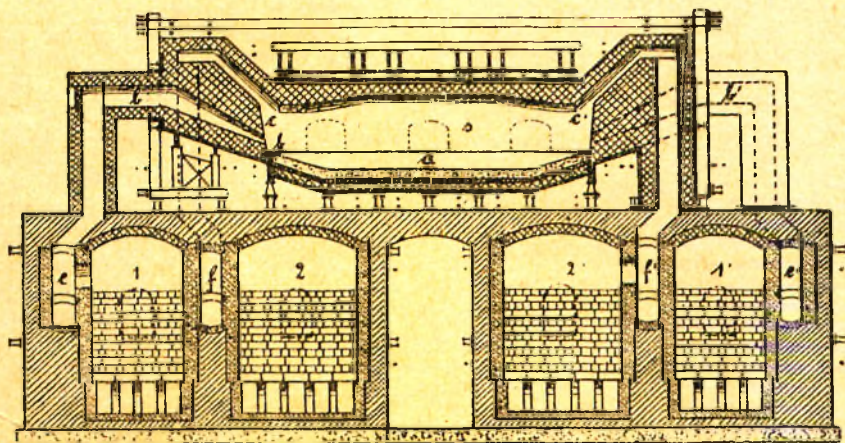
### Proces Siemens-Martina.

We Francji, w roku 1865 udało się braciom Martin stopić żelazo zlewne w piecu płomiennym po zastosowaniu nowej na owe czasy regeneracji Siemens'a do osiągnięcia temperatur wysokich. Piec martenowski jest w głównych zarysach piecem płomiennym tylko z opalaniem gazowym; w charakterze paliwa służy gaz powietrzny lub mie-



szany, otrzymywany w gazownikach o ruszcie obrotowym (s. 27). Również stosują do tego celu, gdzie można, mieszaninę gazów koksowniczych i wielkopieczowych. Postępowanie Siemens - Martina które rozwinęło się znacznie w ciągu lat 50 narówni z procesem konwertorowym, jest, podobnie do procesu pudlarskiego, świeżeniem na trzonie. Różnica polega tylko na tem, że w topnisku panuje temperatura wyższa, umożliwiającą stopienie małowęglatego żelaza zlewne, dzięki czemu można przerabiać większe masy. Proces martenowski ustępuje znacznie pneumatycznemu pod względem wytwórczości ilościowej, gdyż jest o wiele dłuższy, zato posiada w porównaniu z nim tę zaletę, że dostarcza żelaza zlewne o składzie bardziej określonym i jakości lepszej, a przy wyrobie specjalnych gatunków stali: manganowej, niklowej i chromowej ma stanowczą przewagę nad konwertorem.

Pierwotny cel tego postępowania polegał na przetopieniu z żeliwem ogromnych mas złamków, tak zwanego skrapu, który nie nadawał się do innego zużycia; później rozwinął się „proces z rudą”, polegający na dodawaniu do żeliwa w celu jego odwęglenia czystych rud żelaznych. Obecnie pierwsze miejsce zajmuje „proces skrapowy”; w roku 1913 prze-



Rys. 165.

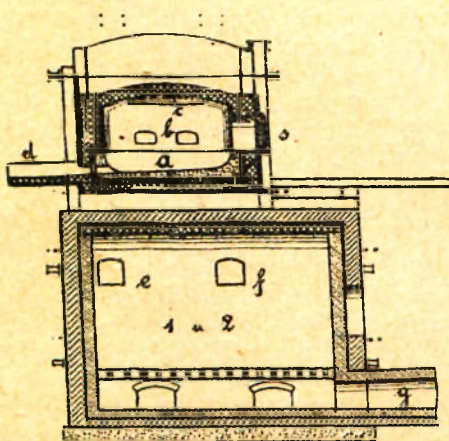
robiono z żeliwem (obok 300000 t. rudy żelaznej) około  $5\frac{1}{2}$  milionów t. skrapu, co stanowi 30% całkowitej wytwórczości żelaza zlewne. Piec Siemens-Martina okazał się najodpowiedniejszym do tego przyrzędem. Konwertory znoszą tylko małe dodatki skrapu, a przetapianie go z żeliwem w wielkim piecu byłoby nieekonomiczne. W piecu martenowskim rdza złamków żelaznych bierze udział dosyć znaczny w odwęglaniu żeliwa i tylko w braku skrapu stosują się do tego rudy żelazne; prócz tego środkiem odwęglającym jest płomień utleniający.

Dalszą zaletą postępowania martenowskiego, jest jego niezależność od zawartości fosforu w materiałach surowych. Trzon posiadał początkowo, jak w piecu pudlarskim, wyprawę kwaśną, ale i tu wprowadzono od r. 1880 wyprawę zasadową, stwarzając w ten sposób zasadowy proces martenowski, nadający się z powodzeniem do przeróbki żeliwa fosforowego. Przy procesie martenowskim, kwaśnym, nabój mógł zawierać



najwyżej 0,1% P; dla procesu zasadowego dowolna ilość fosforu nie stanowi przeszkody, nawet poniżej 1,5% kiedy to gruszka tomasowska odmawia biegu gorącego. W piecu martenowskim mamy przecież do rozporządzenia nie tylko ciepło spalania Si, Mn i P, lecz również ciepło gazów grzejących; spalające się domieszki wpływają znacznie na zaoszczędzenie gazu. W celu defosforyzacji dodają i tu do naboju 8—10% wapna palonego. Po ukończeniu odwęglania i defosforyzacji dodają do kąpielii metalowej zwykłe ilości żeliwa zwierciadlistego lub żelazo-manganu w celu nawęglania i odtlenienia, a w razie potrzeby-stopów niklowych, chromowych i innych. Głównym wytworem jest miękkie żelazo zlewne.

kys. 165 i 166 przedstawiają piec Siemens-Martina o średniej pojemności na 35 t. naboju, w wykonaniu najnowszym, według projektu F. Lurmana w Berlinie. Zbudowany jest on całkowicie z cegieł dynasowych, z zewnątrz ściągnięty szynami żelaznymi; trzon (a) tworzy płaskie wgłębienie z pochyłością ku otworowi spustowemu (d); w przypadku procesu zasadowego zawiera on nad warstwą dynasu grubą wyprawę dolomitową. Na jednej z wąskich ścianek pieca wypływa z 2 otworów (b) gaz, nagrany uprzednio w komorze regeneracyjnej gazowej (1). Powyżej, z szerokiego wylotu (c) wypływa powietrze wtórne, również uprzednio nagrzane w regeneratorze (2). Na stronie przeciwległej spaliny gorące wchodzi do (b<sup>1</sup>) i (c<sup>1</sup>), oraz komór regeneracyjnych (1') i (2'), oddając organom część swego ciepła. Po pewnym czasie zapomocą zaworów zwrotnych kierują odwrotnie strumienie gazowe przez regeneratory i topniko. Regeneratory budują z szamotu, kapy zaś i przewody gazowe (bc) — z cegieł dynasowych.



Rysunek 166.

Żelivo płynne z mieszalnika, oraz materiały surowe wchodzi do pieca przez 3 szerokie okna wsadowe. Podczas wytopu należy dokładnie regulować dopływ gazu i powietrza. Głębokość kąpielii metalowej, 30 — 60 cm., wpływa znacznie na długość jednego wytopu, trwającego od 4 do 8 godzin. W końcu procesu odbierają próby na gięcie i kowalność, i wreszcie wypuszczają metal do kadzi odlewniczej. W razie potrzeby usunięcia większej ilości fosforu sprzęgają 2 piece, przeprowadzając w pierwszym świeżeniu wstępne. Niekiedy mieszalnik, zawierający żelivo płynne, odgrywa tego rodzaju rolę, przyczem otrzymuje wówczas, jako dodatki, rudę i wapno. Ze Stanów Zjednoczonych, które wytwarzają  $\frac{2}{3}$  swego żelaza zlewne sposobem martenowskim, przeszły do Europy wielkie piece przechylnie o pojemności 100 — 300 t. Również pochodzi stamtąd postępowanie „ciągłe” Talbota, polegające na wypróżnianiu w pewnych okresach  $\frac{1}{3}$  zawartości pieca przechylnego i dodawaniu następnem świeżych materiałów surowych. Spalanie żelaza wynosi 5 — 10%, zużycie węgla — 30% ciężaru bloków gotowych. Otrzymuje się dosyć dużo żużla; w wypadku procesu zasadowego zawiera on poniżej 5%  $P_2O_5$ , tak, że nie nadaje się, jako środek użyźniający glebę, używa się przeto do wytapiania w wielkim piecu żeliva tomasowskiego.

### Dalsza obróbka.

Żelazo zlewne zarówno z konwertora, jak z pieca martenowskiego rozlewa się z kadzi odlewniczej w kokile. Są to formy żeliwne, o grubych ściankach i zarysie ostrosłupa ściętego, obrócone węższą stroną ku górze, szerszą zaś oparte na płycie. Po stężeniu zawartości formy, te podnoszą, obnażając w ten sposób bloki. Należy tu walczyć z trze-



ma trudnościami, które niezupełnie zostały pokonane, a mianowicie z jamą usadową, segregacją i pęcherzami gazowemi. Skutkiem kurczu objętościowego podczas chłodzenia, który wynosi w wymiarach linjowych około 2%, powstaje pusta przestrzeń, tak zwana jama usadowa ciągnąca się od górnej powierzchni bloku do jego wnętrza. Wnętrze krzepnące najpóźniej, — zawiera dzięki segregacji stopy bogate w fosfor, siarkę i węgiel (stopy małowęgliste posiadają wyższy punkt topliwości), przytem pęcherze gazowe przenikają masę metalową. Szyny i dźwigary, walcowane z tego rodzaju żelaza zlewne, wykazują skłonność do łamania się.

Niedogodność tę starają się zwalczać przez stawianie jam grzewczych, czyli pieców, ogrzewanych zapomocą ciepła, zawartego w płynnym wnętrzu bloków. Ścianki tych jam wchłaniają ciepło promieniowania bloków i opóźniają w ten sposób oziębianie się ich powłoki zewnętrznej. Można również przez czas dłuższy podtrzymywać w stanie płynnym górną część bloku w kokilach, rozszerzonych u góry; w ten sposób metal może spływać do tworzącej się jamy usadowej. Poddają również bloki w czasie tężenia ścisłaniu hydraulicznemu, lub oziębiają szybko zapomocą wody pod prasą hydrauliczną (Harmet). Dodawanie stopów manganowych, a jeszcze skuteczniej małych ilości krzemu lub 0,05% glinu ma na celu zwalczanie powstawania gazów, które rozpuszczają się w żelazie płynnym, lecz ulatniają się podczas tężenia. Do gazów tych wypada zaliczyć: wodór, azot i osobliwie tlenek węgla, powstający z działania tlenku żelaza na węgiel. Dodatki wspomniane redukują FeO dzięki dużemu powinowactwu swemu do tlenu, oraz wstrzymują wywiązywanie się wodoru. H. Goldschmidt zanurza aż do dna kokili puszkę z termitem, dzięki czemu gazy przestają się wydzieląć, poziom masy płynnej opada i odlew może być uskuteczniiony bezpośrednio po ukończeniu świeżenia. Glin nie może pozostać w żelazie, tlenek przechodzi do żużla. Żelazo zlewne, pozbawione zupełnie pęcherzy i tlenku metalicznego, trudno otrzymać.

Żelazo zlewne podlega walcowaniu. Z jam grzewczych blok o ciężarze 2—3 t. w stanie rozżarzonem idzie pod młot lub prasę hydrauliczną, działającą jeszcze silniej, a następnie na walcarkę wstępną i wykańczającą. Z żelaza zlewnego wyrabiają: szyny kolejowe (wyłącznie), żelazo konstrukcyjne, dźwigary, kształtowniki, taśmowniki, blachę grubą (np. do kotłów parowych), blachę cienką, rury, drut, oraz płyty pancerne. We wszystkich tych gałęziach wytwórczości żelazo zlewne wyparto zgrzewne. Z drugiej znów strony żelazo zlewne używa się do odlewów: z odlewu stalowego są koła wagonowe, części maszyn, korby i t. p. Staliwo może zawierać nieco więcej krzemu od żelaza walcowanego, same zaś odlewy winny być przedewszystkiem ścisłe, gdyż po odlaniu żadnego już uszczelnienia nie można uskutecznić. Technika postępowania jest prawie taka sama, jak przy odlewach żeliwnych (s. 307), tylko zamiast piasku formierskiego posługują się masą z szamotu, gliny surowej i grafitu. W odlewniach tego rodzaju wytapiają żelazo zlewne z żeliwa w małych konwertorach kwaśnych o pojemności 1—3 t. lub w piecach martenowskich.

## Stal tyglowa.

Angielski zegarmistrz Huntsmann pierwszy zastosował w r. 1740 z wynikiem dodatnim przetapianie stali do sprężyn zegarkowych w pojedynczych tyglach grafitowych. Czynił to w celu polepszenia starej stali grzewnej pozbawienia jej żużla i ujednostajnienia. Poczynając od roku 1850, Fr. Krupp rozwinął postępowanie tyglowe stosownie do potrzeb dużej wytwórczości w ten sposób, że zawartości wielu tygli używał do odlewania jednego, wielkiego bloku. Przez to zjednał sobie



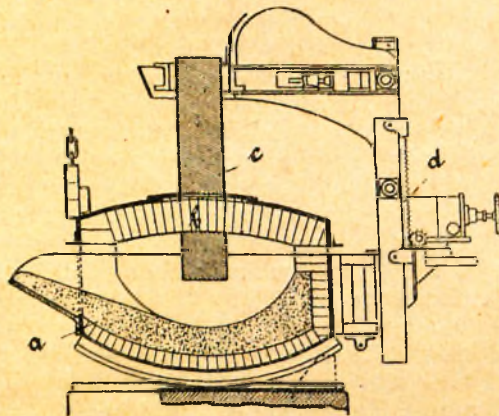
rozgłos wszechświatowy. Proces ten dostarcza stali zlewnej, zupełnie wolnej od żuźla, pęcherzy gazowych i tlenku żelaza, czyniącego metal ogniokruchym. Postępowanie tyglowe wymaga jednak stali surowej bardzo dobrego gatunku, pozbawionej siarki i fosforu, gdyż skład jej po przetopieniu niewiele się zmienia. Ponieważ tygle grafitowe są małe, mogą pomieścić 40 kg. metalu, więc stal tyglowa jest bardzo droga. Do niej zaliczają się najlepsze gatunki stali narzędziowej z zawartością niklu, chromu, wolframu, molibdenu i t. p., przyczem domieszki te można kontrolować dokładnie. Również używa się stali tyglowej do wyrobu luf działowych, oraz dużych części maszyn.

Przykryte tygle grafitowe (s. 256), wytrzymujące zaledwie 2 wytopy, są ustawione w piecu gazowym, regeneracyjnym w ten sposób, że można je z łatwością obszerwować i wyjmować. Tygle wypełniają małymi złamkami najlepszej stali tomassowskiej lub martenowskiej, dodają stopów i topią aż do uspokojenia się masy płynnej. Przystający do złamków żelaza tlenek zostaje zredukowany węglem masy tyglowej, albo łączy się z gliną, tworząc żużel; CO ulatnia się; około 0,1% C przechodzi ze ścianek tyglowych. Skoro stal stanie się „dojrzałą”, czyli uspokoi się w całej swej masie, zlewają wspólnie zawartość wielu tygli; w przypadku odlewania lufy działowej — kilkuset. Podczas czynności tej czynnikiem rozstrzygającym jest zupełnie pewna współpraca robotników; odlewanie samo nie może być przerwane, gdyż natychmiast powstanie w bloku powłoka tlenkowa. Blok odlany uszczelniają pod młotem parowym.

### Stal elektryczna.

Od roku 1898 Stassano (Turyn), Héroult (Francja) i Kjellin (Szwecja) podjęli z powrotem dawne zagadnienie wytapiania żelaza miękkiego i stali bezpośrednio z rud, z pominięciem wielkiego pieca, zapomocą postępowania termoelektrycznego. Jest rzeczą możliwą, że proces taki rozwinie się w miejscowościach, gdzie czysta ruda żelazna i siła wodna jest tania, a węgiel — drogi.

Wytwórczość masowa żelaza zlewne go w wielkim piecu i konwertorze lub w piecu martenowskim nie została przez to zagrożona. Natomiast postępowanie elektryczne jest doniosłe w skutkach, jako środek rafinacyjny do przetapiania zwykłego żelaza zlewne go, i współzawodniczy w tej mierze z procesem tyglowym. Większe ilości stali można wytopić łatwiej i taniej w piecu elektrycznym, niż w piecu tyglowym, osobliwie gdy materiał surowy nie zawiera siarki i fosforu. Stal elektryczna jest pozbawiona tlenków i pod



Rys. 167.

względem jakościowym nie ustępuje stali tyglowej.

Piece elektryczne do wytapiania stali dzielą na dwie główne grupy: piece łukowe i indukcyjne. Do pierwszych zaliczają się piece Stassano, Héroulta, Giroda i Kellera, do drugich zaś — piece Kjellina, Röchling-Rodenhauera i in. Rys. 167 przedstawia piec łukowy Héroulta, uważany za najlepszy. Trzon przechyłny (a) jest zbudowany z dolomitu natopionego, kapa (b) z cegieł krzemionkowych. W kapie tej są



dwa otwory, przez które przechodzą dwie grube elektrody węglowe (c), przesuwane zapomocą podtrzymywaczy, zaopatrzonych w zębnicę. Prąd zmienny o napięciu 110 volt przechodzi od jednej elektrody węglowej poprzez warstwę żużła i kapiel metalową do drugiej, tak, że tworzą się dwa łuki, od których metal się topi. Warstwa żużła zabezpiecza kapiel metalową od utlenienia. W piecu Stassano łuk elektryczny wytwarza się nad kapielą bez włączania jej w obwód.

Dotychczas piece elektryczne budowane są o pojemności największej 15—25 t. Liczba wytopów wynosi dziennie 12. Rzeczą ważną jest skład żużła: jest on bogaty w wapno, lecz ubogi w żelazo, dzięki czemu stal może być całkowicie odslarczona; zawartość węgla, Si, Mn, Cr, Wo i in., daje się regulować z łatwością. Dotychczasowe postępowanie termoelektryczne w stosunku do stali jest procesem rafinacyjnym; szczególnie opłaca się ono pod względem ekonomicznym wówczas, jeżeli materiały surowy będziemy ładowali do pieca w stanie płynnym.

*Żeliwo elektryczne* próbują wytapiać w Szwecji i Norwegji z mieszaniny najczystsze-  
szego żelaziaka magnetycznego i węgla drzewnego, korzystając z siły wodnej.

*Żelazo elektrolityczne* jest pod względem chemicznym żelazem czystym, pozabawionem węgla, straconem z roztworu wodnego zapomocą elektrolizy. Jest to materiał bardzo miękki, szybko i łatwo magnesuje się, posiada więc zastosowanie do elektromagnesów.

### Żelazo miękkie i stal.

Żelazo ubogie w węgiel, o zawartości 0,01—0,4% C, jest bardzo ciągliwe i wytrzymuje silne odkształcenia trwałe, wywołane rozciąganiem, młotowaniem, walcowaniem, zginaniem lub skręcaniem; daje się kuć z łatwością w temperaturach wysokich, oraz zgrzewać w pobliżu punktu topliwości. Twardość jego jest mała, pozwala się ono ciąć narzędziami stalowymi, przyczem żelazo zlewne jest mniej ciągliwe i twardsze od żelaza zgrzewnego. Przełam żelaza miękkiego jest drobnoziarnisty, przez walcowanie i gięcie staje się włóknistym, szczególnie w wypadku żelaza zgrzewnego.

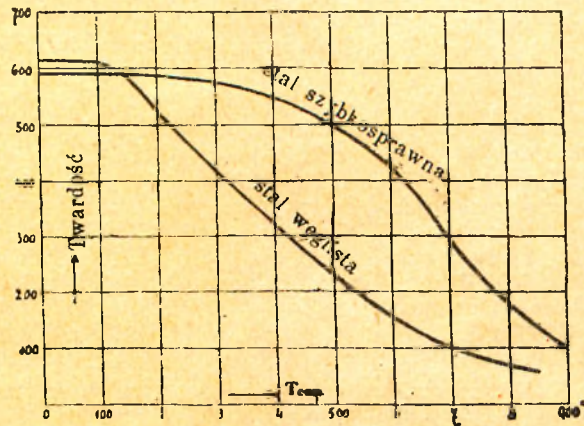
Przy zawartości węgla około 0,5% żelazo miękkie przechodzi w stal hartującą się; ścisłej granicy przeprowadzić nie można; własności materiału zmieniają się stopniowo, a domieszki takie, jak wolfram, chrom i inne metale, mogą zamienić żelazo małowęgliste na stal. Najważniejszą właściwością stali jest jej duża twardość. Twardością naturalną nazywają taką twardość, jakiej nabiera stal podczas zwykłego oziębiania powolnego. Składniki ustrojowe takiej stali stanowią ferryt i perlit. Jeżeli stal tego rodzaju nagrzemy do czerwonego żaru, 750—800°, to składniki wspomniane przejdą w jednorodny martenzyt, który po zahartowaniu w zimnej wodzie zostaje w przeważającej części niezmiennym; stal przytem otrzymuje twardość szkła, największą przy zawartości 0,5—1% C, kiedy rysuje ona szkło, posiadając równocześnie jego kruchość; ażeby tę kruchość złagodzić, odpuszczają stal zahartowaną aż do pojawienia się określonych barw nalotowych: powiedzmy, żółtej przy 220°, niebieskiej przy 300°. W miarę wzrostu temperatury odpuszczania i długotrwałości tego rodzaju obróbki zmniejsza się kruchość i twardość (s. 297). Stal w porównaniu z żelazem miękkim posiada większą wytrzymałość na zerwanie, zgniecenie, oraz uderzenia, jest bardziej sprężysta, to znaczy wytrzymuje działanie większych sił bez odkształceń trwałych, za to jest mniej ciągliwa, kowalna i zgrzewająca się. Wszelką obróbkę należy zawsze wykonywać przed zahartowaniem. Stal wykazuje przełam bardzo drobnoziarnisty. Zawartość węgla 1,5—1,7% stanowi granicę kowalności; powyżej zaczyna się obszar żeliwa kruchego.

Małe ilości krzemu powiększają znacznie twardość i wytrzymałość żelaza, lecz zmniejszają jego kowalność. To też żelazo kowalskie nie powinno zawierać krzemu powyżej 0,1—0,2%. Bardzo szkodliwym jest fosfor, wywołuje on „zimnokruch” już przy zawartości 0,1%, w tem-



peraturze zwykłej czyni żelazo kruchem i łamiącym się i nadaje mu budowę gruboziarnistą. Nie mniej należy się obawiać siarki, roztworzonej w żelazie jako FeS; przy zawartości 0,1% wywołuje ona „ogniokruch”, to znaczy przy temperaturze żaru czerwonego czyni żelazo kruchem, tak, że podczas kucia lub walcowania powstają pęknięcia materiału. Ogniokruch w żelazie powoduje również tlen, rozpuszczony w metalu pod postacią FeO. Mangan zmniejsza szkodliwe działania siarki i tlenu dzięki tworzeniu związków MnS, oraz MnO, małe przeto ilości manganu w żelazie i stali są pożądane. Bardzo szkodzą domieszki arsenu, antymonu i cyny, zawartość miedzi 0,4% i większa wywołuje kruchość. Pęcherze gazowe H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO powstające podczas tężenia żelaza tomasowskiego i nie dające się usunąć zapomocą walcowania, zmniejszają w stopniu znacznym wytrzymałość materiału. Żelazo zlewne bessemerowskie posiada mniej pęcherzy gazowych dzięki większej zawartości krzemu; oczywista, że żelazo zgrzewne jest pozbawione ich zupełnie.

*Stale szlachetne* należą do najważniejszych stopów metalowych doby ostatniej; przede wszystkim stal wolframowa o zawartości 15—18% wolframu, 2—5% Cr, 1—3% Vd i 0,6—0,8% C, znana pod nazwą stali narzędziowej lub szybkoosprawniej. W temperaturze 1200° węglík wolframu otrzymuje złożenie drobnoziarniste i nadaje stali dużą twardość naturalną, która nie znika podczas ogrzewania ponownego; tymczasem stal węglista zahartowana traci swą twardość, poczynając już od 150°, dzięki powstawaniu perlitu, co uzmysławiają linje wykresowe (według Goerensa) na rys. 168. Z tego powodu stal wolframowa nadaje się doskonale do wiercenia i skrawania odlewów twardej i t. p. materiałów, nawet przy długotrwałem użyciu narzędzia bez względu na nagrzewanie się jego. Od składu chemicznego i od poprzedniej obróbki termicznej zależy kruchość tego rodzaju stali, oraz trudność, z jaką daje się kuć i zgrzewać.



Rys. 168.

*Stal chromowa* o składzie, powiedzmy, 6,15% Cr, 0,65% C, 0,17% Mn i 0,07% Si

jest również bardzo twarda i stosuje się do wyrobu wiertel, dłót, pil tarczowych, oraz kulek łożyskowych. Molibden i wanad wpływają na żelazo podobnie jak Wo i Cr. Stopy o zawartości 60% Cr, 2—3% Mo i 35% Fe są odporne na działanie kwasów nawet rozcieńczonych, podobnie jak żelazo krzemowe i żeliwo obojętne (s. 307).

*Stal manganowa* o zawartości 10—15% Mn odznacza się małą ściepalnością, używa się przeto do wyrobu łamaczy kamiennych, młynów kulowych i części szyn; zależnie od ilości węgla staje się ona twardą, kruchą i możliwą do obróbki tylko na tarczy szmerglowej.

*Stal niklowa.* Nikiel nadaje stali przede wszystkim dużą ciągliwość, wytrzymałość, twardość, oraz odporność na rdzewienie. W połączeniu z chromem i węglem, jako stal niklowo-chromowa o składzie, powiedzmy 1,5—3% Ni, 0,5—0,8% Cr. używa się do wyrobu luf armatnich, płyt pan-







## MIEDŹ.

Lit. *Borchers* und *Franke* Kupfer. 1915.

Od czasów przedhistorycznych znano 6 metali: żelazo, miedź, ołów, cynę, srebro i złoto. Już przed 6000 laty miedź znali Egipcjanie, Grecy wydobywali ją w Chalkidze (Eubea), stąd pochodzi nazwa  $\chiαλκός$ , Rzymianie na Cyprze (aes cyprium) i w Hiszpanji. W średnich wiekach istniały huty miedziane w Szwecji (Falun), na Węgrzech, w Górach Kruszcowych i w Harcu; obecnie na czele produkcji stoją Stany Zjednoczone (Arizona, Montana, Nevada). W r. 1913 produkcja wszechświatowa miedzi surowej wynosiła 1005900 t. (w 1850 60,000 t., 1894 330,000 t.), w 1915 1061000 t., z czego na Stany Zjedn. Ameryki Płnc. przypadało 58,6%, na pozostałe kraje Ameryki 10,2%, Anglię 5,2% (z rud dowiezionych), Japonję 7,7%, Niemcy 4,1%, Rosję 3,4% i Francję 1,2%. Spożycie wszechświatowe w 1913 stanowiło 1044500 t., z czego Stany Zjednoczone Ameryki Płnc. 33,3%, Niemcy 24,8%, Anglja 13,4%, Francja 10,8%. Cena wahała się w 1913 między 123—157 mk. za 100 kg. miedzi. Podczas wojny wytwórczość wzrosła do 1,4 miliona.

*Kruszce miedziane.* *Miedź rodzima* znajduje się w potężnych pokładach nad Jeziorem Wyższym, jako piasek miedziany w Chili, poza tem dosyć skąpo, *kupryt*  $Cu_2O$  występuje w Ameryce Płnc., *malachit*,  $CuCO_3$ ,  $Cu(OH)_2$  wraz z azurytem  $2CuCO_3$ ,  $Cu(OH)_2$  na Uralu, *piryt miedziany*, *chalkopiryt*,  $CuFeS_2 = Cu_2S, Fe_2S_3$ , czysty z 34,5% Cu, najważniejsza ruda miedziana, najczęściej w towarzystwie pirytu żelaznego, blendy cynkowej i blyszczu ołowianego z domieszką As, Sb, Ag i Au. *Piryt zwyczajny* z 1—4% Cu znajdujemy w znacznych pokładach w Hiszpanji (Rio Tinto) i w Portugalji. Łupek miedziany Mansfeldu jest to łupek gliniasty bitumiczny z wtrąconym pirytem miedzianym, zawiera 2—4% Cu i 0,026% Ag. *Blyszcz miedziany*  $Cu_2S$ , ma do 79,8% Cu. *Pstra ruda miedziana*, *bornit*,  $3 Cu_2S, Fe_2S_3$ , *szarek*,  $4Cu_2S, Sb_2S_3$ , przyczem zamiast Cu bywa Ag, Hg, Pb, Zn, zamiast Sb—As.

Rudy miedziane w Polsce występują głównie pośród warstw paleozoicznych w górach Kieleckich; znaczenie górnicze miały oddawna dwie miejscowości Miedzianka i Miedziana Góra. Kopalnictwo miedzi, założone w Miedzianej Górze w w. XVI, upadło w XVII, następnie wskrzeszone pod koniec w. XVIII przetrwało do 1827. W latach 1818—1824 wydobyto 7000 t. rudy, z czego otrzymano 580 t. miedzi. W początkach w. XX podjęto na nowo pracę z inicjatywy prywatnej, w 1915 rządy okupacyjne austriackie zaczęły poszukiwanie na większą skalę i obecnie kopalnictwo zaczyna się powoli rozwijać.

Kruszce kieleckie są to: blyszcz miedziany, piryt miedziany, kupryt, malachit, azuryt; miedź rodzima znajduje się rzadko w postaci włosków



i pręcików. Poza górami Kieleckimi znane są kruszce miedzi w Tatrach, w XVIII wieku istniały kopalnie w dolinach Kościeliskiej, Starobociańskiej, Dziewiątej.

*Miedź otrzymuje się z reguły na drodze suchej zarówno według starych, jak i nowych metod; droga mokra ma znaczenie pomocnicze, a do rafinowania wprowadzano elektrolizę. Pomijając rzadkie przypadki, kiedy mamy miedź rodzimą, albo czystą rudę tlenową, łatwo odtleniającą się zapomocą węgla, zwykle musimy z kruszczu siarkowego najpierw wydzielić czystsza miedź siarkową „kamień miedziany”, a ten oddzielić od głównej przeważającej masy żelaza. Rudę wyprażają tak dalece, aby pozostała siarka w ilości, odpowiadającej związkom  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  do  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $2\text{FeS}$ ; podczas topienia S wiąże się najpierw z Cu, do której ma dać lekko większe powinowactwo, niż do Fe (Pb, Zn), utlenione zaś Fe żuzluje się przeważnie pod postacią krzemianu żelazawego. Oddzielenie Cu od Fe na podstawie różnego stopnia powinowactwa do tlenu (redukcja z całkowicie wyprażonych pirytów zapomocą węgla miedzi przed żelazem) trudniej daje się przeprowadzić niż z siarczków.*

Wśród procesów na drodze suchej rozróżniamy amerykański, angielski, niemiecki, szwedzki, w praktyce są one dzisiaj powikłane i ledwie podobna wyodrębnić je według pochodzenia. Huty miedziane posiadają przeważnie wielorakie piętno; bardzo często z wydobywaniem miedzi łączy się otrzymywanie ołowiu i srebra, i huty odpowiednio do charakteru kruszczu opracowały dla siebie bardzo rozmaite sposoby produkcji.

Bardzo ubogie rudy przetapia się na surowo lub po wyprażeniu, opłaca się to dla łupku miedzianego 2—4% z Mansfeldu a nawet i dla uboższego niż 1%. Najczęściej jednak korzystniej bywa kruszce ubogie poddać przygotowawczej obróbce. Po dostatecznym rozdrobieniu rozkłada się kruszce wodą w osadnikach na ciężkie partje „stężone” (koncentraty), bogate w piryt, i na ubogie lekkie złoża; tylko pierwsze idą do topielnego pieca, drugie, jak najuboższe, odrzuca się albo, jeśli się to opłaca, ługuje. Dobre usługi oddaje nowy proces wypłókiwania olejem. Kruszcze rozdrobiony na ziarna mniejsze niż 1 mm. zarabia się wodą w dużej ilości z olejem drzewnym w stosunku 1 kg. na 1 t. rudy, w szeregu naczyń kieliszkowatych; silnie pieniąca się górna warstwa oleju unosi lżejsze kryształki pirytu miedzianego i żelaznego, reszta płonna idzie na dno; warstwę oleju puszcza się na prasę filtracyjną z 2% rudy surowej otrzymuje się 20% partję stężoną z 80—90% całkowitej zawartości miedzi; odpadki z 0,1% Cu jako bezwartościowe zwala się na hałdy, olej wraca do płóczki.

## I. Otrzymanie kamienia miedzianego.

W sposobie niemiecko-szwedzkim kruszce siarkowy praży się do normy siarki, niezbędnej dla kamienia miedzianego (ob. wyżej), potem stapia się w piecach szybowych z węglem i dodatkami krzemionkowymi; w sposobie angielskim wyprażanie trwa niedługo a stapianie odbywa się w ogniu w piecu płomiennym; nowszy sposób amerykański „wytapianie pirytowe” przerabia nieprażone piryty na kamień w piecach szybowych z niewielkim dodatkiem węgla.

*Prażenie.* Piryt żelazny i miedziany prażony daje się całkowicie odsiarczyć; siarka wydziela się jako  $\text{SO}_2$ , powstające siarczany rozkładają się przy mocniejszym ogrzaniu na tlenek i  $\text{SO}_3(\text{SO}_2 + \text{O})$ , siarczan miedzi trudniej, niż żelaza. Blenda cynkowa odsiarcza się łatwo w wysokiej temperaturze, błyszczy ołowiu tworzy stale i obficie siarczany, który żarzony rozkłada się trudno. W razie niecałkowicie przeprowadzonego procesu prażonka zawiera siarczki, tlenki, siarczany, arseniany, antymoniany, nadto krzemiany, związki Ca, Ba i Mg ze złoża.

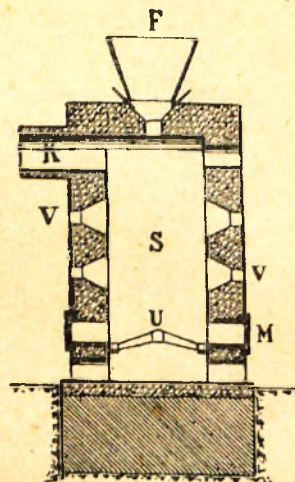


Do wyprażania służą stosy, komory, piece szybowe, płomienne, mufłowe i obrotowe; posiadają one doniosłe znaczenie w hutnictwie, o wyborze ich stanowią własności kruszców i kwestja gazów spalinowych; w okolicy zaludnionej, nie wolno puszczać w powietrze wprost gazów, zawierających  $SO_2$ ; niekiedy z hutą łączą fabrykację kwasu siarkowego.

Wyprażanie na stosach należy do najmniej doskonałych, gdyż wszystka siarka (także  $As$  i  $Sb$ ) przedostaje się do atmosfery i niszczy okoliczną roślinność, a odpowiedni stopień wyprażenia można tutaj otrzymać z trudnością. Ten sposób stosują do kruszców bogatych w ołów, a ubogich w siarkę tam, gdzie pożądana jest niska temperatura, a inne metody są za drogie np. na hucie Juljusza i Zofji pod Goslarem. Na łożysku z polan drewna układa się bryły kruszców w stos, np. o powierzchni  $8 \times 10$  m, a wysokości 2 m w kształcie ściętego ostrosłupa warstwami jedna nad drugą, stos przykrywa się na wierzchołku miałem, u dołu zapala polana. W ciągu kilku miesięcy siarka wypala się powoli, niewielka część zagęszcza się na pokrywie i stamtąd zbiera. Większe nie dosyć wyprażone bryły poddają wypalaniu jeszcze raz, albo i więcej razy w komorach prażelnych pod dachem. Bywają prażelnie też otoczone murem z kanałami ciagowymi a także kryte z kominem.



Rys. 170.



Rys. 169.

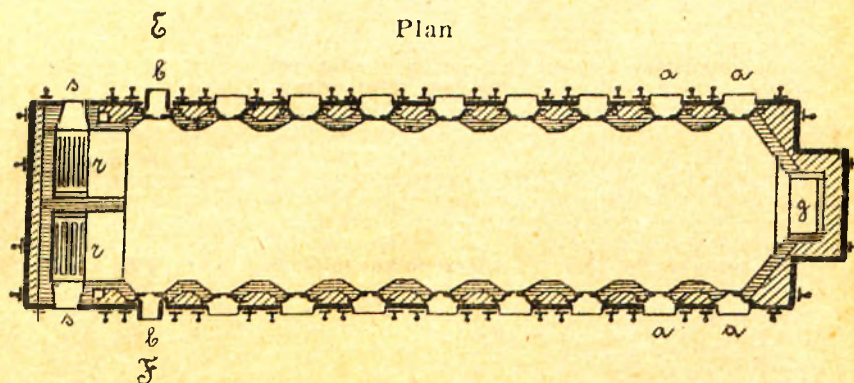
Wyprażanie pirytu w piecach szybowych pozwala na przeróbkę gazów spalinowych na kwas siarkowy. Prażą bez węgla; siarka spalając się, daje dosyć ciepła, jeżeli zawartość jej wynosi przynajmniej 20%. Do kruszców bogatych w siarkę, przeważnie w piryt żelazny służą zwyczajne prażaki pirytowe, str. 47, dla uboższych w siarkę — piece szybowe „kilny”. Rys. 169 podaje taki kiln; szyb wysoki na 4 m, o przekroju  $1,2 \times 2,5$  m zawiera na dole ruszt siódłowy  $U$ , na który narzuca się kruszec w większych bryłach przez  $F$ ; powietrze wchodzi pod rusztem, spaliny uchodzą przez  $K$  do fabryki kwasu siarkowego, wypalki usuwa się przez  $M$ . Kilka takich pieców łączy się na wzór prażaków pirytowych w jeden szereg. Te kilny służą również do przeprażania kamienia miedzianego, niezbyt uboższego w siarkę; surówka, bogata w ołów, jak kruszec mieszany Rammelsberga, wymaga jeszcze raz prażenia w stosach.

Drobny kruszec, miął, prażono dawniej pospolicie w piecach z przesuwaniem, w otwartych długich piecach płomienych, w których gazy prażenia mieszają się z gazami paleniska; wskutek tego bezwodnik siarkawy rozcieńcza się do 1% i poniżej, przeto nie można go użyć do fabrykacji kwasu siarkowego; za to w piecach tego rodzaju łatwo osiągnąć określony stopień wypalenia, dlatego pomimo szkodliwości dymu są one jeszcze czynne w niektórych hutach miedzi, ołowiu i cynku. Rys. 170 i 171 podają plan i przekrój takiego pieca płomienego. Na trzon, szeroki na 3—4 m a długi na 10—20 m, dostaje się drobny kruszec przez otwory w  $a a$ , następnie powoli przesuwają się do ogniska z otworów roboczych w obydwóch podłużnych bokach umieszczonych, przytem kruszec ciągle się miesza, „gracuje”. Przez  $b b$  wydostaje się gotową prażonkę;  $r r$  są to dwa ogniska z rusztami piaskowymi; kanał  $g$  odprowadza gazy prażenia najpierw do komory, w której osiada pył.

Z pieców poprzednich rozwinął się typ pieców mufłowych z zamkniętym ogniskiem, w nich gazy prażenia nie mieszają się z gazami spalinowymi tak, że można przerobić je na  $H_2SO_4$ . Najpierw zbudowano je dla blendy cynkowej, która stale wymaga dopływu ciepła z zewnątrz, następnie dostosowano do pirytu miedzianego wszelkiego gatunku. Ognisko prażelne rozpada się, jak na rys. 24 i 25 str. 48 i 49 na kilka ognisk jedno nad drugim, w postaci niskich mufł szamotowych, które obejmują spaliny; obsługa tych pieców jest ręczna, wymagają one znacznie więcej paliwa, niż otwarte piece płomienne.

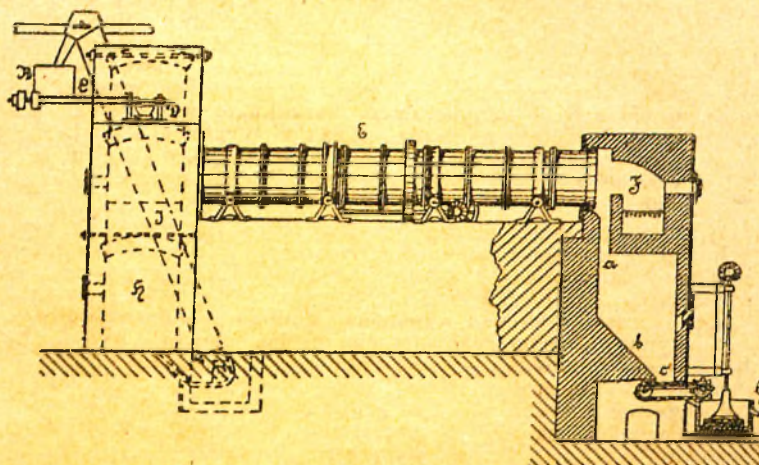


Wszystkie te piece z obsługą ręczną muszą dzisiaj ustąpić mechanicznym piecom prażelnym, w których miejsce pracy ręcznej zajęła siła maszynowa. Piece mechaniczne posiadają kilka, jedna nad drugą płyt prażelnych, okrągłych z mieszadłem na pionowej osi pośrodku do poruszania i zsuwania na dół kruszcu. Kruszec, zawsze drobny, zasypuje się z góry, powietrze wstępuje z dołu. Obok starszych amerykańskich



Rys. 171.

skich pieców Mc. Dougala z 6 płytami prażelnymi o średnicy 2 m, chętnie we wszystkich krajach stosują piece Herreshoffa średnicy 3 m, z 5 płytami, podług rys. 23 na str. 47, i większe od nich piece Wedge'a o średnicy 6—7 m z 5—7 płytami. Piece Wedge'a przerabiają do 24 t. kruszcu na dobę wobec 3—8 t. w piecach mniejszych. Wadę ich, którą dzielą ze wszystkimi piecami do kruszcu miążkiego, mianowicie że dają dużo pyłu, zwalczą się zapomocą odpylaczy elektrycznych Cottrella (str. 47). W Stanach Zjedn. Am. Północ. są jeszcze w ruchu piece obrotowe różnych systemów.



Rys. 172.

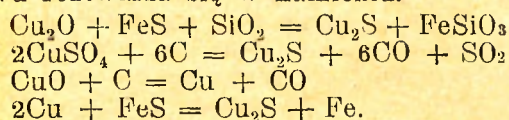
rys. 172 podaje piec obrotowy White Howella. Sucha ruda rozdrobiona dostaje się przez lej do skrzyni B, a stąd przez lej D do obracającego się walca prażelnego E. walec ma 6—8 m długości, zbudowany jest z żelaza i wyprawiony szamotą, nieco pochylony na prawo, podaje rudę powoli do ogniska F, po wyprażeniu w a wyrzuca ją w c G. Pył gromadzi się w komorze H.

*Topienie w piecach szybowych.* Piryt miedziany wyprażony topi się podług metody niemieckiej na kamień miedziany w piecach szybowych, niskich „wielkich” piecach z koksem i topnikami. Miedź powinna się



zebrać w kamieniu całkowicie, jako siarczek miedziawy  $\text{Cu}_2\text{S}$ , żelazo przeważnie przejść do żuzła, jako krzemian, str. 322. W razie zbyt daleko posuniętego prażenia dodaje się nieco kruszcu surowego, w przypadku niedoprażenia kruszcu tlenowego. Jako topniki służą dla kruszców zasadowych kwarc i glina, dla kruszców kwarcowych szczególnie się nadaje żuzel zasadowy, bogaty w żelazo i miedź, jaki powstaje w przeróbce kruszcu na kamień.

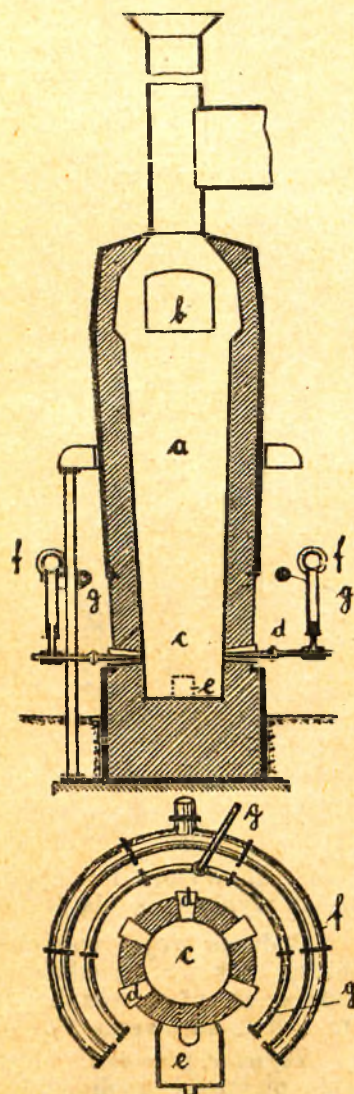
W procesie topienia szybowego tlenek miedziowy i miedziawy reagują z siarczkiem żelaza i dają siarczek miedziawy i tlenek żelazawy, który żużluje się jako  $\text{FeSiO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ . Siarczany miedzi, żelaza redukują się węglem do siarczków;  $\text{CuO}$  odtlenia się zapomocą węgla albo tlenku węgla do metalu, który następnie usiarcza się od  $\text{FeS}$ , powstaje więc wolne  $\text{Fe}$ , które znowu roztwarza się w kamieniu.



Dopóki siarczek żelaza znajduje się w dużej ilości, miedź nie żużluje się prawie wcale, szczególnie gdy topniki zawierają obficie wapno; siarczek żelaza chroni siarczek miedzi od utleniania i tworzenia krzemianów; istotne zadanie tego pierwszego topienia na kamień stanowi wydalenie jak największej ilości złoza w żuzlu o jak najmniejszej zawartości miedzi. To się udaje, jeżeli kamień zawiera tylko 30—40%  $\text{Cu}$  obok siarczku żelaza, co odpowiada  $\text{Cu}_2\text{S}2\text{FeS}$  (37,7%  $\text{Cu}$ , 33,5%  $\text{Fe}$ , 28,7%  $\text{S}$ ). Żuzel powinien być rzadki, aby łatwo się oddzielał od kamienia, temperatura niska, w przeciwnym razie żelazo redukuje się obficie i osiada w piecu jako „wilk”, albo zamraża przedwcześnie kamień. Ołów przechodzi przeważnie do kamienia jako siarczek (str. 338), podobnie srebro; cynk żużluje się albo ulatnia; kwas arsenowy i antymonowy redukują się, przechodzą do kamienia albo się ulatniają; większa część  $\text{As}$  może dać z  $\text{Cu}$  i t. d. osobliwy stop, tak zwaną „szpajzę”.

Piece do topienia na kamień są to wielkie piece, jak w hutnictwie żelaza, ale mniejszych rozmiarów, wysokość ich 4 do 8 m, przekrój okrągły lub czworokątny, u góry są nieco rozszerzone lub wydęte; u dołu kilka dyszy doprowadza zimne powietrze pod średnim ciśnieniem. Rozróżniają piece czerpakowe, tyglowe i spustowe. Rys. 173.

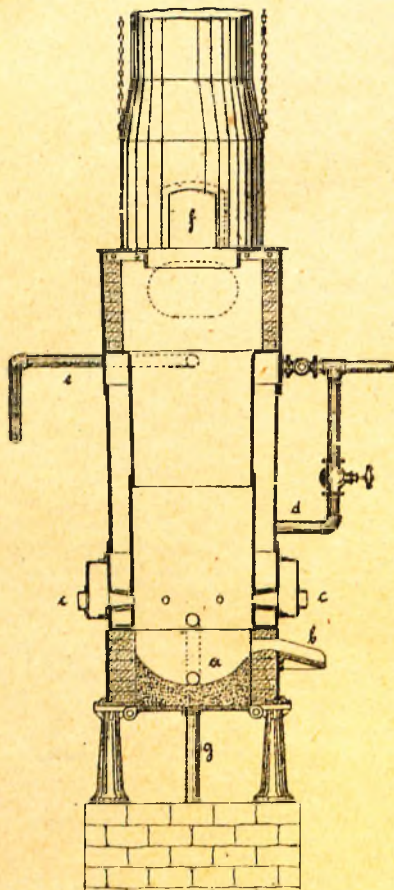
Piece czerpakowe kończą się na dole kotliną otwartą, w której zbiera się stop; por. dawne wielkie piece do żelaza i tutaj jak w hutnictwie żelaza przeważnie je zarzucają. Piece tyglowe mają na dole tygiel z 2 rynnami spustowymi pod dyszami, jedną górną do ciągłego od-



Rys. 173.



plywu żużła, drugą dolną do odpływu kamienia lub metalu od czasu do czasu przebijaną.



Rys. 174.

Piec spustowy posiada tylko jeden otwór spustowy na dole, z tego otworu wypływają stale wspólnie produkty topienia i wylewają się do przedtrzonienia, skąd górą spływa żużel, w szybie tego pieca nie tak łatwo osadzają się wilki żelazne.

Rys. 173 podaje starszy piec szybowy do topienia kamienia miedzianego. Szyb okrągły, wysoki na 6 m, typu czerpakowego dla rud, bogatych w żelazo, cynk; 5 dyszy *d* doprowadza z *f* powietrze, przewody *g* służą do wody chłodzącej, kamień i żużel zbierają się w kotlinie *e*, gdzie się rozdzielają.

Stare piece szybowe z obmurowaniem ustępują wszędzie miejsca amerykańskim piecom z płaszczem wodnym — „Waterjacket“ (rys. 174); cały szyb albo połowa dolna jego zbudowana jest nie z szamoty, ale z podwójnego płaszcza żelaznego, wypełnionego wodą, woda chłodząca przepływa obficie, wchodząc w *d* a wychodząc przez *e*. Piec należy do tyglowych ze stałym odpływem żużła w *b* i otworem spustowym dla kamienia w *a*, *cc* są to formy do powietrza. Cały piec spoczywa na żelaznych słupach i do wylotu ma zaledwie 4 m.

Dzisiaj piece z płaszczem są daleko większe, niż podaje rys. 174 i urządzone są jak piece do topienia ołowiu (rys. 185, 6). Aby można było umieścić liczne dysze, piece posiadają w prostokątnym przekroju 5 do 15 m<sup>2</sup> na 30 — 60 dyszy wobec 6 — 7 m wy-

sokości do wylotu i mogą przerobić 500 t. rudy w 24 godziny. Kamień i żużel wypływają ciągle, ale oddzielnie.

Podczas wojny wszechświatowej, „Towarzystwo Mansfeldzkie“, największe zakłady miedziane w Europie, wybudowało 4 ogromne piece, każdy o 18 m<sup>2</sup> w przekroju płaszczyzny dyszy z 80 dyszami a przerobem 500 t. surowego 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub>—3<sup>0</sup>/<sub>10</sub> łupku miedzianego dziennie.

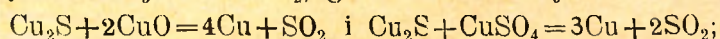
*Topienie pirytowe.* Doniosłym postępem nowszych czasów jest topienie pirytowe, pochodzi ono ze Stanów Zjednoczonych Am. Pinc., podług tej metody przerabia się na kamień bezpośrednio surowe bogate piryty w piecach szybowych z zimnymi wiatrami; jako źródło ciepła służy znaczne ciepło spalania pirytu FeS<sub>2</sub>; w jednej operacji łączy się tutaj prażenie i topienie na kamień. Do tego nadaje się jedynie kruszec w większych bryłach, bogaty w siarkę a ubogi w cynk i ołów, koksu potrzebna niewielka ilość. Już w pasie podgrzania w 700°—1000° piryt oddaje połowę siarki jako SO<sub>2</sub>, później spala się FeS na SO<sub>2</sub> i FeO,



który z obficie dodawanym kwarcowym topniskiem zużuluje się na  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , przyczem wywiązuje się ciepło; nie powinien wytwarzać się  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , gdyż on zagęszcza żużel; ważną rzeczą jest, aby topnika kwarcowego było poddostatkiem. Miedź stapia się z metalami szlachetnymi na kamień. Ok.  $\frac{3}{4}$  siarki wydziela się jako  $\text{SO}_2$  w powietrze lub przechodzi do fabryki  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ponieważ wysoko procentowe piryty miedziane stały się rzadsze, zamiast właściwego procesu topienia pirytowego stosuje się częściej topienie „pirytowe-połowiczne“. Koncentraty bogate w siarkę wypraża się częściowo w piecach Wedge'a, albo w piecach obrotowych, przyczem kruszec drobny się spieka; a następnie stapia w piecach szymbowych na kamień z większą ilością koksu.

*Topienie w piecach płomiennych.* Podług metody angielskiej w piecu płomiennym stapiają na kamień kruszec miedziany, niezbyt wyprażony, szczególnie nadaje się tutaj kruszec drobny. Do wyprażonego miazu dodają kwarcu, a także, jeśli potrzeba, surowego kruszcu, ale

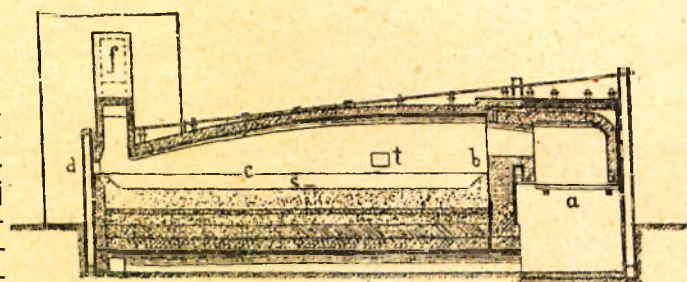
nie dają wcale węgla, ciepło pochodzi z ognia pieca płomiennego. Wytwarza się w dużej ilości  $\text{SO}_2$ , głównie w reakcjach endotermicznych:



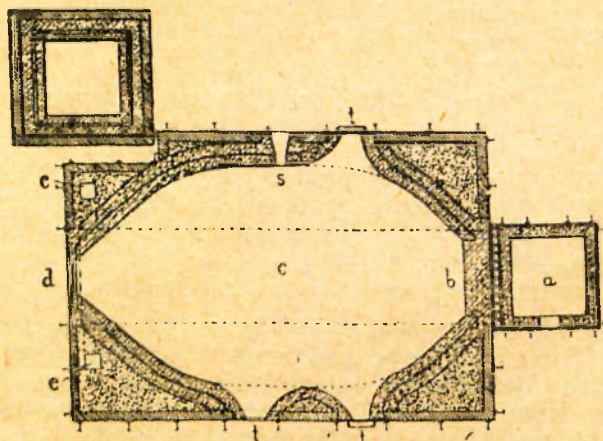
miedź metaliczna usiarcza się z powrotem od siarczku żelaza. Fe razem z  $\text{FeS}$  przechodzi do kamienia,  $\text{FeO}$  się zużuluje; porównaj reakcje na str. 325. Kiedy  $\text{SO}_2$  przestaje się wywiązywać, ogrzewają silniej, a gdy stop staje się rzadszym, kamień i żużel się oddzielają. Rys. 176.

Na rys. 175 i 176 widzimy piec płomienny do topienia surowego kamienia. Do rusztu *a* dla długopłomiennego węgla kamiennego przylega mostek *b* i ognisko *c* z dnem z mielonego kwarcu i płasku, w ścianie podłużnej znajdują się 3 drzwiczki *t* do ładowania i robocze; kamień wypływa z otworu *s*, żużel *d*, spaliny wchodzą do komina przez *f*; pod ogniskiem ciągnie się szeroki kanał chłodzący z wylotem w *cc* na dole.

W miarę zmniejszania się ilości dobowanego kruszcu grubego piec płomienny zyskał na znaczeniu w procesie topienia kamienia, i Ameryka od 1900 poczyniła wielkie postępy w udoskonaleniu i zwiększeniu roz-



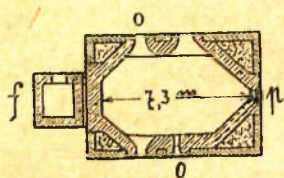
Rys. 175.



Rys. 176.



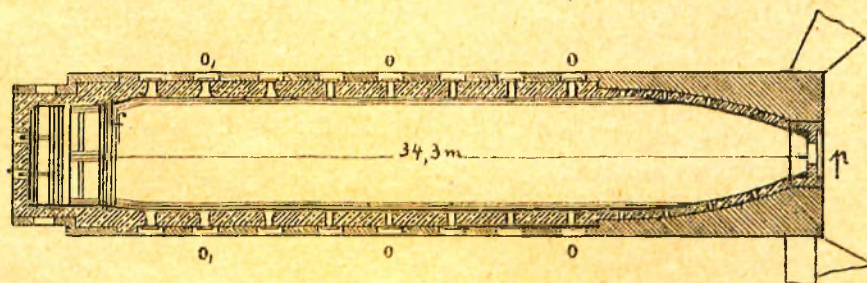
miarów pieca. Rys. 177 podaje dziś bardzo rozpowszechniony wielki piec płomienny Anaconda—copper—mining—Co. długości 34,3 m; rys. 178 w tej samej skali, piec, podany na rys. 175, 176—7,3 m długości. W piecu dzisiejszym stapiają niezbyt gruby kruszec, z reguły częściowo wyprażone koncentraty, zamiast węgla kamiennego stosują rozpylony olej i pył węglowy, uzyskuje się kamień z 30—45% Cu i żużel ubogi w miedź, koszty topienia są nie większe, niż w piecu szybowym.



Rys. 177.

Na przodzie ogniska w *f* wtlacza się pył olejowy ściśniętym powietrzem tak, że przez piec ciągnie długi płomień, gazy wyciągowe wychodzą w *p*. Pierwszym warunkiem pomyślnego biegu jest wysoka temperatura pieca 1400—1600° przy jak najszczelniej zamkniętych drzwiczkach; warstwa stopionego kamienia powinna pokrywać stale ognisko z ilastego piasku polowego i chronić je od zgrzyzania przez rudę tlenową. Kruszce i topnik, najlepiej podegrzane, ładuje się w pobliżu ogniska w *o* z góry przez lej w krótkich przerwach, pył koksowy rozrzucają po całym piecu. Materiał surowy stapia się natychmiast i odchodzi w długim piecu łatwo na kamień i żużel. Żużel

bogaty w krzemionkę, wypływa stale przez *o*, kamień małymi partjami wypuszcza się od czasu do czasu do kadzi lejniczych, główna część pozostaje w ognisku. Spaliny



Rys. 178.

o temperaturze 1000° służą do ogrzewania kotłów parowych. Obok panującego obecnie ogrzewania olejem dały pomyślny wynik także próby ogrzewania gazem.

## 2. Miedź czarna i miedź rafinowana.

*Dawna metoda.* Surowy kamień miedziany, uzyskany podług różnych metod w piecach szybowych czy płomiennych o składzie średnim 20—45%, najczęściej 30—40% Cu, 25—35% Fe i 25—35% S. wzbo-gaca się w  $Cu_2S$  przez ponowne prażenie i topienie na kamień „stężony“ z 65—75% Cu; żużel, powstający wtedy, zawiera jeszcze sporo miedzi i przerabia się na nowo w procesie topienia na kamień.

Kamień stężony wypraża się w bryłach w kilnach, a następnie w stosach, albo po zmieleniu w piecach prytyowych do tego stopnia, że pozostaje głównie tlenek miedziowy i żelazowy. Prażonkę przetapiają na metal — „miedź czarną“ w niskich piecach szybowych z kokssem i niewielkim dodatkiem topnika, m. i. żużlem od rafinowania. Żelazo powinno się redukować tylko do  $FeO$  tak, że powstaje krzemian żelazawy; aby nie zżużlowało się za wiele miedzi, nabój powinien zawierać jeszcze 2—3% S, wtedy  $Cu_2S$  cienką warstwą pokrywa miedź czarna. Zamiast tej kłopotliwej operacji redukcyjnej lepiej połączyć prażenie z topieniem w piecu płomiennym; ogrzewają powoli w ogniu utlenia-



jącym, a następnie topią w wyższej temperaturze; tej redukcji przez prą-  
żenie odpowiada reakcja:  $\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{CuO} = 4\text{Cu} + \text{SO}_2$ .

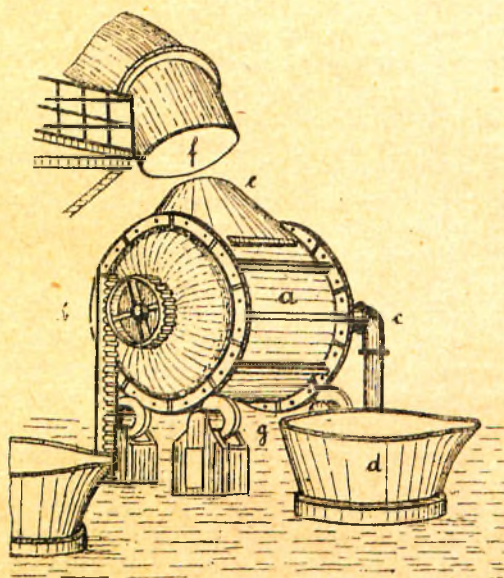
Dawna *miedź czarna*, surowa miedź barwy czarnej, zawiera ok. 90% Cu i zmienną ilość S, Fe, Pb, Zn, Ni, Co, Bi, Ag, As i Sb, wymaga zawsze oczyszczenia, co odbywa się na drodze suchej. Stapiają ją w piecu płomiennym w ogniu utleniającym; obce metale się utleniają, częściowo ulatniają, a tlenek i siarczek miedzi przekształcają się w metal i  $\text{SO}_2$ . Taka surowa miedź zawiera tlenek miedziawy, stapia się w ponownie w tym samym piecu z dodatkiem węgla, aż tlenek nie zredukuje się i nie powstanie ciągliwa miedź rafinowana, wolna od tlenu. Nie udaje się usunąć całkowicie obcych domieszek.

Piec płomienny do rafinowania podobny jest do naszkicowanego na str. 327. ognisko ma kwarcowe. Miedź czarna topi się najpierw bez topnika w prądzie powietrza, wchodzącego z obydwóch stron mostka, przytem wydzielają się lotne tlenki; inne jak i nieco  $\text{Cu}_2\text{O}$  żużlują z  $\text{SiO}_2$  z ogniska; żużel zdejmują graczą. W następnym okresie „wypiekania” albo „gotowania” w 1200° stop burzy się gwałtownie ( $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} = 6\text{Cu} + \text{SO}_2$ ), gdy to ustanie mieszają masę stopioną drągami drewnianymi, „biegunują”, aby masa pęczerykowata się zbiła; gazy ze spalającego się drzewa przyspieszają wydalenie  $\text{SO}_2$ . Wtedy pod powłoką pyłu węglowego wobec zamkniętych drzwiczek odbywa się redukcja tlenku miedziowego. Utlenianie i odtlenianie powtarza się, dopóki próbka nie posiadzie odpowiedniej barwy, ciągliwości i przełomu. Gotową miedź rafinowaną wydostają czerpakami lub spuszcza ją, następnie odlewają w sztaby; bywa ona porowata od gazów  $\text{SO}_2$ , H, CO i zawiera  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Nieoblity, ale bogaty w Cu żużel powraca do przerobu kamienia miedzianego.

Miedź rafinowana mansfeldzka ma skład taki: lina 99,78% Cu, 0,30% Co+Ni, 0,03% Fe, 0,027% Ag, 0,025% As, 0,024% Pb.; walcowana: 99,27% Cu; 0,38% Co + Ni; ślady Fe, 0,024% Ag, 0,046% As, 0,205% Pb.

Miedź amerykańska z rodzimej miedzi z nad Ontario, rafinowana w piecu płomiennym, zawierała średnio z 6 prób 0,038% Ag, 0,028% Fe, 0,003% Ni i 0,257% O w tlenku miedziawym, ma dużą wartość z powodu doskonałego przewodnictwa elektrycznego.

*Proces w konwertorze.* Zamiast dawnej przeróbki czarnej miedzi, dzisiaj, omijając stężanie kamienia, wyrabiają wprost z kamienia surowego wysokoprocentowy metal 98—99% Cu w gruszce typu Bessemera (str. 311). Proces konwertorowy, wynaleziony w Europie, przekształcony przed 30 laty w Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej razem z metodą topienia pirytowego w piecach wielkopłomiennych i piecach z płaszczem wodnym, postawił huty amerykańskie pod względem technicznym i gospodarczym na czele metalurgji miedzi i przyczynił się do zdystansowania Europy z jej daleko mniejszemi hutami. W procesie przeróbki kamienia w konwertorze odbywają się reakcje  $\text{FeS} + 3\text{O} = \text{FeO} + \text{SO}_2 + 100\text{Kal}(\?)$ ;  $\text{Cu}_2\text{S} + 3\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{SO}_2 + 94\text{Kal}$ ,  $2\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{S} =$



Rys. 179.



$6\text{Cu} + \text{SO}_2 = 29 \text{ Kal.}$ ;  $\text{FeO} + \text{SiO}_2 = \text{FeSiO}_3 + n\text{Kal.}$ , przeważają reakcje egzotermiczne. Manhès we Francji dowiódł w 1880/2, że ciepło reakcji wystarcza do utrzymania zawartości konwertora w stanie płynnym w temp.  $1000^\circ - 1200^\circ$ , ale tylko wtedy kiedy zimne powietrze wtlaczać nie w metal, lecz nieco ponad w kamień.

Konwertory do topienia miedzi różnią się postacią od gruszki Bessemera; najczęściej są to leżące bębny, bywają i stojące różnej budowy: z początku miały wyprawę kwaśną z kwarcu z gliną, obecnie dostają wszędzie trwalszą wyprawę zasadową z palonego magnezytu (ze Styrii), urobionego w zaprawie ze szkła wodnego i powleczonego magnetytem,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Rys. 179 podaje bęben konwertora mniejszych rozmiarów, zwykle miewa on długości 4 m. średnicę  $2\frac{1}{2}$  m. (na 10 t.), największe mierzą  $7 \times 3$  m. a ładunku 40—50 t. Konwertor *a* leży na 2 parach rolek *g* i zapomocą drąga zębatego *b* można go przechylić. Kamień płynny wprowadza się z pieca płomiennego lub szybowego przez *e* z niewielkim dodatkiem kwarcu. Powietrze wtlacza się przez *c* z licznych dyszy w podłużnej ścianie, które, pochylając odpowiednio, można nastawić wyżej lub niżej ponad metalem w kamieniu; *f* odprowadza gazy razem ze stałymi odpadkami. Najpierw spala się i żużuje siarczek żelaza, wydziela się  $\text{SO}_2$  (i  $\text{SO}_3$ ), następnie przez pochylenie wypuszcza się żużel, poczem dodają topnika i świeżego kamienia, wtlaczają powietrze, znowu wypuszczają żużel itd. W ciągu kilku godzin zbiera się na dole miedź z metalami szlachetnymi i wreszcie wylewa się do wanny *d*, zbyt długie wtlaczanie powietrza daje metal z tlenkiem miedziawym. Żużel z 2—3% Cu wraca do topienia rudy. Miedź z konwertorów 98—99%, rzadziej poniżej 98%, wymaga jedynie jeszcze rafinowania elektrolitycznego. Co do zagęszczania gazów na  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Ameryka pozostaje w tyle, tymczasem wzmożone wydzielanie  $\text{SO}_2$  w procesie pirytowym i w konwertorach stawia tę sprawę jako coraz pilniejszą zagadnienie higjenu. To samo dotyczy pyłu z pieców szybowych, płomiennych. Najczęściej gazy odprowadzają bardzo wysokie kominy. Najwyższy komin na świecie posiada huta w Montana — wysoki na 154 m., a światła górnego 15,2 m. por. str. 19.

### 3. Droga mokra.

Nie ma bynajmniej tego znaczenia, co metoda topienia, posługują się nią w Hiszpanji, Portugalji do usunięcia miedzi z pirytów Rio-Tinto. W Niemczech piryty hiszpańskie przeważnie już częściowo wylugowane wyprażają w fabrykach kwasu siarkowego i z wypałów często zawierających mniej niż 0,3% Cu, uzyskują jeszcze metal (str. 48). W ostatnich czasach wprowadzono w Ameryce ługowanie kwasem siarkowym kruszców surowych, ubogich w Cu i odpadków w wielu hutach miedzianych; kruszce tlenowe ługują bezpośrednio, odpadki od przeróbki kruszców siarkowych dopiero po dłuższem odleżeniu się w hałdach lub też po utleniającem wyprażeniu. Ługowanie miedzi opłaca się osobiście wtedy, co się najczęściej zdarza, kiedy obecne są w niewielkiej ilości metale szlachetne.

Piryty z Rio-Tinto rozdrabniają zgrubsza, kopcują po 100.000 t. z kanałami powietrznymi, od czasu do czasu zwilżają i poddają procesowi wietrzenia przez kilka lat. Najpierw utlenia się  $\text{FeS}_2$  do siarczanu, i wolnego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  utlenia siarczki miedzi, [niekiedy kopiec



może się zapalić od ciepła reakcji. Od czasu do czasu przekopcowują i ługują wodą; w ciągu 3 lat uzyskują 75% Cu. Ług np. z 4gCu, 21 gFe, 10g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> i 0,3g As, w litrze przepuszcza się przez filtr z warstwy świeżego pirytu, żeby tlenek żelazowy zredukować do żelazawego i następnie przez wstawienie do roztworu żelaza usunąć miedź. Tak przerobione kruszce, zawierające zresztą niezmiennione piryty z 45—49% S i 0,1—0,5% Cu idą do Niemiec do fabryk H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Niekiedy nad Rio Tinto wyprażają częściowo w stosach i wylugowują tworzący się w niskiej temp. CuSO<sub>4</sub> a odpadki wystawiają na wietrzenie.

Wypalki pirytowe z fabryk kwasu siarkowego, zawierające jeszcze 2—4% S i 0,1—0,5% Cu, rzadko więcej w postaci nierozpuszczalnej w wodzie, ulegają najpierw prażeniu chlorującym. Po rozdrobnieniu mieszają z 20% NaCl i ogrzewają w zamkniętych piecach mufowych do początku żaru czerwonego. Siarczki utleniają się na siarczany, CuSO<sub>4</sub> z NaCl i z wywiązującym się Cl (2NaCl + SO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> = Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + Cl<sub>2</sub>) tworzą CuCl<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, gazy wydzielające się SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, HCl, Cl<sub>2</sub> rozpuszcza się w wodzie w wieżach koksowych. Prażonkę ługują planowo otrzymanym w tych wieżach rozcieńczonym kwasem, pozostałość po ługowaniu, prawie czysty Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> idzie do wielkich pieców.

*Ługowanie kwasem siarkowym.* W Ameryce rozpoczęto ługowanie nie tylko kruszców tlenowych (z CuO, CuCO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub>), lecz również i miążkich odpadków od przeróbki kruszców siarkowych, „tailings”, zawierających mniej niż 0,5—1% Cu. W starych hałdach Anaconda — Montany z 0,65% Cu i 0,004% Ag. siarczki utleniły się przeważnie na zasadowe siarczany, a w obecności NaCl przeszły w chlorki; świeże odpadki z płóczek (str. 322) poddaje się w piecach Wedge'a prażeniu „siarczanowemu” (por. „srebro“) tak, że powstaje CuSO<sub>4</sub> i mało rozpuszczalny Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Potem ługuje się planowo w dużych kadziach drewnianych kwasem siarkowym z początku 15—20%-wym, następnie kilkakrotnie bardziej rozcieńczonym. Ług zebrany i wodę od przemycania po wyklarowaniu spuszcza się i zasila świeżym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, poczem roztwór wraca do kadzi.

Z ługu miedzianego, uzyskanego na różnej drodze, wytrącają miedź z reguły zapomocą surowca żelaznego, żelaza odpadkowego, żelaza gąbczastego, które otrzymuje się z wypalków pirytowych po wyprażeniu z węglem; żelazo w równoważnej ilości przechodzi do roztworu na miejsce Cu jako FeSO<sub>4</sub>; skłócanie cieczy sprzyja strącaniu. Sole żelazowe i wolny kwas zwiększają zużycie żelaza tak, że nieraz korzystniej wytrącać miedź elektrolitycznie. Przed miedzią można wydzielić srebro zapomocą obliczonej ilości jodku potasowego. „Miedź cementowa” w proszku po splókanu z żelaza jako metal idzie do pieców topielnych na kamień albo do rafinerji.

#### 4. Miedź elektrolityczna.

Miedź czarną mniej lub więcej rafinowaną i miedź z konwertorów, stanowiącą  $\frac{2}{3}$  wytwórczości wszechświatowej oczyszczają jeszcze elektrochemicznie, gdyż obce domieszki 1—2%, a osobliwie Bi, As, S, obniżają znacznie wartość handlową metalu. Metoda, wypracowana około roku 1880 w Niemczech, rozpowszechniła się szczególnie w Ameryce; dzięki stałemu powiązaniu z wydzieleniem srebra i złota metoda ta opłaca się doskonale. Postępowanie bywa takie: w kadzi drewnianej; powleczonej smołą lub ołowiem, o wymiarach 1×1,5×3 m. znajduje się jako elektrolit kwaśny roztwór, zawierający około 15% CuSO<sub>4</sub>, i 5—10% wolnego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, w nim zawieszają na wspólnej szynie, stanowiącej anodę, kilka połączonych równolegle płyt miedzi surowej, czarnej rafinowanej lub miedzi z konwertora; płyty mają powierzchnię 0,8×1,0 m. a grubość 2—4 cm. Między nimi na wspólnej szynie stanowiącej katodę, rozmieszczone są bardzo cienkie (0,3 mm.) płyty z czystej miedzi elektrolitycznej; listwy boczne drewniane utrzymują płytę jedną od drugiej w odległości 5 cm. W kąpielu na dole pozostaje wolna przestrzeń do 25 cm. Za źródło prądu służy dynamomaszyna o 50—100 woltach; włącza się tyle ogniw jedne za drugimi w szereg, aby napięcie w ką-



pieli wynosiło 0,15—0,4 wolta wobec gęstości prądu 100 — 300 amperów/m<sup>2</sup>. Gdy prąd znacznie przechodzić, miedź z płyt anodowych rozpuszcza się i osiada na katodzie; elektroliza ta z „rozpuszczalną anodą”, nie ma więc do przewyciężenia polaryzacji, lecz jedynie opór przewodnictwa i dlatego może pracować już przy 0,1 wolta, 1 amp./h strąca teoretycznie  $\frac{31.8 \times 60 \times 60}{96540} = 1.18$  g. Cu i mniej więcej tyle rozpuszcza miedzi z anody (por. str. 126).

Prąd rozpuszcza z płyty anodowej najłatwiej metale elektrododatnie Zn, Fe, Co, Ni, następnie Cu, As, Sb, Sn, Bi, Pb; nie rozpuszczają się, chronione przez miedź metale szlachetne Ag, Au, Pt i siarczki; te opadają na dno razem z mechanicznie rozpyloną Cu, jako „szlam anodowy”. Z metali rozpuszczonych Pb strąca się natychmiast jako PbSO<sub>4</sub>, częściowo zaś strąca się też Bi, Sn, As. Sb jako sole lub tlenki. W postaci metalu osiada najpierw jedynie miedź przy najniższym potencjale, strąca się ona chemicznie czysta, dopóki ług zawiera przeważnie miedź i dosyć wolnego kwasu siarkowego, przy mieszaniu ługu i niskiej gęstości prądu. W miarę wzrostu obcych metali w roztworze a tem samym zmniejszaniu się Cu i wolnego kwasu mogą na katodzie osiadać najpierw Sb, As, później Fe i Cu<sub>2</sub>O a wreszcie wywiązywać się H. Do mieszania ługu urządzą kąpiel w kształcie schodów, ściągają ług stale a powoli z góry i z powrotem pompują z dołu do góry; ług zanieczyszczony szlamem anodowym trzeba usuwać często i zastępować świeżym. Im czystsza miedź anodowa i ług w kąpeli, tem wyższa może być gęstość prądu i szybciej wytrąca się metal. Wydajność prądu dochodzi do 80% i wyżej.

*Miedź elektrolityczna* jest prawie chemicznie czysta. Oker wytwarza z miedzi rafinowanej 98.5% miedź elektrolityczną 99,994% Cu, na ślady obcych domieszek składają się Ag, Sb, As i Cu<sub>2</sub>O; szlam anodowy zawiera ok. 58% Ag.

Dobra miedź amerykańska z konwertora i wytworzona z niej miedź elektrolityczna zawierały:

	Cu z konwertora	Cu elektrolityczna	Cu z konwertora	Cu elektrolityczna
Cu	99.130%	99,950%	Ag 0,137%	0,0030%
As	0,118%	0,0018%	Au 0,0008%	ślady
Sb	0,053%	0,0015%	Te 0,017%	"
Ni	0,042%	0,0006%	Pb 0,0065%	"
Co	0,0018%	ślady	Zn 0,0035%	0,0001%
Bi	0,0038%	0,0004%	S 0,231%	0,0025%
Fe	0,011%	0,0006%	Si.	0,0350

Szlam anodowy zawierał 43% Cu, 17,9% Ag, 0,12% Au, 3,0% As, 3,5% Sb, 13,2% S, 2,1% Te i t. d. Dotąd nie powiodło się zastosować elektrolizy do wytwarzania metalu z kamienia miedzianego (Cu<sub>2</sub>S). Również nie weszły w życie metody Siemensa i Halskiego, Łaszczynskiego i innych otrzymywania miedzi na drodze mokrej i wytrącania elektrolitycznie z roztworów.

## Miedź i jej stopy.

Miedź ma barwę czerwoną, c. właśc. 8,5—8,9, temp. topliwości 1084°, jest miększa od żelaza kowalnego, bardzo ciągliwa, przewodzi bardzo dobrze ciepło i elektryczność, mało się nadaje na odlewy, ponieważ daje stop gęsty i nieco porowaty wskutek rozpuszczonych gazów H, CO, SO<sub>2</sub>. Z innych obcych domieszek najszkodliwiej wpływają Bi i As; 0,02—0,05% Bi czyni miedź kruchą na zimno i gorąco; 0,01% As obniża przewodnictwo elektryczne o 3%, ale nawet, 0,5% As nie wpływa znacznie na ciągliwość i wytrzymałość. Nieco Pb, Mn, Al czynią odlew ścisłym i prawie wcale nie szkodzą; Cu<sub>2</sub>O, który się stopi z metalem i zawsze jest obecny w miedzi rafinowanej i elektrolitycznej, nie szkodzi do 0,5%. Najwyższy stopień przewodnictwa el. i wogóle najcenniejsze własności posiada miedź elektrolityczna.

Miedź, jako metal półszlachetny, zachowuje się odporniej, niż żelazo, wobec wpływów atmosfery i chemikaljów; na powietrzu powleka się

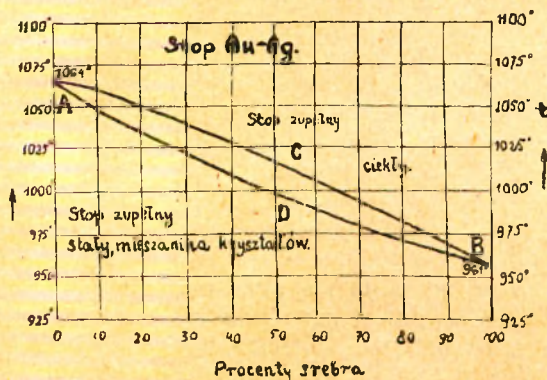


powoli warstwą czarną od  $H_2S$ , w wilgotnej atmosferze z  $CO_2$  — piękną zieloną patyną (rdzą szlachetną) zasadowego węglanu. Żarzona przechodzi ona na powierzchni w kruchy tlenek miedziawy i miedziowy. Roztwory chlorków, np. woda morską, rozpuszczają ją w obecności powietrza powoli na podwójne sole  $Cu_2Cl_2$ . Rozcieńczony  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $C_2H_4O_2$  rozpuszczają jedynie w obecności powietrza, szczególnie szybko  $NH_3$ .

Wielostronne zastosowanie miedzi zależy od jej odporności chemicznej, ciągliwości, przewodnictwa cieplnego i elektrycznego. Drut służy do telegrafu i telefonu, miedź walcowana lub kuta do wyrobu kotłów, panwi, aparatów dystylacyjnych, węzownic ogrzewniczych i chłodniczych, przewodów do pary, różnych aparatów w przemyśle gorzelniczym, piwowarskim, cukrowniczym, tłuszczowym i t. d. dalej do krycia dachów, obijania okrętów, na gilzy do patronów, kapsle, monety; najwięcej tego metalu zużywają zakłady elektryczne. Jeszcze większe zastosowanie mają stopy miedzi.

### Stopy miedzi.

Są to jednolicie zastygłe mieszaniny kilku stopionych metali, które można przyrównać do roztworów wodnych; naogół nie są to związki chemiczne (Guthrie, 1884), lecz tworzą je często. Niekiedy dwa metale stapiają się i zastygają całkowicie w sobie się rozpuszczając, tworząc jednolite kryształy mieszane, jak  $Au+Ag$ ,  $Au+Pt$ ,  $Au+Cu$ ,  $Cu+Ni$ ,  $Fe+Mn$ ; większość jednolita w stopionej masie wydziela zastygając eutektyczne mieszaniny kryształów (str. 295), jak  $Ag+Cu$ ,  $Ag+Pb$ ,  $Cu+Sn$ ,  $Cu+Zn$ ,  $Pb+Sb$ ,  $Pb+Sn$ ,  $Fe+C$ ,  $Cu+Cu_2O$ ; są metale, co nie rozpuszczają się w sobie ani w stanie płynnym, ani stałym, n.p.  $Fe+Ag$ ,  $Fe+Hg$ ,  $Fe+Pb$ , albo tworzą nietrwałe stopy stałe, np.  $Fe+Cu$ ,  $Ag+Zn$ . Do tej doniosłej dla techniki dziedziny dużo światła wniosła metalografia z badaniami mikroskopowymi i wykresami zastygania.

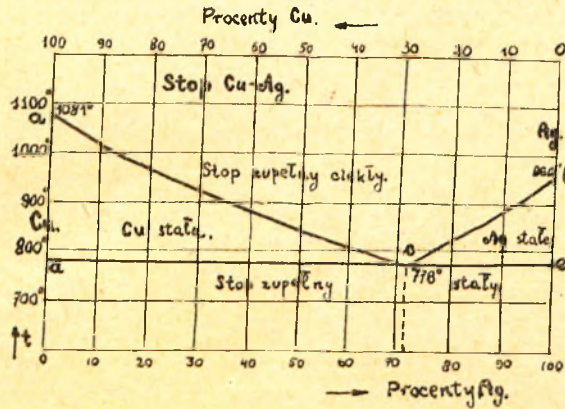


Rys. 180.

Rys. 180 podaje wykres stopu  $Au+Ag$  podług Jänecke'go. Powyżej linii  $ACB$  wszystko jest ciekłe, poniżej  $ADB$  znowu wszystko jest stałe, między temi linjami — półstałe. W punkcie  $A$ , krystalizuje w  $1064^{\circ}$  czyste  $Au$ , w  $B$  w  $961^{\circ}$  czyste  $Ag$ . Między obydwoimi punktami  $1064^{\circ}$  i  $961^{\circ}$  krystalizują jednolite mieszaniny  $Au$  i  $Ag$ , których punkty topnienia podają rzędne, a zawartości odcięte. Rys. 181 podaje wykres stopu  $Ag$  i  $Cu$ ; w razie przewagi  $Cu$  krystalizuje w granicach od  $a$  do  $c$  najpierw czysta  $Cu$ , a znowu, gdy przeważa  $Ag$ , między  $b$  i  $c$  wydziela się  $Ag$  (z dodatkiem  $Cu$ );  $Ag$  zawiera w stałym roztworze do  $6\%$   $Cu$ . Po osiągnięciu z lewej lub prawej strony punktu  $c$  z  $72\%$   $Ag$  i  $28\%$   $Cu$ , zastyga ten stop w  $778^{\circ}$  na eutekty-



czną ściśłą mieszaninę odrębnych kryształów Ag i Cu, poniżej 778°, wszystkie stopy są stałe. Bardzo proste tutaj stosunki wiktają się wobec większej ilości metali albo, gdy metale wchodzi w związki chemiczne, jak  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  w bronzie,  $\text{Cu}_2\text{Zn}_3$  w mosiądzu,  $\text{Pb}_3\text{Sn}_3$  w metalu lutowniczym,  $\text{Ag}_4\text{Zn}_5$  w procesie odsrebrzenia cynkiem albo  $\text{Fe}_3\text{C}$  w surowcu. Przez odtapianie częste można oddzielić składniki stopu, jeżeli kry-



Rys. 181.

stalizują osobno (nie z typu rys. 180) przez powolną krystalizację można wyodrębnić cięższe składniki od lekkich, można oddzielić też przez częściowe topienie; oddzielenie udaje się najwyżej do punktu eutektycznego, a więc można je stosować do np. dla  $\text{Cu}+\text{Pb}$  przy 0,06% Cu, dla  $\text{Ag}+\text{Pb}$  przy 2,5% Ag, dla Cu i  $\text{Cu}_2\text{O}$  przy 3,4%  $\text{Cu}_2\text{O}$ , nie udaje się dla  $\text{Ag}+\text{Cu}$  z 28% Ag. Szybkie zastyganie daje jednolitsze stopy, niż powolne; we wszystkich mieszaninach metali skład grubszych odlewów na powierzchni bywa inny, niż wewnątrz, jeżeli mieszanina nie zbliża się do eutektycznej.

Oddawna znane są *bronzy*, stopy miedzi i cyny; od czystej miedzi wyróżnia je większa płynność odlewu, twardość, wytrzymałość, piękna barwa „bronzowa”, są one jednak mniej ciągliwe a droższe; na wolnym powietrzu powlekają się powoli piękną zieloną patyną. W razie obecności więcej niż 30% Sn obniżają swe cenne własności, a barwa przechodzi w białą. Stop do bicia monet nie może zawierać ponad 10% Sn. Niewielka zawartość Zn i Pb często bywa bez znaczenia, większa ilość Zn podnosi płynność a obniża barwę i cenę. Różniąją:

	Dawny bronz na działa	89—90% Cu	9—11% Sn	—% Zn	—% Pb
Bronz na dzwony	77—80	”	20—23	”	—
Bronz artystyczny	80—90	”	5—8	”	1—10
Bronz maszynowy	80—90	”	8—16	”	2—5
Bronz na monety (niemieckie)	95	”	4	”	1

*Bronz fosforowy* wyrabia się przy pomocy fosforu miedzi, aby zredukować  $\text{Cu}_2\text{O}$  i  $\text{SnO}_2$ , powstające podczas topienia; fosforu nie zawiera zupełnie, jest ceniony dla swej ściśłości, twardości i odporności chemicznej. *Bronz glinowy żółty* z 5—10% Al, *manganowy* z 5% Mn; Al i Mn również działają redukująco.

*Mosiądzem* nazywamy stop miedzi z cynkiem, łatwotopliwy, bardzo lejący, a wytrzymalszy i znacznie tańszy od miedzi, za to mniej wytrzymały od bronzu. Właściwy mosiądz, „leizna żółta” z 60—80% Cu, 20—34% Zn, barwy żółtej; trochę Sn wzmacnia wytrzymałość i twardość, Pb ułatwia obróbkę przez krajanie. „Tombak, „leizna czerwona” z mniej niż 18% Zn a z kilkoma % Sn, żółto-żłocisty idzie na części maszyn, przedmioty ozdoby; złoto listkowe z 20% Zn. Metal Muntza, średnio



z 59% Cu, 39% Zn i 2% Fe, kowalny. „Metal delta“, mosiądz manganowy, 56% Cu, 41% Zn i po 1% Pb, Fe, Mn; Mn uodpornia przeciw wodzie morskiej, — „Metal Durana“ z dodatkiem po 1—2% Fe i Al; Al nadaje ścisłą budowę. Inne stopy omówimy przy ołowiu, srebrze, złocie, niklu, cynie.

Lit. *St. Anczyz*, Wykład technologii metali, cz. I 1913, cz. II 1916, tenże: *Badania metalograficzne*, r. 1917. W. Broniewski, *Zasady metalografii* 1922. *Ledebur i Bauer Die Legierungen*, 1913.

### O ł ó w.

Lit. *Bahlsen*. Blei. Encyklop. Uhlmann 1915.

Grecy wydobywali ołów,  $\mu\lambda\omicron\beta\delta\omicron\varsigma$ , w kopalniach Laurionu, Rzymianie głównie w Hiszpanji i Brytanji, zastosowanie jego było już w starożytności znaczne, wytwarzano glejtę i biel ołowianą. W nowszych czasach spożycie tego metalu gwałtownie wzrosło i przewyższyło spożycie miedzi. Wytwórczość wszechświatowa ołowiu surowego wyniosła w 1913 1187107 t. (w 1896 677000 t.), z czego na Stany Zjedn. przypadło 34,3%, na Hiszpanję 17,1%. Niemcy 15,3%, Australję 9,8%. Z 1196000 t. Stany Zjedn. zużyły 33,6%, Niemcy 18,7%, Anglja 16%, Francja 9%. Cena ołowiu surowego w Londynie wahała się między 32—40 mk. za 100 kg. po żelazie był to najtańszy metal; podczas wojny cena wzrosła

*Kruszce ołowiane*. Najważniejszy kruszec stanowi *blyszcz ołowiu*, galena albo wprost kruszec, PbS, czysty 86,6% Pb, regularny, szary, stale zawiera Ag a najczęściej jeszcze  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuFeS}_2$  i  $\text{ZnS}$ , bardzo rozpowszechniony. Rzadziej występują: ceruzyt  $\text{PbCO}_3$ , anglezyt  $\text{PbSO}_4$ , pyromorfit,  $3\text{Pb}_3(\text{PbO}_4)_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ . Nadto źródłem Pb są produkty hutnicze poboczne: glejta, kamień ołowiany, piana cynkowa. Kruszec o małej zawartości przerabia się na partje bogate i ubogie, co nie nastrecza trudności wobec znacznej gęstości metalu; zakłócają przeróbkę domieszki rudy cynkowej. Większa część niemieckiej produkcji Pb oparta jest na wwozie koncentratów z Australji i Meksyku.

W Polsce kruszce ołowiu znajdują się głównie w dwóch obszarach: 1. obejmuje Śląsk Górny, dawne W. Księstwo Krakowskie i przyległe części b. Kongresówki, 2. góry Kielecko-Sandomierskie; poza tem niewielkie znaczenie miało dawniej występowanie rudy ołowianej w Tatrach, a dalej znajdowano rudę tę w Truskawcu i innych miejscowościach Podkarpacia. Najważniejszym ośrodkiem produkcji jest Śląsk Górny; w 1913 wydobyto tam kruszczu 52,572 t., a wytopiono ołowiu 41259 t. z kruszczu miejscowego i przywiezionego z kop. Olkuskich; po Śląsku wydobywa się ołowiu najwięcej w Kętach pod Chrzanowem w W. Ks. Krakowskim, produkcja roczna wynosi 5000—6000 t. W b. Kongresówce kruszec wydobywają w niewielkiej ilości w kopalniach galmanu głównie w Bolesławiu pod Olkuszem i wywożą przeważnie na Śląsk. Centrum hutnictwa ołowianego stanowi na Śląsku okolica Tarnowskich Gór i Bytomia.

Ołów otrzymuje się wyłącznie na drodze suchej, zastosowaniu drogi mokrej i elektrolizy stoi na przeszkodzie nierozpuszczalność siarczanu. W hutnictwie ołowianem rozróżniamy a) metodę prażenia i redukcji, b) metodę przeprażania i c) metodę strącania. W procesie redukcji najpierw blyszcz ołowiu odsiarcza się przez prażenie, co udaje się dosyć dobrze tylko z dodatkiem wapna podług Hur-



tingtona—Heberleina, sam blyszcz ołowiu oddaje siarkę nie całkowicie, następnie tlenek redukuje się węglem w piecu szybowym. Przeprażanie daje częściowo tlenek i siarczan, te reagują w silniejszym ogniu z niezmiennym siarczkiem, tworząc metal i  $\text{SO}_2$ . Pozornie najprostsza metoda strącania przeobraża siarczek ołowiu przez wyżarzenie z met. Fe ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ +węgiel) w siarczek żelaza i metaliczny ołów. We wszystkich przypadkach należy unikać wysokiej temperatury, gdyż ołów ulatnia się energicznie z prądem powietrza w jasnym żarze czerwonym; również  $\text{PbO}$  i  $\text{PbS}$  parują widocznie poniżej  $1000^\circ$ . Otrzymuje się najpierw nieczysty ołów hutniczy, który poddaje się rafinowaniu.

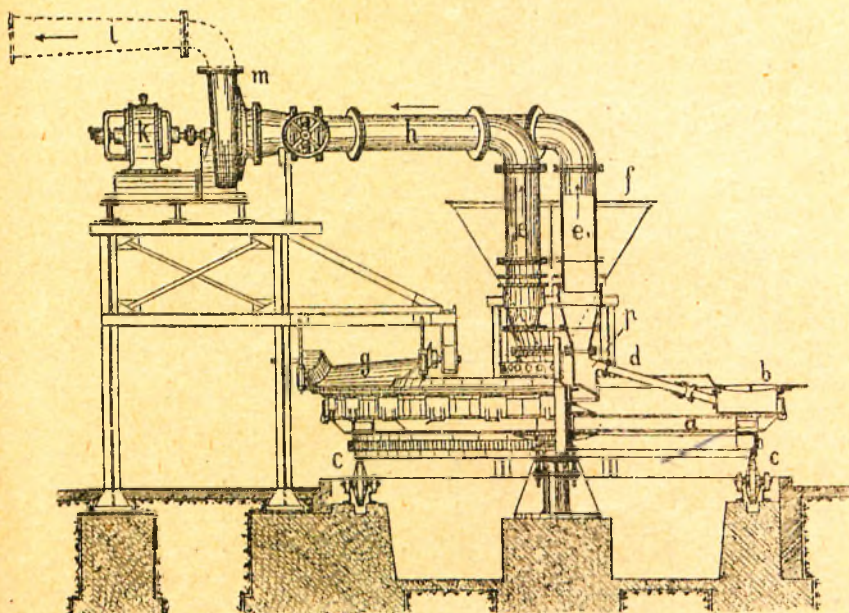
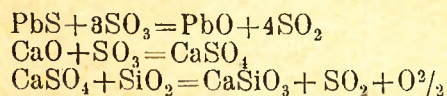
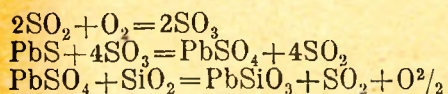
Proces redukcji doznał od 1898 istotnego polepszenia; po zastosowaniu przez Huntingtona—Heberleina tłoczonego powietrza do prażenia dzisiaj pracują prawie wyłącznie z początku z powietrzem tłoczonym, a później redukcją, przez co metalurgia ołowiu uproszcza się znacznie; metoda przeprażania i strącania będzie miała wkrótce jedynie znaczenie historyczne.

1. *Metoda prażenia i redukcji* nadaje się do wszystkich kruszców nawet do bogatych w inne siarczki i krzemionkę. Postępowanie rozpada się na dwa stadja: a) kruszec wypraża się do jak najzupełniejszego wydalenia siarki; podług dawnej metody wytwarza się krzemian ołowiu, daleko lepiej jednak prażyć z powietrzem tłoczonym i wapnem podług nowej metody; b) prażonkę z węglem przetapia się w piecu szybowym na ołów hutniczy. Blyszcz ołowiu podczas prażenia zachowuje się całkiem inaczej, niż piryt żelazny, miedziany, blenda cynkowa; gdy te utleniają się łatwo na tlenki metali,  $\text{SO}_2$  i siarczany, a siarczan żelaza w  $600^\circ$ ,  $\text{CuSO}_4$  ok.  $800^\circ$ ,  $\text{ZnSO}_4$  ok.  $1000^\circ$  przechodzą gładko w tlenki i  $\text{SO}_3$  ( $\text{SO}_2+\text{O}$ ),  $\text{PbS}$  utlenia się trudniej na  $\text{PbO}+\text{SO}_2$  a powstający jednocześnie  $\text{PbSO}_4$  jest trwały jeszcze w  $1000^\circ$  (str. 322).

Podług dawnej metody wyprażano bryły rudy ołowianej w kilnach, stosach albo lepiej w otwartych piecach płomiennych z przesuwem, str. 333; w nich mielony kruszec najpierw wystawiano na działanie ognia utleniającego w niskiej temperaturze, aby się zbyt nie spiekał; następnie silnie ogrzewano do całkowitego wydalenia siarki w kotlinie przed mostkiem tak, żeby masa reagowała z krzemionką. W razie obecności miedzi prażono do stanu spieczenia, przyczem pozostawało nieco siarki, która wytwarzała w piecu szybowym kamień miedziany. Obficie wydzielaly się w tym procesie  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  i pył.

*Prażenie z powietrzem tłoczonym, z wapnem podług Huntingtona-Heberleina, zwane również wiatrowem.* Kruszec bogaty w siarkę (nie niżej 13% S), także zawierający piryt, miela z 8—12% wapienia, mieszają z taką samą ilością piasku i wyprażają wstępnie w  $500-600^\circ$ ; powstaje  $\text{PbSO}_4$ , siarki spala się niewiele; do tej czynności najchętniej stosują okrągłe piece *Hunt-Hebera* z ruchomą przykrytą płytą rusztową, na której poruszają się grabie; piece obrotowe, albo piece *Wedge'a*. Prażonka powinna się spiec i zawierać 8—10% S w postaci siarczanu i siarczku. Idzie ona do konwertora *H—H*, kotła albo „garnka” z żelaza lanego, na dole zwężonego z rusztem, u góry otwartego z hełmem blaszanym dla odprowadzania gazów, pojemność jego 10—20 t; powietrze się wtlacza zdołu. Najpierw wrzuca się warstwę nieco żarzającą się prażonki, następnie zimniejszej zwilżonej, ta w prądzie powietrza wskutek energicznej reakcji rozżarza się do czerwoności; wywiązuje się  $\text{SO}_2$ . Proces chemiczny nie został dokładnie wyjaśniony, prawdopodobnie  $\text{SO}_3$ , wytwarzające się z  $\text{SO}_2$  i O pod działaniem kontaktowym wapna z tlenkiem żelaza, uczestniczy w utlenieniu, mniej więcej podług reakcji:





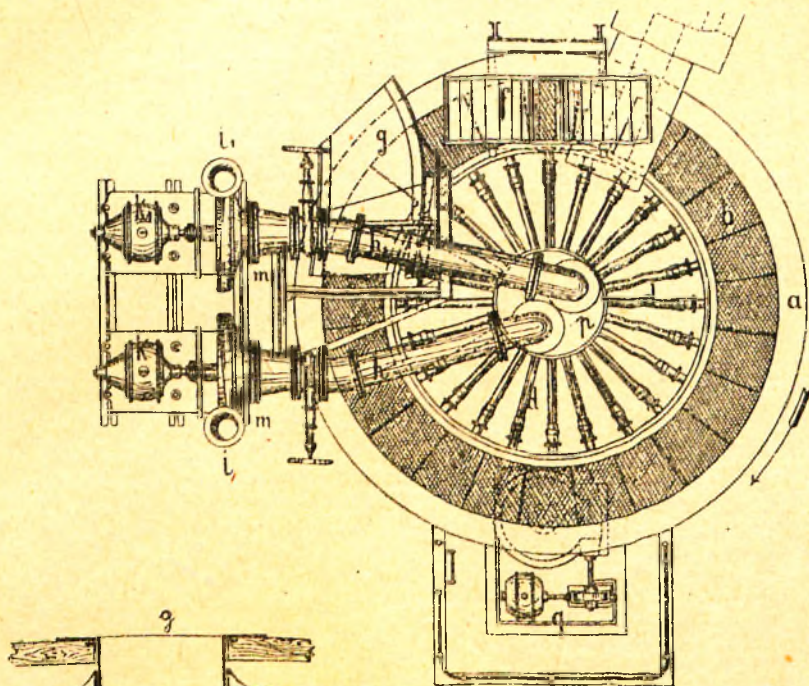
Rys. 182.

Wapno, które można zastąpić gipsem (droższym) a częściowo tlenkiem żelaza, działa nadto mechanicznie, rozluźnia masę i ułatwia przepływ powietrza; niezbędna jest pewna ilość krzemionki do wytworzenia krzemianu, ale powinien to być wyłącznie zasadowy krzemian ołowiu. Większa część ołowiu utlenia się po 10 do 20 godzinach pędzenia powietrza; ciastowata, na zimno porowata masa zawiera jeszcze 1 — 2% siarczku i 2—3% siarczanu (20 do 25% całkowitej siarki), idzie ona do redukcji w piecu szybowym.

Metodę Huntingtona — Heberleina ulepszył Dwight Lloyd, wprowadzając *prażenie do stanu spieczenia*. W hucie Binsfeldhammer w Stolbergu pod Akwizgranem mieszają kruszec o składzie mniej więcej 65 — 72% Pb, 0,06 — 0,09% Ag, 5 — 8% Zn i 13% S z taką ilością zmielonego wapna i piasku, że mieszanina zawiera 10% S; mieszaninę prażą w piecu obrotowym w niskiej temp., prażonka spieczona zawiera 30 — 40% swej S pod postacią PbSO<sub>4</sub> i idzie nie do konwertora H — H, lecz do aparatu Dwight — Lloyd — Schlippenbacha (rys. 182, 183).

Na stole *a*, obracającym się około osi, znajduje się rynna okrągła *b*, podzielona poprzecznymi przegrodami, w niej na ruszcie leży cienka warstwa kruszcu surowego, przez którą przeciąga powietrze, ssane z góry na dół. Kruszec zasypują bez przerwy przez *f*, a zdejmują go po obrocie stołu *a* w kierunku strzałki przy *g* skrobaczka. I tutaj kruszec żarzy się, co w razie potrzeby wywołujemy zapomocą płomienia z boku. Z każdej przegrody rynny rury *d* odprowadzają gazy do wspólnego dzwona *e*, ten urządzony jest w ten sposób, że wydzielające się z początku bogate gazy z 4—5% SO<sub>2</sub> wydostają się oddzielnie przez przewody *e h* a ubogie z 0,8—0,7% SO<sub>2</sub> przez przewód *e1/h1* a następnie przy pomocy wentylatorów *k* i *k1* można je odprowadzić dalej przez *mi* i *m1*. Gazy bogate, uwolnione od pyłu po przejściu przez filtry z mączki drzewnej,



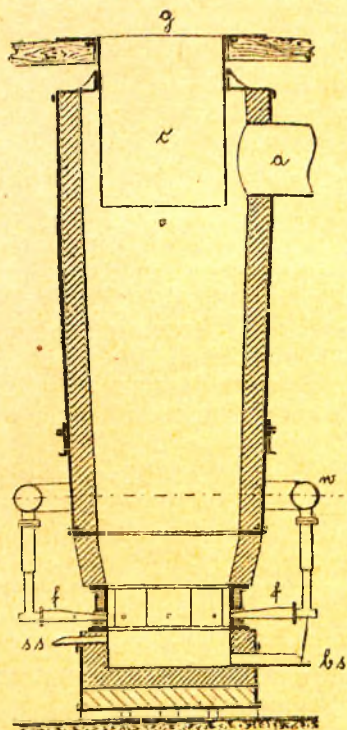


Rys. 183.

idą do fabryk kwasu siarkowego (metodą kontaktową), ubogie wprost do komina. Aparat wypraża w ciągu doby 50 t. rudy; siarki pozostaje niewiele.

Wyprażanie z powietrzem tłoczonym wprowadzono w hucie Fryderyka w Tarnowskich Górach na Śląsku i we Frejbergu. Huta w Tarnowskich Górach stosuje od 1900 konwertory, a gazy prażenia przerabia systemem komorowym na  $H_2SO_4$ . Wyprażanie z powietrzem tłoczonym stosują w hutach ołowianych w Ameryce, częściowo łącznie z konwertorami, częściowo z metodą spiekania, niekiedy z przeprażaniem.

*Piece szybowe.* Prażonkę z koksem i topnikami przetapia się w piecach szybowych z dmuchawami, piece te zowią także wielkimi; tlenek ołowiu redukuje się węglem do metalu; jeśli jest w proszku, to nawet tlenkiem węgla; obojętny krzemian ołowiu redukuje się niezupełnie, kwaśny wcale, ale tlenek żelaza, waono i koks współdziałają w rozkładzie krzemianu ołowiu,  $FeO$  ruguje łatwo  $PbO$  i tworzy krzemian żelazawy w postaci żuźla, należy więc dodawać pewną ilość wypazków pirytowych, albo zasadowego żuźla żelaznego. Pozostały  $PbS$  tworzy z żelazem kamień ołowiany, mieszaninę eutektyczną  $PbS$  i  $FeS$ , która zawiera także  $Cu_2S$ ;  $ZnS$  i inne, w dokładnej robocie na 100

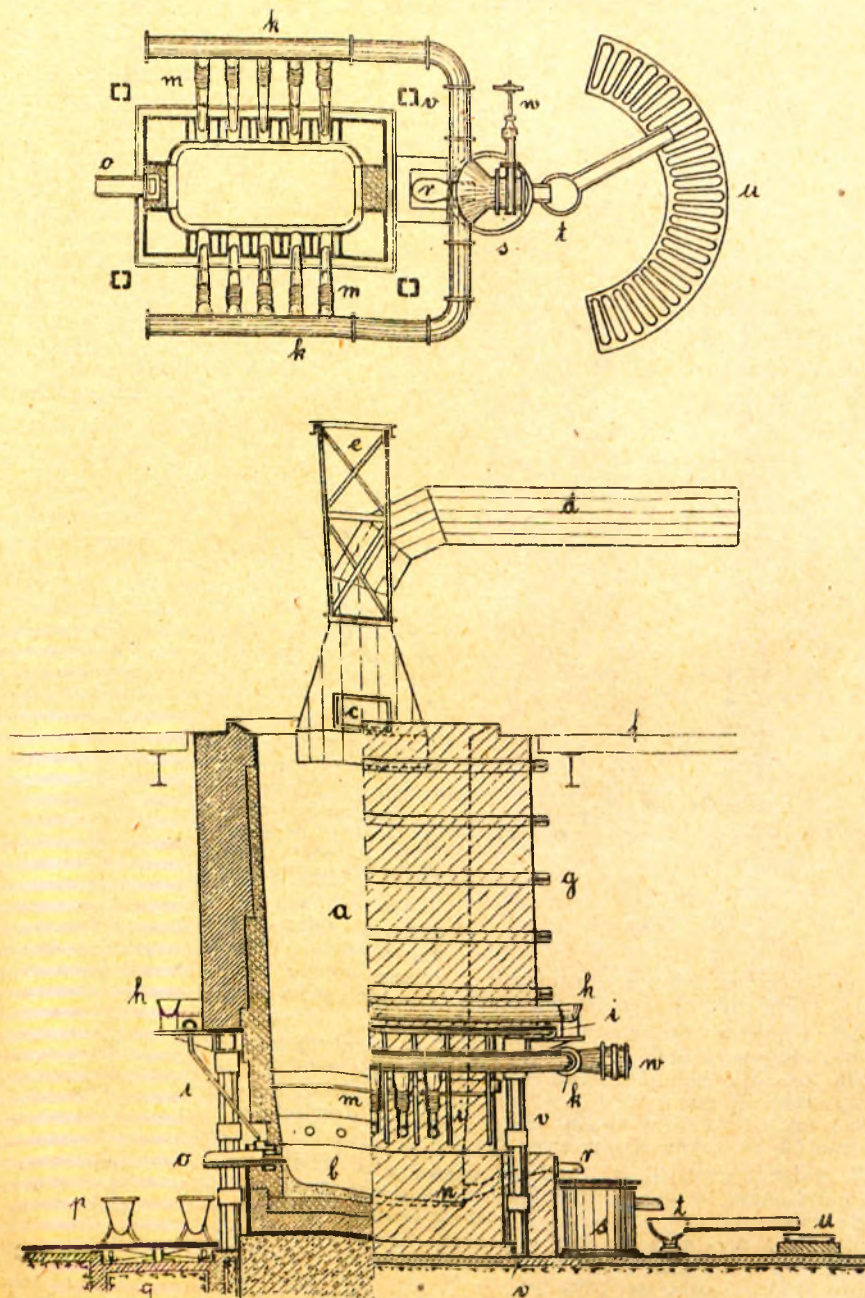


Rys. 184.

wypazków pirytowych, albo zasadowego żuźla żelaznego. Pozostały  $PbS$  tworzy z żelazem kamień ołowiany, mieszaninę eutektyczną  $PbS$  i  $FeS$ , która zawiera także  $Cu_2S$ ;  $ZnS$  i inne, w dokładnej robocie na 100



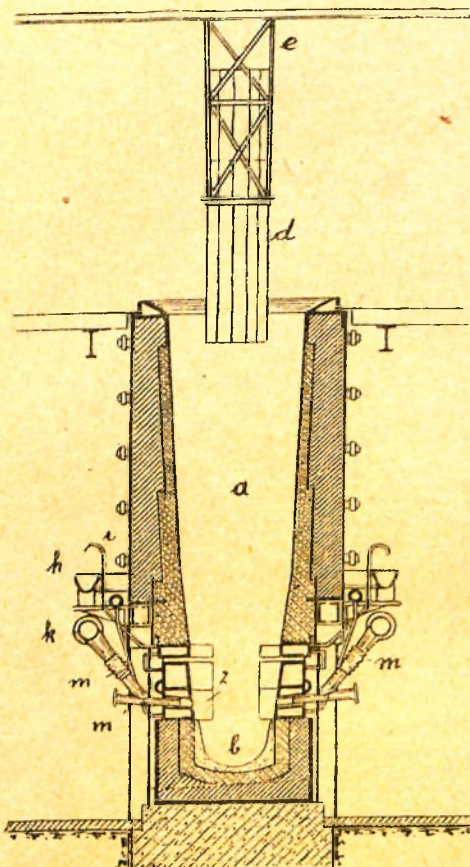
ładunku powinno przypadać ledwie 1 — 3% kamienia. Najmniej pożądana jest redukcja żelazem metalicznym, które w dole w gorącym pasie pieca wytwarza „zamrozy” („wilki”) i może zatkać piec. Ołów hutniczy z metalami szlachetnymi gromadzi się na samym dole, nad nim ka-



Rys. 185.



mień, a na samej górze żużel — głównie krzemian żelaza i wapnia z 25 — 35%  $\text{SiO}_2$ , 30—45%  $\text{FeO}$ , 20—30%  $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ , a często sporo  $\text{ZnO}$  i 1—2%  $\text{PbO}$ .



Rys. 186.

Dawne niskie piece szybowe były to piece czerpakowe, spustowe, dzisiaj budują zwykle „tyglowe”, str. 326. Bardzo rozpowszechniony jest piec frejberski rys. 184. Ma on 6—8 metrów wysokości, 1—1,5 m. średnicy w płaszczyźnie form, kształt okrągły, u góry nieco rozszerzony, 8 form, chłodzonych wodą, doprowadza zimne powietrze; górna podstawa na wysokości form jest z potrójnego pierścienia żelaznego, wypełnionego wodą. Żużel wypływa stale przez otwór *ss*, ołów od czasu do czasu przez *bs*. Ważną rzeczą jest utrzymanie odpowiedniej temperatury; w niskiej temperaturze dużo ołowiu przechodzi do żużla, a znowu w zbyt wysokiej powstaje wiele żelaza metalicznego i ulatnia się ołów: zawsze nieco ołowiu paruje i przechodzi z tlenkami  $\text{Zn}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Sb}$  do kanałów kondensacyjnych, które łączą się z rurą wyciągową *a*.

Na wzór „pieca Rchette'a” o przekroju podłużnego prostokąta budują dziś piece topliwe do ołowiu z płaszczem wodnym, podobne do pieców szybowych dla miedzi opisanych na str. 326; mniejsze jednak z 3 — 5 m<sup>2</sup> pola w płaszczyźnie form, posiadają one 12—20 form, przerabiają 150 — 200 tonn na dobę. Rys. 185 i 186 podają piec taki w 2-ch przekrojach pionowych i planie. Dno szybu *a* na 7 m wysokiego stanowi tygiel *b* z szamoty, z którego stale wypływa żużel i kamień, przez *o*, a z najgłębszego punktu w *z* wypływa ołów przez „studnię ołowianą” do *v*. 10 form po 5 z każdej strony podłużnej doprowadzają powietrze ściśnione z przewodu *k* z wentylem *w*. Płaszcz wodny, wysoki na jaki 1 m ponad formami, składa się z 3 szeregów skrzynek z żelaza lanego lub stali *z*, pobierają one wodę chłodzącą z *i* i oddają rynnie *h*. Górne obmurowanie szybu spoczywa na 4 słupach *v*, na wylot *e* nasadzona jest rura odprowadzająca *d* i komora kondensacyjna. Ołów rozprawdza się przez

*rst* do półkolem ustawionych wanien *u* z żelaza lanego, w nich zastyga na sztaby; kamień i żużel oddzielają się w garnkach żelaznych *p* na pomoście obrotowym.

Jeżeli przetapiać kruszec nieprażony wprost w piecu szybowym, jak to się dzieje w Ameryce, wtedy zużycie koksu bywa znaczniejsze i na kamień ołowiany przypada 10—15% ładunku. Ten kamień z rud. bogatych w miedź, zawiera dużo  $\text{Cu}_2\text{S}$ , wypraża się ponownie i przetapia na czysty kamień miedziany i ołów hutniczy. Kruszec z arsenem tworzy zwykle jeszcze warstwę przejściową „szpajzę”, która składa się głównie ze związków arsenowych  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Sb}$ , przerabia się ją oddzielnie.

W związku z dzisiejszą metodą prażenia z powietrzem tłoczonym pozostaje istotne udoskonalenie przeróbki w piecu szybowym; redukcja porowatej prażonki odbywa się daleko łatwiej, piece idą w niższej temp., zużywają mniej koksu, strata ołowiu mniejsza, a przetapia się 2, 3 razy tyle prażonki co dawną metodą.

Duże trudności nastęrcza hutnictwo kruszców bogatych w cynk, n. p. z Rammeisbergu, które zawierają 10%  $\text{Pb}$ , 0,5%  $\text{Cu}$ , 19%  $\text{Zn}$ , 6%  $\text{Fe}$ , 17%  $\text{S}$  i 0,01%  $\text{Ag}$ . Wypraża się je trzykrotnie w „stosach”; z  $\text{ZnS}$  powstaje  $\text{ZnSO}_4$ , ten luguje się wodą; na 1 cz.  $\text{Pb}$  uzyskuje się 1 cz.  $\text{ZnSO}_4$ . Lugowanie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dałoby lepszy wynik, jednak zbyt siarczanu głównie do wyrobu litoponu jest ograniczony. Po tem wylugowaniu



kruszcze przetapia się w piecu czerpakowym na ołów, znaczna ilość Zn przechodzi częściowo do żużla, gęstniejącego wskutek tego (przeciwdziała temu FeO), częściowo ulatnia się jako metal, ostatni znowu utlenia się od CO<sub>2</sub> i pary wodnej i osadza się w górze pieca, jako galman piecowy, łom piecowy, zatykając szyb. Naloty w szybie i pył z komór przerabia się na ZnSO<sub>4</sub> i Pb. Żużel, bogaty w cynk, zaczęto stosować do wyrobu bieli cynkowej (p. „Farby mineralne”). Słynne ogromne skarby kruszczy ołowianego, bogatego w cynk, w Broken Hill w Nowej Zelandji użytkowały dotąd wyłącznie do wyrobu ołowiu, odpadki od przeróbki na drodze mokrej koncentratów Pb. piętrzą się w hałdach z 50% Zn i 5% Pb i czekają na lepsze czasy.

## 2. Wytapianie przez prażenie (przeprażanie z topieniem).

Polega na reakcjach:  $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$  i  $PbS + PbSO_4 = 2Pb + 2SO_2$ ; odbywają się one od 800—1000°, PbS zachowuje się tutaj jak Cu<sub>2</sub>S, str. 327. Już podczas wypalania PbS na otwartym ogniu wytapia się część metalu i dzisiaj w ten sposób w ogniskach z miechami wytapiają jak przed laty ołów w zapadłych kątach Szkocji. W prawidłowej metodzie częściowe prażenie poprzedza wytapianie, mianowicie tak, żeby na 1 cząsteczkę PbS przypadły 2 cz. PbO albo 1 cz. PbSO<sub>4</sub>, co nie nastęrcza osobliwych trudności. Proces prażenia i wytapiania odbywa się zwykle w tym samym piecu płomiennym. Postępowanie takie wymaga kruszcu czystego, wolnego od SiO<sub>2</sub>, gdyż ten żużluje Pb.; rozróżniamy proces karyntyjski, angielski i tarnowski z różnymi odmianami, wobec wysokiej temperatury reakcja naraża na duże straty i jest szkodliwa dla zdrowia; postępowanie, dawniej bardzo rozpowszechnione, dzisiaj ograniczone zostało do niewielu hut.

W procesie tarnowskim przerabia się 2—3 t. zmielonego bogatego kruszcu z 65%Pb w pochylonem do tyłu długim na 5 m. ognisku pieca płomiennego tak, że rudę obejmuje ogień z tyłu. Najpierw kruszcze wypraża się przez kilka godzin z nadmiarem powietrza w niskiej temp., następnie ogień się zwiększa i zaczyna się reakcja między PbO, PbSO<sub>4</sub> i PbS wśród energicznego wywiązywania SO<sub>2</sub>; ołów metaliczny spływa na dół do niecki ogniska. Prażenie i sama reakcja redukcji powtarzają się ze zmianą temperatury z dodatkiem troszki CaO, aż ołów nie przestanie spływać; w ten sposób uzyskuje się około 60% zawartości Pb. Pozostały Pb. w odpadkach można częściowo wydostać przez „prasowanie” w systemie karyntyjskim w wysokiej temp., z węglem, ale Pb ulatnia się w dużej mierze; proces tarnowski nie stosuje tego, odpadki, bogate w Pb, przerabiają w piecu szybowym, redukując węglem. Huta Fryderyka doprowadziła to postępowanie do znacznej doskonałości, ale od 1900 przeszła na metodę prażenia z powietrzem tłoczonym i przetapianie redukcyjne.

## 3. Metoda strącania.

Rozkład PbS żelazem metalicznym jest w teorii prosty, w praktyce takim jest, o ile odpada prażenie, w przeciwnym razie w rzeczywistości staje się bardzo zawiłym i trudnym, wymaga wysokoprocentowego kruszcu, a żelazo do odsiarczenia jest drogie; kruszcze stapiają z tlenkiem żelazowym (rudą lub wyprażonym kamieniem ołowianym) i węglem, wtedy najpierw redukuje się żelazo. Ponieważ potrzebna do tego wysoka temper., w której Pb się ulatnia, zachodzi więc znaczna strata metalu i paliwa. Reakcja  $PbS + Fe = Pb + FeS$  nie przebiega bynajmniej całkowicie, obok ołowiu powstaje kamień ołowiany, dużo arsenu tworzy „szpajzę”, Sb przechodzi przeważnie do ołowiu, Ag do ołowiu i do kamienia. Piece stosowano czerpakowe i inne z dmuchawą, żużel odpływał stale, metal i kamień spuszczano od czasu do czasu, a oddzielano w ognisku spustowem. Tak postępowano jeszcze do niedawna w Harcu Górnym, ale i w tych słynnych metalurgicznych zakładach musiano przejść na nowoczesne metody prażenia z powietrzem tłoczonym.

Wielką dodatkową korzyścią prażenia z powietrzem tłoczonym jest użytkowanie gazów prażenia do wyrobu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, co w hutnictwie miedzianem dzieje się oddawna, przy przeróbce kruszcu ołowianego zaś było niemożliwym jeszcze przed 20 laty. We wszystkich hutach ołowianych



dokładano wiele starań, by zagęścić pył, dym, który nie tylko narażał na znaczne straty z racji lotności związków Pb, lecz nadto był szkodliwy z powodu jadowitości. Z piecami prażelnymi, topielnemi łączą komory do pyłu i kanały kilometrowe, w których zatrzymuje się skutecznie pył dzięki zwolnieniu prądu gazów, zwiększeniu powierzchni zagęszczającej przez zawieszenie drutów (komory drutowe), filtrom workowym, albo dzięki zastosowaniu mokrego przepłókiwania; najlepiej funkcjonują odpylacze Cottrella, które nie wymagają większej przestrzeni, nie są zbyt drogie i coraz bardziej się rozpowszechniają (str. 47).

### Rafinowanie ołowiu hutniczego.

Ołów hutniczy nie nadaje się wprost do użytku, zawiera on Cu, As, Sb, Bi, S, Ag, mniejsze ilości Fe, Zn, Co, Ni i Au. Rafinowanie pozostaje w ścisłym związku z *odsrebrzaniem*; omawiamy je w rozdziale „srebro” str. 344. Surowy ołów oczyszcza się częściowo jeszcze przed odsrebrzaniem.

Ołów, zawierający Cu, daje się prawie całkowicie odmiedzić przez odtapianie — powolne ogrzewanie w piecu płomiennym z duem pochyłym. Ponieważ temp. topliwości Pb i Cu różnią się znacznie a mieszanina eutektyczna obydwóch zawiera ledwie 0,06% Cu, w temp. topliwości Pb spływa prawie czysty metal, gdy Cu z S, Ni, Co, As, Sn tworzy stop i pozostaje jako sopol. Najczęściej zarzucają odtapianie, jako zbyt uciążliwe i oczyszczają przez *topienie utleniające*; obce metale, wyjąwszy Ag i Bi, utleniają się łatwiej, niż Pb i dają się usunąć w ten sposób. Ołów surowy topią w piecu płomiennym, powietrze wtłaczają ponad metal, Cu, As, Sb, Zn, Sn wznoszą się jako tlenki razem z PbO na wierzch, skąd je wygarniają. Z takiej warstwy bogatej w Sb przez topienie redukcyjne wytwarza się bezpośrednio *ołów twardy, antymonowy*. Nieznaczne domieszki wydalają przez „biegunowanie”, mieszanie stopu zielonym drągiem drewnianym albo wtłaczanie pary przegrzanej, która utlenia Zn. Na tej drodze tylko Bi nie daje się usunąć.

### O ł ó w.

*Ołów miękki* zawiera często mniej, niż 0,01% obcych substancyj, wśród których przeważają zwykle Bi, Cu, As, Sb, topi się w 327°, ma c. wł. 11,25—11,4, barwę szaro niebieską, znaczny połysk, ale na powietrzu powleka się szybko matowo-szarym podtlenkiem Pb<sub>2</sub>O. Jest to metal miękki, rysę daje na nim paznogieć, bardzo klepalny ale mało wytrzymały na ciągnięcie, można więc walcować go na cienką blachę, ale nie ciągnąć na cienki drut, jest stosunkowo złym przewodnikiem ciepła i elektryczności. Niewielki dodatek Sb i As czyni ołów kruchym i twardym, 0,001% Cu obniża jego wartość w technice wyrobu szkła i bieli ołowianej z racji zielonego zabarwienia; ślady Bi nadają bieli odcień żółtawy, poza tem jednak mała domieszka Bi nie szkodzi. Pb, ogrzewany na powietrzu, utlenia się szybko do PbO i Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, w jasnym żarze czerwonym ulatnia się energicznie, ok. 1600 wrze. HCl i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rozcieńczone nie zgryzają zbitej masy. Para ołowiu i związki jego są bardzo jadowite.

Ołów ma znaczne zastosowanie w postaci blachy, rur, w przemyśle chemicznym na komory ołowiane, warniki, krystalizatory, rury wodociągowe, akumulatory, osłony kabli i t. d. Ze stopów najważniejszy



antymonowy, ołów twardy z 15 do 20% Sb; metal czcionkowy, z 15—25% Sb i 10—20% Sn na czcionki, stereotypy jako metal łożyskowy zamiast drogiego metalu białego (str. 363); mieszanina eutektyczna z 87% Pb i 13% Sb topi się w 248°. Z ołowiu, zawierającego 0,3% As, leją twardy śrut. Związkami Pb, ważnymi dla techniki, są szkło ołowiane (str. 229), biel ołowiana, pokost ołowiany, cukier ołowiany, tlenek ołowiany, minja, chromian ołowiu i inne farby ołowiane (p. „Farby mineralne”).

### Srebro.

Szlachetne srebro (*ἄργυρος*) znane jest oddawna i używane na przedmioty ozdoby i monety. Otrzymywano je w Azji Mniejszej, w kopalniach Laurionu (w Attyce), a osobliwie w Hiszpanji; od XI wieku istnieje kopalnictwo srebra w górach Kruszcowych, w Harcu i na Węgrzech. Ogromne ilości srebra zaczęły napływać od początku XVI wieku z nowo odkrytej Ameryki południowej i środkowej. Wskutek jeszcze gwałtowniejszego wzrostu produkcji srebra w Stanach Zjedn. Am. Północ. od lat 45 srebro straciło wiele na wartości i kopalnictwo w Europie przeważnie zostało wstrzymane, między innymi w Frejbergu Saskim po 800 latach istnienia; w hutach egzystujących przerabiają na srebro znaczne ilości kruszcu zamorskiego i ołowiu surowego. Wytwórczość srebra wynosiła rocznie (w nawiasie dane dotyczące kruszców krajowych):

	ok. 1851/5t	ok. 1871/75	1912
Anglja	—	139 t.	538 t. ( 4 t)
Belgja	—	—	280 t.
Hiszpanja i Portugalja	50 t.	—	130 t. ( 167 t)
Niemcy	49 t.	143 t.	395 t. ( 155 t)
Reszta Europy	?	?	136 t. ( 172 t)
Stany Zjedn. Am. Płnc.	8 t.	565 t.	4059 t. (1983 t)
Meksyk	466 t.	602 t.	1159 t. (2322 t)
Kanada	?	?	547 t. ( 984 t)
Ameryka Środkowa i Południowa	219 t.	375 t.	200 t. ( 523 t)
Australja	?	?	143 t. ( 458 t)
Azja i Afryka	?	?	149 t. ( 209 t)

Ogółem ok. 1000 t. 2000 t. 7736 t. (6977 t)  
 Ogólnej wartości — ok. 180 milj. mk. — 350 milj. mk. (642 milj. mk)

1 kg. srebra (standardowego w Londynie kosztował:

		Stosunek wartości Ag : Au.	
		w starożytnym Rzymie	
w. r.	180 <sup>1</sup> / <sub>05</sub>	181 mk.	1 : 11—12
	182 <sup>1</sup> / <sub>5</sub>	178 "	1 : 15,4
1/25	184 <sup>1</sup> / <sub>5</sub>	163 "	1 : 15,7
1/45	186 <sup>1</sup> / <sub>5</sub>	167 "	1 : 17,1
1/65	188 <sup>1</sup> / <sub>5</sub>	139 "	1 : 16,7
1/85	189 <sup>1</sup> / <sub>5</sub>	99 "	1 : 20,0
1/95	190 <sup>1</sup> / <sub>5</sub>	71 "	1 : 28,1
1/05	1912/3	71—80 mk.	1 : 39,2—34,8

*Kruszce srebrne.* Srebro jest bardzo rozpowszechnione w przyrodzie, ale rzadko w większej ilości; srebro rodzime, regularne, drzewiaste, włoskowate, w oddzielnych bryłach centnarowych w Górach Kruszcowych, w Konsbergu w Norwegji, najczęściej zawiera złoto, nieraz bywa



stopione z rodzimą miedzią, także rztęciowane, lub razem z antymonem, srebro antymonowe. Ważnym kruszcem, jest *blyszcz srebrny*, argentyt,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , prawidłowy, czysty z 87% Ag w Meksyku, Nevadzie. *Tellurek srebra*,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  jest rzadki. Jasny *prustyt*,  $3 \text{Ag}_2\text{SAs}_2\text{S}_3$ , ciemny *pyrargiryt*,  $3 \text{Ag}_2\text{S, Sb}_2\text{S}_3$ , obydwa romboedryczne, częste w Ameryce. *Szarki*, tetraedryty prawidłowe, *arsenowy* i *antymonowy*,  $4 \text{RS, As}_2\text{S}_3 (\text{Sb}_2\text{S}_3)$ , gdzie R składa się ze zmiennych ilości  $\text{Ag}_2, \text{Cu}_2, \text{Hg, Zn, Fe}$ , najczęściej ubogi w Ag, są dosyć pospolite. *Chlorek srebra* występuje jako srebro rogowe, ślady także w wodzie morskiej (0,01 g w 1 m<sup>3</sup>);  $\text{AgBr, AgI}$ . Większa część Ag pochodzi z *kruszcem ołowianego*, który zawiera do 1% zwykle 0,1—0,01% Ag, następnie z pirytu miedzianego i żelaznego.

W Polsce srebro występuje jako domieszka w kruszcu ołowianym, zawartość jego bywa rozmaita: kruszec z Kęt w Krakowskim miewa 0,007—0,013% Ag, z pod Olkusza i ze Śląska 0,04—0,06% Ag, z okolic Bytomia nawet 0,1% Ag. Produkcja Ag na Śląsku Górnym w 1913 wynosiła 12000 kg, 1913 — 7000 kg.

W starożytności i wiekach średnich otrzymywano srebro jedynie na „drodze suchej“, którą zamykał proces odciągania. Również dzisiaj jest to droga pospolita; srebro wydostają z kruszcu ubogiego w Ag i bogatego w Pb, najpierw wytapiając go, jako zawierający Ag ołów hutniczy, albo uołowiając przez dodatek kruszczu ołowianego, albo jeszcze stapiając na kamień miedziany, zawierający Ag. Do przeróbki kruszczu bogatszego w Ameryce wprowadzono od 1550 „amalgamację“, następnie od 1840 kilka procesów mokrych, wreszcie od 1885 sposób elektrochemiczny.

## 1. Droga sucha.

Z kruszczu ołowianego srebronośnego uzyskują całkowitą zawartość srebra w *ołowiu hutniczym* podług metody wytapiania, opisanej przy ołowiu. Gdy jednocześnie powstaje kamień miedziany albo ołowiany, część srebra przechodzi do niego, również siarczek żelaza i szpajza rozpuszczają srebro. Rudę miedzianą srebronośną, ale wolną od Pb, przerabia się na kamień miedziany, w razie zawartości ołowiu na ołów hutniczy i kamień. Gdy zawartość Ag w ołowiu hutniczym wzrasta do 2%, a w kamieniu do 0,3%, wtedy nieco Ag przechodzi do żuźla; ostatni z 0,005% Ag należy jeszcze raz przetopić. Ag z kamienia odciąga się częściowo do ołowiu hutniczego w dalszej przeróbce z topnikiem ołowianym, częściowo do miedzi surowej i rafinowanej, str. 328. Kruszcze srebronośne bogate i produkty przejściowe wprowadza się bezpośrednio w procesie odciągania do topniejącego ołowiu hutniczego, wtedy Ag rozpuszcza się w ołowiu, a obce domieszki żuźlują się z  $\text{PbO}$ .

W czasach nowszych znaleziono w elektrolitycznym rafinowaniu miedzi tak dogodny sposób oddzielenia Ag od Cu, że wiele kruszców srebronośnych przerabiają dzisiaj chętnie, zamiast na kamień ołowiany, z rudą miedzianą na *kamień miedziany srebronośny*, ten przetapiają na miedź surową srebronośną, aby ją rozłożyć elektrochemicznie. Por. str. 331.

*Odsrebrzanie* ołowiu hutniczego odbywa się stale na drodze suchej przez „odciąganie“ — utlenianie powietrzem stopionego ołowiu na trzynie; ołów, wszystkie metale nieszlachetne, a także S utleniają się, pozostaje zaś czyste metaliczne srebro z Au. Jeżeli ołów hutniczy zawiera mało Ag — najczęściej 0,05—0,5% Ag — wzbogacanie stopu Ag zapo-

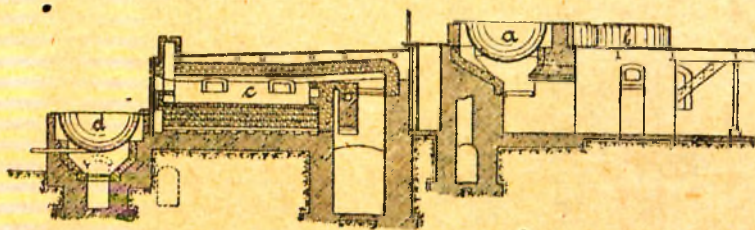


mocą odsrebrzania cynkiem, rzadziej „pattinsonowanie” poprzedza odciąganie.

*Pattinsonowanie.* Stopiony ołów hutniczy rozkładają przez cząstkową krystalizację na zastygły ołów i ciekły stop ołowiu (Pattinson 1833) z większą zawartością Ag. Kiedy Ag topi się w  $961^{\circ}$ , Pb w  $327^{\circ}$ , mieszanina eutektyczna Ag—Pb, z  $2,5\%$  Ag posiada najniższą temp. topn.  $304^{\circ}$  (str. 334). Ołów hutniczy stapia się w baterji z 12—20 kotłów żelaznych, stop miesza się i doprowadza do krystalizacji, tak daleko, żeby pozostało ciekłego stopu ok.  $\frac{1}{3}$ . Teraz wyczerpuje się zapomocą łyżki drucianej kryształy, łączy z jednej strony ze sobą kryształy, z drugiej „lugi macierzyste” stapia znowu i postępując dalej według tego systemu trójkowego, za każdym razem wyczerpuje się  $\frac{2}{3}$  całej ilości w postaci kryształów, dochodzi się do „ołowiu bogatego” z  $1,5$ — $2,5\%$  Ag i „ołowiu biednego” z  $0,001\%$  Ag. Pattinsonowanie wymaga dużego zapasu ołowiu i zużywa wiele węgla, nadaje się, gdy ołów zawiera Bi, który z Ag przechodzi do bogatego ołowiu; stosują go w Froibergu saskim, tam otrzymują ołów, ubogi z  $0,09\%$  Ag, wolny od bizmutu, ten odsrebrzają na zakończenie cynkiem.

*Odsrebrzanie cynkiem, parkesowanie,* wynalezione przez Karstena i Parkesa przed 50 laty, korzysta z małej rozpuszczalności stopu Zn — Ag — Pb w stopionym ołowiu; po wprowadzeniu  $1$ — $2\%$  Zn do ołowiu hutniczego ciekłego wszystko srebro wydzieli się jako lżejsza „piana cynkowa” (kilka związków chemicznych). Ponieważ Pb w temp.  $550^{\circ}$  rozpuszcza  $2\%$  Zn, w  $350^{\circ}$  —  $0,6\%$  Zn, pracuje się w jak najniższej temp. topnienia a ze znaczną ilością Zn; do piany cynkowej przechodzą jednocześnie Cu, Ni, Co i najłatwiej Au, pozostają w ołowiu ciekłym Sb, As, Bi.

W kotle stapiają ołów hutniczy rafinowany z  $0,1$ — $0,2\%$  Ag, ogrzewają ponad temperaturę topnienia Zn ( $419^{\circ}$ ) i mieszają z  $0,3\%$  czystego złotem i miedzią; następnie wyjmują mieszadło, wyczerpują pianę i przetwarzają ją oddzielnie, stop zaś ogrzewają ponownie, mieszają z  $0,5\%$  Zn, wyczerpują „drugą pianę”, bogatą w srebro, i powtarzają czynność tę po raz 3-ci, aż ołów nie będzie miał  $1$ — $1,5\%$  Zn i nie odsrebrzy się do  $0,0007\%$  Ag, a nawet mniej. Ostatnią pianę cynkową zużytkowują jako pierwszą przy najbliższej operacji.



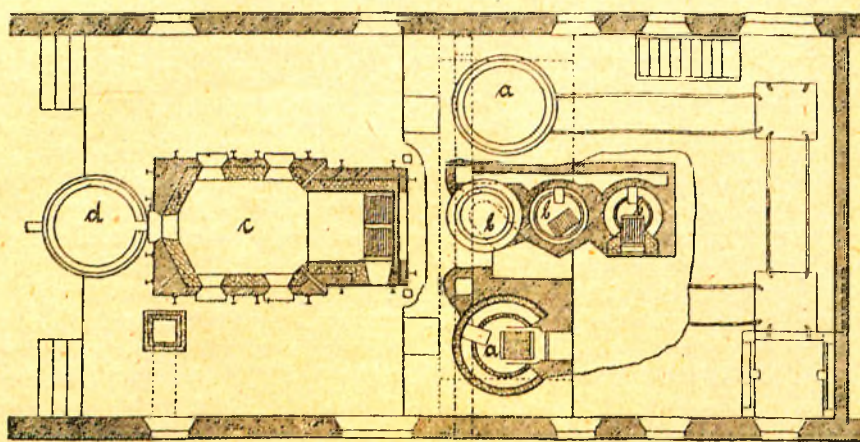
Rys. 187.

Pianę cynkową, bardzo bogatą w ołów, rozkłada się przez odtapianie na pianę bogatą i ołów. Ogrzewają pianę w kotłach *bb*, rys. 188, zaopatrzonych na dole w rurę spustową, aż nie zaczną topnieć, albo oddzielają zapomocą prasy Howarda, która zanurzona w kąpeli ołowianej zabiera pianę cynkową i rozdziela na pianę bogatą i ołów.

Rys. 187 i 188 (podług Sznabla) podają zwykłe urządzenia tarasowate do odsrebrzenia cynkiem łącznie z rafinowaniem odsrebrzonego ołowiu. W obydwóch kotłach z żelaza lanego *aa*, każdy na  $15$ — $50$  t. ołowiu, traktują ołów cynkiem, a pianę cynkową wyczerpują do mniejszych kotłów *bbb*; ołów odsrebrzony z  $0,7\%$  Zn splywa z *a* do pieca płomiennego *c*, gdzie uwalnia się od Zn (i Sb) przez topienie utleniające. Czysty ołów ścieka do kotła żelaznego *d*, z którego go wyczerpują i odlewają w pręty.

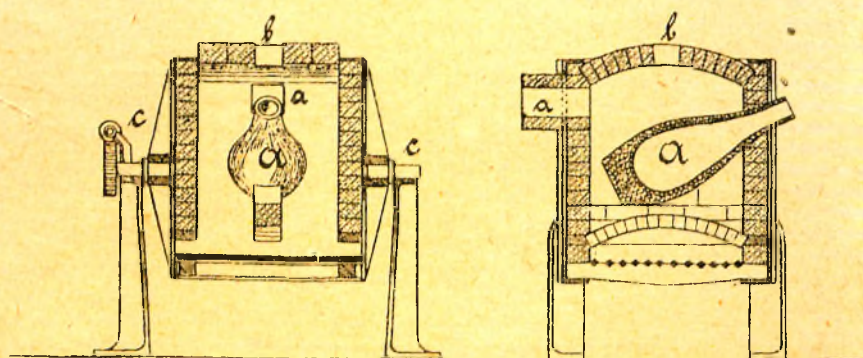


jako gotowy ołów miękki. Strata ołowiu w tym procesie odsrebrzania wynosi 1—2%. Miasto topienia utleniającego stosują parę wodną do odcynkowania i rafinowania ołowiu odsrebrzonego (podług Corduriégo). Na kocioł do ołowiu osadzają szczelnie hełm blaszany z rurą wylotową i wtłaczają parę wodną pod ciśnieniem 3 atm. na dno rozżarzonego metalu (łatwo o eksplozję). Zn utlenia się szybko, wywiązując H, żółtawy ZnO z domieszką ołowiu i związki Sb gromadzą się pod hełmem i w komorze kondensacyjnej.



Rys. 188.

Odtopiona *piana bogata*, 6—12% wagi zużytego ołowiu, składa się przeważnie z Pb, 12—30% Zn i 6—18% Ag; najpierw oddystylowują z niej Zn w retortach grafitowych, gdyż PbO szamotę szybko zgryza. Retorty mają najczęściej kształt butelek *a*, rys. 189, długość od 0,8 m., mogą



Rys. 189.

pomieścić 200 — 600 kg. piany, są zaopatrzone w odbieralnik, a ogrzewa się je koksem w piecu, obracającym się około osi *c*. Po odciągnięciu Zn pozostały stop Pb - Ag wylewa się przez nachylenie pieca i natychmiast ładuje na nowo. Retorty, jeżeli ich nie studzić, wytrzymują 100 dystylacyj; szczątki zniszczonych retort odsrebrzają. Cynku zużytego do odsrebrzania uzyskują z powrotem 50—70%.



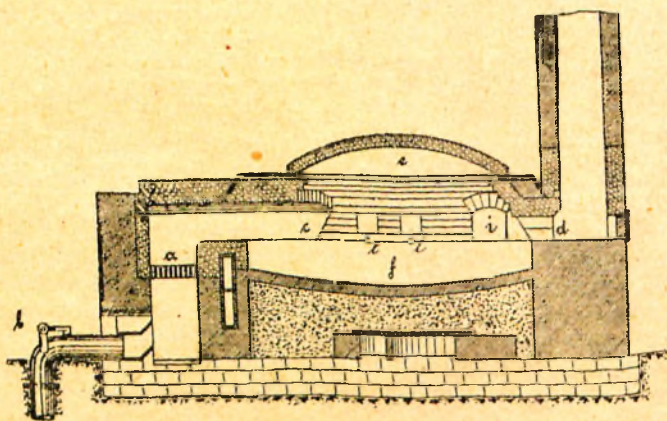
374  
664

## Proces odciągania.

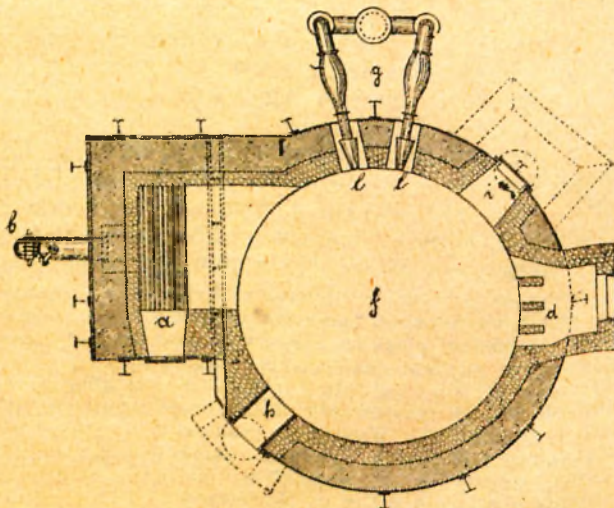
„Odciąganie“ albo topienie w prądzie powietrza było do roku mniej więcej 1550 jedynym sposobem oddzielenia metalu szlachetnego od nie-szlachetnego i otrzymania czystego srebra. Obecnie odciągają jedynie ołów srebronośny w procesie odsrebrzania cynkiem, albo ołów hutniczy z przynajmniej 0,25% Ag. Najpierw utleniają się Zn, Fe, Ni, Co, Sn, dalej Sb, As, Pb, najtrudniej Bi i Cu, ostatnich nieco zostaje ze srebrem. Stosują piece niemieckie albo angielskie; obydwa rodzaje należą do płomiennych; niemieckie mają ogniska stałe, ładują je okresami od 10 do 30 t., angielskie — ognisko mniejsze wymienne do ruchu ciągłego. Temp. utrzymuje się powyżej topnienia PbO (906°) tak, że ciekła glejta splywa; w temp. wyższej paruje ołów a wreszcie i nieco srebra.

Rys. 190 i 191 podają niemiecki typ pieca na 10 t. Ognisko okrągłe, nieckowate, o średnicy 2,8 m. wykłada się marglelem, odpornym na działanie PbO, z dodatkiem żuźla i żwiru, po operacji wyprawa się odnawia; sklepienie *e* podnosi się na czas ładowania i wyładowania zapomocą żorawia. Na rurce *a* z nadmuchem spala się węgiel kamienny, spaliny ciągną ponad mostkiem i ogniskiem *f* i przez kilka otworów w kanale dostają się do komina. Zimne powietrze wciąca się z dyszy *g* i *l* ponad zwierciadło ołowiu, naprzeciw prądu powietrza ukośnie splywa glejta z „otworu glejtowego“ *h*, ten zagłębia się w miarę obniżania zwierciadła metalu. Otwory *h* i *i* służą do obserwacji.

Przy topieniu ołowiu pozostaje nieznaczna reszta, „żużel“ z Cu, S, Sb, po nastawieniu dmuchawy pojawiają się stopione „szumowiny“, bogate w Sb, w ilości kilku % ładunku; obydwa produkty wygrzebuje się ożogami; szumowiny dają twardy ołów. Po dłuższym odciąganiu splywa prawie czysta glejta, jeżeli ładunek zawiera niewiele Ag, całkiem z początku wolna od ostatniego, później z domieszką nieznaczną. Na ostatku spalają się Bi i Cu, część ich jednak zostaje



Rys. 190.



Rys. 191.



w srebrze. Odciąganie trwa  $1\frac{1}{2}$ —3 dni. Ognisko zużyte i pył przetapia się ponownie na ołów hutniczy.

Zwykle odciągają w piecu niemieckim do „błysku”, kiedy powłoka z PbO rozrywa się i ukazuje się świecąca powierzchnia srebra. Odciąganie koncentracyjne prowadzi się do „czarnego błysku” albo „kożucha ołowianego” z 40—70% Ag, w razie gdy ołów zawiera Bi, aby główną masę jego pozostawić w metalu. Glejta, jeżeli jest wolna od srebra, albo zawiera go bardzo mało, idzie do handlu; bywa w 2-eh odmianach „glejta złocista” powstaje przy powolnem studzeniu w łuskach złocistych i jasno żółta „glejta srebrzysta” przy szybkim zastyganiu. Przeważna część glejty zawiera srebro i należy ją przetopić na ołów hutniczy.

*Angielski piec do odciągania* jest mniejszy od niemieckiego. Na owalnym żelaznym rusztowaniu w kształcie pierścienia, z żebrami, urządza się poza piecem ognisko i ustawia w komorze ogrzewalnej pieca na odpowiedniej podstawie pierścien kompasowy. Odciąganie trwa tylko do czarnego błysku, ognisko wyjmuje się z zawartością przerobioną, a natychmiast wkłada się nowo naładowane, tak, że piec nie stygnie. W drugim piecu odciąga się już do czystego srebra. Te piece angielskie wytrzymują kilkakrotne wytapianie, odpadki z ogniska i nakład pracy są nieznaczne, ale nie można tlenków wytraconych rozdzielać na szumowiny i glejtę, lecz całość przetapiać trzeba na ołów hutniczy.

Odciąganie zapomocą ołowiu w małych kupelach, tygielkach z popiołu kostnego (stąd kupelowanie) było dawniej najpowszechniejszą metodą oznaczenia Ag w stopach i kruszcach, dzisiaj przekładają strącanie na drodze mokrej w postaci AgCl.

*Szczerzenie.* Srebro błyskowe z 95% Ag i kożuch ołowiany z 40—70% Ag przetapia się na srebro szczerze. Proces „szczerzenia” odbywa się w małych piecach płomiennych z ogniskiem z marglu, szamoty i cementu, popiołu kostnego i t. d., jest to właściwie odciąganie; stop posypuje się proszkiem marglowym; resztki Pb, Cu, Bi utleniają się i żużlują. Często wytrąca się „glejta bismutowa”, która dostarcza cennego metalu bismutu (str. 371). Wreszcie topi się srebro w tyglu grafitowym z dodatkiem piasku i trochy  $Ag_2SO_4$ , wywiązujący się  $SO_3$  utlenia energicznie, resztki Bi żużlują się na krzemian. Srebro szczerzone z 99,6—99,7% Ag zawiera najczęściej Au, które wydziela się elektrolitycznie.

## 2. Amalgamacja i proces mokry.

Od końca XVI wieku Hiszpanie w Meksyku i Peru zaczęli wydobywać srebro z kruszców zapomocą rtęci metalicznej przez amalgamację (ortęcianie); dawne metody ustąpiły dziś miejsca procesom topienia i racjonalniejszej amalgamacji w połączeniu z ługowaniem cyjankowem. Hg. rozpuszcza rodzime Ag i Au, tworząc ortęć równie łatwo, jak Pb i Zn; trudniej amalgamuje Cu, Sb, As, wcale zaś Fe, Co, Ni. Ze związków Ag amalgamuje się chlorek, oddając Cl rtęci, podobnież siarczki i jego siarkosole w obecności chlorku miedzi, która tworzy z siarczku AgCl. Kruszcze siarkowy wymaga prażenia chlorującego, aby wytworzyć AgCl, kruszec bogaty w Pb, nadaje się mało do takiej przerobki, gdyż naraża na straty Hg z powodu ortęciania ołowiu.

Proces „Patio” w Meksyku. Kruszcze rozdrabnia się doskonale na wilgotno w młynach kamiennych „arrastra”, mączkę rozpościera się na zabrukowanym podwórzu „patio” w postaci płaskich okrągłych ciast „torta”, posypuje się stałą solą kuchenną, wyprażonym pirytem miedzianym (magistralem) i zalewa rtęcią, 6-8 kg na 1 kg Ag, przesuszflowuje się i ugniata kopytami mułów albo przerabia pługiem. Po kilku tygodniach takiego traktowania ciężką ortęć wypławia się z masy w kadziach osadowych z mieszadłem. Wydajność stanowi 60—80% z stratą 1,5 kg rtęci na 1 kg Ag. Doskonalszy jest proces „Washoe”, który powstał ok. 1860 w okręgu Washoe Nevady. Kruszcze, bogate w Ag, najczęściej siarczki, rozdrabniają w stępach na wilgotno, następnie rozciierają z Hg, w ogrzewanych parą „panwiach” aparatach do mielzenia i mieszania z żelaza łanego. Żelazo starte z koryta stępów i panwi łącznie z Hg redukuje AgCl i  $Ag_2S$ , rozkłada  $Hg_2Cl_2$ , HgS; do kruszcu siarkowego dodają NaCl



i  $\text{CuSO}_4$ . Mieszanina rozdziela się w kadziach do klarowania „settler” na ortęć i odpadki.

Dzisiejsza amalgamacja, połączona z ługowaniem cyjankowem, będzie szczegółowiej opisana przy złocie, str. 352, stosuje się ją jednak także do przeróbki kruszcu srebronośnego. Kruszcze poddaje się z reguły szlamowaniu, koncentraty bogate idą do pieców topielnych w Stanach Zjedn. Ameryki i Europie, ubogi szlam ługuje się cyjankiem sodowym. Często amalgamacja odpada i samo ługowanie spełnia jej zadanie. Ortęć mazistą, otrzymaną podług dawnej lub nowej metody, poddaje się prasowaniu w workach, rtęć prawie wolna od Ag spływa i wraca do przeróbki, ciastowata ortęć z 1 Ag na 7Hg idzie do dystylacji, podobnie jak ortęć Au, por. str. 353, otrzymane srebro surowe — do rafinacji.

*Ługowanie cyjankowe*, które od 1887 daje doskonałe wyniki przy złocie, udaje się wspaniale od 1905 i ze srebrem, przyjęło się w Meksyku, Nevadzie, Kanadzie, w Chili i Australji. Najłatwiej roztwarzają się metaliczne Ag i AgCl; kruszec z Meksyku i Nevady zwykle zawiera  $\text{Ag}_2\text{S}$  (argentyt), ten rozpuszcza się podług równania  $\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{NaCy} = 2\text{NaAg Cy}_2 + \text{Na}_2\text{S}$ ; reakcja urywa się, jeżeli nie usunąć powstałego  $\text{Na}_2\text{S}$ ; utleniają go na  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , wtlaczając powietrze i dodając mleka wapiennego. Warunkiem powodzenia jest doskonale rozdrobnienie, energiczne przewietrzanie, mieszanie ługu; roztwór cyjanku sodowego powinien być nieco mocniejszy, niż do złota (0,4—0,1%) por. str. 354. Niewiele albo wcale nie nadaje się do ługowania cyjankiem kruszec, bogaty w piryty i ołów; Pb tworzy nierozpuszczalny  $\text{PbCy}_2$ , który zawiera srebro. Wydajność stanowi 90% i więcej; na 1 kg Ag (wartości 70 mk) zużywa się 2—3 kg NaCy (wartości 3—5 mk) tak, że opłaca się przerabiać dawne hałdy z procesu „patio”. Naogół postępuje się tak jak ze złotem, str. 354?

*Inne sposoby ługowania*, w poprzednim stuleciu bardzo praktykowane, straciły wiele na znaczeniu; niektóre stosują jako dopelnienie procesów topienia, prawie wcale nie używa się ich do kruszcu surowego. W „metodzie Augustyna” kruszec po wyprażeniu chlorującym ługuje się mocnym roztworem soli kuchennej, w „ługowaniu tiosiarczanowem” podług Patera—Hofmanna traktuje się kruszec tiosiarczanem również po wyprażeniu chlorującym;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  rozpuszcza oprócz AgCl również inne związki Ag, metaliczne Ag, Au i  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Inne sole rozpuszczalne wyciągnąć należy uprzednio czystą wodą, srebro strąca się zapomocą CaS, zresztą w bardzo nieczystym stanie.

*Metoda Ziervogela*. Łupek miedziany mansfeldzki z 2,5 — 3% Cu i 0,016—0,02% Ag (str. 322) przerabia się najpierw na kamień miedziany z 75% Cu i 0,4—0,5% Ag, ubogi w Pb, Zn, Sb i As. W 1844 w Mansfeldzie opracowano interesujący sposób odsrebrzania tych produktów przejściowych. Proces polega na prażeniu „usiarczaniającem” na niejednakowej trwałości siarczanów Fe, Cu i Ag. Kruszec siarkowy prażą po dokładnem zmieleniu, najpierw ostrożnie do 500—600°; wtedy siarczan Fe, Cu się rozpada a srebro pod wpływem wydzielanego przez tamte  $\text{SO}_3$  przeobraża się całkowicie w siarczan, trwały do 850 — 900°. Produkt „dobrze wyprażony”, ługuje się wodą z  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; ziarnista miedź wytrąca z roztworu „srebro cementowe”, wylugowane odpadki przerabia się na miedź metodą redukcji.

*Ługowanie kwasem siarkowym*. Miedź czarną srebronośną dosyć czystą, albo kamień miedziany przepalany można przerabiać z miernie stężonym gorącym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; tlenek miedzi i metaliczna miedź w obecności



powietrza rozpuszcza się łatwo, srebro pozostaje bez zmiany. Takie lutowanie połączone jest z wyrobem witrjolu miedzianego i opłaca się wtedy, jeżeli go można sprzedać.

We Freibergu saskim kamień miedziany stężony z 70—75% Cu, 5% Pb, 0,3—0,4% Ag, 0,2% Fe i 14—19% S, potłuczony w stępach, przepala się, miele i gotuje się z mieszaniną jednakowych objętości 50°-owego kwasu komorowego i ługu macierzystego od  $\text{CuSO}_4$ , w naczyniach z twardego ołowiu. Roztwór gorący filtrują przez miedź żarnistą, aby wytrącić nieco rozpuszczonego Ag; następnie pozostawiają do krystalizacji,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  jest prawie wolny od Fe, ług macierzysty wzbogaca się w Fe, po odmiedzłowaniu zapomocą żelaza odparowuje do krystalizacji  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Szlam, jaki pozostaje, zawiera 1—3% Ag, 40—50%  $\text{PbSO}_4$ , CuS, Sb i t. p. i idzie do pieca szybowego na przerób Pb. Wiele hut ługuje czarną miedź  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Najpierw świeżą miedź w piecu płomiennym uwalniają od Fe i granulują. Ziarna miedzi w kadzi, wyłożonej ołowiem, zalewa się z góry kwasem siarkowym, rozcieńczonym przez dodanie ługu macierzystego, roztwór błękitny się spuszcza i powtarza się tę czynność dopóki niema już co się rozpuszczać. Z ługu wykrystalizowuje  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , nadto oddziela się szlam z 2—10% Ag, z dużą ilością  $\text{PbSO}_4$ , CuS,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  i t. d.

#### 4. Sposób elektrochemiczny.

*Srebro elektrolityczne.* Srebro, otrzymane różnemi sposobami, zawiera zawsze Au, a najczęściej również Cu. Oddzielenie Au jeszcze przed 20 laty wykonywano przez afinację (str. 355). Obecnie wprowadzono do większości zakładów metodę elektrochemiczną Möbiusa, opartą na tych samych zasadach, co rafinowanie elektrochemiczne miedzi (str. 331); metoda ta daje chemicznie czyste srebro, złoto zaś narazie nieczyste w szlamie anodowym. Srebro do rafinowania powinno zawierać przynajmniej 95% Ag, z metali nieszlachetnych jedynie nieco C<sub>1</sub> i Pb. Z takiego metalu odlewają płyty anodowe o powierzchni 25 × 15 do 40 × 25 cm, a grube na 1 cm; za katody służą płytki cienkie z srebra elektrolitycznego; elektrolit stanowi bardzo rozcieńczony kwas azotowy z dodatkiem  $\text{AgNO}_3$ , reakcja odbywa się w panwiach drewnianych smolowanych. Stosują prąd jak przy miedzi o gęstości 250 amp. na m<sup>2</sup>, płyty anodowe zużywają się w 36—48 godzin. Ag osadza się na katodzie w kryształkach, żeby je zdjąć a jednocześnie wymieszać ciecz, uruchamiają na katodach skrobaczki drewniane; kryształki Ag gromadzą się na dnie skrzynki, oprzędzonej bawełną. Płyty anodowe tkwią w workach bawełnianych, w których pozostaje szlam anodowy. Prąd przenosi do roztworu Ag a także Cu, ostatnia jednak pozostaje w roztworze, dopóki ciecz zawiera jej niewiele a gęstość prądu nie jest zbyt wielka, Cu wymaga bowiem do strącania o 0,4—0,5 woltów więcej od Ag. Roztwór należy odnowić co pewien czas. Ołów pozostaje jako  $\text{PbO}_2$  w szlamie anodowym, który zawiera głównie Au i nieco Pt. Srebro elektrolityczne zawiera 999,5 i więcej Ag w 1000, bywa tem czystsze, im czystsza anoda. Szlam z Au i Ag idzie do oddzielenia Au. Oddzielenie elektrochemiczne Ag od Cu odbywa się przy otrzymywaniu miedzi elektrolitycznej, str. 331, tam wytrąca się Ag ze szlamem anodowym, który zawiera 30 — 60% Ag dużo Cu, CuS,  $\text{PbSO}_4$ , tlenki As, Sb i Bi, wreszcie Au.

#### Srebro.

Posiada gęstość 10,5, topi się w 961°, jest białe, ma silny połysk i największą po złocie ciągliwość; jest miększe od miedzi a twardsze od złota, wytrzymałe jak Cu; najlepiej ze wszystkich metali przewodzi elektryczność,  $\frac{4}{3}$  razy lepiej od miedzi. Jako metal szlachetny nie



zmienia się na powietrzu, lecz czernieje od  $H_2S$ . Srebro topione pobiera 20 obj. tlenu, który przy zastyganiu oddaje wśród silnego „praskania”. Tak zachowuje się tylko szczere srebro. W temp. żaru białego nieco się ulatnia,  $HNO_3$  rozpuszcza je łatwo,  $HCl$  wcale,  $H_2SO_4$  tylko gorący i stężony, przytem wywiązuje się  $SO_2$ .

Czyste srebro znajduje niekiedy zastosowanie w laboratorjach i fabrykach chemicznych; na przedmioty ozdoby, naczynia, monety używa się stopu z  $Cu$  lub  $Au$ ; zawartość  $Ag$  w stopach podajemy w „tysiącznych częściach” n. p. naczynia srebrne zawierają 800 tysięcznych. Stop  $Ag+Cu$  jest twardszy od samego  $Ag$ , okazuje tem większą skłonność do odtapiania, im skład jego bardziej odbiega od mieszaniny eutektycznej. 72  $Ag$ : 28  $Cu$  (str. 334). Srebro kształtują przez odlewanie, walcowanie, ciągnięcie, tłoczenie. Metale nieszlachetne posrebrza się przez platerowanie miedzi, nawalcowanie w temp. czerwonego żaru (przemysł platerowniczy w Polsce datuje się od 1824 i wywoził przed wojną do Rosji, Turcji, Persji) albo galwaniczne strącanie  $Ag$  z roztworu cyjanku na  $Cu$ , mosiądzu i nowem srebrze.

O monetach por. str. 356, zwierciadła srebrne str. 235.

Srebro stapia się łatwo z  $Pb$ ,  $Hg$ , a osobliwie z  $Zn$ , stopy te mają zastosowanie w metalurgji srebra przy uolowianiu, ortęcianiu, odsrebrzaniu cynkiem. Ze związków najważniejszy jest *azotan srebra*, kamień piekielny, lapis, stosowany do wyrobu  $AgBr$  i  $AgCl$  w fotografii, jako środek gryzący, w medycynie, a także do posrebrzania. Srebro koloidalne rozpuszcza się w wodzie zabarwiając ją na brunatno, stopione zaś szkło barwi na żółto (str. 234).

## Z ł o t o .

Złoto znano już w czasach przedhistorycznych; używali je starożytni Egipcjanie, Babilończycy, Persowie (Krezus), otrzymując z Nubji, Indyj, Azji Mniejszej i Ofiru w Afryce Wschodniej. Rzym znajdował  $Au$  w Hiszpanji i Portugalji. W średniowieczu i później dostarczały  $Au$  Czechy, kraje Karpackie, Karyntja, później Peru. Dopiero w najnowszych czasach znaleziono ogromne ilości  $Au$  w Kalifornji (1848), Koloradzie, Australji (1850), Transwalu (1885), w Klondyce — Alasce (1897). Roźną produkcję na kuli ziemskiej oceniają na:

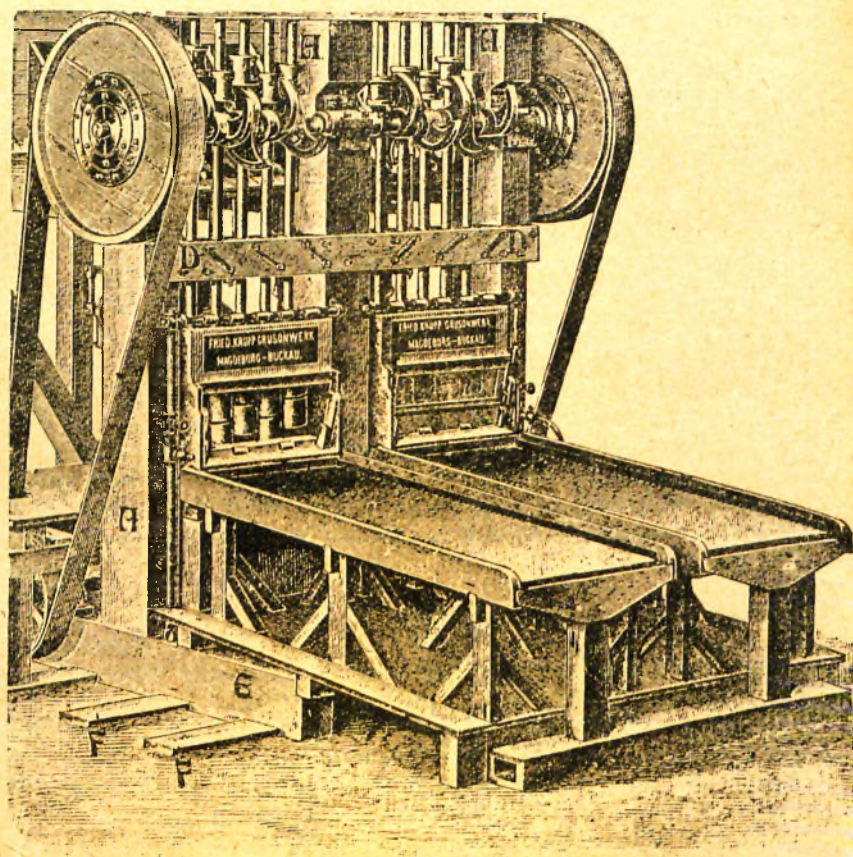
około roku	1500 — 6000 kg.	1900 — 390000 kg.
„	1700 — 11000	1913 — 700000 „
„	1830 — 25000	1918 — 570000 „
„	1850 — 125000	

W produkcji wszechświatowej z r. 1913 wartości 1950 milj. mk. Transwal uczestniczył w stosunku 39,3%, Stany Zjedn. Am. Płnc, 19,1%, Australja 11,4%, Rosja 5,1%, Meksyk 4,4%. Z ziem polskich tylko na Śląsku Górnym otrzymywano złoto z odpadków hutniczych, w 1913 r. uzyskano go 2 kg.

*Kruszce.* Złoto występuje najczęściej w stanie rodzimym, jako „złoto górskie” w żyłach kwarcytowych albo jako „złoto płóczkowe” w napływowych piaskach górskich, często nadzwyczaj rozdrobnione, zredukowane z roztworów, rzadziej w większych ziarnach, niekiedy w bryłkach 100 kg. Prawie każdy piasek rzeczny zawiera nieco  $Au$ , ślady jego mamy w wodzie morskiej (do 65 mg. w  $1m^3$ ). W kruszczach oło-



wianych, miedzianych Au bywa towarzyszem Ag. Ze związków najczęstsze są tellurek złota, złoto pisarskie, sylwanit,  $AuTe_2 + AgTe_2$ , tellur blaszkowy, nagyagit,  $Au + Te$ , Pb i Sb i srebronośny pecyt, tellur biały. Rzadka jest ortęć złota  $Au + Hg$ .



Rys. 192.

Najważniejszą z metod otrzymywania złota z wszelkich kruszców, ubogich w piryt, jest amalgamacja, w przeróbce piasków aluwjalnych poprzedza ją płóczka, w razie twardej skały — rozdrabnianie w stępach lub młynkach. Z kruszcu, nie nadającego się do amalgamowania, Au ługuje się na drodze mokrej cyjankiem sodowym. Kruszc ołowiany, miedziany złotonośny przerabia się najpierw przez prażenie i topienie w piecach szybowych na ołów i miedź. Oddziela się Au od Pb, Cu, a osobliwie od Ag na drodze mokrej, elektrolitycznie.

### Amalgamacja.

W Kalifornji i Alasce skalę napływową złotonośną rozdrabnia się silnym prądem wody, spływający szlam prowadzi następnie rynnami (sluice) drewnianymi na kilometry długimi z włączonemi stągiewkami. W razie braku wody lub spadku skalę bagrują i szlamują. Aby po-







pionowa rura żelazna *c* z płaszczem chłodzącym i odbieralnik *d* z wodą. „Złoto retortowe” gąbczaste niemilej barwy, przetapia się z boraksem w tyglu grafitowym i odlewa w sztaby; w Transwalu zawiera takie złoto 85—87% czystego metalu, 10—14% Ag, 1—2% Cu i ślady Fe, Ni.

### Ługowanie cyjankowe.

Szlam z procesu amalgamacji w stępach i ciężkie koncentraty pirytów przerabiano dawniej podług metody chlorowania, wynalezionej przez Plattnera 1850. Po wyprażeniu odbywa się chlorowanie zapomocą chlorku wapna i kwasu siarkowego w kadziach wyłożonych ołowiem, chlorek złota rozpuszcza się w wodzie, nieco powstającego AgCl traktuje się tiosiarczanem. Ten sposób „mokry”, dawniej stosowany w Kalifornji i Koloradzie, został zarzucony z chwilą wynalezienia przez Mc. Arthura i Forresta w 1887 w Transwalu ługowania cyjankami; metodę tę wprowadzono we wszystkich kopalniach złota, a także w wielu kopalniach srebra w Afryce, Ameryce, Australji. najczęściej w połączeniu z amalgamacją; nadaje się ona do wszystkich kruszców złota, byle były doskonale rozdrobnione. Tellurek złota (również z As i Sb) należy poprzednio wyprażyć albo wyługować po dodaniu trochy bromku cyjanu. W najnowszych czasach kruszce siarkowe, z których najtrudniej wydobyć złoto, przerabiają przed ługowaniem, po doskonałym rozdrobnieniu na koncentraty sposobem spławiania olejami (str. 322).

Roztwór cyjanku sodowego (str. 161) rozpuszcza łatwo doskonale rozdrobnione metaliczne Au i daje cyjano-złocien sodowy:  $4 \text{ Au} + 8 \text{ NaCN} + 2 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 4 \text{ Na AuCy}_2 + 4 \text{ NaOH}$ . Proces odbywa się bez dostępu powietrza, ale wtedy znacznie powolniej. Z powodu nietrwałości roztworu zużywa się co najmniej 50 razy więcej cyjanku, niż wynika z obliczenia, na 1 t. kruszczu — 0,2 — 0,5 kg NaCy; wolny kwas siarkowy, który powstaje z siarczków, rozkłada cyjanki, zubożniając go mlekiem wapiennym; szkodliwie wpływają sole żelaza, tworzące żelazo-cyjanki, sole Cu, Sb i inne rozpuszczalne, wreszcie nadmiar powietrza ( $\text{CO}_2, \text{O}_2$ ). Ponieważ stosuje się roztwory bardzo rozcieńczone i stale alkaliczne jadowitość cyjanków jest tutaj bez znaczenia.

W procesie amalgamacji w Transwaalu dzielą odcieki na 3 części: a) 10% „pyrites” ciężki piasek pirytowy z 18 g Au w 1 t.; b) 65% „tailings” piasek wolny od pirytu z 7 g Au w 1 t.; c) 25% delikatnego szlamu ilastego „slimes” z 3,5 g w 1 t. Przepuszczalnym piaskiem napełnia się niskie otwarte zbiorniki pojemności 500 t. z dnem do filtrowania, wymywa wodą rozpuszczalne siarczany, następnie po dodaniu mleka wapiennego ługuje dwukrotnie 200m<sup>3</sup> 0,02 — 0,2% roztworu cyjanku sodowego, z przerwami, żeby mogło działać powietrze, wreszcie znowu wymywa wodą. „Pyrites” należy rozpuszczać dłużej, niż „tailings”. Mało przepuszczalne „slimes” ługuje się jeszcze bardziej rozcieńczonym roztworem NaCy w wysokich wieżach żelaznych, do których wtlacza się powietrze. Ponieważ szlam ługuje się daleko łatwiej, niż piasek, przeto kruszce rozdrabniają jak najmięcej w młynkach rurowych i zamiast długotrwałego osadzania oddzielają ług od reszty przez filtry próżniowe.

Klarowny ług cyjankowy przepływa przez kilka kadzi drewnianych, wypełnionych świeżo pokrajanymi czystymi strużynami cynku; Au wytrąca się na strużynach:  $\text{Zn} + 2 \text{ NaAuCy}_2 = 2 \text{ Au} + \text{Na}_2\text{ZnCy}_4$ . Proces nie przebiega gładko: NaCy i NaOH rozpuszczają dużo cynku;  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnCy}_2$  dostają się do szlamu wraz z Ag, Cu, Pb, Sb, As; zużycie Zn bywa bardzo znaczne. Lepiej strącać cynkiem naolwionym, przez zanurzenie Zn w cukrze ołowianym; stosują również pył cynkowy i glinowy. Ług po odzłoceniu, jeśli zawiera jeszcze NaCy i tylko niewiele Zn, wraca po dopełnieniu świeżym NaCy do operacji. Szlam złoty spłukuje się ze strużyn cynku co 4 tygodnie, uwalnia się od Zn zapomocą  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lub przez dystylację z węglem, następnie stapia się na sztabki próby 600 — 900; albo też wprowadza do stopionego ołowiu i odciąga, pozostaje wtedy złoto czystsze. Metoda odzłacania elektrolitycznego



ługu cyjankowego według Siemens'a i Halskego została zaniechana ze względu na wysokie koszty. Z kruszcza o zawartości 15 gr. w 1 tonnie otrzymywano w Transwaalu (1905):

w procesie amalgamacji 8,5 g }  
w ługowaniu cyjankiem 5,6 g } 13,6 g

strata zatem stanowiła 1,4 g Au na tonnę czyli 10%.

### Oddzielenie złota. Złoto i srebro szczerze.

W czasach dawniejszych złoto i srebro oddzielano od nieszlachetnych domieszek przez odciąganie z ołowiem, dzisiaj mniejsze ich ilości usuwa się przez stopienie z boraksem, saletrą, sodą, piaskiem i t. d. w tyglu z szamoty lub grafitu. Ag oddzielić w ten sposób od Au nie można. Oddzielanie to do schyłku średniowiecza było uciążliwe, osiągano je tylko na drodze suchej, n. p. przez cementację, żarzenie z NaCl i gliną (piaskiem witrjolem, alunem), powstawał AgCl; również wypalano z S, która łączyła się jedynie z Ag na Ag<sub>2</sub>S.

Oddzielenie kwasem azotowym, ćwiartkowanie, zaczęło zastępować w XV wieku proces suchy i stało się powszechnem około 1800. HNO<sub>3</sub>, „woda rozdzielcza” ze stopu Au+Ag, jeżeli Au nie przekracza 35% rozpuszcza wszystko Ag a pozostawia całkowicie nietknięte Au. Zazwyczaj stapia się do tego Au z Ag w stosunku 1:3, jest to „ćwiartkowanie”; metale nieszlachetne należy jak najdokładniej usunąć. Ześrutowany stop gotuje się kilkakrotnie z HNO<sub>3</sub> o stężeniu od 1,35 w naczyniu porcelanowem. dopóki się nie przestanie rozpuszczać; pozostałość po wymyciu stapia się z boraksem w tyglu grafitowym. Złoto otrzymane zawiera 998 Z roztworu wytrąca się AgCl zapomocą NaCl, AgCl redukuje się cynkiem i przetapia na szczerze Ag, również około 998 zawartości w 1000.

*Afinacja* czyli oddzielenie zapomocą stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zapanowało od 1800, gdy spadła cena H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; tańsza od metody z NO<sub>3</sub>H nadaje się do wszystkich stopów Au+Ag, jednak najlepiej udaje się ze stopem 1 Au: 3 Ag, tak więc szczerzenie Au związane jest ze szczerzeniem Ag, stanowi to wadę, gdyż znaczne ilości Ag przechodzą stale przez proces jako balast, Ag rozpuszcza się łatwo w gorącym stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 2Ag + 2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + SO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O; ani Au, ani Pb nie ulega działaniu, kilka % Cu nie zawadza. Ważną rzeczą jest znaczna rozpuszczalność Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w stężonym kwasie siarczanym, mała w wodzie; Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rozpuszcza się w 4 cz. zimnego, w 1/4 cz. gorącego 66% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, natomiast CuSO<sub>4</sub> prawie się nie rozpuszcza w stęż. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ale łatwo w H<sub>2</sub>O. Wydzielający się SO<sub>2</sub> należy zageścić.

Do rozpuszczania służą kotły z białej (żeliwo lejarzkie) leżny z hełmami ołowianemi, głębokie i szerokie na 1 m., pojemności 100 — 500 kg.; w mniejszych zakładach — garnki porcelanowe. Stop ześrutowany gotuje się kilka godzin z podwójną ilością 66% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dopóki się nie przestanie wywiązywać SO<sub>2</sub>; po ostudzeniu ściągą się klarowny roztwór, pozostałość gotuje ze świeżym kwasem do wyczerpania całkowitego, tymczasem usuwa się siarczan miedzi wodą. Ostatnie dziesiętne części procentu Ag nie dają się wydzielić na tej drodze; dlatego stapiają pozostałość z kwaśnym siarczanem; trochę platyny usuwają przez stopienie z saletrą w tyglu szamotowym, Pt zużłuje się jako platynian potasu. Au afinowane zawiera 997 — 998 w 1000.

Z roztworu Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> srebro wytrąca się miedzią i żelazem metalicznym. Dla miedzi roztwór rozcieńcza się gorącą wodą do tego stopnia, żeby nie strącał się Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, odsrebrzanie wykonywa się przez wstawianie płyt miedzianych, przytem należy ciągle mieszać; srebro cementowe przetapia się po wymyciu. Ług daje witrjol miedziany. Również zaprawiają roztwór Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na zimno wodą do 58% Bè tak, żeby wytrąciła się większość soli; sól tę w kadziach, wyłożonych ołowiem, zarabiają z wodą na gęstą breję i redukują zapomocą blachy żelaznej; reakcja przebiega szybko, przyczem wywiązuje się ciepło. Ług macie-



rzysty idzie znowu do rozpuszczania stopu, ciecz odsrebrzona dostarcza witrjolu żelaznego.

Afinacja nie daje zupełnie czystego Au. Dawniej uzyskiwano je, roztwarzając afinowane złoto w wodzie królewskiej, platynowce nie rozpuszczały się, Ag strącało się jako AgCl, przesącz stanowił rozcieńczony kwaśny roztwór Au. Przez redukcję zapomocą siarczanu żelazowego otrzymywano z przesączu złoto o zawartości 999,4 — 999,9. Obecnie oczyszcza się takie złoto elektrolitycznie.

*Złoto elektrolityczne.* Złoto handlowe o zawartości najwyżej 5% Ag elektrolizuje się na wzór miedzi i srebra (Wohlwill, 1896). Małe płytki anodowe np.  $5 \times 12$  cm. i cienkie katody złote zawieszają się w kwaśnym roztworze chlorku złotowego w porcelanowych komorach w temp.  $70^{\circ}$  na kąpeli wodnej; elektrolizuje się prądem o gęstości 0,1—0,2 amp. na  $\text{cm.}^2$ , utrzymując elektrolit w ciągłym ruchu. Elektrolit powinien zawierać dużo wolnego HCl; właśnie jony jego przenoszą prąd, w takich warunkach z anody złoto przechodzi do roztworu, chlor zaś pozostaje w stanie jonu, następnie na katodzie osadza się Au w postaci zwieszłej, jeżeli roztwór zawiera dosyć Au. Złoto elektrolityczne zawiera 999,8 i więcej na 1000.

Proces wikła się przez to, że w roztworze obok HCl i AuCl<sub>3</sub> mamy AuCl i HAuCl<sub>4</sub>, w razie braku HCl, wyzwala się dużo chloru z rozpadu anjonu AuCl<sub>4</sub>. Ze składników złota surowego u anody rozpuszczają się najpierw metale bardziej elektrododatnie Cu, Pb, Ag; następnie strąca się AgCl, PbSO<sub>4</sub> po dodaniu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Rozpuszcza się i Pt, ale podobnie jak i Cu nie osadza się na katodzie. Elektrolit może zawierać do 50g Pt w litrze. Z innych platynowców Pd zachowuje się jak Pt, zaś Ir, Rh, Ru pozostają w szlamie anodowym. Platynowce stanowią cenne produkty uboczne tego procesu.

## Z ł o t o .

Złoto posiada barwę złocisto-żółtą, mocny połysk, temp. topnienia  $1064^{\circ}$ , gęstość 19,3, ułatnia się nieco w temp. białego żaru. Jest to metal szlachetniejszy od srebra, nie zmienia się od H<sub>2</sub>S, rozpuszcza się jedynie w wodzie królewskiej, wodzie chlorowej, bromowej, w roztworach cyjanków. Jest najcięższy z metali, daje się walcować na listki grubości  $\frac{1}{8000}$  mm, przepuszczające światło zielone; w jeszcze większym rozdrobnieniu złoto koloidalne zabarwione bywa na czerwono. Nieznaczne domieszki Pb, Sb, Bi czynią złoto kruchem. Czyste Au służy do pozłacania metali przez platerowanie albo galwanizowanie, do złocenia i barwienia porcelany, szkła. Na przedmioty ozdoby, naczynia, monety używa się stopu Au z reguły z Cu, rzadziej z Ag, te metale zmieniają nieznacznie ciągliwość i barwę złota. Au + Cu jest nieco jaskrawiej czerwone od Au + Ag. Miedź zwiększa pokaźnie nieznaczną twardość Au, stop taki nie ściiera się tak łatwo. Zawartość czystego, Au podaje się w 1000-nych częściach, dawniej w karatach; złoto szczerze oznacza się jako 1000 albo 24 karatowe, najlichsze wyroby złote są 12 do 9 karatowe, co odpowiada 500—375 tysięcznych.

*Monety.* Dawniej miernikiem wartości było srebro, obecnie większość krajów kulturalnych posiada walutę złotą, najwcześniej wprowadziła ją Anglja w 1816. Ogromny wzrost produkcji złota ułatwił bicie monety złotej, a z drugiej strony jeszcze większe wzmoczenie produkcji srebra od 20 lat zdeprecjonowało pieniądz srebrny (str. 343), który stanowił przed wojną jeszcze monetę drobną; wartość srebra jako metalu jest znacznie niższa od nominalnej wartości monety srebrnej. Monety złote zawierają wszędzie 900 Au, tylko w Anglji 916 = 22 karatów. Niemiecka 20 markówka złota ważyła 7,965 g. i zawierała 7,1685 g. czystego Au.



Monety srebrne niemieckie zawierały 900 Ag i 100 Cu, marka zawiera 5 g Ag i  $\frac{5}{9}$  g Cu. Z innych metali używają na monety odpornego niklu i brązu, bogatego w Cu, w Rosji stosowano też platynę. Stop na monety walcują na płytce odpowiedniej grubości, sztanują okrągłe monety, sprawdzają wagę, wyznaczają, zaprawiają  $H_2SO_4$  i wreszcie biją napis. Nieznaczne różnice w zabarwieniu monet złotych pochodzą od zaprawiania kwasem.

## Platyna.

Platynę odkryto w Kolumbji w 1736, jako towarzyszkę złota, nazwa jest zdrobnieniem hiszpańskiej nazwy srebra — plata. W 1822 znaleziono Pt na Uralu w gub. Permskiej, dotąd Ural dostarczał 90—95% produkcji wszechświatowej, obecnie produkcja jego zaczęła się cofać, produkcja Kolumbji wzrastać. Produkcja i cena ulegały bardzo znacznym wahaniom:

Produkcja Uralu.		Cena 1 kg.	
1830	1750 kg.	1865/74	650—750 mk.
1850	164 "	1890	do 2500 "
1875	1540 "	1892	1000 "
1890	2840 "	1895	1475 "
1902	7300 "	1905	2600 "
1912	9600 "	1913—17	6000—12000 mk.
1916 (światowa)	3500 kg.		

Ok. 1850 produkcja Pt upadła, gdyż Rosja przestała bić z niej monetę w 1845. Wzrost zapotrzebowania w elektrotechnice, jubilerstwie i dentystryce wpłynął znakomicie na podniesienie ceny od 1890; przed wojną cena Pt przewyższała 2-krotnie cenę złota, a dzisiaj z powodu ogromnego spadku produkcji wzniosła się na zawrotne wyżyny.

Platyna znajduje się w stanie rodzimym w piaskach aluwjalnych i piasku rzeczonym, podobnie jak złoto, często łącznie z niem, w ziarnach, listkach, rzadko w większych bryłkach. Warstwa piasku miąższości 1m na Uralu leży na kilka metrów pod powierzchnią. Piasek oddziela się od grubszego żwiru przez płókanie w bębnach sitowych, następnie szlamuje się na pochyłych trzonach. Używa się rtęci jedynie po to, aby odciągnąć ziarna złota, sama Pt amalgamuje się trudno. Bogate pokłady są już wyczerpane, obecnie eksploatowane zawierają ledwie 2—5 g. Pt w tonnie; znaleziono również pierwotne skały oliwinowe z Pt, ale odbudowa ich się nie opłaca. W 1916 na Uralu wydobyto jeszcze 2420 kg., produkcja Kolumbji, gdzie Anglja urządziła ogromne płóczki, wzrosła do 775 kg. Trochę Pt uzyskuje się w rafinerjach surowego złota.

Surowa platyna, kruszec platynowy, zawiera 70—85% Pt, a nadto stale 5—10% innych platynowców, 1—2% Au, również Cu i Fe; w piasku znajduje się jeszcze żelaziak chromowy, tytanowy, magnetyczny. Kruszec wędruje najpierw do wielki h topielni platyny Heraeusa w Hanau Desmontin Lemaire & Cie w Paryżu, Johnson Matthey & Co w Londynie, gdzie przerabia się go na drodze mokrej. W mocnej wodzie królewskiej (1 cz.  $HNO_3$ , 3cz.  $HCl$ ) Pt przechodzi powoli do roztworu, jako  $PtCl_4$  a właściwie  $H_2PtCl_6$ , Au i Pd rozpuszczają się łatwo już w rozcieńczonej wodzie królewskiej. Inne platynowce, osobliwie stop osmu z irydem, a w większej lub mniejszej mierze stopy platyny, irydu, rodru, rutenu pozostają jako nierozpuszczalne, „odpadki platynowe”. Rozpuszczanie wykonywają w naczyniu porcelanowym, wodę królewską należy odnawiać coraz częściej; dym wydzielający się zawiera jadowity „kwas



nadosmowy”,  $OsO_4$ . Z brunatno-czerwonego roztworu po odparowaniu kwasu wytrącają zapomocą  $NH_4Cl$  mało rozpuszczalny żółty chloroplatynian amonu  $(NH_4)_2 PtCl_6$ , ten po prażeniu daje dosyć czysty metal gąbczasty.

Przyspieszyć można rozpuszczanie, stosując zwiększone ciśnienie albo stapiając surową Pt z Zn, kruchy stop proszkują, a Zn usuwają  $H_2SO_4$ , pozostają platynowce w postaci proszku, można też stapiać z ołowiem, a ostatni wydzielić zapomocą  $HNO_3$ . Au odciąga się zapomocą rtęci albo bardzo rozcieńczonej wody królewskiej, wreszcie przez elektrolizę roztworu Pt bardzo słabym prądem. Z platynowców rozpuszczonych  $NH_4Cl$  nie wytrąca Pd, Rh, Ru, wytrąca częściowo Ir w postaci ciemnoczerwonej soli  $(NH_4)_2 IrCl_6$ . Najczęściej platyna handlowa zawiera iryd; całkowite oddzielenie Ir udaje się, jeżeli suche chlorki ogrzać do 125—150°, wtedy  $IrCl_4$  oddaje Cl i przechodzi w  $IrCl_3$  i  $IrCl_2$ , które nie tworzą już z  $NH_4Cl$  związków nierozpuszczalnych. W rafinerjach złota wydziela się elektrolitycznie (str. 356) trochę Pt ze złota surowego, tak we Frankfurcie w jednym roku uzyskano z 6.000 kg. złota 20 kg. Pt i 1 kg. Pd. Większość dawnych wyrobów ze złota zawiera 0,05—0,1% Pt.

Platyna jest to metal szlachetny; wysoka temperatura topnienia 1755° i większa odporność wobec wody królewskiej i chloru wynosi ją ponad złoto, za to Pt zgryzają stopione alkalia i saletra. Pt posiada barwę szarobiałą,  $d = 21,5$ , znaczną twardość, wytrzymałość. jest bardzo ciągliwa, spawa się w temp. białego żaru. Dawniej tylko jedynie przez spawanie można było otrzymać spójną masę z gąbki; dopiero St. Claire—Deville i Debray wprowadzili metodę topienia Pt w tyglach wapiennych zapomocą gazu tlenowodorowego. Pt służy chemikowi jako niezbezdny metal na tygle, miseczki, rurki, blaszki, drut, w elektrochemji na elektrody; używa się na przedmioty ozdoby, najwięcej jednak zużywa jej elektrotechnika i dentystryka; jedynie platyna nadaje się tutaj z racji jednakowego współczynnika rozszerzalności jej i szkła lub plomb dentystrycznych; współzawodniczą obecnie z Pt nowe stale niklowe, jak platynit (str. 370); odpornymi wobec kwasów są stopy Ni—Cr, Co—Cr, Au—Ni—W i inne. Pt w doskonałym rozdrobnieniu, jako gąbka, czerń, azbest posiada zdolność pochłaniania tlenu i innych gazów i ma obecnie duże zastosowanie jako „substancja kontaktowa” w fabrykacji bezwodnika siarkowego i kwasu azotowego. Chlorek platynowy służy do tonowania w fotografii, cyjanoplatynin baru do uwidoczniania promieni Röntgena.

Jeszcze odporniejsze na wpływy chemiczne i twardsze od Pt są stopy Pt—Ir. Elektrody z 90% Pt i 10% Ir nie zgryza chlor, z takiego stopu zrobiono normalne sztabki metra i kilograma międzynarodowej komisji miar i wag (Paryż, 1875). Ir czysty topi się ok. 2200° i nie rozpuszcza się w wodzie królewskiej. Pallad topi się w 1549°, podobny jest do Ag, barwy białej, występuje w kruszcu srebrnym, rozpuszcza się w  $HNO_3$  i tworzy rozpuszczalny  $PdCl_2$ ; wyróżnia go zdolność wiązania na stop do 900 objętości wodoru, azbest Pd służy jako bardzo skuteczny katalizator. Osm, najcięższy ze wszystkich pierwiastków,  $d$  jego 22,48, topi się ok. 2500°, tworzy  $OsO_4$ , gryzący tlenek, „kwas osmowy”, stosowany w medycynie. Rod, Rh, nierozpuszczalny w wodzie królewskiej służy w stopie Pt—Rh do termoelementu pyrometru Le Châteliera.

## R t ę ć.

O rtęci wzmiankują już na 300 lat przed Chrystusem, w starożytności zwano ją *ἀργύριον*, argentum vivum, żywe srebro, w średniowieczu merkurjuszem. Alchemicy uważali ją za „element” — „zasadę” wszystkich metali. Znajdowano ją już za czasów rzymskich w kopalniach Almadeńskich w Hiszpanji, od 1500 przybyły kopalnie w Idrji (Kraina), od 1850 w Nowym Almadenie (Kalifornia), później jeszcze w Toskanji (1846) i Meksyku. Produkcja r. 1912 wynosiła 4200 t., z czego przypa-



dało na Hiszpanję 35%, Włochy 28%, Stany Zjednoczone Am. Płnc. 20%, Krainę 17%, wytwórczość Kalifornji upada.

Z *rud rtęci* najważniejszy jest *cynober*, siarczek,  $\text{HgS}$ , czysty za, wiera 85,2%  $\text{Hg}$ . prawie zawsze bywa wprysnięty w skałę; z domieszką bitumów ruda  $\text{HgS}$  zwie się idrjalitem, rtęcią wątrobową, kruszcem koralowym. Rtęć rodzima tworzy często krople na cynobrze. Szarek rtęciowy odpowiada  $4\text{HgS} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ , rzadko występuje ortęć srebra,  $\text{Hg} + \text{Ag}$  i rtęć rogowa, kalomel,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ . Kruszec z Almadenu, cynober z trochę metal.  $\text{Hg}$  znajduje się w żyłach kwarcytowych, niezwykle bogaty z 10—15%  $\text{Hg}$ , przerabia się najczęściej od razu w bryłach. Kruszec z Toskanji, Idrji zawiera mniej niż 1%  $\text{Hg}$ , wyłącznie  $\text{HgS}$ , najpierw wzbogaca się na drodze mokrej do 2%, tak samo postępują ze żwirem grubszym i drobniejszym z 0,35—0,82%  $\text{Hg}$ .

Metal sam otrzymuje się jedynie na drodze suchej. Kruszec wypraża się w prądzie powietrza,  $\text{S}$  spala się, a  $\text{Hg}$  dystyluje. Gazy spalania z nadmiarem powietrza rozrzedzają silnie parę  $\text{Hg}$  i utrudniają zagęszczanie. Rtęć przenika też do obmurowania i rozpuszcza się w kwaśnej wodzie kondensacyjnej, strata wynosi 8% i więcej. Dawniej próbowano dystylować  $\text{Hg}$  z kruszczu w retortach żelaznych z wapnem palonym lub metalicznym, żelazem, koszty były większe a robotnicy narażali się na jadowitą parę podczas wyciągania pozostałości z pieca. W Idrji znowu wracają do zamkniętych pieców mufłowych.

W Almadenie jeszcze dzisiaj jest w ruchu piec *aludelowy*, szyb wysoki na 6—9 m. o średnicy 1,2 — 2 m, sklepienie kratowe rozdziela go na dwie części, przez górną dostają się bryły kruszczu bogatego ze średnią zawartością do 12%  $\text{Hg}$  przez dolną—paliwo.

Gazy spalania z nadmiarem powietrza ciągną poprzez kruszec, unosząc  $\text{SO}_2$  i parę  $\text{Hg}$ . Do zagęszczania  $\text{Hg}$  służą *aludele* rys. 195, małe butelki z wypalanej gliny, połączone w długi szereg. Przy każdym piecu leży 12 szeregów aludelowych, złączonych z komorą kondensacyjną. Ruch odbywa się okresami, dystylacja trwa 2 dni.



Rys. 195.

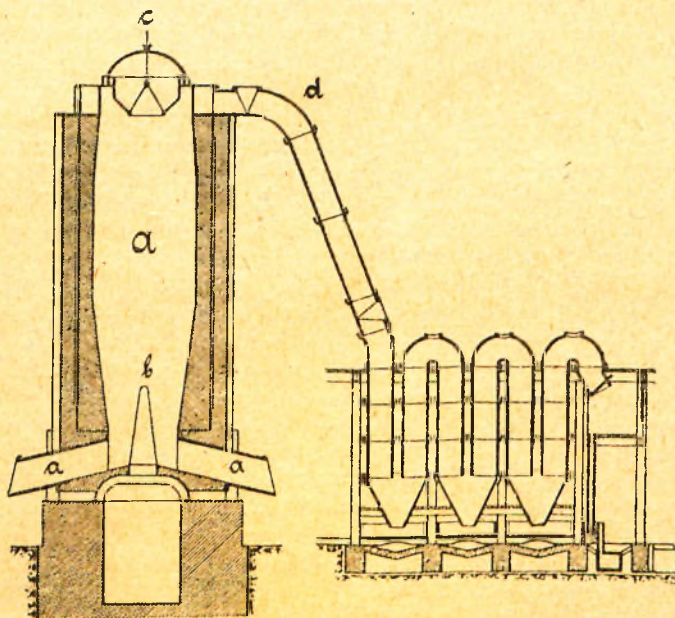
Przed 40 laty metalurgia rtęci w Idrji doznała całkowitego przewrotu, zbudowano lepsze piece i urządzenia kondensacyjne, przejęte z Toskanji. Wśród nowszych pieców rozróżniają piece szybowe do grubszego kruszczu i piece do drobnego gruzu; pierwsze są to stojące szyby, na 5—10 m. wysokie, które, podobnie jak wielkie piece, pobierają razem kruszec i paliwo, najlepiej węgiel drzewny; przez piec przeciąga ciepłe powietrze; piece drugiego rodzaju posiadają odrębne paleniska poza szybem.

Piec szybowy (rys. 196—198) bywa prostokątny a także okrągły A z kamienia trachytowego z urządzeniem do ładowania c kruszczu i węgla drzewnego, 4 otwory a do wyciągania wypałów, d—ujście dla gazu. Powietrze ogrzane dostaje się przez spadzisty stożek b z licznych otworów. 3 szyby, opancerzone jedną płytą żelazną, stoją na żelaznym pokładzie do chwytania rtęci. Uchodzeniu pary zapobiega się przez ssanie gazów zapomocą wentylatorów, co utrzymuje piec i kondensację pod nieco zmniejszonym ciśnieniem a jednocześnie chroni robotników od zatrucia. Piec dostaje ładunek 7—15 t. kruszczu z 2½% węgla na dobę i daje 92%  $\text{Hg}$ .

Piece do drobnego gruzu według Czermaka - Spirka na 12—25 t. w ciągu doby są to niskie szyby 3 metrowe z poprzecznymi wewnątrz daszkami z szamoty, po których zsypuje się miał kruszczowy, a wznoszą się gazy spalania. Takie piece pracują w Idrji, a wprowadzono je również w Almadenie. Wydajność stanowi 88% a zużycie paliwa 12%. Do zagęszczania służą stojące rurki kolankowe, 4 szeregi po 6 połączonych rur kamionkowych, rys. 196,—198, zraszanych wodą; rury z żelaza lanego, nawet cementowane wewnątrz zgryza szybko kwaśna woda kondensacyjna. Rury, na dole otwarte, są zanurzone w zbiorniku wody s, gdzie gromadzi się rtęć, kurzawka

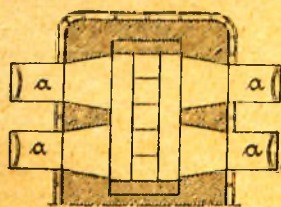


i woda kondensacyjna. Z rurami połączone są długie kanały drewniane, następnie murowane szerokie komory, a na końcu podziemnego kanału stoi przed kominem wentylator.



Rys. 196.

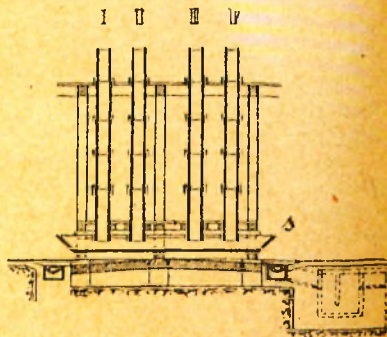
Rtęć zagęszczona tylko w części składa się z cieczy kroplistej, przeważnie zaś z kurzawki, jest to czarna podobna do sadzy mieszanina drobnitko rozbitych kropelek rtęci z  $HgS$ ,  $HgSO_4$ , sadzą, mazią, pyłem, wodą kwaśną, zawiera 15 — 80%  $Hg$ ; powstaje tem obficie, im kruszec uboższy, a para rtęci bardziej rozcieńczona, często unosi się daleko od wentylatora. Niepodobna było dotąd zagęścić całkowicie  $Hg$  z kurzawki; większą część wody odpraszają, mieszają z wapnem palonem, zrabiają na ciasto i wygniatają w prasach,



Rys. 197.

znaczną część  $Hg$  odpływa jako ciecz, pozostałość z 15 — 30%  $Hg$  wraca do pieca prażelnego.

Idrja ze swych ubogich kruszców z 0,5—0,75%  $Hg$  wydobywa bezpośrednio 20% ciekłej  $Hg$ , przez prasowanie



Rys. 198.

kurzawki 56%, przez ponowną dystalację wylotków kurzawki 15%, razem 91%. W r. 1912 z 117110 t. rudy uzyskano 763 t.  $Hg$ , czyli 0,65%. W Kottelbachu na Węgrzech Górnych z domieszanego do tamtejszego syderytu szarku otrzymano rocznie 80 t.  $Hg$ . W niemieckich fabrykach kwasu siarczanego z pyłu i szlamu



w komorach ołowianych wydobywano kilka ton Hg. Znaczny % robotników podlega chorobom zatrucia Hg, najmniej jednak w Idrji. Dobra wentylacja, kąpiel i częste zmiany zapobiegają zatruciom:

*Rtęć* jest srebrzysto biała, posiada gęstość 13,6, krzepnie w  $-39,4^{\circ}$  wrze w  $360^{\circ}$ , ale już w  $0^{\circ}$  ulatnia się nieco, ciekła okazuje dużą *kohezję* stała jest kowalna. Ogrzana utlenia się powoli na pomarańczowo czerwony tlenek, który się rozpada w żarze czerwonym początkowym.  $\text{HNO}_3$ , gorący stężony  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ale nie  $\text{HCl}$ , rozpuszczają Hg. Z większością metali łączy się na ortęci (amalgamaty), stałe albo ciekłe stopy, osobliwie łatwo z Au, Ag, Zn, Sn, Cd, Pb, Bi, trudniej z Cu, Sb, As i Pt, wcale nie łączy się z Fe, Co, Ni. Rtęć stosują w metalurgji Au i Ag, do przyrządów fizycznych, do zamykania aparatów chemicznych. Ortęć cyny (23 Sn:77 Hg) służyła dawniej do okładania zwierciadeł. Ze związków mają duże zastosowanie *cynober* (str. 593), *rtęć piorunująca* (str. 212), *sublimat*,  $\text{HgCl}_2$ , rozpuszczalny w  $\text{H}_2\text{O}$ , *kalomel*,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  nierozpuszczalny. Para Hg zgryza dziąsła, nadaje woń oddechowi, niszczy nerwy, maść rtęciową wcierają w skórę przy leczeniu syfilisu. Roztwór rozcieńczony sublimatu (1:2000) jest wypróbowanym środkiem dezynfekcyjnym. Rtęć przesyłają w żelaznych butelkach wagi brutto 34,5 kg, co odpowiada dawnemu hiszpańskiemu centnarowi; 1 kg Hg kosztował przed wojną 4 — 5 marek.

## C y n a.

Znana była w epoce przedhistorycznej w Indjach, Chinach, Egipcie i Brytanji używano jej do bronzu, starożytni zwali ją *κασσίτερος*, plumbum album i często ją brali za jedno z ołowiem, plumbum nigrum. Ok. 1500 poza Kornwalją w Anglii i Malakką w Indjach Wschodnich przemysł cynowy kwitnął w Górach Kruszcowych, obecnie prawie zamarł. Dzisiaj większa część cyny przychodzi ze Straits Settlements (angielska) z Singapore, ośrodka głównego, następnie z Banka i Billitonu (holenderska) z Boliwji i Chin. Wytwórczość wszechświatową w 1913 szacowano na 130000 t.; z czego przypadło na Straits 50%, Anglię 17%, Bankę i Billiton 14%, Niemcy 9%, Chiny 5% i Australję 4%. Angielska i niemiecka produkcja czerpała kruszec przeważnie z Boliwji. Cena w ciągu 20 lat podniosła się z 125 — 150 mk. do 350—450 mk. przed wojną w 1918 dochodziła do 800 za 100 kg.

Z kruszców cynowych wchodzi w rachubę jedynie *kamień cynowy*, kasyteryt,  $\text{SnO}_2$ ; czysty zawiera 78.7% Sn, tworzy twarde kwadratowe brunatne ziarna, izomorficzne z rutylem ( $\text{TiO}_2$ ) cięższe od ostatniego, gdyż mają  $d=6,9$ ; znajduje się w postaci „piasku cynowego“ w krajach malajskich w utworach napływowych i w szczelinach górskich, albo też jako „cyna górska“ w Boliwji w żyłach kwarcowych gór lupkowych, a także w granicie.

Metal otrzymuje się przez topienie redukcyjne kamienia cynowego z węglem w piecu płomiennym lub szybowym. Redukcja zaczyna się dopiero w wysokiej temp. (powyżej  $1100^{\circ}$ ), utrudnia ją ta okoliczność, że  $\text{SnO}_2$  żużłuje się łatwo zarówno z zasadami, jak z  $\text{SiO}_2$ , że i obce metale się odtleniają; ale czysty piasek cynowy nie nastęcza trudności. Z kruszców ubogich i bardzo zanieczyszczonych bywa niełatwo oddzielić kamień cynowy od domieszek, jak piryt arsenowy, żelazny, ruda wolframowa; arsen i siarkę należy wypalić.



Najbogatsze pokłady cyny w świecie znajdują się w krajach malajskich (w 95% aluwjalne) zatrudniają 200000 kulisów, przeważnie chińczyków; kamień cynowy zawiera m. i. rudę wolframową i magnetyt, które odciągają zapomocą elektromagnesów. Po przeróbce na mokro kruszec bardzo czysty idzie do Singapore i Penangu do wytopienia. Ruda boliwijska, którą przetapiają Niemcy i Stany Zjedn. Am. Płnc., zawiera 10 — 15% Sn, dalej piryt arsenowy  $FeAsS$ , blyszcz bizmutowy,  $Bi_2S_3$ , nieco szelitu  $CaWO_4$  i rodziną Cu. Rudę miela, prażą, przyczem uzyskuje się sublimowany  $As_2O_3$  wzbogacając elektromagnesami i płókanem na kamień steżony z 65 — 70% Sn, 3% Fe, 3% S, 0,5% As. Bardzo ubogą rudę z Kornwalji i gór Kruszcowych z mniej niż 1% Sn, bogatą w Fe, Cu, As, S z trochą Pb i W (jako wolframitu  $FeWO_4$ ) wypraża się płócze i oczyszcza: bizmut usuwa się zapomocą HCl, wolfram przez wypalenie z obliczoną ilością sody i następane ługowanie. Kamień do topienia powinien zawsze mieć najmniej 60% Sn.

*Do wytapiania* oddawna w Anglii a obecnie we wszystkich nowych hutach używa się pieców płomiennych, jak na rys. 175 i 176, str. 327; nadają się one lepiej do kruszczenia miękkiego i mieszcza go więcej, niż piece szybowe, nie wymagają niechów i pracują z mniejszymi stratami z powodu ulatniania się, ale większymi wskutek wsiąkania metalu w ognisko. Jako paliwo służy węgiel kamienny, olej albo gaz, do redukcji dodają węgla chudego. Po dłuższym topieniu w wysokiej temp. daje się masie stopionej odstać, odciąga osobno żużel i metal przez otwór spustowy do przedtronia, gdzie wydziela się jeszcze ciężki gęsto — płynny stop żelaza + cyny; te „zamrozy” idą znowu do pieca. Żużel zawiera zawsze bardzo obficie cynę, część jej związana jest z  $SiO_2$  na krzemian i z zasadą na cynian, część pływa w postaci ziaren drobnych w ciężkim gęstem szkliwie, na wagę stanowi ona 20 — 30%. Żużel potłuczony szlamuje się, albo przetapia raz jeszcze w kawałkach razem z odpadkami, pyłem, „zamrozem” z węglem,  $CaCO_3$  i trochą Fe metalicznego dla przyśpieszenia redukcji Sn z krzemianów. To odciąganie żużla ponawia się kilkakrotnie, aż nie otrzyma się żużel z 2 — 4% Sn. Ogólne straty w procesie topienia wynoszą 10% i więcej.

W Altenbergu istnieją jeszcze starodawne piece szybowe. Żużel przerabia się ze świeżym kruszczem; straty dosięgają 12 — 15%, z czego 8 — 9% się ulatnia. Na Banka Billitonie pracują piece szybowo Vlaanderen, tamtejszy piasek cynowy daje często odrazu cynę handlową. Na wyspach Sundy i w Chinach przeważają piece chińskie, niskie szyby z gliny. W prowincji chińskiej Yünnan eksploatują pokłady kruszcza od 200 lat w sposób pierwotny, wytapiając Sn rocznie 7000 t; kruszec bogaty w Pb, daje „cynę ołowianą” na miejscowe naczynia domowe i kościelne.

*Odcynianie blachy białej.* W Niemczech wydostają rocznie cynę z 75000 t. odpadków białej blachy i starych blaszanek od konserw, zawierających 2 — 3% Sn,  $\frac{2}{3}$  tego materiału przerabiają metodą Goldschmidta. Ameryka Północna otrzymuje rocznie około 5000 t. Sn albo  $SnCl_4$  z 200000 t. blachy białej. Niektóre fabryki odcyniają elektrolitycznie z gorącym ługiem sodowym jako elektrolitem z anodą z białej blachy. Sn rozpuszcza się pod postacią cynianu  $Na_2SnO_3$ , a następnie na skutek wtórnej reakcji z jonem Na wytrąca się jako metal na katodzie z żelaza; Sn osiada gąbczasta, wobec czego jeszcze ją przetapiają. Od kilku lat Goldschmidt i fabryki amerykańskie przerabiają blachę białą z większą korzyścią na  $SnCl_4$ . Blacha zupełnie sucha, stare blaszanki, dobrze oczyszczone rozcieńczonym ługiem sodowym, sprasowują na pakiety i w żelaznych cylindrach pod ciśnieniem traktują ciekłym chlorem; rozpuszcza się Sn; Fe prawie wcale się nie zmienia; niezbędny warunek stanowi nieobecność wody. Chlorek cynowy dystylują, żelazo jako zrzynka idzie do stalowni.



*Rafinowanie.* Cyna surowa, hutnicza 97—98%-wa wymaga oczyszczenia. Najpierw poddaje się odtapianiu; czerpaną cynę surową jeszcze ciekłą spuszcza się kilkakrotnie po żelaznej płycie, pokrytej żarzącym się węglem; spływa cyna czysta, pozostają na płycie ziarna trudnotopliwe metalu zanieczyszczonego obficie Fe, a także W, Cu, As, i t. d. Te ziarna idą jako dodatek do kruszcu albo przerabia się je w procesie odciągania żuźlowego. Dalszy proces rafinowania odbywa się przez „biegunowanie”, metal dobrze ogrzany miesza się zapomocą drągów zielonych, gazy wydzielające się sprawiają, że masa się burzy, obce metale z dużą ilością cyny utleniają się, tlenki wznoszą się do góry; szumowiny po ściągnięciu przetapia się ponownie. *Cyna rafinowana* zawiera 99.6—99.9% Sn, cyna Banka do 99.99%, gorsze gatunki 98—95% i domieszki Sb, Cu; w handlu znajduje się cyna w pretach bryłkach, zwojach.

*Cyna* jest prawie srebrzysto biała, ma silny połysk  $d = 7,3$  i bardzo niską temperaturę topnienia  $232^{\circ}$ . Z racji krystalicznego złożenia przy zginaniu powstaje „zgrzyt” cyny. Bardzo ciągliwa daje cieniutkie listki, cynfolję, stanjol, w  $200^{\circ}$  staje się krucha, proszkuje się łatwo. Twardość i wytrzymałość Sn jest nieznaczna. W niskiej tem.  $+20^{\circ}$  a szybciej w  $-20^{\circ}$  może przejść w odmianę „szarą” ( $d=5,8$ ), przyczem powiększa silnie objętość i rozpada się w proszek. Ta „zaraza cynowa” udziela się szybko przez zetknięcie, a ulegają jej puszczalki organów i naczynia w miejscach nieogrzanych. Sn nie zmienia się na powietrzu. rozkłada wodę w temp. żaru; rozpuszcza się w gorącym HCl szybko, w gorących alkaliach powoli; HNO<sub>3</sub> utlenia Sn na kwas metacynowy.

Dawniej używano cyny jako metalu półszlachetnego na naczynia gospodarskie, talerze, kubki, obecnie prawie wyłącznie do wyrobu stopów i blachy białej. Odwieczne są *bronzy* (str. 334). Dzisiejsze wyroby cynowe zawierają Pb, żołnierze cynowi, marjonetki zwykle 50% Pb, puszczalki organowe — 30%, naczynia do potraw, napojów tylko 10% (prawnie dozwolone). *Lut łatwo topliwy*, 70 — 40% Sn i 30—60% Pb, służy do spajania metali, najniższą temp. topnienia  $180^{\circ}$  ma stop eutektyczny 34% Sn i 66% Pb (lut trudnotopliwy twardy jest to stop Cu i Zn). *Metal biały*, biała lezna, metal łożyskowy są to stopy z 80 — 90% Sn, 8 — 15 Sb i 2 — 8% Cu; często używane tańsze metale białe zawierają 30—40% Pb i mają mniejszą wartość. *Metal brytański* z 85—94% Sn, 4—10% Sb, 0—3% Cu służy do wyrobu naczyni. Sb podnosi twardość. Prawie połowę całej produkcji cyny zużywa znana od 1620 fabrykacja *białej blachy*, żelaza kowalnego cynowanego, która idzie na naczynia kuchenne, blaszanki do konserw, konewki, drut. Żelazo wyżarza się bez dostępu powietrza, zaprawia kwasem i NH<sub>4</sub>Cl, a następnie zanurza w stopionej cynie. Takie żelazo zawiera na powierzchni 2 — 3% Sn i zachowuje się odporniej wobec chemikaljów, niż cynkowane. W 1912 Niemcy wytworzyły 60—70000 ton, Anglja 90000 t., jeszcze więcej Stany Zjedn. Am. Płnc.

Ze związków Sn wielkie zastosowanie ma *dwutlenek SnO<sub>2</sub>*, popiół cynowy w fabrykacji polew, emalji (str. 284 i 250); *Sól cynawa*, SnCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O, jako zaprawa w farbiarstwie tkanin; *chlerek cynowy* SnCl<sub>4</sub> do obciążania jedwabiu; *złoto mozaikowe* SnS<sub>2</sub>, do pseudo-pozłacania.



## C y n k.

W starożytności nie znano cynku, chociaż stosowano mosiądz, który otrzymywano z rud miedzianych i „cadmia” t. j. galmanu. W XVI w. cynk przedostawał się do Europy jako rzadkość z Azji Wschodniej, w Europie zaczęto go wytwarzać w XVIII w., ale produkcja rozwinęła się dopiero przed 100 laty, kiedy nauczono się walcować metal w 100 — 150°. Dzisiaj Zn należy do ważnych metali użytkowych; na czele fabrykacji stał długo Śląsk Górny i okolice Nadreńskie, od kilku lat prześcignęły je Stany Zjedn. Am. Półnc. Z 997900 t. całej wytwórczości w 1913 na Stany Zjedn. przypadło 32,1%, na Śląsk Górny i Krakowskie 20,0%, Belgję 19,8, Francję i Hiszpanję 7,1%, Anglję 5,9%. W 1900 produkcja wynosiła 480000 t. 100 kg kosztowało w 1913 35—40 mk, w 1916 144 mk.

*Rudy cynkowe.* Najważniejszą rudę stanowi wszędzie *blenda cynkowa*,  $ZnS$ , czysta z 67,2% Zn i 32,8% S, prawie zawsze towarzyszy jej blyszcz ołowiany, piryt miedziany i żelazny. *Galman szlachetny*, szpat cynkowy  $ZnCO_3$ , czysty z 52,2% Zn zawiera równopostaciowe węglany Fe, Mn, Ca, Mg, przeważnie jest wyczerpany, znajduje się jeszcze na Śląsku i w Krakowskim. *Ruda krzemianowa*, wilemit  $Zn_2SiO_4$ , galman krzemianowy  $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ , jest pospolity w Stanach Zjedn. Do rzadszych należy kruszec cynku czerwony, cynkit,  $ZnO$ , i franklinit  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$  (z  $MnO$ ,  $FeO$ ). Rudy cynkowe zawierają najczęściej 0,1 — 0,8% a niekiedy do 5% Cd.

W Polsce głównym ośrodkiem przemysłu cynkowego jest obszar wyżyny Małopolskiej zawarty między Tarnowskimi Górami i Bytomiem na Śląsku Górnym, Siewierzem i Olkuszem w d. Kongresówce, wchodzi doń i część północno-zachodnia d. Galicji. Na tym obszarze występowanie rud związane jest z dolnym wapieniem muszlowym formacji triasowej. Poza tem jeszcze znajduje się cynk w 2-ch okolicach; wpryśnięty wśród innych kruszców w górach Kielecko Sandomierskich i razem z blyszczem ołowiu, siarką i woskiem ziemnym w Truskawcu pod Drohobyczem, obydwie te występowania nie mają górniczego znaczenia. Najbogatsze złoża rud cynkowych dotąd odkryto na Śląsku Górnym, którego produkcja stanowi 90% wytwórczości na ziemiach polskich. Tam wydobywa się obecnie przeważnie blendę, z zawartością około 40%, galman, zawierający 25% Zn, jest na wyczerpaniu. W d. Kongresówce i Galicji przeciwnie dobywa się głównie galman z domieszką nieznaczną blendy. W r. 1913 wydobyto na Śląsku 508174 t. rudy, w tem 400387 t. blendy, w 1904 w d. Kongresówce 104588 t. galmanu, w 1910 w d. Galicji 2302 t. galmanu. Wytopiono cynku w 1913 na Śląsku G. 160439 t., w d. Kongresówce 7608 t., w d. Galicji 13830 t. (głównie z rud śląskich), razem 190897 t., co stanowi ok. 21% wytwórczości wszechświatowej. Część kopalń rudy na Śląsku została po stronie niemieckiej, huty wszystkie przeszły do Polski.

Cynk otrzymuje się na drodze suchej przez redukcję tlenku węglem i natychmiastową *dystylację* metalu, to różni wybitnie metalurgję cynku od innych ciężkich metali (wyjąwszy rtęć). Oprócz dystylacji podjęto na większą skalę elektrolizę roztworów wodnych. Ponieważ nie oplaca się przetapiać rud ubogich, bogate zaś są obecnie rzadkie, przeto rudy cynkowe rozdziela się na drodze starannej obróbki mechanicznej na rudę cynkową, ołowianą, żelazną i złożę w osadnikach, w płóczkach (str. 322).



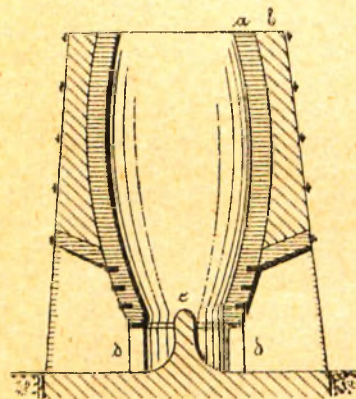
Wiele hut łączy metalurgję cynku z wydobywaniem ołowiu, miedzi i metali szlachetnych. Przygotowaną mechanicznie rudę wypraża się: blenda przeobraża się w tlenek, z galmanu węglanowego wydala się  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , z krzemianowego jedynie  $\text{H}_2\text{O}$ .

*Prażenie.* Wypala się stale ruda tylko mialka. Dawniej używano pieców z przesuwaniem (str. 324); w nich jako w piecach płomiennych otwartych gazy prażenia rozcieńczały się gazami spalenia do tego stopnia (poniżej 1%  $\text{SO}_2$  na objętość), że nie dawały się zużytkować, lecz trzeba było z wielkim nakładem unieszkodliwić je w wieżach, wypełnionych wapniakiem, zraszanych wodą. Z tego powodu zastosowano obecnie piece *muflowe* z obsługą ręczną albo nowe prażaki mechaniczne zbudowane na wzór pieców Herreshoffa (str. 324), z okrągłymi płytami prażalnymi z grzaczami; pomiędzy płytami znajdują się kanały ogniowe, w których gorące gazy opływają płyty i dostarczają z zewnątrz potrzebnego ciepła.

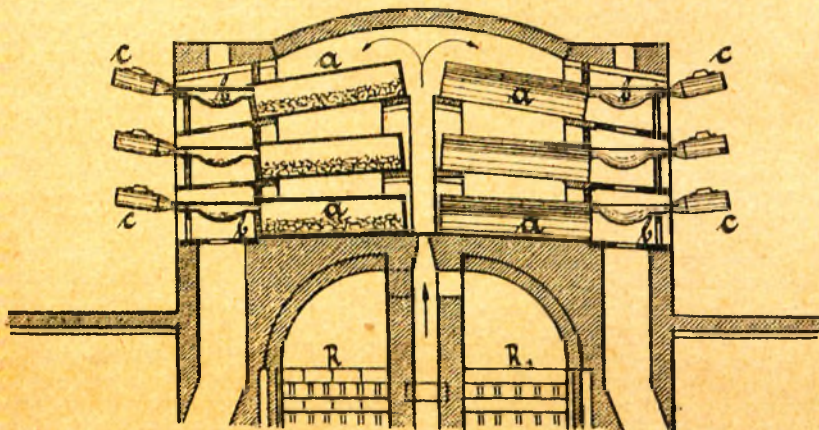
Gazy prażenia z 5–7%  $\text{SO}_2$  (objętość) przetwarzają niekiedy na ciekły  $\text{SO}_2$  zwykle na  $\text{H}_2\text{SO}_4$  często metodą kontaktową; w ostatnim przypadku trzeba gaz starannie oczyścić, między innymi od fluorku krzemu, który powstaje z towarzyszącego blendzie  $\text{CaF}_2$ . Wytop cynku wymaga całkowitego odsiarczenia, co jest rzeczą niemożliwą, jeśli blenda zawiera  $\text{Pb}$  i  $\text{Ca}$ , a co łatwo się udaje z blendą czystą, gdyż  $\text{ZnSO}_4$  oddaje  $\text{SO}_3$  w 900–1000°.

Do wypalania galmanu w kawałkach służą piece szybowe, podobne do wapienników, wypalają rudę razem z węglem. Szyb na rys. 199 posiada w przekroju pionowym formę owalną, rudę wypaloną spuszcza się po stożku *e* do czterech otworów wyciągowych *d*. Rudę mialką wypalają w piecach płomiennych. Temperatura powinna dochodzić ledwie do żaru czerwonego, żeby się metal nie redukował.

*Dystylacja.* Redukcja  $\text{ZnO}$  węglem wymaga wysokiej temperatury 1100°, która przewyższa znacznie temp. wrzenia  $\text{Zn}$  (918°).



Rys. 199.




Rys. 200.

Ponieważ metal w stopie pary utlenia się natychmiast na powietrzu a także w obecności pary  $\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{CO}_2$ , należy dystylować z zamkniętych retort przy nadmiarze węgla tak, że powstaje jedynie  $\text{CO}$ . Zagęszczanie pary cynkowej w odbieralnikach napotyka na szczególne



trudności; gdy odbieralniki są za zimne, otrzymuje się wyłącznie pył cynkowy, jak z pary wodnej śnieg poniżej 0°, dopiero powyżej 419°, temp. topnienia Zn zagęszcza się na ciekły metal; powyżej 550° znowu prężność pary Zn staje się już znaczna. Jeżeli gazy rozcieńczają silnie parę Zn, wtedy nawet powyżej 419° powstaje wyłącznie pył cynkowy. Nieco Zn pozostaje w odpadkach dystylacyjnych w postaci ZnS, część w retortach z szamoty jako glinian, część jeszcze inna uchodzi przez pory i szczeliny w retortach, nie zagęszczona para spala się podczas wyładowania retort. Tlenki i siarczki Pb i Fe niszczą retorty. Metalurgia cynku należy dzisiaj do najbardziej niedoskonałych procesów hutniczych, w którym strata metalu wynosi 10—25%.

Rys. 200 podaje piec retortowy nadreński. We wspólnym piecu leży 200 i więcej retort z szamoty *a* o przekroju , długich na 1—1,5 m, szerokiach na 30×15 cm, w sześciu szeregach po 3 jedna nad drugą; ogrzewają je do białości gazy gorące, wznoszące się z rekuperatora R. Dawne piece śląskie do rud uboższych zawierają tylko po jednym rzędzie retort z każdego boku, retorty są znacznie większe, do 2 m długości, poza tem podobnej formy z podobnym urządzeniem; ustępują one powoli miejsca nadreńskim. Retorty formują z najlepszej ogniotrwałej gliny surowej, gruzu szamoty z trochę proszku węglowego zapomocą prasy hydraulicznej, długo suszą, wypalają do czerwoności i osadzają w piecu. Przodek otwarty retorty zamyka się płytą szamotową, w nim ustawia się odbieralnik z szamoty *b*, który leży do połowy w ogniu tak, że posiada temp. ok. 500°. Przez mały otwór wydzielają się gazy (CO) i ciągną jeszcze przez gilzę (alonż) *c* z blachy żelaznej, gdzie zagęszcza się pył cynkowy.

Dymnik zatrzymuje wychodzący z alonżu palący się gaz i prowadzi do komory kondensacyjnej, gdzie osiada znowu ZnO.

Nabój składa się ze ściślej mieszaniny prażonki ZnO i 40—60% rozdrobnionego koks albu węgla chudego, ładują retorty zapomocą łyżki na długim stylisku. Dodatek trochy Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podnosi wydajność rud, bogatych w wapień. Po skończonej dystylacji ciekły cynk wybierają żelaznemi czerpakami i wlewają do form, zestrychując gracz tlenki; poczem wydostają odpadki z retort i ładują na nowo. Trwa to 24 godziny. Muffa wytrzymuje 30—50 dni. Strata cynku z 45% rud nadreńskich wynosi 10—15%, z 30% śląskich — do 20% i więcej, tamte wymagają na 1 t. cynku surowego ok. 3 t. węgla na opał i 1 t. do redukcji, te zaś dwa razy tyle. Osobliwie duże straty są przy nowych retortach.

Pył cynkowy, który zagęszcza się w alonżu, składa się z delikatnie rozdrobnionego cynku metalicznego, powleczonego cieniutką warstewką ZnO, z ołowiu i 0,1—0,2% Cd, który jako lotniejszy od Zn, dystyluje najpierw; cynk surowy najczęściej zawiera tylko ślady kadmu. Pył cynkowy nie daje się przetopić na metal, lecz z szumowinami wraca do retort. Odpadki zawierają 2—5% Zn, których nie można wydostać. Jeżeli, jak to najczęściej bywa, ruda cynkowa zawiera Pb, przerabia się ją na Pb (i Ag); większa zawartość ołowiu bywa szkodliwa dla retort. Skorupy z retort, bogate w ZnO, służą do wyrobu nowych.

Znacznego ulepszenia procesu dystylacji cynku należy spodziewać się po wprowadzeniu dystylacji ciągłej, zamiast dzisiejszej przerywanej; ładować trzeba z góry rudę podgrzaną i węgiel w pewnych okresach czasu, wyładowywać z dołu; parę cynku odprowadza się z boku do odbieralników. Te nowe retorty, wprowadzone w Humbornie od 1915, są wydajniejsze, dają oszczędność miejsca i sił roboczych.

*Cynk elektrolityczny.* Elektroliza roztworu siarczanu cynku z anodą z dwutlenku ołowiu, albo chlorku cynku z anodą węglową natrafia na duże trudności: wielką skłonność cynku do wytrącania się w postaci gąbczastej i znaczne zużycie energii.

Luźny gąbczasty cynk daje się stopić jedynie z wielkimi stratami a zbitą postać uzyskać trudno. Znaczne zużycie energii ma swe źródło



w silnie elektro-dodatnim charakterze cynku, wskutek tego, jeżeli prąd wytwarzamy z węgla, spożycie ostatniego na 1 t. cynku wypada prawie większe, niż przy dystylacji cynku. Znacznie mniej zużywa się prądu z anodami rozpuszczalnymi z surowego cynku, przy napięciu 1 wolta można na katodzie wydzielić czysty cynk.

Po wielu niepowodzeniach huty amerykańskie podjęły elektrolizę na nowo. W Anaconda Mining Co po wyprażeniu ostrożnym blendy, aby nie wytworzył się  $ZnFe_2O_4$  ( $ZnOFe_2O_3$ ), prażonkę ługują rozcieńczonym  $H_2SO_4$ , roztwór  $ZnSO_4$  starannie oczyszczają od Fe, Mn, Cu, Cd i t. d. (ob. Litopon) i elektrolizują z anodą Al i katodą Pb; elektrolit zawiera 5% Zn i 2,5% wolnego  $H_2SO_4$ . Z czystego elektrolitu, odpowiednio zakwaszonego, wytwarza się podobno Zn w postaci zbitej 99,8%, przetapiają go w piecach płomiennych. Odpadki od ługowania, z ilością dużą  $PbSO_4$ , idą do hut ołowianych. Dotąd elektroliza oplaca się tylko przy wysokich cenach Zn.

Duże pole do eksploatacji dają żużle, bogate w cynk, jakie powstają w hutach ołowianych np. z kruszcu Rammelsbergu pod Goslarzem (20% ZnO powiązanego z  $SiO_2$ ). Stopiony żużel ścieka kroplami przez warstwę żarzącego się węgla, z dołu wciągają powietrze, cynk utlenia się i w postaci dymu dostaje się do komór kondensacyjnych. W podobny sposób Stany Zjedn. Am. Płnc. wytwarzają już od dłuższego czasu znaczne ilości *bieli cynkowej* z rud wolnych od siarki (por. str. 340).

*Cynk surowy* zawiera zawsze sporo ołowiu, 2—3% obok 97—98% Zn, 0,03% Fe, nadto nieco Cd, Sb, As, Si. ZnO. Rafinuje się przez przetapianie; w 450° cynk rozpuszcza 1—1,5% Pb, w wyższej temp. znacznie więcej, nadmiar opada na dno. Między dwiema warstwami wytwarza się jeszcze cienka warstwa „cynku twardego”, zawierającego Fe w postaci  $FeZn_{10}$  nierozpuszczalnego w Zn. Przetapiają cynk w małych piecach płomiennych ostrożnie w ogniu redukującym, by się Zn nie spalał; ZnO rozpuszcza się nieco w metalu i czyni go kruchym. Po odstaniu się stopu ściągają tlenki, wyczerpują łyżkami metal i odlewają w sztaby lub od razu walcują na blachę. *Cynk rafinowany* zawiera jeszcze 0,8—1,2% Pb, nie więcej nad 0,02% Fe, ślady Sb i As. Poszukiwany dzisiaj cynk chemicznie czysty 99,8—99,9%-wy otrzymuje się z amerykańskiego willemitu, wolnego od Pb. Wobec wysokich cen liczne huty dostają cynk przez ponowną, frakcjonowaną dystylację cynku rafinowanego powyżej 1000° ze zwyczajnych retort glinianych, albo też elektrochemicznie. Pb, Fe pozostają w ostatnich frakcjach.

*Cynk* ma barwę niebieskavo-białą, d—7,1 (łany) — 7,2—7,3 (walcowany), temp. topn. 419°, temp. wrzenia 918°, twardość niższą od miedzi, złożenie listkowo krystaliczne, w zwyczajnej temp. i powyżej 200° jest kruchy. Między 100—150° daje się łatwo walcować na cienkie blaszki i ciągnąć na drut; dopiero z chwilą odkrycia tej własności stał się cenionym metalem użytkowym. W powietrzu suchym Zn zachowuje połysk, w wilgotnym zaś powleka się matową błonką wodorotlenku i węglanu, która nie przenika w głąb Zn; Zn rozkłada wodę łatwo w temp. żaru początkowego, rozpuszcza się we wszystkich kwasach, powoli w ługach, inne metale nie rugują go z roztworów.

Cynk ma zastosowanie jako blacha do krycia dachów, na wanny, wiadra, lodownie domowe; z leizny wyrabiają naczynia, podstawy do lamp, ornamenty, ogniwa galwaniczne, używa się leizny cynkowej



nieraz zamiast drogiego mosiądzu. Mosiądz (str. 334) otrzymuje się ze stopienia cynku z miedzią, a i bronz zawiera najczęściej Zn, tak samo metal żyzyskowy. Cynk od 6% Cu i 3% Al staje się twardym, wytrzymałym i używa się zamiast miedzi i mosiądzu np. do wyrobów gilz patronowych. Duże znaczenie ma *cynkowanie* żelaza, drutów telegraficznych, krutek na ogrodzenia, blachy żelaznej; po starannem oczyszczeniu powierzchni kwasami, chlorkiem cynku, salmjakim żelazo zanurza się w roztopionym cynku albo pył cynkowy utrwała się na żelazie w 350° w bębnach obrotowych (sherardyzacja); cynk bardziej elektrododatni niż żelazo powinienby zabezpieczać od rdzewienia („żelazo galwanizowane”), w praktyce nie zawsze tak bywa. Ze związków mają zastosowanie *biel cynkowa*, ZnO, *litopon* (p. „Farby mineralne”); *witryol cynkowy* ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O i *chlerek cynku*, ZnCl<sub>2</sub>.

### K a d m.

Cd znany jest od 1818, otrzymuje się hutniczo na Śląsku Górnym, w r. 1912 wyprodukowano 42,800 kg., 1913 38,600 kg., wszechświatowa produkcja wynosi ok. 45.000 kg. a więc produkcja na ziemiach polskich wynosi ok. 90%; cena 1 kg. wynosiła 5—8 mk. Większość rud cynkowych zawiera 0,1—0,3%, poszczególne do 5% Cd. Podczas dystalacji cynku Cd przechodzi z pierwszą frakcją pyłu cynkowego. Ten pierwszy pył kadmowy z 5% Cd wzbogaca się przez kilkakrotną dystalację cząstkową z węglem do 99,5%. Otrzymują Cd również w fabrykach litoponu, częściowo elektrolitycznie. Cd jest podobny do Zn, ciągliwy, topi się i wrze łatwiej od Zn, temp. topnienia 321°, d—8,6, ma zastosowanie w wyrobie łatwo topliwych stopów (ob. bizmut) i żółcieni kadmowej, CdS.

### N i k i e l.

Nikiel i kobalt stanowiły dawniej pogardliwe przezwiska dla kruszców, których nie umiano zużytkować. Od 1500 chińczycy zaczęli wyrabiać stop niklu „pacfong”, czysty Ni znany jest od 150 lat, na większą skalę zaczęto wydobywać ten metal od 40 lat po odkryciu kruszcu niklowego w Nowej Kaledonji i Kanadzie. Więcej niż połowę kruszcu przetwarzają Stany Zjednoczone Am. i Kanada, mniej Anglja, Francja, Niemcy. Wytwórczość wszechświatowa w 1900 wynosiła 7.500 tonn, w 1913 około 30.000 t., 100 kg. kosztowało przed wojną 300—350 mk,

*Rudy niklowe.* Garnieryt z Nowej Kaledonji jest to krzemian niklu i magnezu NiO, (MgO), SiO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O. bogaty w żelazo, wolny od Cu i S, zawiera 7—15% Ni; jeszcze ważniejsze pokłady w Sudbury w Kanadzie składają się z pirytu miedzianego i magnetycznego, zawierającego 1—6% Ni i tyleż Cu. W górach Kruszcowych znajdują się w niewielkiej ilości nikieliny NiAs, chloantyt NiAs<sub>2</sub>, mileryt NiS, w większej nieco ilości w Czarnym Lesie — piryt magnetyczny, dosyć ubogi w nikiel. Nadto surowego materiału dostarczają szpajzy z pieców topliwych miedzi i ołowiu, bogate w arsenek niklu.

Metal otrzymuje się przeważnie na drodze suchej, w poszczególnych przypadkach na drodze mokrej i elektrochemicznej, wogóle metalurgia niklu jest jeszcze niedoskonała. Zwykle topienie ma na celu skoncentrować metal z kruszcu o małej zawartości Ni w „kamieniu niklowym”, jako Ni<sub>2</sub>S do Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> w połączeniu z FeS, jak przy miedzi. Ni i Cu mają większe powinowactwo do S niż Fe, tak więc wobec ograniczonej ilości S wiąże się z nią tylko Ni lub Cu a Fe jako FeO chętniej łączy się z SiO<sub>2</sub>, t. j. żużluje. Do kruszcu, wolnego od siarki, jak garnieryt, dodają siarczków, a znowu piryty częściowo wyprażają przed topieniem.



Garnieryt z Nowej Kaledonji z 7—8% Ni, wolny od Cu i S, przerabia się najczęściej na miejscu na kamień a przetapia w Anglii lub w Le Havre i Iserlohu. Kruszcze po zmieleniu miesza się z gipsem i węglem, prasuje na brykiety i topi w piecach z płaszczem wodnym, na 3—4 m. wysokich. Obok żużla powstaje „surowy kamień nikłowy“ z 35—50% Ni, 25—40% Fe i 15—20% S, wolny od Cu. Celem usunięcia żelaza kamień wypraża się częściowo w piecu płomiennym, a później poddaje topieniu stężającemu w piecu szybowym z koksem i topnikiem krzemionkowym; kamień stężony zawiera ok. 65% Ni, 15% Fe i 20% S, nikiel jako  $Ni_2S$  i  $Ni_3S_2$  połączony jest z  $FeS$ .

Kamień stężony przetapia się wreszcie w małych konwertorach, jak w bessemerowaniu miedzi (str. 329), z dodatkiem piasku, który wiąże Fe na krzemian i daje wolny czysty kamień od Fe; ostatni zawiera 75—80% Ni, 20—24% S i 0,3% Fe, od obecności Fe zależy czystość niklu handlowego. Ale znowu żelazo chroni nikiel od żużlowania, dlatego żużel kamienia stężonego zawiera 2% Ni, żużel kamienia czystego wolnego od Fe, do 10% Ni, jako  $Ni_2SiO_4$ , stąd też obydwie żużle po dodaniu siarczków przetapiają znowu na surowy kamień.

Kamień czysty wypraża się w bardzo wysokiej temp., aby spalić całkowicie S z  $NiS$ , co z bardzo mialkim kamieniem powtórzyć trzeba 2-krotnie. Pozostaje  $NiO$ , ten po zmieleniu i zmieszaniu z proszkiem z węgla drzewnego zarabia się z trochą mąki na ciasto, ciasto kraje na kostki, suszy i w tyglach albo w stojących rurach z szamoty ogrzewa do mocnego czerwonego żaru; metal zredukowany spieka się na *kostki nikłowe*, które winny zawierać 99% Ni.

Kruszec nikłowy, zawierający S i Cu, z Kanady, średnio z 3% Ni i 3% Cu wypraża się częściowo, aby ilość S odpowiadała zawartości Ni i Cu, następnie w piecach z płaszczem wodnym stapia po dodaniu koksu i topnika na surowy kamień nikłowo-miedziany, który zawiera Ni i Cu po 15—25%, dalej 25—35% Fe, 20—30% S i 1% Co; żużel odchodzi prawie wolny od Ni. Surowy kamień przetapiają w konwertorach na bardzo czysty kamień nikłowo-miedziany z Ni i Cu po 40—45% i 15% S, przy czym Cu bywa przeważnie w stanie wolnym, a Ni jako siareczek, żużel zawiera sporo Ni i przerabia się razem z kruszczem.

W dalszej przeróbce trudność stanowi *oddzielenie Ni od Cu*. Podług metody Orforda kamień nikłowo-miedziany, który jeszcze zawiera nieco Fe, stapia się w piecach szybowych z  $Na_2SO_4$  i węglem; wytwarza się z jednej strony czystszy ciężki kamień nikłowy,  $Ni_2S$ , z drugiej lżejszy rzadki stop siarczku miedzi, sodu z  $FeS$ ; stapianie powtarza się kilkakrotnie, aż powstanie czysty siareczek niklu, wtedy wypraża się go do  $NiO$  wprost albo z  $NaCl$ , w ostatnim razie przez ługowanie rozdziela się na rozpuszczalny  $CuCl_2$  i nierozpuszczalny  $NiO$ ; redukcja  $NiO$  z C daje czysty metal. — *L. Mond* oddziela Ni od Cu na podstawie lotności *karbonilku niklu*  $Ni(CO)_4$ , ten wrze w 46°, a powstaje z niklu porowatego i CO (łatwiej pod ciśnieniem), rozkłada się zaś w 180°. Mond wypraża kamień całkowicie, miedź wylugowuje rozcieńczonym  $H_2SO_4$  pozostałość z  $NiO$  odtlonia gazem wodnym w 250°—300°, odpędza nikiel w wieży dystrylacyjnej poniżej 100° i rozkłada karbonilek w „wieży rozkładu“, prowadząc go ponad żarzącymi się ziarnami niklu. Uciążliwe czynności trzeba powtarzać kilkakrotnie, CO wraca do obiegu. Nikiel Mondy jest 99%-owy i prawie wcale nie zawiera Cu. Często nie oddziela się Ni od Cu a kamień po całkowitem wyprażeniu poddaje się odtlonieniu węglem lub gazem wodnym na stop Ni+Cu do wyrobu nowego srebra i t. p. albo przerabia na żelazo nikłowe.

*Kruszec nikłowy z arsenem* z „Gór Kruszcowych“ po częściowem wyprażeniu wytapia się na „szpajzę“, która się składa głównie z arsenku niklu i żelaza; w razie obecności Cu ściera się ją w kamieniu jako  $Cu_2S$ , Ni wyróżnia się powinowactwem do As. Z surowej szpajzy przez ponowne prażenie ( $As_2O_3$ ) i topienie uzyskuje się szpajzę rafinowaną, tę wypala się całkowicie do  $NiO$ . Dalej stosuje się zwykle drogę moką, która pozwala na jednoczesne wydobycie stale obecnego kobaltu. Kamień dokładnie wyprażony rozpuszczają w  $HCl$ , większa część  $Fe_2O_3$  pozostaje w osadzie, z roztworu  $H_2S$  strąca Cu, Pb, Sb, Bi i t. d.; potem po utlenieniu chlorem wydziela się Fe zapomocą  $CaCO_3$  w postaci  $Fe(OH)_3$ , razem z ostatnim osiada  $H_3AsO_4$ . Z roztworu zobojętnionego chlorek wapna, w dokładnej obliczonej ilości dodany, strąca  $Co_2O_3$ , nadmiar chlorku osadza i  $Ni_2O_3$ . Wreszcie z przesącza wapno gryzące wytrąca  $Ni(OH)_2$ , który po wyprażeniu i oczyszczeniu  $HCl$  redukuje się węglem drzewnym.

Oddzielenie Ni od Cu i Fe na drodze elektrolizy nie ma dotąd wielkich widoków, Za anodę służy nikiel surowy z 0,5% Cu, z jeszcze mniejszą ilością Fe i 1—3% S; elektrolit stanowi słabo kwaśny roztwór siarczanu niklu, Ni z anody przechodzi do elektrolitu a następnie osadza się na katodzie czysty w postaci zbitej; Cu i Fe jako siarczki wraz z metalami szlachetnymi pozostają u anody. Nikiel elektrolityczny jest



tem czystszy, im anoda i elektrolit zawiera mniej Cu i Fe; jeżeli Cu przejdzie do roztworu, wtedy strąca się przed Ni i jednocześnie z nim na katodzie. Według Hyblinette'a udało się jakoby niedawno uzyskanie zapomocą elektrolizy najczystszej nikiel wprost z kamienia, bogatego w Cu i Fe.

*Czysty nikiel.* Trudno jest oczyścić surowy nikiel; przez utlenienie można usunąć jedynie C, Si i Fe. Bardzo szkodliwy jest tlenek niklowy, podobnie jak  $\text{Cu}_2\text{O}$  dla miedzi, czyni on metal kruchym, a znowu CO, który tworzy się z NiO i C, rozpuszcza się w metalu i przy walcowaniu daje pęcherzyki. Według Fleitmanna (1878) NiO i CO unieszkodliwia dodatek 0,05% Mg; stapiają kostki nikiel z Mg w tyglach grafitowych, wyłożonych szamotą, i otrzymują czysty nikiel, doskonale spawalny, walcowny, 99 — 99,5%-owy z jakim 1% Co. Podobnie działa mangan, którego można do redukcji użyć w postaci  $\text{MnO}_2$ .

Nikiel jest metalem prawie srebrzystobiałym, ma  $d=8,8$ , temp. topnienia  $1452^\circ$ , jest wytrzymały jak żelazo i tak ciągliwy, że można zeń wywalcować płytkę o 0,1 mm. i wyciągnąć nitkę, cienką jak włos, jest bardzo odporny na działanie powietrza, kwasów i alkaliów. Używa się go do stopów; z miedzią na monety 75% Cu i 25% Ni, przyczem pokrywa barwę miedzi; starodawny chiński packfong, stop Cu, Ni, Zn naśladuje *nowe srebro*, argentan, alfenid, alpaka z 50—70% Cu, 10—30% Ni i 5—30% Zn (najczęściej 5 : 2 : 2), stop barwy srebrystej, nadaje się doskonale do posrebrzania galwanicznego. Stop z 85% Cu i 15% Ni służy na gilzy do ładunków, metal Monella zawiera 70% Ni i 30% Cu. Większą część nikiel zużywa wyrób *stali niklowej* z 3—6% Ni na płyty pancerne i części maszyn (str. 320). Bardzo trwałe są naczynia z „czystego nikiel“, garnki do gotowania, dzbanki, wanienki, a także tańsze wyroby z żelaza niklowanego „platerowane“, otrzymuje się je przez spawanie nikiel z żelazem po doskonałym oczyszczeniu powierzchni od tlenków. Mniej trwałe jest nikiel, osadzony galwanicznie, zresztą trzyma się nieźle na miedzi, mosiądzu, cynku, żelazie.

## K o b a l t.

Każdy kruszec niklowy zawiera nieco kobaltu, rzadsze są kruszce kobaltowe: kobaltyn,  $\text{CoAs}_2$ , blyszcz kobaltowy  $\text{CoAsS}$ , ziemia kobaltowa z 3—6% Co w Nowej Kaledonii; niedawno znaleziono w Kanadzie północnej bogate srebrnonośne arsenki Co i Ni. Temp. topnienia Co jest  $1490^\circ$ , dotąd fabrykowano go na małą skalę, jako dodatek ochronny od rdzy do żelaza i niektórych gatunków szlacznetnej stali; w dużej ilości wyrabia się natomiast tlenek  $\text{Co}_2\text{O}_3$  do malowania, porcelany i smalta-błękitne szkło potasowo kobaltowe z 2—7%  $\text{CoO}$ , które po zmieleniu służy jako farba (str. 233). W takich fabrykach farb niebieskich od 400 lat wytwarzają smaltę z prażonych rud przez stopienie z kwasem i potażem; żelazo, nikiel tworzy z arsenem szpaję, kobalt ciemnobłękitną smaltę. Czysty tlenek,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  przyrządza się na drodze mokrej.

## Mangan, wolfram, chrom, molibden.

*Mangan* występuje jako piroluzyt, brunatniak  $\text{MnO}_2$ , braunit  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , manganit  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , hausmanit,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , szpat manganowy,  $\text{MnCO}_3$ , wreszcie bardzo rozpowszechniony jest jako domieszka do większości rud żelaznych. Na wielką skalę wyrabia się w wielkich piecach stop manganu z żelazem, *żelazo zwierciadliste* z 5—20% Mn (str. 306); Mn wymaga wysokiej temperatury w piecu i daje żużel bogaty w Mn. *Żelazo manganowe* (ferromangan) z 30—90%, najczęściej z 80% Mn wytwarza się w piecu elektrycznym tyglowym. Stop ten zawiera dużo węgla, w postaci węglika  $\text{Mn}_3\text{C}$ , wrażliwego na działanie wody, metal



bez węgla ale z trochą glinu daje metoda termitowa redukcji glinem. Mn posiada połysk z odcieniem czerwonym,  $d=8,0$ , temp. topnienia  $1245^{\circ}$ , jest twardy, kruchy, rozpuszcza się łatwo w kwasach, stapia z Fe, z Cu (bronz manganowy).

*Wolfram* nabrał doniosłego znaczenia od r. 1900 w wyrobie stali szlachetnej (str. 319), i elektrycznych lampek żarowych (str. 276), przed wojną produkcję wszechświatową szacowano od 5—6000 tonn, cena wahała się między 5 i 10 mk. za 1 kg. Kruszcze: *wolframit*  $\text{FeO}(\text{MnO})$ ,  $\text{WO}_3$ , szelit rozsiane są skąpo w wielu miejscowościach (Australji, Boliwji, Burmy), oczyszczone koncentraty ich w dużej ilości idą do fabryk w Europie, np. w Niemczech w r. 1910 przerobiono 2490 tonn. Materiał surowy wypalają z sodą, powstały wolframian sodowy wylugowują wodą, oczyszczają za pomocą trudno rozpuszczalnego parawolframianu; a następnie wytrącają z soli normalnej nierozpuszczalny kwas wolframowy za pomocą  $\text{HCl}$ ; osad zawiera kilka wodzianów i bezwodnik  $\text{WO}_3$ , a jest barwy żółtej. Szelit, gotowany z  $\text{HCl}$ , wydziela bezpośrednio kwas wolframowy. Metal otrzymuje się z kwasu przez prażenie z proszkiem z węgla drzewnego lub w prądzie wodoru. Żelazo wolframowe wyrabia się z czystej rudy przez wypalanie z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , piaskiem i żywicą w tyglu węglowym.

*Wolfram*, szary proszek, topi się najtrudniej ze wszystkich metali, w temp.  $2940^{\circ}$  (albo powyżej  $3000^{\circ}$ ); ślady C obniżają znacznie temp. topnienia;  $d. W=19-20$ , jest twardy jak diament, odporny wobec kwasów, daje się bardzo trudno obrabiać. Tłoczony na gorąco daje bardzo kruche sztaby, spawa się powoli od długotrwałego młotowania i staje się wreszcie tak ciągliwym, że można zeń ciągnąć najcieńsze nitki do lampek żarowych, łatwiej jeszcze ciągnąć po dodaniu 20% Ni, który następnie odpędza się w próżni w 2200. W handlu wolfram znajduje się przeważnie w postaci stopu wolframu i żelaza („ferrowolfram”) z 80% W i 3% C i służy do wyrobu stali specjalnej, szybkoosprawniej z 3—18% W; nadzwyczajną twardość takiej stali nadają węgliki wolframu. Uznaniem cieszą się i inne stopy, jak „partinium” (W+Al), bronz wolframowy w technice wojskowej itp. Dla swej znacznej odporności na wpływy chemiczne stopy W zastępują w wielu razach platynę.

*Chrom* stosują do wyrobu stali chromowej (str. 319), otrzymuje się najczęściej „ferrochrom” przez redukcję żelazniaka chromowego.  $\text{FeO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , obficie występującego w Kaledonji; w piecu elektrycznym wytwarza się zwykle „ferrochrom” z 60—75% Cr z pewną zawartością węgla. Czysty strącony z roztworu wodnego  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  daje w procesie termitowym wolny od C chrom 99%-wy,  $d. Cr$  ma do 6,3, połysk białawy, topi się ok.  $1550^{\circ}$ ; 1 kg. kosztował 10 mk.

*Molibden*, *tytan*, *wanad* służą również głównie do wyrobu stali specjalnej, otrzymuje się je głównie w piecach elektrycznych w postaci stopów z żelazem. Bliższy molibdenowy  $\text{MoS}_2$  daje przy prażeniu  $\text{MoO}_3$ , ten zaś redukuje się węglem na proszek metalu, zawierającego węgiel albo w piecu elektrycznym przetapia na żelazo molibdenowe. Mo topi się ok.  $2100^{\circ}$ . *Wanad* otrzymuje się wyłącznie metodą termitową z  $\text{V}_2\text{O}_3$ . — topi się ok.  $1750$ ,  $d$  5, 7, pochodzi z kruszcu wanado-olowianego i siarczku wanadu z Peru i Kolorado. *Tytan* czysty lub w stopie z żelazem przyrządza się z  $\text{TiO}_2$  w piecu elektrycznym albo w procesie termitowym;  $\text{TiO}_2$  barwi polewę na żółto. *Tantal*, srebrzystobiały, twardy, bardzo ciągliwy, topi się ok.  $2800^{\circ}$ ,  $d=16,6$  służy do wyrobu żarówek elektrycznych a uzyskuje, się przez redukcję fluorku sodem.

## B i z m u t.

Bizmut, znany już w XV wieku, otrzymuje się w hutach Saksonji i Anglii od 100 lat rocznie w ilości 20—30 tonn; większą część Bi dostarczają fabryki farb błękitnych w Saksonji; 1 kg. Bi kosztował



10—15 mk. Bi rodzimy występuje na kruszcu niklowym, kobaltowym w górach Kruszcowych; blyszcz bizmutu  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  i produkt zwietrzenia ochra bizmutowa,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  w Boliwji. Nadto dostarczają bizmutu „glejta bizmutowa” z metalurgji ołowiu i kamień cynowy.

Kruszec, bogaty w bizmut rodzimy, oddaje znaczną część jego przy ogrzewaniu w rurach żelaznych. W Saksonji wyprażają kruszec bizmutowy z arsenkiem nikielu celem wydalenia siarki i arsenu, następnie stapiają w wannach do fabrykacji smalty prażonką z dodatkiem węgla, aby odtlenić, żelaza, aby odsiarczyć i zżużyć. Bizmut metaliczny oddziela się od szpajzy i żużla. Siarczek bizmutu wypraża się na tlenek, a ten redukuje się węglem w tyglu albo piecu płomiennym. Z racji lotności metalu i tlenku należy zachować niską temperaturę, a żużel pońnien się łatwo topić; metal wsiąka łatwo w obmurówkę.

*Droga mokra.* Glejta bizmutowa z 5—20% Bi (str. 348) po zmieleniu poddaje się działaniu HCl w kamionkach;  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i część PbO rozpuszcza się, większość  $\text{PbCl}_2$  i Ag tworzą osad. Roztwór klarowny ściągają do kadzi drewnianych i przez rozcieńczenie wodą wytrącają  $\text{BiOCl}$ . Domieszkę ołowiu usuwają przez ponowne rozpuszczenie i strącenie, czysty  $\text{BiOCl}$  redukuje w tyglach żelaznych węglem drzewnym z dodatkiem wapna.

*Bizmut surowy* trzeba rafinować. Ołów zżużluje się przez stopienie z NaOH i  $\text{BiOCl}$  pod powłoką z soli kuchennej. Sb można częściowo usunąć przez biegunowanie (powstają szumowiny bogate w Sb) a następnie przez stopienie z sodą i siarką. Arsen, szkodliwy w lecznictwie, wydalają, stapiając z sodą i saletrą.

*Bizmut* jest kruchy, posiada barwę czerwonawą, połysk metaliczny, d 9,8, t. topnienia  $268^\circ$ , ulatnia się już w żarze czerwonym. Z racji niskiej temp. topnienia podobnie jak i Sn stosuje się Bi razem z nią do wyrobu „lutów miękkich” i innych stopów, topniejących nawet pod wodą, n. p. metal Rosego: 2Bi, 1Pb, 1Sn (na wagę) topnieje w  $94^\circ$ ; metal Wooda: 7—8 Bi, 4Pb, 2Sn, 1—2Cd, topi się w  $70^\circ$ ; metal Lipowitza: 15Bi, 8Pb, 4Sn, 3Cd, topnieje w  $60^\circ$ . Największe zastosowanie ma Bi w medycynie, jako „magisterium bismuti”, zasadowy azotan i dermatol, zasadowa sól garbnikowa. Tlenochlorek,  $\text{BiOCl}$ , służy do malowania,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  — do zlocenia porcelany.

## Antymon.

Siarczek antymonu rodzimy ceniono w starożytności jako szminkę do czernienia brwi; Basilius Valentinus znał już sam metal i umiał przyrządzać preparaty lecznicze z antymonu. Siarczek antymonu zwał się i zwie się jeszcze dzisiaj „antimonium crudum”, metal zaś — „regulus”. Produkcja Sb wynosi około 35000 t., z tego 25000 t. daje Francja, znacznie mniej Chiny. 100 kg. przed wojną kosztowało około 60 mk. (1916/18 237—117 mk.). Najważniejszy kruszec, *blyszcz antymonu*,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , czarny o kryształach promienistych pochodzi przeważnie z Chin; rzadszy *kwiat antymonu*, senarmonyt,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , znajduje się w Algierze, wreszcie istnieje czerwony kruszec antymonowy,  $2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ . Znaczne ilości antymonu pochodzą z szumowin hut ołowianych.

*Metallurgja.* Z kruszcu bogatego siarkowego otrzymuje się czystszy siarczek antymonu przez wytapianie w garnkach glinianych albo w rurach w czerwonym żarze, przyczem sporo Sb pozostaje razem ze złożem; następnie żelazem wytrąca się Sb z  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  (*metoda strącania*). 100 cz. siarczku „antimonium crudum” stapiają w tyglu grafitowym albo piecu płomiennym z 40—55 cz. odpadków blachy żelaznej, dla łatwiejszego zżużlowania dodają soli glauberskiej i węgla. Metal otrzymany zawiera jeszcze żelazo, dlatego stapia się go z trochę czystego  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ; Fe przechodzi do żużla. Zwykłe kruszce antymonowy, osobliwie uboższy, poddają redukcji przez prażenie w niskich



piecach szybowych n. p. kilnach; z początku ulatnia się  $Sb_2O_3$  już poniżej  $350^\circ$  a siarczek  $Sb_2S_3$  zaczyna się topić; następnie dopiero w wyższej temperaturze, tlenek chwytają w komorach i workach filtracyjnych. Przy ostrożnym prażeniu można z  $Sb_2S_3$  uzyskać trudno lotny  $Sb_2O_4$ . Tlenek, zawierający jeszcze starą, redukuje się do metalu węglem z dodatkiem soli glauberskiej, sody i żużla w piecu płomiennym, szybowym lub w tyglu; obecne metale i siarka z  $Na_2S$  dostają się do żużla. We wszystkich tych procesach znaczne straty antymonu pochodzić mogą z jego lotności.

**Rafinowanie.** Metal surowy zawiera Fe, Pb, Cu, As, S; antymon rozpuszcza osobliwie łatwo Fe. Fe i Cu daje się usunąć przez stopienie z  $Sb_2S_3$  albo antymonem szklistym (tleno-siarczkiem antymonu), As przez sodę, S przez sodę i szklisty antymon; trudno wydalić Pb. Stapiają najpierw w tyglu albo w piecach płomiennych z sodą, odcinając żużel, znowu topią z antymonem szklistym, sodą, albo solą glauberską. Żużel od rafinowania; „gwiaździsty” zawiera sporo Sb i wraca do obiegu. Pod żużlem gwiaździstym krzepnie czysty antymon „regulus gwiaździsty” z rysunkiem w kształcie gwiazdy na powierzchni, na metalach zanieczyszczonych tego nie bywa. Zwykle Sb zawiera jeszcze 0,5—1% obcych substancyj (Fe, Pb, As, Cu, S.). Ani droga mokra, ani elektrolityczna, jak wytrącanie metalu z roztworu siarkosoli,  $Na_3SbS_4$ , nie znalazły zastosowania w technice.

**Antymon,** metal połowiczny, ma barwę cyny białej, d 6,8, temp. topnienia  $630^\circ$ , jest grubo krystaliczny, kruchy, twardy, daje się przyskoczyć. Sam metal nie ma zastosowania w technice, natomiast używa się do wielu stopów, którym nadaje twardość (i kruchość); popyt na stopy Sb wzrasta stale. *Ółów twardy* zawiera 10—25% Sb (w ołowiu arsenowym, zamiast Sb mamy As. Metal czcionkowy jest to ółów z 15—25% Sb i 10—20% Sn, również stopy cyny: metal brytański, biały, zawierają Sb (str. 374). Dawniej wiele związków Sb stanowiło bardzo pożądane leki, dzisiaj używa się jeszcze *emetyku*, rozpuszczalnego winianu antymonylo-potasowego (który zresztą ma większe zastosowanie w farbiarstwie), i niektórych innych soli antymonu. Antymonit rozpuszcza się w żółtym wielosiarczku sodowym na dobrze krystalizującą siarkosól  $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ . sól „Schlippe'a”, z tej kwasy wydzielają pomarańczo czerwony  $Sb_2S_5$ , siarkę złocistą, która służy do wulkanizacji i barwienia kauczuku. Również stosują antymonit do białych ognii sztucznych; żółty antymonian ołowiu, żółcień neapolitańska ma znaczenie jako farba do szkła, porcelany.

## Arsen

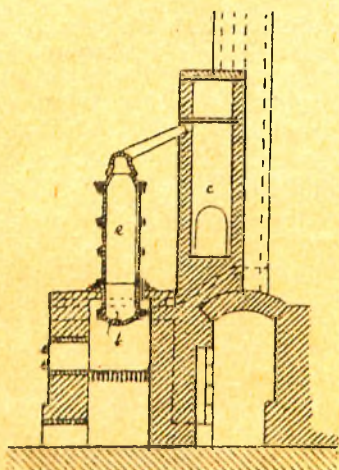
Chociaż As właściwie nie zalicza się do metali, lecz otrzymywanie go i związków należy do metalurgji. W starożytności znano czerwony i żółty siarczek arsenu, w VIII wieku też kwas arsenawy a już około 1200 „metaliczny” arsen. Główny produkt, arszeniek, fabrykują Niemcy, Anglja, Portugalja i Kanada w ilości 6—7000 t. 100 kg.  $As_2O_3$  kosztowało 50—60 mk., metal był dwa razy droższy. Z *rud* ważniejsze są arsenopiryty,  $FeAsS$ , piryty arsenikalny,  $FeAs_2$ , nadto smaltyn,  $CoAs_2$ , realgar,  $As_2S_2$ , czerwony, aury pigment  $As_2S_3$ , żółty, wreszcie arsen rodzimy (kobalt skorupowy). Poza tem jest rozpowszechniony As w pirytach, w kruszcach siarkowych Cu, Co, Ni, Ag i wielu innych.

Arsen metaliczny otrzymują w Freibergu i Reichensteinie (na Śląsku) w leżących rurach glinianych. Rury po 350 kg. piryty arsenowego (z 35% As) umieszcza się w piecu w 2 szeregi, za odbieralnik służy zwój blachy żelaznej i naczynie gliniane. W gorętszym odbieralniku żelaznym zagęszcza się arsen metaliczny polyskujący (75 kg.), w naczyniu glinianem arsen bezkształtny i siarczek arsenu (12 kg.). Odpadki, bogate w Fe, Ag, Au, przetapiają z kruszczem ołowianym. Bardzo niedawno udało się redukcją  $As_2O_3$  węglem na As metaliczny na większą skalę.

**Arszenek**, mączka jadowita,  $As_2O_3$ , otrzymuje się przez prażenie piryty arsenowego, ubogiego w siarkę i z pyłów arsenowych od różnych



nnych prążonek. Do prażenia służą piece płomienne z paleniskiem gazowym bezdymnym, piece połączone są z kanałami „trującymi” murowanymi, — długimi na 1000 m. Najbliżej pieca zagęszczona mączka jest nieczysta i trzeba ją przesublimować, dopiero dalej osadza się czysty biały arsenik. Bardzo ceniony „szklisty” arsenik, powstaje jeżeli zagęścić parę w wysokiej temperaturze, otrzymuje się go przez sublimowanie ponowne mączki (rys. 201). Kocioł z lanego żelaza na 125—150 kg. mączki, zaopatrzony w wysoki żelazny hełm *b*, ogrzewa się na palenisku węglowym, w gorącym hełmie osadza się arsenik przeważnie w postaci przezroczystego szkliwa; reszta idzie, jako mączka, do komory *c*.



Rys. 201.

*Szkło czerwone*, siarczek arsenu czerwony,  $As_2S_3$  otrzymuje się przez sublimację arsenopiryty z pirytem żelaznym w piecach rurowych. W odbieralnikach zagęszcza się siarczek arsenu ubogi w siarkę i nieładnej barwy; oczyszcza się go, stapiając z siarką w kotle żelaznym tak, że na 70—75% As przypada 25—30% S. Masa krystaliczna barwy rubinu miele się drobniutko w młynkach kulowych. Szkło żółte uzyskuje się przez sublimację  $As_2O_3$  (125) z S (2—4) w aparacie, jak na rys. 201, produkt szklisty żółty zawiera dużo  $As_2O_3$  i niewiele  $As_2S_3$ .

*Arsen „metaliczny”*, świeżo sublimowany, ma połysk i barwę szarostalową, na powietrzu szybko matowieje z powodu powstania podtlenku. As jest kruchy, sublimuje łatwo, nie topiąc się; na powietrzu się utlenia do  $As_2O_3$ ; istnieje w kilku alotropowych odmianach. Dotąd stosowano go jedynie w małej ilości jako dodatek do śrutu (str. 343), obecnie popyt nań wzrasta z braku antymonu. As jak Sb zwiększa twardość ołowiu, ale Pb może rozpuścić ledwie 3% As. Twardy ołów z  $2\frac{1}{2}\%$  As zastępuje ołów antymonowy.

*Arszenik*, krystalizuje w 2-ch postaciach a jest nadto odmiana szklista bezkształtna, sublimuje w  $200^\circ$ , redukuje się łatwo węglem, ma zastosowanie do oczyszczania szkła (str. 220), w fabrykacji farb z miedzi, mianowicie, pięknej zieleni szwajfurckiej, jako trucizna na szczury, jako środek konserwujący, również do przyrządzania kwasu arsenowego. W dozach 0,2 g. działa na człowieka zabójczo. *Siarczki arsenu* stanowią ważne środki odwłoszające skórę w garbarstwie; nadto służą jako barwniki i do ogni białych.







Naturalne barwniki organiczne 594. Błękitne 595. Czerwone 595. Żółte 596. Sztuczne barwniki organiczne 597. Barwniki trójfenylometanowe 600. Fuksyna 601. Fiolet anilinowy 603.—Błękit anilinowy 604. Zieleń malachitowa 604.—Barwniki fenolowe 605.—Barwniki kwasu ftalowego, ftaleiny 605.—Barwniki azowe 607.—Barwniki dwuazowe 612.—Barwniki zaprawowe i chromujące się 613.—Barwniki dwuaminowe 614.—Barwniki antracenowe 616. Barwniki indygowe 619. Barwniki siarkowe 624.—Barwniki różnych grup 625.—Farby organiczne substancjalne.—626.

przekład *J. Strasburgera*

<b>Farblarstwo i drukarstwo</b> . . . . .	628
Włókna 628. Bielenie 631. Farbowanie 633. Barwniki zasadowe 636.—Barwniki kwasowe 637.—Substantywne barwniki dla bawełny 638.—Barwniki zaprawowe 639.—Barwniki kadziowe 641.—Barwniki siarkowe 643.—Barwniki, tworzone na włóknie 643.—Barwniki mineralne 644.—Farbowanie umundurowania 645. Drukowanie tkanin 646. Niektóre metody drukowania tkanin bawełnianych. Barwniki zaprawowe 647. Barwniki zasadowe 649. Wykończanie 651.	
<b>Atrament</b> . . . . .	652
przekład <i>J. Harabaszewskiego</i> .	
<b>Garbarstwo</b> . . . . .	654
Garbowanie roślinne 656.—Białoskórnictwo 660.—Garbowanie chromowe 660.—Garbowanie zamszowe 661.—Inne sposoby garbowania 662.	
przekład <i>L. Możdżeńskiego</i> .	
<b>Klej</b> . . . . .	664
przekład <i>J. Harabaszewskiego</i> .	
<b>Skorowidz</b> . . . . .	668

Omyłki dostrzeżone  
w części I.

str.	wiersz	wydrukowano	powinno być
III	13 od góry	miast 48	miast 43
"	3 " dołu	wodotrwało	wodotrwałe
IV	14 " "	272	277
"	15 " "	272	277
6	3 od góry	Grahe	Grahl
127	2 " "	wolt/sek	watt/sek
129	18 " "	Brenera	Breuera
136	6 " "	wyłożonych cegłą 4—6m długości	4—6m długości, wyłożonych cegłą
161	opuszczono odsyłać do wiersza 19 od góry:		„Z cyjanku wapnia przez zmydlenie pod ciśnieniem otrzymuje się amonjak, który z kwasem azotowym daje azotan amonowy”.
168	9 od dołu	Ca <sub>4</sub> H(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CaH <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
"	15 " góry	Körtinga	Körtinga rys 84
170	22 od góry	alimitu	alinitu
176	26 od dołu	str. 124	str. 110
194	3 " "	gazy niż	gazy lepiej niż
222	20 " "	„Dinas”	„dynasowych”
226	w opisie rysunku	118 opuszczono	g h i
335	26 od góry	Pb <sub>3</sub> (PbO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	Pb <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
366	8 od dołu	Humbornie	Hambornie
"	23 od góry	δ	δ
<b>w części II.</b>			
407	29 od góry	adehydu	aldehydu
425	2 od dołu	seperator	separator
460	1 od góry	nazywany	nazywamy
516	1,5 od góry	barwik	barwnik
526	20 " "	str.	str. 460
529	6 i 7 " "	(tytuły kszątek) Celuloid	Celluloid
532	5 " "	laktoza	laktaza
541	15 od góry	Oidium	Oidium.



## OLEJE MINERALNE.

Olejami mineralnymi zowią olej skalny, wosk ziemny i podobne oleiste albo łatwo topliwe substancje stałe ze świata mineralnego, które, również jak węgiel kamienny, należą do chemii organicznej i są pochodzenia organicznego, ale nie występują w żywym zwierzęciu lub roślinie (wyjątek stanowią terpeny). Do olejów mineralnych zaliczają także sztucznie wytworzoną smołę z węgla kamiennego i brunatnego, oraz pewne produkty zwęglenia drzewa i torfu. Przeciwności do „olejów mineralnych” stanowią „tłuste oleje” i tłuszcze z organizmów żywych, podobne do tamtych fizycznie, ale o całkiem innym składzie chemicznym; składają się one z glicerydów i innych estrów, gdy w olejach mineralnych przeważają węglowodory.

### Smola (maż) z węgla kamiennego.

Lit. W. Syniewski, Maż jako materiał opałowy, r. 1892. Spilker, Kokerei und Teerprodukte, 1908; Lunge — Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, 1912. E. Kwiatkowski, Węgiel kamienny jako surowiec chemiczny, 1921.

Smola z węgla kamiennego, która powstaje w procesie suchej dystalacji, stanowiła do r. 1850 uciążliwy balast dla gazowni; używano jej do pokrywania drzewa, kamieni, do wyrobu sadzy, wreszcie pozbywano się jej, spalając. Pożądanym artykułem handlu stała się smoła dopiero z chwilą zapotrzebowania ciężkich olejów do nasycania podkładów kolejowych i drzewa do kopalni i jako materiał surowy do fabrykacji sztucznych barwników (fuksyna 1856); łącznie z benzolem z koksowni smoła z gazowni dostarcza surowców organicznych szeregu aromatycznego. Odtąd powstają liczne fabryki smoły (pierwsza Rütgersa 1860), które rozkładają maż z węgla kamiennego naprzód przez dystalację na oleje lotne i pak nielotny, a z dystalatów na drodze chemicznej i przez dalszą dystalację wyodrębniają poszczególne składniki.

Gazownie niemieckie nie mogły dostarczyć odpowiedniej ilości produktów ze smoły na potrzeby wartko rosnącego przemysłu barwników i w ciągu kilku dziesiątków lat musiała dopomagać Anglja; jedna tylko wielka fabryka niemiecka zużywa rocznie 5000 t. benzolu, prawie tyle, ile zawiera go smoła z gazowni całych Niemiec.

Od 1881 powstały koksownie, a od 1890 „płóczki benzolowe” w koksowniach, te otworzyły nowe źródła bardzo wydajne smoły i benzolu, tak, że dzisiaj Niemcy wywożą znaczną ilość smoły i olejów z niej.

Wytwórczość wszechświatową smoły z węgla kamiennego oceniają na 6—7 milj. t., w tem produkcja Niemiec 1,6 t. rocznie, z czego  $\frac{1}{5}$  przypada na gazownie i  $\frac{1}{5}$  na koksownie, wytwórczość Śląska Górnego w przybliżeniu określają na 100,000 t. (por. koksownictwo).

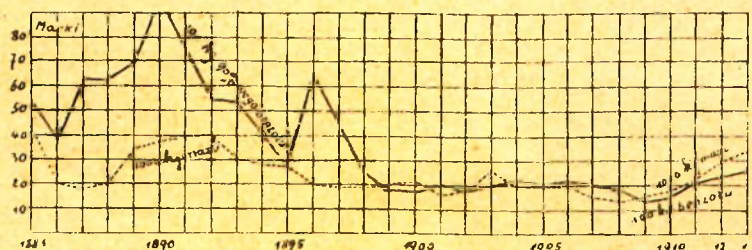


W 1912 otrzymano fabrykatów ze smoly niemieckiej z niewielkim dodatkiem cudzoziemskich półfabrykatów:

benzolu i toluolu czystego i surowego	19,600 t.	1,7%	1 t. = 98 mk.
nafty solwentowej, czystej i surowej	4900 „	0,43%	151 „
fenolu czystego krystalicznego	2860 „	0,25%	1019 „
fenolu surowego	3860 „	0,34%	348 „
naftaliny czystej i surowej	52100 „	4,53%	65 „
autracenu obliczonego na czysty	3840 „	0,33%	245 „
olejów ciężkich	362300 „	31,5%	43 „
mazi preparowanej	116000 „	10,1%	42 „
paku	572400 „	49,8%	35 „
i innych	5450 „	0,47%	91 „
Razem 1,143,300 t. 99,45% wartosci 52 milj. mk.			

Znaczna produkcja angielska pochodzi przeważnie z gazowni, również w Stanach Zjednoczonych Am. Pinc. wytwórczość smoly rozwija się szybko i przewyższa znacznie niemiecką.

Produkcję surowego benzolu w Niemczech szacowano na 135000 t. w 1913, przeważnie z koksowni; fabryki barwników zużywają 35000 t. benzolu. Największe i najstarsze fabryki smoly Rütgersa w Erkner Berlinie, Rauxel-Dortmundzie i w Świętochłowicach, w polskiej części Górnego Śląska nowe zakłady Thyssena w Meiderich. w 1905 założone, dystalują 200000 t. smoly.



Rys. 202.

Wahania cen smoly i benzolu na wykresie rys. 202 uwidoczniają wielki przewrót w tej gałęzi przemysłu. Ok. 1885 zjawia się smoła z koksowni, 1890 płóeczki benzolowe, wysoka cena smoly przed 1885 miała swą przyczyną w znacznym zapotrzebowaniu karbolu w czasie wojny rosyjsko-tureckiej. Od 1900 przemysł smołowy dochodzi do równowagi, od 1910 odczuwa się duży wzrost cen z powodu braku benzyny. Wytwórczość gazowni polskich oceniamy na 25,000 t. smoly rocznie, produkcję koksowni polskiej części Górnego Śląska obliczają na 74,000 t. Produkcja benzolu G. Śląska wynosi około 11,000 t.

Smola z węgla kamiennego jest to gęsta czarna cuchnąca ciecz o gęstości 1,1—1,2. Składa się w połowie z nielotnych substancyj, paku i dużej ilości stałego węgla, który wydziela się z pary smoly (str. 261) w wysokiej temperaturze dystalacji w postaci sadzy i obniża wartość smoly. Wśród składników dystalujących przeważają węglowodory a mianowicie aromatyczne, mniej bywa szeregu metanu i olefinów, następnie idą fenole i naftole, niewielka ilość związków azotu i siarki, osobliwie zasad pirydynowych, karbazolu, dwusiarczku węgla i tiofenu. Wogóle smoła węglowa zawiera niewiele tlenu i prawie wcale kwasów właściwych, które przeważają wśród produktów dystalacji drzewa, dalej jest uboższa od smoly z węgla brunatnego w związki siarki.

Smola z węgla kamiennego posiada różne własności zależnie od pochodzenia węgla; węgiel gazowy płomienny i węgiel tłusty daje więcej maźi, niż chudszy; górnośląski i z nad Saary daje więcej niż



westfalski, głównie więcej benzolu; węgiel lupkowy i świecowy, zbliżony do brunatnego, daje przeważnie węglowodory parafinowe.

Dystylacja w wysokiej temperaturze dostarcza „smoły pogazowej”, bogatej w naftalinę, pak i stały węgiel, a ubogiej w lekkie oleje; przed 1880 smoła pogazowa była rzadsza i taką znowu stała się dzięki stosowaniu retort pionowych (str. 262). Dominująca dzisiaj smoła z koksowni jest uboga w lekkie oleje, ponieważ gaz w koksowni nie chłodzi się tak, jak gaz świetlny, zato też bogatsza jest w naftalinę, a uboższa w stały węgiel; przerabiają ją łącznie z pogazową. Istotną różnicę stanowi stopień wydajności smoły i węgla; smoły pogazowej powstaje 5—5½%, pokoksowej ledwie 1,5—4% O „prasmole” p. str. 381.

Smoła zawiera w przybliżeniu takie cenne składniki:

	Smoła pogazowa	Smoła pokoksowa
Benzol lekki	1,5—2%	0,1—0,5%
Benzol ciężki	0,5—1%	0,5—1%
Karbol czysty	0,5—1%	0,2—0,6%
Naftalina czysta	4—6%	5—8%
Antracen czysty	0,3—0,5%	0,3—0,5%
Zasady pirydynowe	0,25%	0,25%
Oleje ciężkie	20—30%	20—30%
Pak	50—60%	50—60%
(z węglem)	20%	5—10%)

Smole, z której, po dłuższym staniu, wydzielila się na powierzchnię zawieszona woda amonjakalna, dystylują z kotłów z żelaza kutego z dnem sklepieniem do wewnątrz i hełmem z żelaza lanego, średnicy 2—3 metrów, również stosują większe kotły stojące i leżące pojemności 40 t., zawsze z ogniskiem pośrednim. Ponieważ zawarta w smole woda wywołuje z początku silne pienienie, lepiej jest naprzód oddystylowywać w mniejszych alembikach wodę i lekkie oleje z wciąż dopływającej mazi, a następnie odprowadzać ją w temp. 140° do głównego kotła. Od 150°, zwłaszcza wobec znacznej zawartości stałego węgla, zmniejszają ciśnienie i wprowadzają parę wodną, aby zapobiec osadzaniu się substancji stałych na dnie. Dystylat przechodzi przez rury chłodzące żelazne, otoczone z początku zimną, później ciepłą wodą, oddzielone murem od alembika, z wylotem dla wydalających się a nie skraplających się gazów. Dystylat zbiera się w 4 frakcjach na podstawie temp. wrzenia albo gęstości, a mianowicie:

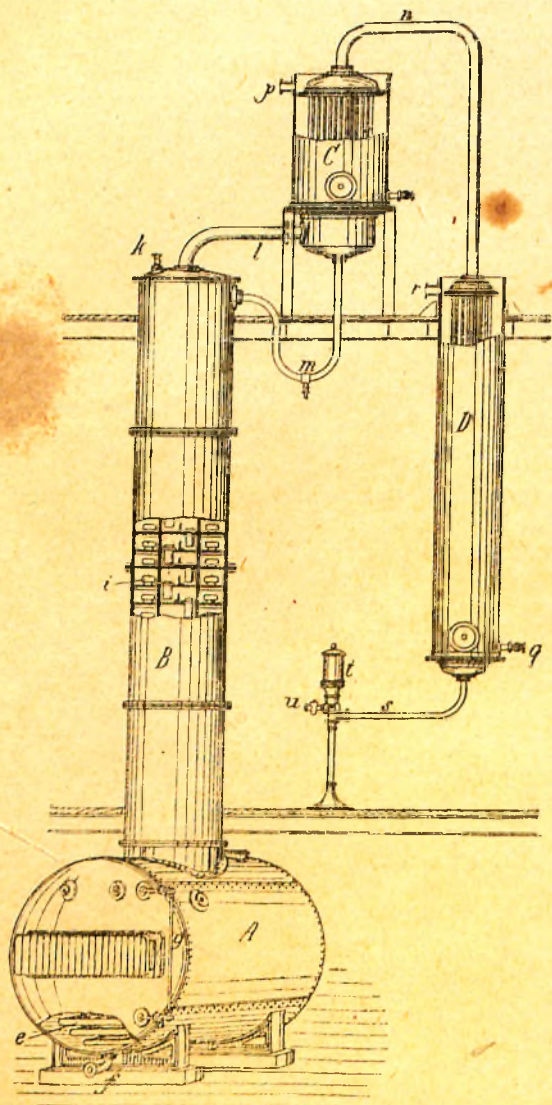
1. Olej lekki do 170°, gęstość 0,91 — 0,95,
2. Olej średni (karbolowy) do 220°, gęstość 1,01,
3. Olej ciężki do 270°, gęstość 1,04,
4. Olej antracenyowy powyżej 270°, gęstość 1,10,

powyżej 400° (w próżni) pozostający pak gęsty wypuszcza się przez otwór na dole.

1. *Olej lekki* o gęstości 0,9 do 0,95 pochodzi głównie z płóczek benzolowych koksowni; produkt z tych płóczek jest naogół identyczny z olejem lekkim ze smoły pogazowej; rozdzielają go naprzód przez dystylację cząstkową na przedogon (do 70°), benzol lekki i ciężki (do 170°); frakcję, wrzącą powyżej 170°, dołącza się do oleju średniego. Dalej następuje chemiczne traktowanie poszczególnych frakcyj: a) rozcieńczonym ługiem sodowym, aby wydzielić fenole, b) rozcieńczonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, żeby oddzielić zasady pirydynowe i c) 66 stopniowym albo 100 procentowym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Stężony kwas siarkowy służy powszechnie do oczyszczenia



olejów sztucznych i naturalnych od związków siarki, tlenu, azotu i nienasyconych węglowodorów, które od  $H_2SO_4$  żywiczają, rozpuszczają się i wydają razem z nim. W zależności od zawartości obcych substancji stosują 2—5%  $H_2SO_4$ , przez co niszczy się 5—10% oleju (m. i. styrol,



Rys. 203.

kapsle *i*, przedostając się przez warstwę cieczy, trudniej zaś wrząca ciecz spływa do środka przez wstawy rurkowe. Przegroda „kapslowa”, zastosowana po raz pierwszy przez Heckmanna, działa skuteczniej, niż „sitowa”. Żeby zapewnić niezbędny spadek temperatury w kolumnie i zasilić każdą przegrodę cieczą, do kolumny dołącza się kondensator *C*, w którym część pary zagęszcza się zapomocą zimnej wody, a zagęszczona odprowadza się z powrotem do kolumny przez rurę *m* w kształcie *U*. Wreszcie dylaty przez rurę *u* dostają się do chłodnicy rurkowej *D*, gdzie poszczególne

$C_5H_8$ , tiofen  $C_4H_4S$ ), następnie kwas wymywają wodą i trochę lugu. Czarny „kwas rafinujący” rozcieńcza się wodą zwykle do 20° BÉ, przez co wytrąca się znaczną część żywicy, i używa go następnie do przyrządzenia siarczanu amonu z wody amonjakalnej. Żywica zaś znajduje zastosowanie pod nazwą „kumaronowej” (str. 380). Oleje, oczyszczone chemicznie, frakcjonuje się jeszcze raz na 1) 90% benzol t. j. frakcję, z której oddystylowuje się do 100° 90%, 2) benzol ciężki (toluol) o temp. wrzenia 100—120°, 3. naftę solwentową I i II o temp. wrzenia 120—140°, względnie 140—170°. Dokładniejsze frakcjonowanie odbywa się w fabrykach barwników, które wyobrzebiają czysty benzol  $C_6H_6$  temp. wrzenia 80,5°, t. t + 6°, gęstość 0,88 i czysty toluol,  $C_7H_8$  t. w. 110, gęstość 0,87, rzadziej czyste ksylol  $C_8H_{10}$ . Wydzielić poszczególne substancje można jedynie przy pomocy doskonałych kolumn dystrylacyjnych, zbudowanych na wzór kolumn do dystrylacji spirytusu przez Heckmanna i innych konstruktorów.

Rys. 203 podaje kolumnę dystrylacyjną dla benzolu Heckmanna podług rysunku firmy. Surowy benzol ogrzewają do wrzenia w kotle z żelaza kutego zapomocą węzownicy z parą wodną; para benzolu wznosi się do góry w kolumnie miedzianej *B* i w każdej przegrodzie częściowo się skrapla, znowu zagotowuje i w ten sposób rozkłada się na poszczególne węglowodory. Para wznosi się przez



frakcje skraplają się kolejno i ściekają przez *s t u*. Pozostałość w kotle wypuszcza się przez *f*.

Szczegóły o kolumnach dystalacyjnych por. „Spirytus.”

Czysty benzol (krystaliczny), który dystaluje między  $80-81^{\circ}$ , i czysty toluol mają zastosowanie tylko w wyrobie barwników; 90%-wy benzol, zawierający jakie 20% toluolu i homologów, zwykły artykuł handlowy, służy do fabrykacji lakierów, linoleum, do rozpuszczania kauczuku, prania chemicznego, odtłuszczania nasion oleistych, kości i w coraz większych rozmiarach zamiast droższej benzyny skalnej do silników, do statków powietrznych; zużywa on do spalania więcej powietrza, niż benzyna, winien być dobrze oczyszczony chemicznie i tyle wolny od toluolu, aby nie zamarzał w zimie i nie zawierał domieszek, wrzących powyżej  $110^{\circ}$ , do silników stojących może mieć temp. wrzenia do  $140^{\circ}$  (por. str. 388). Benzol, wyżej wrzący, jako rozpuszczalnik, nafta solwentowa, idzie do użytku przemysłu lakierniczego, odtłuszczania.

Benzol z węgla kamiennego ma skład bardziej jednolity, niż benzyna skalna, odróżnia się od niej silniejszym zapachem, wyższą gęstością (0,88 wobec 0,7), większą zdolnością rozpuszczania żywic i t. d. (pak z węgla kamiennego, kwas pikrynowy nie rozpuszcza się prawie wcale w benzynie, łatwo zaś w benzolu) i zachowaniem się wobec mocnego kwasu azotowego, który nitruje benzol, nie działa zaś na benzynę.

Składniki zasadowe olejów lekkich dają pirydynę  $C_5H_5N$ , wrzącą w  $111^{\circ}$ , i homologi. Ekstrahują ją zapomocą kwasu siarkowego i wprowadzają do wzbogaconego roztworu amonjaku; zasady pirydynowe wytrącają się jako olej, który rektyfikują, jednocześnie otrzymują siarczan amonu. Zasady pirydynowe służą głównie do skażenia spirytusu.

2. *Olej średni* od  $170^{\circ}$  do  $230^{\circ}$  temp. wrzenia i gęstości 1,01, stanowi 10% do 15% smoły, zawiera cenny kwas karbolowy i przeważną część naftaliny. Ostatnia w głównej swej masie krystalizuje przy studzeniu i oddziela się przez odprasowanie, ciekły „olej karbolowy”, albo surowy „kwas karbolowy“ z 30—45% fenolów poddaje się cząstkowej ekstrakcji zapomocą 10% ługu sodowego; naprzód przechodzi do roztworu fenol  $C_6H_5OH$ , jako najmocniejszy kwas (bardziej stężony ług sodowy rozpuszcza zarazem obojętne oleje smoły), z roztworu alkalicznego, podparowanego w aparacie próżniowym, wytrącają fenol kwasem węglowym, co ułatwia regenerację ługu sodowego. Czysty krystaliczny kwas karbolowy przyrządzają najczęściej specjalne fabryki. Olej z aparatów kolumnowych rektyfikują w chłodnicy węzownicowej z cynku lub srebra i krystalizują w niskiej temp.; wodzian  $C_6H_5OH + H_2O$  krystalizuje w  $+4^{\circ}$ ; ciekłe krezole odwirowują. Często bywa potrzeba ponownego, frakcjonowania z NaOH albo cząstkowego strącania. Zawartość czystego karbolu w mazi bywa różna, w smole z koksowni górnośląskich, westfalskich i z zagłębia Saary znajduje się 0,18, 0,41, 0,59% w smole z gazowni 0,89%.

*Kwas karbolowy* krystaliczny  $C_6H_5OH$  o t. t.  $42^{\circ}$ , t. w.  $182^{\circ}$  przyrządza się w pokaźnych ilościach sztucznie przez stopienie benzolosulfonianu sodowego z sodą gryzącą, w takim razie jest czysty i wolny od homologów. Najczęściej zawiera ślady trudnych do oddzielenia obcych sustancyj, które białe z początku kryształują zabarwiają na świetle i na powietrzu na czerwonono. Karbol jest mocnym antyseptykiem, w większej dawce trucizną. 5%-wy roztwór wodny (w 20 częściach wody rozpuszcza się klarownie) do antyseptycznego traktowania ran



zastosował naprzód Lister, z racji silnego zapachu obecnie rugują karbol i inne preparaty z oleju średniego sublimat albo *aseptyka*. Czysty karbol ma główne zastosowanie w fabrykacji *kwasu pikrynowego* (por. niżej) i *kwasu salicylowego*,  $C_6H_4OHCOOH$  (1, 2); sól sodowa ostatniego tworzy się łatwo z połączenia fenolanu sodowego ze ściśnionym  $CO_2$  w temp.  $150^\circ$ . Kwas salicylowy jest również mocnym antyseptykiem, przytem jest bezwonny, w małych dawkach nie jadowity, służy do przyrządzania barwników, do konserwacji środków spożywczych, do preparatów lekarskich: salicylanu sodowego, salolu (estru fenyłowego kwasu salicylowego, aspiryny (kwasy acetylosalicylowego), salipiryny (salicylanu antipiryny) i in., z których aspiryna stała się ulubionym lekiem przeciw gorączce.

Główna część kwaśnych składników oleju średniego i ciężkiego idzie do handlu jako *ciekły kwas karbolowy*, zwany także „*krezolem*”; zawiera przeważnie homologi: krezole, ksylenole, nadto mniej lub więcej węglowodorów. Zawartość kwaśnych składników oznaczają, wyklócając z 10% wym ługiem sodowym i ekstrahując z alkalicznego roztworu zapomocą eteru naftowego rozpuszczone oleje obojętne. Służą one do dezynfekcji mieszkań, ustępów podczas epidemji, zmieszane z wapnem gaszonym, jako wapno karbolowe, albo z chlorkiem wapna i mułkiem torfowym; do tego celu nie potrzeba usuwać olejów obojętnych, gdyż i te działają antyseptycznie. Podczas epidemji i w czasie wojny zwykle cena karbolu i mazi idzie w górę.

W weterynarji znaczne zastosowanie jako antyseptyki mają preparaty *kreolina* i *lizol*, mieszanina kwaśnych i obojętnych olejów z mazi z mydłem, mniej wonne niż karbol a nie mniej skuteczne. „*Kreolina Pearsona*” jest to mieszanina 45–60% olejów obojętnych, 10–15% fenolów i 30–40% mydła żywicznego sodowego, z wodą daje bardzo trwałą emulsję z wydzielonych kropli olejów. *Lizol* jest znowu mieszaniną 50% wysokowrzących krezolów, alkaliu z linolanem potasowym, po rozcieńczeniu wodą daje klarowny roztwór.

*Naftalina*,  $C_{10}H_8$ . Odprasowaną naftalinę surową (str. 379) jeszcze raz poddaje się wytlaczaniu hydraulicznemu na gorąco, poczem stapia się ją z kilku procentami steż. kwasu siarkowego, po usunięciu zżywiczonego kwasu dystyluje, rzadziej sublimuje. Do handlu dostaje się z fabryk smoły chemicznie czysta w zbitych bryłach krystalicznych albo sublimowana w dużych listkach bezbarwnych o t. t.  $79^\circ$ . Niemcy otrzymują ok. 40000 t czystej naftaliny, i stosują ją do wyrobu naftolów, naftylamin, do kwasów sulfonowych w fabrykacji barwników, a osobliwie kwasu ftalowego do syntezy indyga.

3. *Olej ciężki*, t. w. ponad  $230^\circ$ , gęstość 1,04–1,10, 25–30% smoły (włączając olej antracenyowy) składa się z licznych obojętnych i kwaśnych ciekłych olejów, mało jeszcze zbadanych, między innymi jest tam naftalina, metylonaftalina, dwunaftyl, ksylenole, naftole i dosyć dużo węglowodorów parafinowych. Służy do nasycania podkładów kolejowych, po wydzieleniu naftaliny albo jej pozostawieniu, wreszcie jako olej do płóczek dla gazu w koksowniach. W najnowszych czasach olej ciężki używa się jako paliwo, osobliwie w silnikach Diesla (st. 24).

Z rzadszych składników oleju ciężkiego o znaczeniu technicznym wymienić należy: *inden*,  $C_9H_8$  t. w.  $182^\circ$  i *kumaron*  $C_9H_8O$  kryst., obydwa polimeryzują od kwasów na p. — inden i p. — kumaron i wytrącają się z kwasu siarkowego czyszczącego jako żywica kumaronowa, która ma zastosowanie znaczne w przemyśle lakierniczym; rozpuszcza się w nalcie solwentowej. *Acenaften*,  $C_{12}H_{10}$  t. t.  $95^\circ$  do barwników kadziowych; *indol*,  $C_8H_7N$  t. t.  $52^\circ$  do perfumerji; *chinolina* i *izochinolina*  $C_9H_7N$  do barwników; *karbazol*  $C_{12}H_9N$ , t. t.  $238^\circ$  do barwników siarkowych.

4. *Olej antracenyowy* wrze powyżej  $270^\circ$ , gęstość 1,10, najpierw zbiera się sam celem wydzielenia cennego antracenu  $C_{14}H_{10}$ , t. t.  $213^\circ$ , antracenu zawiera niestety niewiele i to zmieszanego z trudnemi do oddzielenia substancjami stałemi, izomerycznym z antracenen fenantrenem,



z posiadającym azot karbazolem, z fluorenem, fluorantrem, chryzenem i wielu innymi. Antracen surowy, który krystalizuje po oziębieniu w zielonawych blaszkach, skoro ocieknie, idzie na prasę filtracyjną; produkt zawiera 40—65% czystego antracenu i przerabia się w fabrykach barwników, tam oczyszczają go przez ekstrakcję pirydyną albo ciekłym amoniakiem, które rozpuszczają osobliwie karbazol, ostatni usuwają również przez stopienie z wodorotlenkiem sodowym, jako karbazolan sodowy. Antracen oczyszczony 90%-wy idzie do fabryk alizaryny.

Główna część oleju antracenowego jest ciekła; służy razem z olejem ciężkim do nasycania drzewa i jako paliwo; częściej daje „karbolineum”, czarnobrunatną konserwującą farbę do wyrobów z drzewa, do drzew owocowych. Nasycanie podkładów kolejowych, szupów telegraficznych, drzewa do robót kopalnianych stało się przemysłem na dużą skalę. Rütgers założył do tych celów dystalację mazi (1860) i dzisiaj są w ruchu liczne zakłady Rütgersa nasycania olejem i t. d. Olej jest najlepszym, ale i najdroższym środkiem do tego celu (100 kg. — 4—5 mk.). Dawniej stosowano tańszy chlorek cynku; mniej skuteczny ulegał częściowemu wyługowaniu przez wodę; lepiej zabezpiecza drzewo chlorek rtęciowy, wiążący się trwale (kianizacja), skuteczny również jest fluorek. Dzisiaj przepisy na kolejach pruskich wymagają stosowania olejów smołowych, które mają gęstość 1,04—1,10, przynajmniej 6% fenolów i których 75% wrze powyżej 235°. Podkładami na wózkach ładują kotły leżące, na 2 m. wysokości i 10 m. długie, następnie napełniają olejem ciężkim do połowy, ogrzewają parą w węzłownicach do 105—115°, wywołują próżnię, żeby wypędzić powietrze i wodę z porów; dalej dopełniają całkowicie olejem ciężkim i wystawiają na ciśnienie 7 atm. 70 kg. podkładu bukowego pochłaniać mają 36 kg., bardziej ściśle dębowe 8 kg. oleju z mazi, koszty są znaczne; nie udało się dotąd obniżyć kosztów przez odsysanie nadmiaru lub stosowanie emulsji. Anglja, Francja stosują również ten sposób nasycenia. Do nasycania drzewa kopalnianego służą przeważnie tańsze sole mineralne.

5. Pozostałość po dystalacji smoły stanowi cenny pak, 50—55% mazi, składa się do 1/4 ze stałego węgla. Dystalują na „pak twardy”, który mięknie dopiero powyżej 100° albo na „pak miękki”; w każdym razie z kotła dystalacyjnego należy wypróżnić pak w stanie ciekłym. Pak użytkowują w fabrykacji brykietów z mialu węglowego jako spoidło (str. 15). W 1912 Niemcy do 5 1/2 miliona t. brykietów zużyły ok. 400.000 t. paku wartości 15 milj. mk. Wartość mają bituminy, stały węgiel obniża ją. Następnie pak służy do wyrobu pokostów, lakierów, a mianowicie czarnego lakieru „żelaznego” które dobrze trzymają się na metalu, drzewie, skórze, papie (dachówki) i chronią metale od utlenienia; do tego celu pak stapia się z ciężkim olejem albo rozpuszcza się w nafcie, terpentynie na rzadki pokost. Pak jednak ustępuje naturalnemu asfaltowi (str. 396).

*Prasmola* (smoła pierwotna), smoła niskiej temperatury. Podczas dystalacji węgla kamiennego smoła dystaluje już między 250—500°; powyżej 500° wydziela się prawie wyłącznie gaz; koksownie, gazownie stosują wysoką temperaturę, smoła jest dla nich produktem ubocznym. Jeżeli uchronić smołę od przegrzania, otrzymamy ją w jej pierwotnym charakterze, taka „prasmola” podobna jest do oleju skalnego, do smoły z wylenia węgla brunatnego, a zasadniczo różni się od zwykłej smoły z węgla kamiennego, bogatej w składniki aromatyczne. Prasmola otrzymuje się przez ekstrakcję benzolem węgla kamiennego (w 80° rozpuszcza 0,1%, w 270° 6,5% węgla tłustego, łatwiej przez ostrożną dystalację poniżej 500° w cylindrach obrotowych z parą wodną. Na dużą skalę wydostaje się prasmola przez wysysanie pary smoły w zwyczajnych generatorach gazowych ze środkowych warstw węgla, gdzie węgiel odgazowuje się, ale jeszcze się nie zgazowuje.

Prasmolej znamionuje brak naftaliny i antracenu, obfitość węglowodorów nienasyconych i naftenów; podobnie jak olej skalny prasmola zawiera benzyne, wolną od benzolu, a w przeciwieństwie do tamtego sporo fenolów (homologów) i kwasów. Cenne są jej czerwono-żółte oleje lepkie, doskonale nadające się na smary; wydajność z węgla stałe bywa wysoka, ale gazu mało. Węgiel koksowy i węgiel płomienny gazowy z 22% i 39% substancyj lotnych dały na drodze rozpuszczania, lugowania, dystalacji z parą takie produkty:



Wydajność smoly	Węgiel tłusty 3%	Węgiel płomienny gazowy 10,0%
w tem olej lekki i ciężki obojętny	} 33,5 „	} 15 „
olej lepki		
parafina	0,4 „	1,0 „
fenole i kwasy	14,0 „	50,0 „
żywica i pak	23,4 „	7,0 „
strata i woda	13,5 „	17,0 „
	100,0%	100,0%

Dystylacja w próżni poniżej 450° daje podobną smołę o charakterze oleju skalnego albo produktu z węgla brunatnego, wolną od naftaliny i antracenu, bogatą w olefiny i nafteny; niektóre gatunki węgla dają obficie związki tlenowe, jednakże nie fenole. Tak samo ma się rzecz w procesie „coalitowym”, podług którego w Anglii przez wylewanie węgla kamiennego poniżej 500° probują wytwarzać koks połowiczny, „coalite”, przeznaczony na opał domowy, wreszcie w procesie gazowania Monda. Wszystkie te gatunki smoły pierwotnej, przegrzewane w rurach rozżarzonych, przeobrażają się w smołę zwyczajną „aromatyczną” z węgla kamiennego. Azot poniżej 450° wydziela się z węgla kamiennego jedynie w minimalnej ilości (ślady).

*Sadza i Czerń.* (Köhler, Kohlenstoff w „Muspratta Dopelnieniach” I, 1917). Do wyrobu sadzy stosują smołę z węgla kamiennego, oleje ze smoły, olej skalny, pak, żywice, gaz ziemny, acetylen. Oleje spala się wobec niedostatecznej ilości powietrza, wkraplając je na gorące płyty żelazne; z gazami spalania uchodzi dużo stałego węgla w delikatnem rozpyleniu, pył ten osadza się w długich komorach. Od tej „sadzy płomiennej” odróżniamy cenniejszą, „sadzę lampową”, ta osadza się w postaci kłaczków z oleju lub gazu, palącego się w lampie pod bębnami lub talerzami obrotowymi, oziębianymi wodą, zbierają ją niezwłocznie maszyny. Sadza lampowa posiada najintensywniejszą czarność, bywa prawie wolna od mazi, ma największą siłę krycia; używa się do przedniego druku książek i litografji, farb olejnych i tuszu. *Czernią* zowią pozostałość od dystylacji drzewa, torfu, wywarów, kości, odpadków korkowych, delikatnie zmieloną, i pod nazwą winnej, kostnej i t. d. stosują do drukowania tapet, książek, do farb malarskich i pasty do obuwia; w przeciwieństwie do sadzy obfituje ona w popiół. Na pastę do obuwia czerń zarabiają z syropem ziemniaczanym, tranem albo gliceryną z niewielkim dodatkiem kwasu siarkowego lub witrjolu żelaznego.

### Olej skalny.

Lit. B. Pawlewski, Technologia nafty i wosku ziemnego, 1891; tenże, Sposoby oceniania wartości nafty; R. Załoziecki, Technologia nafty, 1894; tenże, Nafta i wosk ziemny, 1907; Dr. Kropaczek i J. Grzybowski, Borysław, 1914; J. Grzybowski, Przegląd obszarów naftonośnych Karpat polskich, 1919. Czasopismo „Metan”, rocznik 1917, 18; „Przemysł chemiczny”, 1919 i nast. Lwów. Kissling, D. Erdöl, 1908; tenże, Chemische Technologie d. Erdöls, 1915; Holde, Untersuchung d. Kohlenwasserstofföle und Fette, 1918. R. Zuber, Flisz i nafta.

Do skarbów ziemnych: kruszców, węgla, soli przybywa od 1859 olej skalny albo ropa naftowa; z początku jedynie źródło oświetlenia dostar-



cza dzisiaj inne swe składniki: benzynę, gazolinę, oleje smarne, parafinę, cenne produkty ostateczne i pomocnicze dla wielu gałęzi przemysłu.

*Powstanie.* Według niektórych badaczy olej skalny miał powstać z węglików metali i wody, prawdopodobniej jednak jest pochodzenia organicznego. Nie towarzyszy węglowi kopalnemu, albowiem substancja drzewa, obfitująca w tlen, daje w procesie zwęglania wyłącznie węgiel i gazy, ale może jest produktem rozkładu tłuszczów zwierzęcych i roślinnych wosków. Niższe wodne organizmy zwierzęce i roślinne, które dawniej, tak samo jak dzisiaj, pasorzytowały w błotach i spokojnych zatokach morskich, również i większe zwierzęta, zamierając i gnijąc pod wodą, pokrywały grunt *szlamem gnilnym*, sapropelem, woskiem alg, tłustym mułem: substancje azotowe butwiały, pozostawiały trwalsze tłuszcze, woski (dzisiejszy „wosk trupi”); tak powstawał ubogi w azot „bitum” a z niego pod ciśnieniem ziemi i przy współdziałaniu ciepła zależnie od miejscowych warunków węglowodory skalne rozmaicie spolimeryzowane lub zdepolimeryzowane. Dystylując tran rybi w wysokiej temperaturze pod ciśnieniem 4—10 atm., Engler przyrządził sztuczny olej skalny; kwasy tłuszczowe odszczepiały węglowodory, nie pozostawiając wiele węgla. *Lupek bitumiczny, oleisty* stanowią produkt przejściowy między *szlamem gnilnym* a *olejem skalnym*, bitum zaś, niemieckiego węgla wytlennego, *pyropisyt* pochodzi głównie z roślinnych żywic i tłuszczów. Węglowodory stałe oleju skalnego zowią *woskiem ziemnym* tam, gdzie występują samoistnie; zdarza się to rzadko. Bardzo rozpowszechniony *asfalt* jest produktem utlenienia i polimeryzacji oleju skalnego i bitumu oleistego.

*Występowanie.* W Pensylwanji przemysł naftowy ugruntował się od 1859 wraz z nowymi metodami wiertniczymi, rafinerjami i oświetleniem naftowym. Zasoby tamtejszych pól naftowych „appalachskich” zmalały znacznie od lat 30, ale wyrosły później „oleje” Limy, w Ohio i Indjanie, bogate znaleziska w Illinois, Teksasie, a świeżo osobliwie w Kalifornji i Meksyku. Znany już w starożytności olej skalny z Baku na południowo-wschodnim cyplu Kaukazu nad morzem Kaspijskiem eksploatują od 1872; ropa znajduje się tam na jakich 6 km.<sup>2</sup> powierzchni w warstwach trzeciorzędowych w potężnych masach. Znaczne znaleziska oleju skalnego posiada Polska, Rumunja, następnie Indie Wschodnie, holenderskie (Sumatra, Jawa, Borneo), angielskie (Birma), Japonja. Prawie we wszystkich krajach tu i owdzie występuje olej skalny.

W Polsce olej skalny występuje na Podkarpaciu w dawnej Galicji; obszar naftonośny ciągnie się na przestrzeni 400 km. od doliny Dunajca po Czeremosz; ślady ropy znaleziono w Karpatach w przeszło 300 gminach. Według obliczeń Zuber (r. 1897) teren naftowy obejmuje co najmniej 8000 ha. Na zachodzie w okolicy Gorlic olej lekki, niezbyt obficie ale długotrwale wydostaje się z warstw górno-kredowych inoceramowych. Liczne kopalnie powiatów Jasielskiego i Krośnieńskiego należą do eoceńskich warstw hieroglifowych, tak samo do eocenu zaliczamy dalej na wschód ciągnące się złoża roponośne w Sanockiem, Brzozowskiem, Ustrzyckiem, Turczańskiem, Samborskiem, Drohobyckiem aż do Kolo-myjszczyzny, ale również pokłady oligoceńskie w Sanockiem, Liskiem, Ustrzyckiem dostarczały przez długi czas znacznych ilości ropy, do nich należą kopalnie w Borysławiu i Tustanowicach. O występowaniu oleju skalnego w Karpatach wspominają podróżnicy XVIII w.; ludność miejscowa używała oleju jako smaru albo leku; pierwsze próby zastosowania



oleju skalnego do oświetlenia odnoszą się do 1810—1817, dopiero jednak usiłowania Ignacego Łukaszczyka we Lwowie w 1852 osiągnęły trwałe powodzenie. W r. 1855 zaprowadzono naftowe oświetlenie w szpitalu we Lwowie. Odtąd datuje się rozwój przemysłu naftowego w Polsce. Poza Karpatami znaleziono ślady ropy w Wólczy w Stopnickim, w Sędzinie i Biskupicach w Nieszawskim.

Olej skalny otrzymuje się z otworów wiertniczych, które pędzą na sucho albo szybciej z wodą i wykładają żelazem i rurami na kształt teleskopu. Z takich otworów, po rozszerzeniu w głębi przez rozsądzenie nitrogliceryną, najczęściej wypompowują olej; stale towarzyszy ropie woda słona i gaz ziemny (str. 33). Niekiedy następuje potężny wytrysk ropy; niektóre źródła bywają wydajne przez całe lata, inne wyczerpują się już w ciągu kilku tygodni. Olej skalny nie jest związany z jedną formacją geologiczną, nie znaleziono go jednak w kambrze. Ropa z Baku i Karpat należy głównie do formacji trzeciorzędowych.

Statystyka. Ogólna wytwórczość oleju skalnego wynosiła:

	1894	1908	1913
Stany Zjedn. Am. Płnc.	6,5 milj. t.	23,6 milj. t.	32,3 milj. t.
Kaukaz	5,0 " "	8,7 " "	9,2 " "
Podkarpacie polskie (Galicja)	130,000 t.	1,72 milj. t.	1,1 " "
Rumunja	70,000 t.	1,15 milj. t.	1,9 " "
Indje Holenderskie	115,000 t.	1,14 " "	1,5 " "
Meksyk	—	0,46 " "	3,0 " "
Indje Angielskie	41,000 t.	666,000 t.	1,0 " "
Japonja	21,000 t.	246,000 t.	250,000 t.
Niemcy	17,000 t.	142,000 t.	121,000 t.
Inne kraje	116,000 t.	255,000 t.	350,000 t.
Ogółem	12 milj. t.	38 milj. t.	51 milj. t.

W 1916 produkcja Stanów Zjednoczonych wzrosła do 38 milj. t. (wartości 330 milj. dolarów) z tego przypadło 38% na Oklahomę i Kansas, 30% Kalifornię, 12% na Teksas i Luisjanę, 6% na Illinois i 5,4% na Pensylwanję i Wirginję. Na Kaukazie wytwórczość znacznie spadła; 89% dawał Baku, 13% Groznyj. W Polsce na Podkarpaciu główny ośrodek produkcji stanowi okrąg Drohobycki z Boryslawiem i Tustanowicami na czele w Wschodniej Małopolsce 90%, następnie Jasielski — na zachód od pierwszego 7%; Stanisławowski na południowschodzie od tamtego ok. 3%. Obecna wytwórczość polską oceniają na 700—750 tysięcy (w r. 1919).

*Olej skalny* jest to ciecz rzadsza lub gęstsza o gęstości 0,8 do 1,0, jasno — brunatna do czarnej, jak smoła, o zapachu niezbyt przyjemnym; większą wartość mają oleje rzadsze od gęstszych. Pensylwanja, Podkarpacie, Sumatra dają oleje lekkie i rzadkie, oleje z Baku, ze środkowych i zachodnich Stanów Amerykańskich, niemieckie są gęstsze, olej z Burmy ma konsystencję masła. Często olej z otworu tego samego bywa różny, zwykle z większej głębokości bywa lżejszy i rzadszy niż z warstw płytszych.

Główne składniki oleju skalnego wszelkiego gatunku stanowią węglowodory, przeważnie nasycone z szeregu *metanu*  $C_n H_{2n+2}$  i *nafteny*  $C_n H_{2n}$ ; pierwsze przeważają w ropie pensylwańskiej, ostatnie w oleju z Baku ropa polska, zdaje się, zajmuje pośrednie miejsce (por. F. J. Skowroński „O występowaniu węglowodorów naftenowych w Galicyjskiej ropie naftowej”, („Metan” r. 1918, № 6 i nast.). Z węglowodorów nasyconych ropy pensylwańskiej wyosobniono m. i. pentany, heksany i np.  $C_{12} H_{22}$  (t. w. 225°),  $C_{18} H_{38}$  (t. w. 300°),  $C_{15} H_{30}$  (t. w. 247°). Nafteny odkryte jako nową grupę węglowodorów w 1884, są to wielometyleny cykliczne które różnią się tem od izomerycznych olefinów, że nie wiążą bromu Benzol i homologi jego występują obficie tylko w specjalnych gatunkach olejów np. w Kalifornijskim. Węglowodory nienasycone, *olefiny*,  $C_n H_{2n}$ , jeszcze uboższe od nich, i produkty ich polimeryzacji tworzą wszędzie główną część frakcji wysokowrzającej i są przyczyną powolnego utlenia



nia się oleju skalnego na powietrzu, zżywiczania. Powszechnie występują w ropie parafiny stałe, obfituje w nie ropa podkarpacka (5 — 8%), bardzo mało zawiera kaukaska z Baku (10,5%).

Wszystkie gatunki ropy zawierają nieco *tlenu* w postaci kwasów naftenowych i fenoli, lepsze gatunki są ubogie w *azot* i *siarkę* organiczne; 1—2%; N w olejach kalifornijskich odpowiada 6—15% zasad azotowych; olej z Teksasu zawiera 1—2% siarki, rafinuje się trudno i nadaje się tylko na paliwo. Podług zasadniczej cechy rozróżniamy olej skalny *parafinowy* i *asfaltowy*, pierwszy z racji dużej zawartości stałych parafin zbliża się do wosku ziemnego, drugi, bogaty w czarną żywicę, — do asfaltu. Również własności techniczne oleju metanowego odbiegają bardzo od oleju naftenowego.

*Dystylacja oleju skalnego.* Znaczną ilość ropy, w Stanach Zjednoczonych 40% wytwórczości, spala się w stanie surowym (por. 24) albo zużywa się przy budowie dróg. Z reguły olej skalny poddaje się uszlachetnieniu w rafinerjach, gdzie rozkłada się na benzynę, naftę do oświetlenia, gazolinę, olej smarny, parafinę i gudron. Rafinowanie rozpoczyna się stale od jednokrotnej dystylacji i podziału na 5 głównych frakcyj.

1. benzyna surowa, wrze do 150°, gęstość 0,65—0,77
2. nafta do oświetlenia, wrze od 150 do 300°, gęstość 0,75—0,87
3. gazolina, wrze w 300°—350°
4. olej smarny powyżej 360°; gęstość 0,87—0,95, stale oddystylowuje się w próżni z parą przegrzaną.
5. Czarna żywica (pak), zwana „gudronem albo asfaltem”.

Ilość poszczególnych frakcyj bywa rozmaita w różnych gatunkach:

Olej skalny	gęstość	Benzyna	Nafta do oświetlenia i gazolina	Olej smarny i reszta
Z Sumatry, lekki	0,77—0,80	30—40%	50—60%	5—10%
„ Pensylwanji	0,79—0,82	10—20%	50—70%	10—20%
„ Podkarpacia	0,85—0,90	0—5%	40—55%	40—45%
„ Baku	0,86—0,90	2—10%	25—35%	50—65%
„ Celle—Wietze ciężki	0,88—0,93	0—2%	5—10%	75—90%

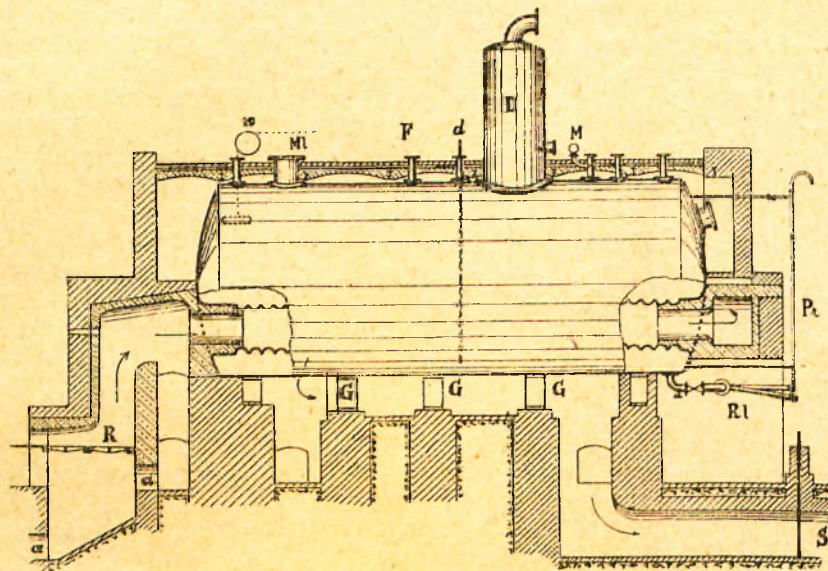
W dużych rafinerjach albo dystylują nieprzerwanie w dużych kotłach albo najczęściej w leżących kotłach walcowych, połączonych w baterję, ustawionych schodkami, olej podczas dystylacji przepływa z kotła do kotła. Z reguły oddzielają kilka frakcyj nafty i oleju smarnego.

Rys. 201 wskazuje kocioł firmy L. Singera z podgrzewaczem, całkiem wmurowany. Gazy spalania ciągną z rusztu *R* przez dwie rury płomieniste, wyłożone ztytu i z przodu szamotą, wracają przez boczny kanał i przeciągają pod kotłem na nogach *G* do kanału dymnego z szybrem *S*. *F* służy do napełniania, *d* — do wprowadzania pary, *M* — manometr. *Ml* — właz, *w* — pływak, *D* — deflegmator do pary oleju, *Rl* służy do wypuszczania reszty od dystylacji, a *Pr* do brania prób.

W państwowej odbenzyniarni w Drohobyczu ropa polska podgrzewa się ciepłem gorącej pozostałości z ostatniego kotła dystylacyjnego po odpędzeniu benzyny i nafty i odwadnia się (woda wywołuje silne pienienie się), następnie podgrzewa dalej ciepłem dystylatów z pierwszych kotłów dystylacyjnych, przyczem dystyluje już lekka benzyna. Następnie gorący olej przepływa kolejno przez baterję z 10 leżących kotłów, z których odpędza się wobec wzrastającej temperatury najpierw benzynę, potem naftę; wprowadzona para wodna do oleju ułatwia znakomicie dystylację. Dystylaty dostają się przez chłodnicę do odbieralnika, i segregują się podług frakcyj, spływając



przez odpowiednie krany do rozmaitych przewodów. Olej gorący po odpędzeniu zeń benzyny i nafty idzie zwykle w rafinerjach do drugiej baterji leżących kotłów, gdzie stosują parę przegrzaną i próżnię. Dystylaty drugiej baterji stanowią olej smarny, z ostatniego kotła tej baterji spływa stałe gęstszy lub rzadszy gudron. Bracia Nobel w Baku dystylują, po odpędzeniu benzyny, z pięciu baterji po 15—20 kotłów. pierwsze cztery dają różne gatunki nafty i olejów przejściowych, piąta — olej smarny!



Rys. 204.

*Dystylacja „cracking”.* Liczne rafinerje, które mają olej skalny, nie dający dobrego oleju smarnego albo dążą do lepszych wydajności nafty i benzyny, pracują podług systemu „cracking”, który od czasu braku benzyny przybrał znaczne rozmiary w Stanach Zjednoczonych Ameryki. Dystylują oleje mineralne powoli bez zastosowania próżni w wysokiej temperaturze: para w zetknięciu z gorącymi ściankami kotła rozkłada się, większe cząsteczki depolimeryzują się wprost; częściowo mamy dystylację rozkładową z wywiązywaniem się gazów; węgiel wydziela się w małej ilości.

Jedna z większych rafinerji Standard Oil Co — Bayonne Neuyork — dystyluje w ten sposób wprost surową ropę, przerabiając dziennie 6000 t. oleju skalnego z Illinois i Ohio; parę wywiązującą się odprowadza najpierw do deflegmatorów, skąd spływa zagęszczony ciężki olej, żeby znowu ulec dystylacji w kotłach. Gorące gazy rozkładu służą jako paliwo. Inne fabryki rozkładają jedynie ostatnie resztki w specjalnych kotłach cylindrycznych stojących, wysokich. Do procesu „cracking” nadaje się najlepiej olej metanowy. Lekki olej „crackingu” zawiera wiele naftenów, również olefinów (węglowodory aromatyczne powstają dopiero w bardzo wysokiej temperaturze) przeróbka dalsza odbywa się razem z frakcją benzyny i nafty. Otrzymywanie benzolu i homologów z oleju skalnego jest dotąd jeszcze za kosztowne. Por. K. Kling, O chemicznem uszlachetnianiu ropy naftowej i gazu ziemnego”, „Metan”, r. 1917. Nr. 9,10 Smoleński „Badania nad pirogenacją ropy naftowej”. Przemysł Chemiczny r. 1921.

## Benzyzna.

Benzyzna, wrząca poniżej 150°, osobiłwie najłatwiej wrząca frakcja, „eter naftowy” osiągnęła w latach 60-ych najpierw znaczenie jako odtłuszczacz w pralniach chemicznych na drodze suchej; zużycie masowe zaczyna się z chwilą zastosowania benzyny do odtłuszczania kości i nasion palmowych zamiast dwusiarczku węgla. W najnowszych czasach



dochodzi do tego ogromne zapotrzebowanie do silników benzynowych dla samochodów, aeroplanów, dlatego cena benzyny jest wyższa niż nafty: z 20 mk. w r. 1909 podniosła się do 40 mk. za 100 kg. w r. 1913. Ponieważ ropa amerykańska staje się uboższą w benzynę, a kaukaska zawierała jej wogóle mało, przeto Niemcy, które muszą wwozić, pokrywają swe zapotrzebowanie nie tylko z Ameryki, lecz również z Indyj Holenderskich i Rumunji, wwożą surową benzynę i w przeciwieństwie do nafty rafinują ją we własnych fabrykach.

Nowe źródło benzyny Amerykanie znaleźli w „mokrym” gazie ziemnym (str. 33), t. j. w gazie, który w przeciwieństwie do „suchego”, składającego się przeważnie z metanu, obfituje w jego homologi. Te homologi od znacznego ściśnięcia do 50 atm. i oziębienia skraplają się tak, że ze 100 m<sup>3</sup> gazu otrzymuje się 30–50 g. bardzo cennego eteru naftowego o  $d=0,65-0,72$ . Od niedawna rozwijający się ten przemysł miał dać w 1913 już 100,000 t. eteru naftowego. Benzynę sztuczną oprócz systemu „cracking’owego” daje dystalacja cięższych składników oleju skalnego pod ciśnieniem zwiększonym.

W Polsce pierwsza fabryka skraplania gazu ziemnego na „gazolinę” powstała w 1907 w Humniskach, ale dopiero fabryka w Bitkowie, wybudowana w 1913, wyprodukowała ok. 20000 kg. o  $d=0,700$ , wysoka gęstość wskazuje na znaczną ilość benzyny. Urządzona w 1914 w Borysławiu fabryka gazoliny daje gazolinę bezbarwną o  $d=0,650$ , w 1916 produkcja jej wyniosła 408,855 kg. Por. „Metan” rocznik 1917, str. 6. Wł. Szaynok „Wyrób gazoliny z gazu ziemnego”.

Surową benzynę łatwo oczyścić, gdyż zawiera jedynie niewiele węglowodorów nienasyconych, a składa się prawie wyłącznie z węglowodorów metanowych i naftenów. Z benzyny amerykańskiej wyodrębniono normalny pentan  $C_5H_{12}$  t. w. 36°,  $d=0,646$ ,  $n$ -heksan  $C_6H_{14}$ , t. w. 69°,  $d=0,677$  i kilka homologów; znajdują się w benzynie również 2 izopentany t. w. 28° i 9° i 4 inne heksany. W benzynie polskiej i kaukaskiej przeważają nafteny, te, posiadając jednakową temperaturę wrzenia, są znacznie cięższe od metanowych; gęstość benzyny surowej amerykańskiej, polskiej i kaukaskiej wynosi około 0,74, 0,75 i 0,77. Surową benzynę poddają czyszczeniu chemicznemu stężonym kwasem siarkowym i ługiem sodowym, podobnie jak naftę do oświetlenia, jednak w znacznie mniejszej ilości. Najczęściej już podczas dystalacji surowego oleju dzielą benzynę na lekką i ciężką. Wreszcie w aparatach kolumnowych, jak podano na str. 378, dystalują na następujące główne frakcje (benzynę podkarpacką przed wojną).

Gazolina I (eter naftowy) t. w. 30–85°,  $d=0,65-0,66$ , służy do wywabiania plam, do gazowania; dobrze oczyszczona przechowuje się w 15°, nie żywicząc, pozostaje bezbarwną.

Gazolina II, benzyna lekka, t. w. 50–95°,  $d=0,66-0,68$ , do pralni chemicznych.

Benzyna samochodowa, luksus, t. w. 50–105°,  $d=0,69-0,70$ , benzyna samochodowa I, t. w. 50–100°,  $d=0,700-0,705$ , do samochodów, do samolotów, lampek kopalnianych.

Benzyna do silników, t. w. 50–115°,  $d=0,715-0,720$ ; benzyna handlowa t. w. 70–115°, benzyna do czyszczenia (ligroina), t. w. 80–120°,  $d=0,74-0,75$ , benzyna ciężka do lakierów t. w. 80–130°,  $d=0,75-0,76$ .

Benzynę amerykańską (pensylwańską) frakcjonują na: 1) eter naftowy (gazolinę, solinę), t. w. 40–70°,  $d=0,65$ , 2) benzynę lekką, t. w. 60–110° i  $d=0,70$ , 3) benzynę ciężką, t. w. 100–140°,  $d=0,73$ , służącą do ekstrakcji tłuszczów, do samochodów ciężarowych, silników stojących, 4) benzynę do lakierów, ligroinę, t. w. 100°–180° (220°),  $d=0,78$  (0,80), zamiast terpentyny używa się jej do lakierów, pokostów, farb olejnych.



Poszczególne frakcje osobliwie do samochodów i samolotów, im w ściślejszych granicach wrą, czyli im są jednolitsze, tem są cenniejsze.

W pralniach chemicznych odzież, osobliwie wełnę, wprowadza się w ciągłym ruchu z benzyną w maszynach czyszczących zamkniętych, tłuszcz rozpuszcza się, brud usuwa, materiał następnie wypłókują również benzyną i suszą w wirówkach; benzynę regenerują na nowo. Często benzyna zapala się sama od iskier elektrycznych, które przeskakują między ściankami metalowemi naczyń, iskry wywołuje tarcie wełny, będącej w ciągłym ruchu. Podług Richtera zapobiega temu dodatek niewielki mydła magnezjowego do benzyny, który podnosi przewodnictwo, następnie „przyziemienie” aparatów, powszechnie przepisane. Niebezpieczeństwo zapalenia benzyny na składzie usuwają urządzenia Martini'ego i Hünckego, stosujące ciśnienie bezwodnika węglowego ( $\text{CO}_2$ ).

*Benzyna do silników i benzol.* Z powodu niedostatecznej ilości benzyny zaczęto stosować do samochodów benzol. Wartość opałowa benzyny i benzolu prawie jednaka ok. 10.000 Kal./kg., większe zużycie powietrza przez benzol uregulować łatwo przez nastawienie gazownika. Pierwszym warunkiem przydatności do samochodów jest łatwe gazowanie się: benzyna luksusowa do samochodów i samolotów o  $d=0,65-0,70$  powinna wrzeć między  $40^\circ-100^\circ$  ( $120^\circ$ ) i zawierać niewiele składników, wrzących powyżej  $100^\circ$ , benzyna II i III dla samochodów ciężarowych i stojących silników—niewiele składników powyżej  $140$  i  $150^\circ$ . Dla benzolu granica wrzenia wynosi  $80-120^\circ$ ,  $d=0,8$ ; benzol handlowy 90% zawiera toluol; zupełnie wolny od toluolu benzol jest nieprzydatny, gdyż zestala się w zimnie. Sama gęstość nie jest miarodajna. Poza lotnością również ważne znaczenie ma stopień oczyszczenia; olej od stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  powinien najwyżej zabarwić się na bladeżółto. Używany do innych celów spirytus wyłączony jest z zakresu paliwa dla silników z racji małej wartości opałowej, ok. 6000 Kal./kg., lepiej stosować mieszaninę spirytusu i benzolu. Używają jeszcze mieszanki benzolu z benzyną, przyczem benzol zabarwiają na czerwono krwią smoczą.

### Nafta do oświetlenia.

Dalsze traktowanie frakcji oleju skalnego, używanej do oświetlenia (str. 385), polega na chemicznem czyszczeniu stężonym kwasem siarkowym i ługiem sodowym.

Kwas siarkowy sulfonuje, utlenia i zwęгла substancje obce, część węglowodorów nienasyconych, rozpuszczając je z czarnem zabarwieniem, ług sodowy usuwa kwasy naftenowe, sulfonowe i resztki  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{SO}_2$ . Stosują kwas siarkowy 66° Bé albo 100%-wy w ilości 0,5 — 3%, tylko tyle, żeby olej stał się bezbarwnym i pozostał nim przez czas jakiś; za wiele kwasu niszczy węglowodory metanowe i nafteny. Kwasy naftenowe są to ciecze oleiste, sole ich po wysoleniu  $\text{NaCl}$  mają w Rosji duże zastosowanie jako mydła maziste.

Oczyszczanie chemiczne wykonywa się w dużych żelaznych, wewnątrz naolowionych „mieszalnikach“ — cylindrach stojących, u dołu zwężonych stożkowo i zaopatrzonych w kran wypustowy; mieszają, wdmuchując powietrze. Lepsze oleje pensylwańskie zużywają tylko 0,5%, większość jednak dzisiejszych frakcyj wymaga 2 — 3% kwasu siarkowego 66%. Kiedy czarny kwas z mazią osiadzie, wypuszczają go, a olej w tych samych mieszalnikach wymywają kilkakrotnie wodą.



następnie lugiem sodowym i znowu wodą. Uciążliwe bywa oczyszczanie olejów z dużą ilością siarki, znaczną część siarki usuwają podług Frasha przez dystalację ponad dużą masą tlenku miedziowego, który po użyciu regenerują. Po ostatnim przemyciu dystalat ów filtrują przez sól, wióry albo ziemię okrzemkową, która blichuje żółtawy olej.

Zwykły produkt handlowy amerykański „standard white” jest prawie jasny jak woda, z fluorescencją niebieskawą o  $d = 0,801 - 0,802$ , wrze w  $125 - 325/50^{\circ}$ . Nafta kaukaska „kerosin” jest nieco cięższa, podług ustawy  $d$  nie powinna przekraczać  $0,8265$  w  $15^{\circ}$ , najczęściej  $= 0,81 - 0,82$  a wrze w  $140 - 300^{\circ}$ , nafta polska (galicyjska) okazuje gęstość  $0,8057 - 0,8096$ , t. w.  $150 - 300^{\circ}$ .

Nafta wszystkich gatunków zawiera jeszcze  $10\%$  i więcej węglowodorów nienasyconych, rozpuszczalnych w większej ilości  $100\%$ -wego  $H_2SO_4$ ; one sprawiają, że nafta utlenia się powoli, gęstnieje i traci na sile świetlnej. W handlu decyduje o nafcie temperatura zapłoniczenia, która wskazuje stopień bezpieczeństwa, tę temperaturę oznaczamy w przyrządzie Abla; międzynarodowa umowa ustaliła prawnie jako najniższą normę na  $21^{\circ}C$ , zwykle dla amerykańskiej i polskiej „Standard white” wynosi ok.  $25^{\circ}$ , dla kaukaskiego „kerosinu”  $30^{\circ}$ .

Przedniejsze gatunki nafty otrzymuje się ze średnich frakcyj oleju świetlnego, staranniej oczyszczonych i po raz drugi dystalowanych, żeby graniczne temperatury zbliżyć do  $150 - 300^{\circ}$ ; amerykańska „cesarska” nafta, „salonowa” o gęstości nieco większej od  $0,79$  ma temperaturę zapłoniczenia  $35 - 40^{\circ}$ .

*Badanie.* Nafta do oświetlenia powinna być jasna, nie zdradzać silnej woni, nie pozostawiać na papierze tłustej plamy i nie brunatnieć ze stężonym  $H_2SO_4$  ( $1/10$  na objętość). W przyrządzie Abla podług przepisów dokładnie ogrzewa się naftę w zamkniętym naczyniu na kąpeli wodnej i oznacza temperaturę, w której nad olejem powstaje zapalająca się mieszanina gazów. Eksplozje w lampie naftowej zachodzą najczęściej z racji nieostrożnego nalewania albo wywrócenia lampy; w zbiorniku naftowym mieszanina gazów zawiera zwykle za wiele nafty, aby mogła wybuchnąć. Najgwałtowniej eksplodują mieszaniny z 1 obj. pary naftowej i 8—10 obj. powietrza.

Nafta różnych gatunków może się palić w lampie jednego typu; nafta kaukaska, cięższa od amerykańskiej, ale mniej lepka, wznosi się w knocie łatwiej, knot musi do płomienia doprowadzać więcej oleju, niż go się może spalić. *Lepkość* oznaczają w viskozymetrze Englera (str. 392). Zawartość siarki nie powinna przekraczać  $0,02 - 0,05\%$ . *Dystalacja* w kolbce Englera podaje skład oleju podług temperatury wrzenia składników, olej o przepisanej temperaturze zapłoniczenia może zawierać dużo łatwo wrzących składników, jeżeli znajduje się jednocześnie znaczna ilość frakcyj, wrzących powyżej  $300^{\circ}$ ; taki olej, spalając się, traci na sile oświetlenia, gdyż frakcje lekkie spalają się naprzód, a pozostają ciężkie.

### Olej gazowy. Olej średni.

Podczas dystalacji oleju skalnego po nafcie do oświetlenia przechodzi olej pośredni od  $0,83 - 0,90$ , jest on za ciężki do oświetlenia, a za rzadki na smary, stanowi dzisiaj poszukiwany artykuł, jako olej do silników, napędów, do gazowania, nawęglania; osobliwie od pewnego czasu służy do silników Diesla w takiej znacznej mierze, że „olej napędny” zalicza się do głównych produktów oleju skalnego. Również wzrasta zapotrzebowanie oleju średniego jako nawęglacza do gazu wodnego dla celów oświetlenia (str. 266). Olej do gazowania, nawęglania nie wymaga wcale oczyszczenia.



## Oleje smarne.

Smary mają na celu zmniejszenie tarcia dwóch ciał, przez co oszczędzamy na sile i ograniczamy zużycie się ich. Powierzchnie tarcia powlekają substancjami śliskimi, te wyrównują nierówności płaszczyzn, które nie bywają nigdy dokładnie równymi i oddzielają je od siebie tak, że pozostaje jedynie względnie nieznaczne wewnętrzne tarcie smaru. Smar jest tem doskonalszy, im większa jest jego adhezja do powierzchni, ta smarność idzie dość równolegle z lepkością, której odpowiada dokładnie wewnętrzne tarcie.

Wszystkie smary muszą być lepkie, ale nie zawsze bardziej lepki jest lepszy. Do lekkich, szybko obracających się wrzecion maszyn przedzalnicych, do maszyn do szycia i osi wirówek biorą olej rzadszy, ponieważ w przeciwnym przypadku wewnętrzne tarcie bywa znaczne i zużywa się za dużo siły, ciężkie maszyny, łożyska osi dużych kół zamachowych albo powierzchnie ślizgające się ciężkich kranów wymagają olejów lepkich, ponieważ ogromne ciśnienie powierzchni wyciskałoby i wyrzucałoby olej rzadszy i nie byłoby skutku smarowania. Smary do maszyn oziębiających, zegarów na wieżach, osi wagonów kolejowych w zimie muszą zachować ruchliwość w niskiej temperaturze, być „odporne na zimno”, żeby pociąg nie utknął; olej cylindrowy dla maszyn parowych nie może być za rzadki w 200° i parować; olej do silników wybuchowych nie powinien w razie częściowego spalania dawać węgla. W każdym razie smar powinien być wolny od kwasów, nie wysychać zbyt szybko na powietrzu, nie żywiczeć.

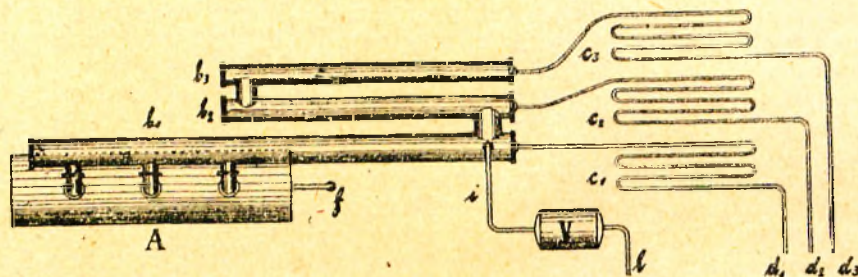
W dawniejszych czasach powszechnie używano na smary olejów roślinnych i zwierzęcych, osobliwie oleju rzepakowego, dzisiaj zaś prawie wyłącznie stosują tańsze oleje mineralne i mianowicie przeważnie frakcje oleju skalnego, wrzące powyżej 350°; many je do rozporządzenia o najrozmaitszym stopniu lepkości, dobrze oczyszczone wolne od kwasów i żywic, kiedy glicerydy z powodu zżelenienia albo zmydlenia w cylindrze parowym mogą odszczepiać kwasy. Zawsze jednak te oleje ustępują olejom tłustym, gdyż w wysokiej temperaturze stają się rzadkie prawie jak woda i wyciekają, dlatego do smarów cylindrowych dla lokomotyw, maszyn okrętowych dodają często zagęszczonego oleju rzepakowego i t. p. Najbardziej lepki nawet w wysokiej temperaturze jest olej rycynowy. Te braki smarów stawiają granicę przegrzanej parze ponad 300°, z którą nie związane są turbiny parowe, te w przestrzeni parowej nie zużywają smarów. Oleje mineralne stanowią istotną przynależność naszej epoki maszyn.

*Fabrykacja.* Często składniki oleju skalnego, wrzące powyżej 350°, spalają wprost, pod nazwą „mazutu” na Kaukazie najczęściej idą one do fabryk smarów. Olej skalny „asfaltowy” daje zwykle smar lepszy, niż „parafinowy”, z ostatniego wydostają naprzód parafinę, którą należy usunąć z oleju smarowego. Prawie wszystkie lepsze oleje mineralne poddają dystalacji, niekiedy jedynie stężają przez odpędzenie lżejszych składników. Frakcję z oleju smarowego oddystylowują łącznie z dystalatami oleju skalnego (str. 385), stale z zastosowaniem pary przegrzanej i zmniejszonego ciśnienia, gdyż wysoko wrzące węglowodory pod zwykłym ciśnieniem ulegają daleko idącemu rozkładowi i tracą lepkość; dystalaty rozdzielają przez frakcjonowane chłodzenie. Dopiero dystalacja z parą i w próżni uczyniła zadość wymaganiom stawianym olejom



mineralnym przez rozwój budowy maszyn; w szczególności system pracy zmienia się bardzo, zależnie od własności oleju skalnego, i wymaga wielkiego doświadczenia.

Rys. 205 podaje urządzenia do periodycznej dystalacji olejów smarnych. Do kotła z frakcją oleju smarnego *A* dostaje się para z *f*, która przegrzewa się do 300° w rurach z żelaza lanego, leżących na wolnym ogniu; *i* *V* służą do wypróżniania. Para z oleju wchodzi przez 3 rury do nieco pochylonych rur *b*<sub>1</sub>, *b*<sub>2</sub>, *b*<sub>3</sub> deflegmatora, skąd, na skutek frakcjonowanego chłodzenia, najcięższy dystalat zagęszcza się w rurze *c*<sub>1</sub>, średni w *c*<sub>2</sub>, najlżejszy w *c*<sub>3</sub> i odprowadza się każdy oddzielnie przez *d*<sub>1</sub>, *d*<sub>2</sub>, *d*<sub>3</sub>. Reszta wypuszcza się z kotła jako gudron.



Rys. 205.

Jeżeli dystalat zawiera parafinę, wtedy idzie do odpowiedniej fabryki, w której wydalają stałe składniki przez oziębianie, w przeciwnym razie bezpośrednio oczyszcza się zapomocą stężonego  $H_2SO_4$  i ługu sodowego. Ponieważ wszystkie wysokowrzące frakcje oleju skalnego zawierają obok węglowodorów nasyconych dużo nienasyconych, wieloolefinów, wielonaftenów i innych nieznanego pochodzenia, zużywa się 5%, a często znacznie więcej 66-stopniowego kwasu, który porcjami wprowadza się do mieszalników; strata na oleju wynosi 10% i więcej. Podczas ługowania mogą wytworzyć się trudno oddzielające się emulsje.

Dośkonale oleje maszynowe daje Baku. Przedniejsze oleje maszynowe i całkiem jasne „parafinowe” wymagają drugiej dystalacji w próżni; jako oleje wagonowe, ciemne „wulkanowe” mają zastosowanie częściowo nie dystalowane, lecz poniekąd uwolnione od żywicy. Zwykle nie dystalują olejów cylindrowych, lecz jedynie stężają; odpadki, ubogie w żywicę i parafinę, oczyszczają zapomocą kwasu siarkowego albo filtrowania mechanicznego przez ziemię okrzemkową, która wiąże barwiące żywice i inne ciała. Najlepsze oleje z naturalnymi protoparafinami otrzymuje się z Pensylwanji, powinny one posiadać prócz dostatecznej lepkości w wysokiej temperaturze wysoką temperaturę zapłnienia.

Przemysł olejów smarnych znajduje się jeszcze w okresie empirji; oczyszczanie chemiczne jest kosztowne, naraża na straty; usiłują zastąpić je innymi metodami, np. przez wymywanie alkoholem i t. p.

Wzorce ważniejszych olejów smarnych.	gęstość	lepkość w 20°, w 50°	Temperatura zapłnienia
Olej wrzecionowy	0,87—0,90	5—10	160—190°
Olej do kompresorów w maszynach do wyrobu lodu sztucznego	do 20° ciekły	5—7	150°



Olej maszynowy lekki	0,90—0,92	10—25	190—220°
Olej maszynowy ciężki	0,91—0,94	25—40	200—250°
Olej cylindrowy	0,90—0,95	20—60	250—320°
Olej wagonowy			
letni	{ na kolejach 0,90—0,94	40—60	7—10 160°
zimowy	{ pruskich 0,90—0,94	25—45	4,5—7,5 145°

*Waselina*, galareta skalna. Znany smar do maszyn, tłuszcz do skóry — powstała waseline, bardzo ceniona dla wielkiej lepkości, nieznacznej lotności, jest mieszaniną o konsystencji maści olejów z protoparafinami z nieprzedystylowanego oleju skalnego; te „protoparafiny” wydzielają się w postaci najdelikatniejszego żelu, prawie bezkształtne. Otrzymuje się waseline z ciemnych nawpół stałych odpadków wraz z olejem cylindrowym bez dystalacji i, jeśli można, bez kwasu siarkowego, filtruje się ją przez ziemię okrzemkową, ale całkowicie odbarwić ją trudno. Jasną sztuczną waseline przyrządzają z mieszaniny cerezyny albo miękkiej parafiny z najcięższym olejem parafinowym, nie dorównywa ona jednak naturalnej. Waseline jak każdy smar mazisty albo stały wytłaczają przez ciśnienie z maźnicy.

*Badanie.* Oznaczamy lepkość w cechowanyim wiskozymetrze Englera; 200 cm<sup>3</sup>. oleju wypuszczamy w pewnej temperaturze z wąskiego otworu przepisanej formy i szerokości; czas wypływu porównujemy z okresem wypływu wody w takiej samej temperaturze. Dalej oznaczamy „zachowanie się w zimnie”, t. j. ruchliwość w niskiej temperaturze; „temperaturę zapłonienia”, ogrzewając w otwartym tyglu na kąpeli piaskowej (ciężkie oleje maszynowe, za zbliżeniem płomyka, powinny zapalić się dopiero powyżej 200°, oleje cylindrowe w 300°); zawartość żywicy przez strącenie benzyną i alkoholo-eterem, zdolność żywiczienia, zawartość kwasów, tłuszczów zmydlalnych i olejów żywicznych. Do badania bezpośredniego „smarności” skonstruowano przyrządy skomplikowane, w których można wprowadzić w ruch płaszczyzny tarcia z różną szybkością, obciążeniem i temperaturą. Zarządy kolei mają własne przepisy badania.

*Proszek do odbarwiania.* Do odbarwiania ciemnych olejów mineralnych i tłustych nadaje się doskonale „czern” z procesu dawnego fabrykacji czerwonej soli cyjanowej (str. 163), posiada ona większą siłę przyciągającą, niż węgiel kostny, ale stała się bardzo rzadką i drogą. Zwykle stosują „ziemię okrzemkową”, ziemię bielącą z Florydy, florydynę, naturalny wodorokrzmian glinu i magnezu, wolny od węgla; działanie jego jest słabsze, niż czerni, ale dla olejów mineralnych niezbędne, zatrzymuje barwniki „pak i nienasycone węglowodory”. Doskonale odbarwiają nowsze sztuczne produkty, „tonsil” i „frankonit”, składający się głównie z uwodnionej krzemionki. Temi substancjami napełniają cylindry żelazne i filtrują przez nie oleje na gorąco, w razie ich nieskuteczności, odoliwiają je benzyną i regenerują, ostrożnie wyprażając na wolnym ogniu.

### Parafina i gudron.

W r. 1830 Reichenbach odkrył parafinę jako stały składnik smoły drzewnej, nazwę swą otrzymała dla swej odporności wobec czynników chemicznych (parum affinis.). Składa się z blaszek krystalicznych węglowodorów szeregu metanu, C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, który również oznaczono mianem parafinów; jednak lepiej nazwę tę zachować dla stałych technicznych wę-



glowodorów. Aczkolwiek już Reichenbach zaproponował parafinę do wyrobu świec, dopiero jednak J. Young w Szkocji stał się twórcą przemysłu parafinowego i świec parafinowych; on powołał do życia dystalację tamtejszych lupków oleistych, podczas której obok olejów ciekłych oddystylowują obficie stałą parafinę. Około 1860 powstała w Saskiej Turynji podobna wylewnia węgla brunatnego, z mazi otrzymywanej uzyskiwano olej ciekły i parafinę. Tymczasem dołączyła się do tamtych parafina z oleju skalnego, fabrykacja jej przewyższyła znacznie produkcję szkocką i niemiecką. Niektóre gatunki oleju skalnego parafinowego obfitują tak dalece w stałe węglowodory, że w temperaturze zwykłej mają konsystencję masła (Burma), olej polski zawiera często 5%, nieraz 10%, pensylwańskie i inne amerykańskie 1—3%, gdy olej z Baku zwykle zaledwie 0,5% parafiny. Rafinerja w Pardubicach wytworzyła w 1912 więcej, niż całe Niemcy. Galicja w 1904 54000 t., Stany Zjednoczone wywiozły w 1905 73000 t. wartości 33 milionów mk., obecnie nie tylko zużywają swoją parafinę lecz nawet przywożą z Europy.

Parafina z surowego oleju skalnego jest to drobnokrystaliczna „protoparafina”, o ile dotąd wiadomo, należy do węglowodorów szeregu metanowego bez domieszki naftenów. Podczas dystalacji przeobraża się w łuski krystaliczne „pyroparafiny”, składnika parafiny handlowej; jeżeli dystalować bez próżni, powstają jednocześnie produkty dalszego rozkładu, oleje. Wydzielają parafinę, wymrażając dystalaty w oziębielniach najpierw w zwyczajnej temperaturze, następnie zapomocą maszyn oziębiających do  $-10^{\circ}$ — $-15^{\circ}$ .

Drobne zakłady używają blaszanek, jak do fabrykacji lodu, po napełnieniu olejem zawieszają je w roztworze soli, oziębionym do  $-20^{\circ}$ . „Masa parafinowa” brejowata przepompowuje się do dużych, mocnych pras filtracyjnych, komorowych i ramowych bez urządzeń do wymywania; ciśnieniem do 15—20 atm. ciekły olej wytłacza się przez płótno. Z pras ciepłych, w których obiega ciepła woda w płytach, otrzymuje się najprzedniejszą twardą parafinę w dużych łuskach o wysokiej temp. topnienia, olej tłoczony na zimno idzie jeszcze raz do oziębielni, często po ponownej dystalacji w próżni i daje „parafinę miękką” o niskiej temp. topnienia.

Placek parafinowy po wytłoczeniu zawiera jeszcze olej, ten usuwano dawniej przez przetopienie z 10% benzyny i zestalenie na wodzie zimnej i, po pokrajaniu na kwadratowe płytki, przez prasowanie hydrauliczne pod ciśnieniem. Tę metodę kosztowną z racji dużego nakładu pracy ręcznej wyrugował sposób „pocenia”; wynaleziony w 1871 r. w Szkocji, następnie zapomniany, znajduje dzisiaj zastosowanie we wszystkich większych fabrykach. Masa parafinowa z prasy filtracyjnej ogrzewa się całkiem wolno; olej „poci się” i ścieka kroplami, rozpuszczając niewielką ilość substancji stałej.

W „poceniu suchem” ogrzewa się powietrzem. W komorach ustawia się duże płaskie ramy jedne nad drugimi z powierzchnią z sita nad dnem. Najpierw puszcza się zimną wodę, potem stopioną parafinę surową, ta zastyga na wodzie. Wodę spuszcza się i komory ogrzewa rurą z parą, poczem olej ścieka kroplami. W „poceniu mokrem” placki parafinowe ogrzewa się wprost ciepłą wodą tak, że olej wznosi się do góry. Pocenie należy powtórzyć raz, dwa razy; uwolnioną od oleju parafinę rozkładają przez topienie frakcjonowane na parafinę twardą i miękką. Wreszcie należy parafinę oczyścić zapomocą trochy kwasu siarkowego i ługu sodowego, wyblelić na jasną masę jak woda, filtrując przez czern lub ziemię okrzemkową. Olej z fabryki parafiny idzie całkowicie do fabryki smaru.



*Parafina* twarda tworzy duże luski masy krystalicznej, podobnej do wosku, mało plastycznej, nielepkiej, w odróżnieniu od stearyny prześwieca pięknie, nie ma ani zapachu, ani smaku, rozpuszcza się skąpo w alkoholu, obficie w eterze, benzynie, dwusiarczku węgla, w próżni dystyluje się bez rozkładu. Zawiera 85—86% C i 14—15% H, najczęściej nieco tlenu, gęstość wynosi 0,91 i wyżej. Parafina zwyczajna, topniejąca w 52—56°, jest dość twarda, produkt o temp. topnienia niższej—do 30° jest miękniejszy, ale zawsze krystaliczny i nie lepki. Wyodrębniono poszczególne składniki parafiny, jak normalny  $C_{22}H_{56}$  o temp. topn. 44,4°,  $C_{28}H_{58}$  i inne. Niekiedy udaje się z oleju skalnego wydzielić składniki, podobne do cerezyny z temp. topnienia do 75°, są to produkty niecałkowitej przemiany protoparafiny. Parafina twarda służy prawie wyłącznie do wyrobu świec (str. 442). Im wyższa temperatura topnienia, tem większa wartość handlowa parafiny; ujemnie wpływa na świecę własność parafiny zmiękczenia się znacznie niżej temp. topnienia; temperaturę zmiękczenia, ale nie topnienia podnosi dodatek stearyny (por. str. 434), inne dodatki, jak wosk montanowy, anilid stearynowy nie utrzymały się, gdyż nie tworzą z parafiną mieszaniny jednorodnej. Parafinę miękką stosują do nasycania zapalek „szwedzkich”, do woskowania drzewa, nitok, do apretury tkanin, wełny, skóry, papieru, do izolacji kabli, do uszczelniania butelek, puszek z konserwami, do konserwacji owoców, które powlekają cienką warstwą parafiny.

*Gudron, asfalt sztuczny.* Odpadki od dystylacji olejów smarnych wychodzą z kotła jako rzadszy lub gęstszy „gudron” albo miękniejszy lub twardszy „asfalt”; bardzo znaczne ilości 30—40% tych produktów zawierają oleje z Kalifornji. Ten sztuczny asfalt stosują jako dodatek do asfaltu twardego naturalnego, żeby go zmiękczyć, albo w fabrykacji brykietów z węgla kamiennego, papy na dachy, do izolacji fundamentów i do innych celów. Często w rafinerjach oddystylowują je w osobnych małych kotłach na koks, odchodzi jeszcze sporo oleju a pozostaje koks pęcherzowaty z skalnego oleju, zawiera on niewiele popiołu i znajduje wielki popyt na elektrody, do lamp łukowych.

### Wosk ziemny.

Lit. *Lach*, Ceresinfabrikation, 1911 i *B. Pawlewski*, Technologia nafty i wosku ziemnego, r. 1891; *R. Zaloziecki*, Nafta i wosk ziemny, 1907.

Wosk ziemny, zwany jeszcze ozokieritem, bywa stałym składnikiem wielu olejów skalnych, a składa się z mało krystalicznych, protoparafinów  $C_nH_{2n+2}$ , które są izomeryczne z krystalicznymi stałymi węglowodorami technicznej parafiny, posiadają jednak znacznie większą wartość od nich. Jedyną producentką wosku ziemnego w Europie jest Polska; w drobnych ilościach występuje w. z. w licznych miejscowościach w Karpatach, większe jednak złoża jego znaleziono dotąd w niewielu miejscach: w Borysławiu; Wolance, Truskawcu w drohobyckiem, w Dzwiniaczu, Staruni i Mołotkowie w nadworniańskim. Najlepiej poznane złożo borysławskie zawiera wosk w żyłach, przecinających pokłady mioceńskie i oligoceńskie. Żyły okazują różną miąższość i liczebność. W Borysławiu stwierdzono większą ilość żył jeszcze w głębokości 400 m., poniżej żyły stają się rzadsze, ale sięgają do 800 m. Zawartość żył składa się z rozartego materiału skalnego łupków, piaskowców, przesyconego woskiem, obok płatów, gniazd i żyłek czystego wosku; lep skalny stanowi główny przedmiot urobu górniczego i zawiera czystego wosku od 0,03% do 7%, średnio 0,85%. Początek górnictwa w. datuje się od 1860, produkcja roczna przed wojną wynosiła ok. 2500 t. Wosk ziemny przerabiał fabryki w Drohobyczu, Lwowie, Sosnowcu



Warszawie, przytem 75% na cerezynę, resztę na materiał izolacyjny, impregnacyjny. Inne znajdowiska wosku ziemnego na Kaukazie i w Stanach Zjednoczonych były przed wojną mało eksploatowane; próby wydosobnienia czystego wosku z oleju skalnego nie powiodły się dotąd na większą skalę. Surowy wosk ziemny okazuje skład normalny 84,94% C i 14,87% H, gęstość jego waha się między 0,90—0,97, temp. topnienia zależy od twardości i domieszek ciekłych, waha się w granicach 60—100°, średnio wynosi 68—82°.

Dystylacja surowego wosku daje oprócz olejów krystaliczną parafinę, dlatego wytopiony zapomocą gorącej wody wosk oczyszczają od żywicy asfaltowych kwasem siarkowym, a następnie proszkami odbarwiającymi, jest to proces kosztowny i naraża na straty.

Surowy wytopiony wosk w kotłach z żelaza lanego ogrzewa się z 20—25% dymiącego kwasu siarkowego do 140—180°, dopóki nie zacznie się wywiązywać energicznie SO<sub>2</sub>, wtedy zawartość kotła dzieli się na czysty wosk i czarną żywicę kwaśną; produkt biały wymaga dwukrotnego traktowania kwasem. Potem filtrują przez „czerń” (str. 392); ziemia okrzemkowa działa nieskutecznie, lepiej „tonsil”. Wosk, który po wytlóczeniu w prasie filtracyjnej pozostaje w proszku odbarwiającym, luguje się benzyną.

Wosk ziemny oczyszczony, bezbarwny albo żółtawy zwie się *cerezyną* albo woskiem sztucznym, topi się w 60°—80°, bardzo podobny fizycznie do wosku pszczelnego, mało krystaliczny ugniata się na gorąco, jest „plastyczny”, przylega, ale nie jest lepki (jak łój), te własności dzieli z woskiem pszczelnym, gdy większość innych twardych wosków, jak wosk montanowy (str. 399) karnauba (str. 422), wosk japoński, łój chiński (str. 419), a także parafina nie posiadają tych własności wcale albo tylko w stopniu niedoskonałym. Cerezyna, po zarobieniu z terpentyną, służy do woskowania posadzek, mebli, trzyma się mocno drzewa, także do modelowania, do wyrobu sztucznej wazeliny i jak wszystkie woski trudno topliwe do fabrykacji świec; najwięcej świec cerezynowych używa kościół prawosławny; często do uli pszczelnych wkładają plastry cerezyny, jeszcze częściej fałszują samą cerezynę tańszą parafiną, którą trudno oddzielić; cerezyna rozpuszcza się nieco mniej w alkoholu i dwusiarczku węgla niż parafina.

## Asfalt.

Lit. Köhler *Natürlicher und künstlicher Asphalt*, 1913, R. Cieslewski, *Asfalt naturalny i sztuczny w budownictwie*, r. 1918.

Asfalt naturalny, smoła ziemna, górska jest produktem odpadkowym oleju skalnego, wyschłym i żywiczałym na skutek polimeryzacji i utlenienia, zawiera siarkę, często powyżej 5%, nadto tlen i azot. Znaczne pokłady asfaltu znajdują się na Trinidadzie, w Syrii (morze Martwe); kamień asfaltowy (wapień bitumiczny z 10—20% asfaltu występuje w kantonie Neuchâtel (Travers), w Sycylii, w Hannoverze (Limmer i Vorwohle) i wielu innych miejscowościach. Przejście od asfaltowego oleju skalnego do twardego asfaltu stanowi „maź górska”. Jezioro asfaltowe na wyspie Trinidadzie Ameryki Środkowej ma 60 ha i głębokość (przeszło 60 m. jest jak stałe, ale płynne jednak powoli; asfalt surowy zawiera jakie 40% bitumów, 30% pcniołu, 30% emulsji wodnej; czysty bitum zawiera 60% S i 1% N. „Trinidad épuré” handlowy z 60% bitumów, jest asfaltem stopionym na miększy gudron z mniejszą lub większą ilością odpadków oleju skalnego, ponieważ sam jest zbyt twardy. Gudron stosują do asfaltowania komór w fabrykacji kwasów, chlorku wapna, do izolacji wilgotnego muru, na papę dachówkową, do ochrony od rdzy, na lakiery. Asfalt ze zmielonym wapieniem lub z kamieniem asfaltowym, z piaskiem, żwirem służy na posadzki asfaltowe, chodniki, bruki, baseny; „asfalt lany” na chodniki zawiera zwykle 14%—18% bitumów. Własność czystego asfaltu nierozpuszczania się po naświetleniu zużytkowują w fotocynkografii.



Najważniejsze zastosowanie asfaltu jest na bruk; asfalt ubijany, naturalny zmielony kamień asfaltowy albo zmieszany z trochę asfaltu trinidadzkiego i odpadkami oleju skalnego kładzie się na suchym podkładzie z betonu i ubija gorącymi walcami lub bijakami, taki bruk wyróżnia się twardością, sprężystością, trwałością, czystością i niehałaśliwością, zawartość bitumów wynosi 10 — 12%. W Stanach Zjednoczonych Am. Półn. bruk asfaltowy jest bardziej rozpowszechniony niż w Europie; „asfalt walcowany” zwykle z asfaltu trinidadzkiego, odpadków oleju skalnego i wysuszonego kamienia tłuczonego rozwalcowuje się na ulicy parowym walcem. Tanszy jest asfalt „makadam”. Bruk „mokadam” nasycają podczas suchej pogody bitumami i walcują.

Bruk asfaltowy lub smołowy staje się coraz bardziej niezbędnym i na drogach wiejskich ze wzrostem komunikacji samochodowej, ale konserwacja dobra jego wymaga zwykle większych kosztów, nie wystarcza zwykle spryskiwanie smołą np. z węgla kamiennego.

„Asfalt sztuczny”, „pak” pozostaje w znacznej ilości od dystalacji smoły z węgla kamiennego, brunatnego, ustępuje on naturalnemu asfaltowi co do twardości i elastyczności, zawiera często domieszkę stałego węgla (str. 382), mało właściwy do brukowania, używa się jednak na papę dachówkową, do malowania i t. d. W najbliższym pokrewieństwie z asfaltem naturalnym pozostają odpadki z oleju skalnego asfaltowego; (por. str. 394).

### Smoła z węgla brunatnego.

Lit.: *Scheithauer*, Die Schwelteere, 1911, *Gräfe*, Braunkohlenschweleerei, w „*Ulmannie*” 19 5.; *Erdmann*, Chemie der Braunkohle, 1907.

W Turynji saskiej znajdują się liczne mniejsze i większe pokłady węgla brunatnego starszego trzeciorzędu o miąższości 30 — 60 m., niekiedy tuż pod powierzchnią tak, że urabiają je w odkrywkach. Warstwy leżą prawie poziomo i okazują naprzemian ciemne i jasne złoża. Ciemny węgiel jest zwyczajnym paliwem kopalnym, jasny natomiast stanowi cenny materiał, który zawiera bitumy podobne do wosku. Poszczególne występujący czysty bitum „wytlewny”, jako „pyropissyt” jest pochodzenia roślinnego, mianowicie powstał z żywicy i tłuszczów zarodników, nasion; z butwienia świata roślinnego pod wodą powstał zwyczajny węgiel brunatny, w razie obfitszego dopływu powietrza węgiel „wytlewny” z trudno utleniającymi się bitumami.

Węgiel ziemisty z dużą zawartością wody idzie na opał jako tanie paliwo wprost albo po wysuszeniu i zbrykietowaniu, węgiel wytlewny poddają od 1855 r. procesowi uszlachetnienia przez dystalację, przyczem odchodzi oprócz wody i gazu smoła, a pozostaje reszta—koks. Ta smoła z węgla brunatnego dostarczyła pierwszej w Niemczech nafty do oświetlenia — „oleju solarowego” i bardzo cennego składnika — parafiny stałej do wyrobu świec. Dla zaoszczędzenia olejów dystalujących, a osobliwie parafiny, węgiel wytlewają w niskiej temperaturze pod zmniejszonym ciśnieniem w cylindrach stojących z szamoty z nasadą dzwonową; węgiel wypełnia jedynie wąską przestrzeń płaszczu i szybko ogrzewa się przez otaczające z zewnątrz gazy gorące. Odkąd węgiel wytlewny z większą zawartością bitumów stał się rzadszym, ze 100 kg. węgla surowego otrzymuje się tylko 5—10 kg. smoły obok 30 kg. koksu, 55 kg. wody i 6 kg. gazu.

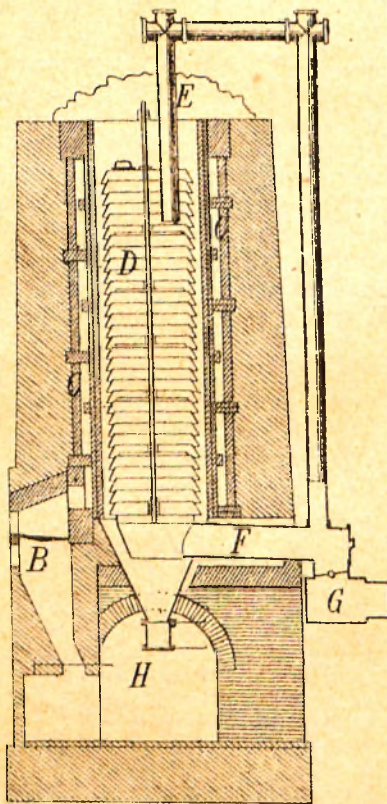
Rys. 206 podaje cylinder do wytlewania podług Scheithauera. Cylinder z szamoty, wysoki na 8—10 m., posiada wewnątrz pierścienie dzwonowe z żelaza lanego, umocowane na drążku; drobne kawałki z góry zarzuconego węgla wypełniają jedynie wąski pas płaszczu między pierścieniem a ścianą szamotową. Gaz gorący, przeważnie powrotny gaz z wytlewania po kondensacji, wespół z gazem z rusztu B wznosi się



kanalami C do góry i ogrzewa do coraz wyższej temperatury osuwające się warstwy węgla. Produkty dystalacji w postaci pary wchodzi do wnętrza dzwona, u góry przez rurę E para wodna, u dołu przez F ciężkie węglowodory doprowadzone zostają do głównego przewodu G, nagłone przez ekshaustor. Na dole cylinder przechodzi w żelazny stożek, który kończy się małym walcem, zamykanym dwoma szybrami, tędy wydostaje się od czasu do czasu koks, zwany „Grudekoks”, poczem znowu zarzuca się węgiel z góry. Górny wylot cylindra pokrywa się wysoką warstwą.

Dystylaty ze znaczną zawartością pary wodnej zagęszczają się w długim szeregu rur stojących i leżących na skutek oziębiania na wolnym powietrzu, całkowita kondensacja z powodu dużej domieszki gazów jest uciążliwa. Te gazy w ilości ok. 10 m<sup>3</sup> na 1 kl. węgla zawierają sporo CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S i idą z powrotem do paleniska lub służą do napędu silników.

Smółka brunatna o bardzo nieprzyjemnej woni ma gęstość 0,82 — 0,93, w zimie nabiera konsystencji ciasta i różni się zasadniczo od smoły z węgla kamiennego z racji większej zawartości tlenu i niższej temperatury dystalacji; również nie jest podobna do smoły z drzewa, gdyż nie zawiera kwasu octowego i spirytusu drzewnego. Głównie składa się z ciekłych i stałych węglowodorów szeregu metanowego, obok nich zawiera sporo węglowodorów nienasyconych, także aromatycznych, dużo krezotolu, o własnościach fenoli, wreszcie związki siarki i azotu (niewiele). Smółkę poddają najpierw jeszcze raz dystalacji i dzielą na dwie frakcje główne: *surowy olej* i *masę parafinową*, pozostaje pak albo koks. Dystalację wykonywa się, jak w wielu następnych przypadkach, pod zmniejszonym ciśnieniem (z próżnią) i przy pomocy pary wodnej.



Rys. 206.

Rys. 207 podaje aparat próżniowy (vacuum) do smoły i olejów. Alembik dystalacyjny z żelaza łanego A z płaskim hełmem, z wstawą do napełniania, wentylem bezpieczeństwa i rurą odpustową, ogrzewa się paleniskiem rusztowem; dystylaty zagęszczają się w węzownicy, ściekają przez przewód z wziernikiem frakcjonowane zapomocą kranu 4-drożnego h do odbieralników E i E<sub>1</sub> skąd zabierają je przewody f<sub>1</sub>, f<sub>2</sub> i f<sub>3</sub>. Do rozrzedzenia powietrza służy ssawa powietrzna G. Mur ogniowy oddziela alembik od odbieralników. Dystylują najpierw na „pak”, aby móc pozostałość jeszcze w stanie ciekłym usunąć przez B, w drugim mniejszym alembiku odpędzają dalej na koks.

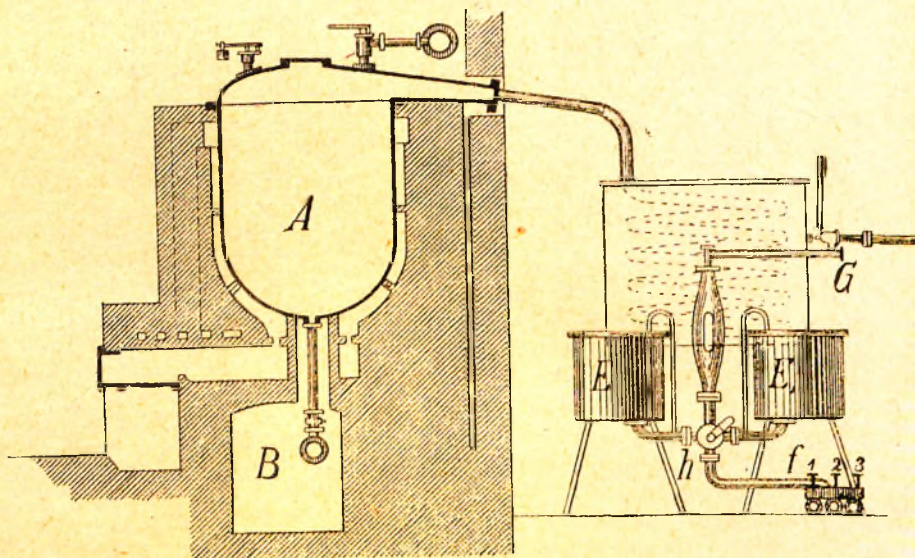
Obydwie frakcje, najpierw masa parafinowa, zastygającą po oziębieniu w łuski, jako główna frakcja oczyszcza się pokolei zapomocą rozcieńczonego kilku % stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, następnie wodą, ługiem sodowym albo barowym w „mieszalnikach”, jak podano na str. 388, po oziębieniu krystalizuje parafina. Surowa parafina prasowana przetapia się z 10% benzyny albo jeszcze lepiej uwalnia się od oleju przez „pocenie”, dalej odbarwia się zapomocą czerni i rozdziela na *parafinę twardą* o temp. topn. 52—56° i miękką (str. 394).

Część główną smoły z węgla brunatnego stanowią *oleje*, niewielka ilość benzyny o temp. wrz. 100—200° zużywa się we własnych fabrykach, *olej solarowy*, trudny do oczyszczenia o temp. wrz. 130—240° i gęstości



0,83 służył dawniej do oświetlenia, obecnie do czyszczenia i do silników. Najcenniejszy jest *olej ciężki* o gęstości 0,86—0,93, który odchodzi obficie; przez czas długi był on głównym materiałem surowym gazu olejowego (str. 273), a i dzisiaj służy do gazowania, do nawęglania gazu wodnego, do motorów Diesla, jak odpowiednie frakcje oleju skalnego. Najcięższy *olej parafinowy* ( $d=0,90-0,93$ ) służy jako smar do wyrobu sztucznej wazeliny i najczęściej do silników Diesla.

*Koks*, z powodu proskowatości, wydawał się z początku niezdatnym do palenia i uchodził za bezwartościowy produkt odpadkowy. Jednak skonstruowano osobliwe paleniska, zamknięte skrzynki z blachy żelaznej z ruchomymi drzwiczkami do powietrza, w tych paleniskach można spalać koks ten bez rusztu. Dla małego zużycia paliwa koks taki stał się bardzo pożądanym opałem w gospodarstwie domowym i stanowi obecnie wielce cenny produkt uboczny dystalacji węgla brunatnego. Wartość jego opałowa wynosi 6000—7000 Kal.



Rys. 207.

Z produktów ubocznych mniejszej wagi wymienić należy: kwaśny „olej krezotowy”, który składa się z krezolu  $C_6H_3(CH_3)(OCH_3)OH$  i innych wyższych fenolów, a przechodzi do ługu przy oczyszczaniu dystalatów wodorotlenkiem sodowym; „zasady pirydynowe” (te wydzielają z kwasu, użytego do oczyszczenia); wreszcie pozostałe od dystalacji olejów gudron, pak i koks. Amonjak powstaje w niewielkiej ilości, nie wydobywa się go z niemieckiego węgla brunatnego.

W r. 1911 było w Niemczech 14 fabryk, które przerobiły 74370 t. smoły z węgla brunatnego wartości 3,6 milj. mk. i wytworzyły 43800 t. olejów, 11800 t. parafiny surowej i 8600 t. gudronu, paku i oleju krezotowego. Od 25 lat przemysł ten stoi w miejscu. Poza Niemcami przemysł wylewania rozwija się w Czechach; w Polsce dotąd przemysłu tego nie mamy.

*Olej z łupków.* Daleko większe rozmiary od niemieckiego osiągnął przemysł parafinowy, szkocki. Tam przerabiają łupek oleisty, dawniej



węgiel boghead (świecowy), obecnie shale (listkowy), jest to skała bitumiczna, łupkowa; znaczną zawartość bitumów, obfitujących w azot, zawdzięcza prawdopodobnie substancji zwierzęcej, „szlamowi gnilnemu” (sapropelowi) zbutwiałych organizmów morskich, błotnych, a więc ryb i t. d. Takie łupki oleiste znaleziono również w Australji, w Niemczech w jedynej kopalni Messel pod Darmstadtem. Przeróbka łupków odbywa się podobnie jak wylewanie węgla brunatnego. Główne produkty są to i tutaj ciekłe oleje, koks z wielką zawartością popiołu nie do użytku, ważny produkt uboczny stanowi siarczan amonu.

W 1909 Szkocja wyprodukowała z 3 milj. tonn łupków oleistych 280000 t. surowego oleju i 57000 t. siarczanu amonowego, olej surowy dał 85000 t. oleju do oświetlenia, 16000 t. oleju do silników, 40000 t. oleju gazowego smarów i 25000 t. parafiny; prawie te same daty dotyczą 1916. Pierwsze miejsce zajmuje fabryka J. Younga w Glasgowie.

### Wosk montanowy.

Nowością w niemieckim przemyśle wylewania węgla brunatnego jest produkcja „wosku montanowego, pierwotnego bitumu; po 10 latach prób bezowocnych udało się go z wysuszonego węgla wylewnego wyekstrahować zapomocą wrzącego benzolu w zmodyfikowanym przyrządzie Soxhleta; po odpędzeniu benzolu otrzymuje się masę czarnobrunatną, twardą, mało elastyczną o t. t. 80 — 90°C, składa się ona nie z węglowodorów, lecz, jak wosk pszczelny, z estrów wolnych od gliceryny kwasów wysokocząsteczkowych i z wolnych kwasów, jak kwas montanowy  $C_{29}H_{58}O_2$  o t. t. 83°, nadto zawiera keton „montanon”, substancję niezmydlalną i sporo czarnej żywicy. Wosk surowy trudno oczyścić; jeżeli dystalować w próżni, otrzymuje się z niego parafinę krystaliczną i oleje, dystalacja z parą wodną daje mniej lub więcej zmieniony produkt bezbarwny i czarny pak żywiczny. Lepiej udaje się rafinowanie kwasem siarkowym stężonym i proszkami odbarwiającymi na wzór przeróbki ozokierytu. Najczęściej wosk montanowy idzie do handlu nieoczyszczony i cieszy się wielkim popytem, jako wosk fonografowy do wyrobu płyt; mieszanina różnych żywic i wosków do tego celu przyrządzona, powinna mieć pewną twardość i sprężystość; dla znacznej własności izolacji w. m. służy jako „wosk kablowy, a znowu z powodu twardości, polysku stosuje się w fabrykacji pasty do obuwia, gdzie ciemne zabarwienie nie wpływa ujemnie.

Wosk montanowy, wydaje się, że jest w istocie swej identyczny z pyropissytem węgla wylewnego, domieszka żywicy właściwa jest wszystkim gatunkom węgla brunatnego. Dobry węgiel daje 10, 20%, ekstrakcja pod ciśnieniem zdwaja wydajność wosku surowego.

### Zużytkowanie torfu.

Lit. *Hausding*, Torfverwertung, 1904; *Hoering*, Moornutzung und Torfverwertung, 1915. K. *Łubkowski*, Nasze torfowiska krajowe. Pamiętnik zjazdu techników r. 1917 str. 309 i nast.

Techniczne użytkowanie torfu powinno iść w parze z udostępnieniem torfowisk kulturze rolnej i osadnictwu. W Niemczech jeszcze 4% powierzchni zajmują torfowiska, większe jeszcze przetrzenie znajdują się w Rosji, Finlandji, Szwecji. Na ziemiach polskich duże obszary torfowe ciągną się szczególnie w północnej części, nie są jednak jeszcze zbadane należycie i posiadają tylko lokalne znaczenie.



Nieznaczna wartość opałowa suszonego torfu, duża zawartość wody w świeżym nastęca trudności techniczne, zwykle torf starszy wyżyny zawiera 80—90%  $H_2O$ , którą oddają trudno substancje próchnicowe koloidalne, sztuczne suszenie jest za kosztowne; suszą, układając w stosy, na powietrzu tylko w lecie i otrzymują z 500 kg. torfu po tygodniach, miesiącach 100 kg. torfu o zawartości 25—30%  $H_2O$ . Torf przy transportach na dalszą przestrzeń nie wytrzymuje współzawodnictwa z węglem kamiennym czy brunatnym i dostępny jest tylko w ognisku eksploatacji.

*Centrale torfowe.* W Wiesmoor pod Aurichem i innych miejscowościach wytwarzają centrale elektryczne prąd z torfu i dostarczają okolicy światła i siły. Na 10000 K. M. potrzeba rocznie 50 ha torfu miąższości 3 m. Zakłady Siemens w Wiesmoorze spalają pod kotłami do turbin torf, suszony na powietrzu; br. Körtingowie gazują torf maszynowy z niewielką zawartością wody w specjalnych gazownikach torfowych i pędzą nim silniki na gaz ssany, wartość opałowa tego gazu 11—1200 Kal. Jednolity, zbitý torf maszynowy otrzymuje się przez rozdrobnienie torfu surowego kopanego i bagrowanego w maszynach na breję, następnie sprasowanie i wysuszenie na powietrzu; prasowanie wprost torfu nie da produktu ścisłego.

Wyrób koksu podług Wielanda wymaga również torfu maszynowego, koks wtedy bywa ścisły, gdy zwyczajny torf rozsypuje się przy koksovaniu. Torf maszynowy z 25% wody koksuje się w piecu szybowym, z dystalatów wydzielają uboczne produkty, gaz prowadzą do pieca, 100 kg. torfu z 25% wody daje 33 kg. koksu, 4 kg. smoły, 0,6 kg.  $(NH_4)_2SO_4$ , 0,5 kg octanu wapnia, 0,3 kg. spirytusu drzewnego. Koks, jeżeli nie zawiera dużo popiołu, może, jak, węgiel drzewny, znaleźć zastosowanie w metalurgji, ale zbyt jego jest ograniczony. Z ubocznych produktów smoła posiada niejaką wartość, podobna ona jest do smoły drzewnej.

Duże widoki powodzenia, jak się zdaje, ma wyrób gazu napędowego z torfu łącznie z siarczanem amonu. W Anglii już oddawna wyrabiają „gaz Monda”, otrzymując dużo  $NH_3$  (str. 31). Frank i Caro dostosowali ten sposób Monda do torfu i pod Osnabrückiem w Schweger Moor w 1910 uruchomiono zakłady towarzystwa Monda; stosowano tam torf kopany z 50%  $H_2O$ , uzyskując z azotu (1—1,5% w torfie bezwodnym) ok. 70%  $(NH_4)_2SO_4$ , pokrywa to znaczną część kosztów. Istotnym warunkiem powstania amonjaku w tym procesie jest jednoczesny zbieg momentów wydzielania wody i rozkładu substancji azotowej. Fabryka w Osnabrück obecnie stoi, budzi to pewne wątpliwości co do rentowności tej metody. Coraz to bardziej wzrasta zastosowanie torfu na podściółkę w oborach, stajniach, torf ma własność odbezwoniania odchodów, w wyższym stopniu odznacza się tą własnością mułek torfowy. Mułek stosuje się do pakowania owoców, zachowuje ich świeżość, wchodzi w skład torfu melasowego.

### Zwęglanie drzewa.

Lit. M. Klar, Technologie d. Holzverkohlung, 1910, *Muspratt*, Dopeln. I 1 i III 2, 1917; *Mierzynski*, Industrie d. Essigssäure, 1905.

Zwęglanie drzewa uległo zmianie nie do poznania w ciągu lat kilkudziesięciu, dawniej miało na celu tylko uzyskanie węgla drzewnego, obecnie produkcja artykułów ubocznych stała się sprawą prawie ważniejszą, niż węgla, podobnie zresztą jak w koksośniach; jedynie w okolicach lesistych, pozbawionych komunikacji, gdzie drzewo jest prawie bez wartości stara metoda węglania zachowuje swą żywotność. Węgiel drzewny stosowano oddawiedawna w metalurgji, osobliwie żelaza; w Styrii, Szwecji, Ameryce Północnej, na Uralu a nawet w Harcu czynne są jeszcze wielkie piece na węglu drzewnym, na Uralu wytapiano rocznie 700000 t. surowca wyłącznie na węglu drzewnym. Również do wielu innych celów metalurgicznych, np. rafinowania miedzi oddają



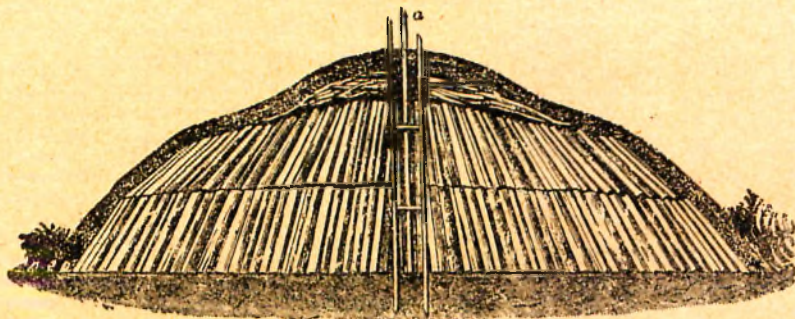
mu pierwszeństwo, gdyż jest bardzo czysty, wolny od siarki i zawiera mało popiołu. Dalej używają węgla *d.* jako składnika prochu czarnego, do czyszczenia amonjaku, na opał w gospodarstwie domowym i laboratorjum.

Zwęglają drzewo w łąkach zapadłych podług dawnej metody w *mielerzach*, przyczem produkty lotne giną bezużytecznie; racjonalniej zwęglają w zamkniętych *retortach*, zużytkowując wszystkie produkty dystrylacji, a mianowicie kwas octowy, spirytus drzewny i wytapiającą się żywicę. Skład węgla *d.* bezwodnego ilustrują następujące daty:

	C	H	O(+N)	Popiół
węgiel z mielerzy (600°)	89—93%	2—3%	3—6%	1—2%
z retort (350°)	80—83 „	3—4 „	10—15 „	1—2 „

Węgiel z mielerzy wobec wyższej temperatury zwęglania zawiera mniej H i O, niż retortowy, ale nigdy nie jest od nich wolny, polana czyste dają mniej popiołu, niż bierwiona z korą.

Świeżo wyżarzony węgiel zapala się bardzo łatwo, jest pyroforyczny i higroskopijny, wartość opałowa wynosi 6500—7500 Kal. Metr sześcienny z drzewa bukowego waży 180—190 kg, sosnowego 110—140 kg., objętość porów jest bardzo duża, ok. 80%, gęstość bez porów 1,5.



Rys. 208.

*Zwęglanie w mielerzach.* Mielerz układa się z polan drzewa około wąskiego posrodku zachowanego szybu *a*, pokrywa się darnią, ziemią i miałem węglowym i zapala się u dołu posrodku. Powietrze dochodzi z dołu powoli i główna część drzewa zwęglają się, kosztem spalanej niewielkiej części. Zwęglanie posuwa się od wewnątrz do zewnątrz, masa się kurczy; później wybijają się otwory powietrzne po stronie, przeciwnie wiatru, ogień odprowadza z wierzchołka pod płaszcz, a wreszcie na dół; nie powinien nigdy buchać płomień. Wypalanie w Harcu trwa 8 dni. Wyrób dobrego jednostajnego węgla wymaga wielkiej ostrożności.

Ze 100 m<sup>3</sup> suchego drzewa zależnie od grubości polan otrzymuje się 50—75 m<sup>3</sup> węgla, albo ze 100 części wagowych drzewa z 25% H<sub>2</sub>O—20—25% węgla. Wszystkie dystylaty spalają się i ogrzewają mielerz.

*Wytłewalnie smoly. Piece mielerzowe.* W Szwecji, Rosji uzyskują dużo mazi (smoly) produktu ubocznego zwęglania drzewa, osobliwie z drzew iglastych, które dają terpentynę, olejek terpentynowy, smołę; brzoza daje dzlegić. Pod stosem drewnien w ziemi urządzają zagłębienia z naczyniami do zbierania, do których ścieka trudno lotna wytopiona żywica i maź. Albo wytłewają w murowanych piecach mielerzowych, wodę i dystylującą smołę zbierają do odbieralników.

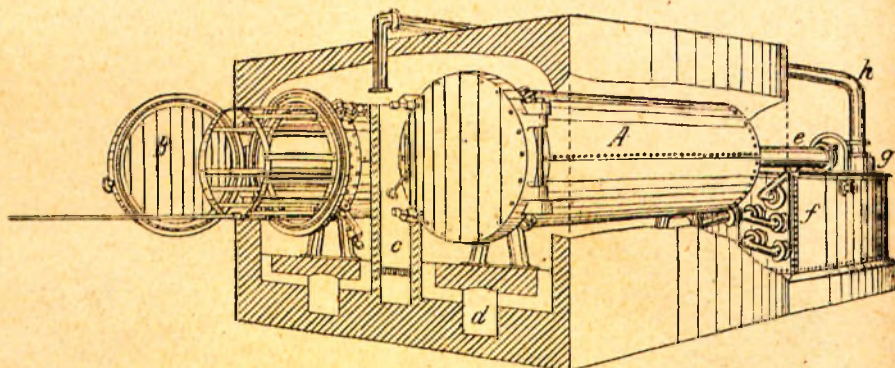
*Zwęglanie w retortach* żelaznych z potrzebami, odbieralnikami, ogrzewanych z zewnątrz, pozwala na zużytkowanie wszystkich produktów dystrylacji; rozpowszechniło się ono w Ameryce Północnej, Niemczech,



Austrji, gdzie komunikacja dogodna, ale zaczyna rozwijać się obok dawnej metody zwęglania i w Szwecji, Rosji. W Polsce mamy 2 duże fabryki dystalacji drzewa w Hajnówce i Górze Węgierskiej.

Wydajność węgla i dystalatów bywa bardzo rozmaita, zależy od rodzaju drzewa i sposobu dystalacji; 100 kg. drzewa, suszonego na powietrzu, dało w doświadczeniach na mniejszą skalę:

		Węgiel	Smola	Surowy ocet z kwasem		Gaz
Buk	{ powoli	26,7	5,9	45,8	5,2	21,7
	{ szybko ogrzany	21,9	4,9	39,5	3,9	38,8
Brzoza	{ powoli	29,2	5,5	45,6	5,6	19,7
	{ szybko „	21,5	3,2	39,7	4,4	35,6
Dąb	{ powoli	34,7	3,7	44,5	4,1	17,2
	{ szybko „	27,7	3,2	42,0	3,4	27,0
Sosna	{ powoli	30,3	4,4	41,0	2,7	24,4
	{ szybko „	24,2	9,8	42,0	2,4	24,1



Rys. 209.

Powolne ogrzanie i niska temperatura daje więcej węgla, szybkie zaś—więcej gazu, podobnie jak przy węglu kamiennym; im niższa temperatura, mniejsza retorta, tem większa wydajność kwasu octowego, spirytusu drzewnego, smoly; ssanie gazów z retorty zwiększa wydajność kwasu octowego, zmniejsza acetonu. Buk i inne drzewa liściaste dają znacznie więcej kwasu i spirytusu drzewnego, niż iglaste, te zaś więcej smoly z terpentyną. Przebieg głównej reakcji jest wybitnie *egzotermiczny* jak reakcji czystego blonnika, zaczyna się ok. 275° ze znacznem podniesieniem temperatury i wywiązywaniem CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, dlatego należy zrazu słabo podgrzewać; w wyższej temperaturze odbywa się już rozkład endotermiczny, który daje dużo węglowodorów CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, wreszcie głównie smolę. Przeważna część kwasu octowego i spirytusu drzewnego przechodzi ok. 300°; alkohol metylowy powstaje jedynie z ligniny, a nie z blonnika.

Rys. 209 podaje piec do zwęglania retortowego F. H. Meyera w Hannoverze. W piecu wmurowane są dwa leżące cylindry A i B z kutego żelaza, długie na 3 m., średnicy 1 m., pojemności 1,5 m<sup>3</sup>; z początku podgrzewa się je powoli węglem z paleniska rusztowego c, następnie gazem z drzewa, który po zagęszczeniu g przez rurę h i odprowadza się do paleniska. Za retortami idzie rozdzielacz smoly i długa rura



c, którą od tyłu można oczyszczać; dalej idzie wiązka rur miedzianych, leżących w wodzie chłodzącej, pobierają one ciekłe dystalaty, gaz niezagęszczony przeciąga wreszcie przez hydrauliczny zawór, ten zapobiega przeskakiwaniu płomienia. Polana, jak wskazuje rys. B, łąduje się do retort zapomocą kosza drucianego. Wydajność octu surowego wzrasta z zastosowaniem ekshaustora u wylotu retort.

Po skończonej dystalacji, która trwa 12—24 godzin, węgiel wyładowuje się do zamkniętych cylindrów blaszanych. Wydajność na dużą skalę z metra<sup>3</sup> wysuszonych polan bukowych = 400 kg. z 20% H<sub>2</sub>O wynosi: np.

120 kg. węgla drzewnego = 30% wobec 20—25% z mielerzy

160 kg. octu surowego z 18,5 kg. całkowitej ilości kwasu = 4,6% i 5 kg. spirytusu drzewnego = 1 $\frac{1}{4}$ %.  
24 kg. smoły o c. w. = 1,08 = 6%

96 kg. gazu = 24%

do podgrzewania zużyto 43,5 kg. węgla kamiennego.

W Stanach Zjednoczonych, dystalują drzewo w podobnych cylindrach stalowych, ale ogromnych rozmiarów—długich na 8—16 m., pojemności 15—30 m<sup>3</sup>, również w Europie zjawiają się retorty o większej pojemności.

Do dystalacji drzew iglastych żywicznych stosują także retorty stojące, zaopatrzone na dole w spusty dla wytopionej żywicy. Pracują z retortami stojącymi (droższymi, niż leżące) również dlatego, żeby po skończonej dystalacji wyjąć je z ognia i natychmiast zastąpić świeżo naładowanymi. Retorty stojące ma Hajnówka.

### Ocet surowy, kwas octowy.

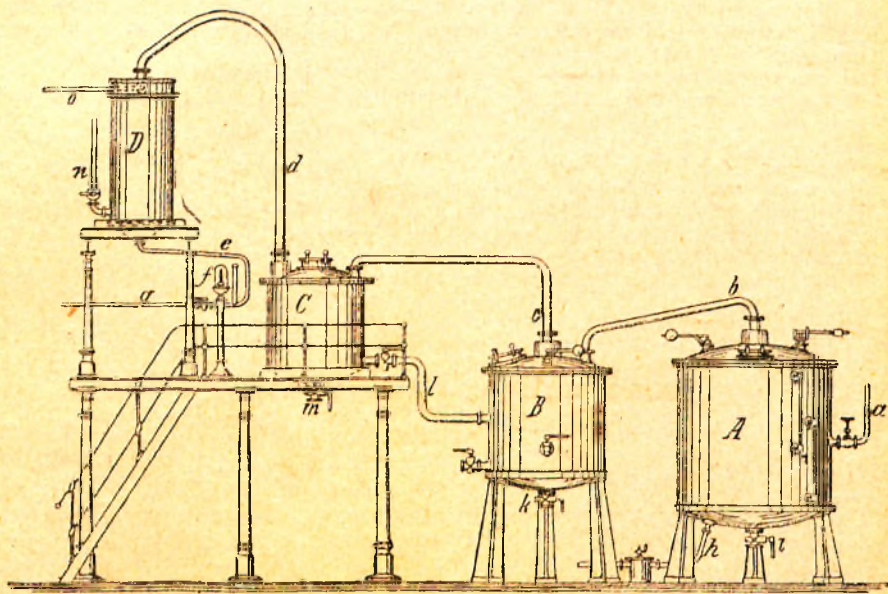
Dystalat wodny, oddzielony od smoły, stanowi surowy ocet drzewny i zawiera jako główny składnik kwas octowy 10%, alkohol metylowy 2% i aceton 0,4%, z drzewa iglastego mamy ich znacznie mniej; obok kwasu octowego mamy jeszcze homologi: kwas propionowy, sporo masłowego, kwas mrówkowy i nienasycone, nadto ester (metylowy kwasu octowego), ketony homologiczne, alkohol allilowy, furfurol, fenole, aminy, niewiele związków siarki, dalej do 10% rozpuszczonych lub tworzących zawiesinę składników mazistych i empyreumatycznych o przenikliwym zapachu.

Ocet surowy dystaluje się ponownie jeszcze raz, aby usunąć smołę. W Stanach Zjednoczonych z reguły zubożniają mlekiem wapiennym drugi dystalat, podparowują roztwór soli wapiennej, a z wydalającej się pary uzyskują lotny obojętny „spirytus drzewny”. W Niemczech zwykle druga dystalacja złączona bywa z poprzednim oddzieleniem. Do tego służy aparat trójkotłowy z miedzi, rys. 210. Kocioł *a* po naładowaniu octem surowym ogrzewa się z *a* parą, dystalaty dostają się do kotłów *B* i *C*, naładowanych mlekiem wapiennym. Mleko wapienne wiąże kwasy, spirytus drzewny idzie dalej i zagęszcza się w odbieralniku *D* z węzownicą; estry zmydla mleko wapienne i rozdziela na kwas i alkohol. Roztwory soli wapniowych z *B* i *C* podparowują najpierw w aparatach z próżnią, następnie w płaskich ogrzanych panwiach do suchej substancji, wydzielającą się maź wyczerpują, pozostaje surowy octan wapnia, zwany „szarem wapnem”, krucha masa z 80—82% octanu wapnia z ok. 10% H<sub>2</sub>O, której całkowicie usunąć niepodobna bez rozkładu kwasu octowego, i z obcemi domieszkami organicznymi.

To szare wapno stanowi materiał surowy do fabrykacji kwasu octowego; Niemcy wwożą znaczną ilość jego, w 1913 r.: 20,900 t. po 240 mk., najwięcej ze Stanów Zjednoczonych. Szare wapno rozkładają stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; aby uniknąć powstania SO<sub>2</sub> i substancyj empyreumatycznych stosują zmniejszone ciśnienie i ogrzewają parą. Dystaluje się surowy ocet 75—80%, bardziej stężony ocet trudno osiągnąć, ponieważ nie można odvodnić całkowicie szarego wapna. Rzadko rozkładają wapno szare stężonym kwasem solnym, który daje wprawdzie surowy ocet bardzo czysty, ale znacznie rozcieńczony. Tylko wyjątkowo przy-

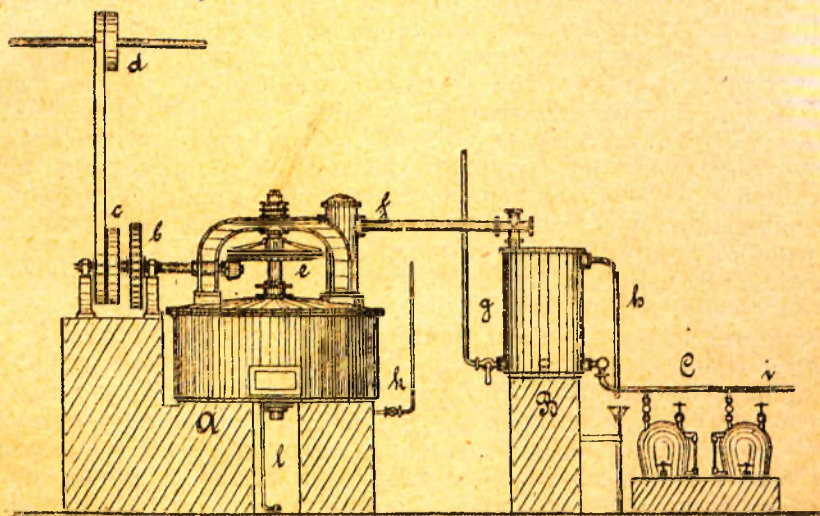


rządza się szare wapno z kwasu octowego fermentacyjnego w razie drożyzny wapna z drzewa. Niemcy posiadają 20 fabryk kwasu octowego z drzewa, największa jest w Moguncji. Duża fabryka Kahlbauma w Berlinie wyrabia kwas fermentacyjny.



Rys. 210.

Rys. 211 podaje kocioł z żelaza lanego *A* z płaszczem parowym i mieszadłem, systemu M. Klara, do dystylacji wapna szarego z kwasem siarkowym. Do wapna dodaje się powoli 66 stopniowego  $H_2SO_4$  w niewielkim nadmiarze, ogrzewa, a następnie uruchamia ssawę powietrzną w *i*. Przez *f* dystyluje kwas octowy, a zagęszcza się



Rys. 211.



w węzownicy chłodniczej *B* z miedzi lub kamionki; w kotle zostaje siarczan wapnia i masa węglowa. Surowy ocet zawiera prócz  $C_2H_4O_2$  ok. 6% kwasów homologicznych, mniej niż 0,1%  $SO_2$  (przy ogrzewaniu wprost węglem i bez próżni 1—2%) i nieco empyreumy.

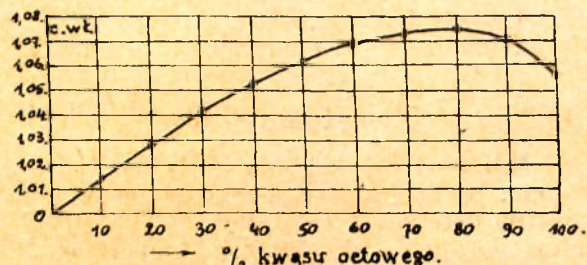
Dalej następuje rektyfikacja surowego octu z kotła miedzianego z nasadzoną kolumną (por. str. 378). Ponieważ kwas octowy w obecności powietrza zgrzyza silnie miedź, przeto wykładają kocioł płytami porcelanowymi, samą kolumnę wyrabiają z porcelany, a chłodnicę zwykle ze srebra. Dodatek trochy nadmanganianu niszczy najlepiej empyreumę. Najchętniej rektyfikują na *ocet lodowaty*, który przedtem przyrządzano z oczyszczonego i odwodnionego octanu sodowego działaniem stęż.  $H_2SO_4$ , a dzisiaj prawie wyłącznie właśnie z rektyfikacji surowego octu; w ten sposób uzyskuje się 60% i więcej octu lodowatego przeszło 95% wego, reszta w postaci kwasu rozcieńczonego zużywa się jako ocet stołowy i do wyrobu soli. Wyższe homologii znajdują się głównie w ostatniej frakcji, najtrudniej usunąć kwas mrówkowy, nadmanganian utlenia go niecałkowicie. Przedniejsze gatunki wymagają dwukrotnej rektyfikacji nad nadmanganianem.

*Kwas octowy.* Czysty kwas 100%, „ocet lodowaty” topi się w  $17^\circ$ , a wrze w  $118^\circ$ , techniczny ocet lodowaty zawiera 95—98% kwasu, a często domieszkę kwasu mrówkowego i homologów. Specjalne marki, wolne od tych domieszek, miewają do 99,5% kwasu. Przy rozcieńczaniu wodą gęstość roztworu z początku wzrasta, później maleje; roztwór 77%-owy ma największą gęstość 1,0748 w  $15^\circ$  (d.  $\frac{15}{4}$  p. rys. 212), odpowiada mu wodzian  $C_2H_4O_2 \cdot H_2O$ . Czysty kwas octowy nie powinien odbarwiać na zimno nadmanganianu. Kwas octowy ma zastosowanie prze-

ważnie w wyrobie zapraw (bejce) do farbiarni, drukarni tkanin w postaci octanów glinu, żelaza, chromu i miedzi; duża wartość octanów do zaprawiania zależy od lotności kwasu octowego związanego w octanach.

Przyrządzają roztwory octanów, często w samych farbiarniach przez podwójną wymianę octanu ołowiu lub wapnia z odpowiednimi siarczanami. Znaczna ilość kwasu octowego służy do wyrobu barwników, jedno sztuczne indygo wymaga rocznie 3—4000 t. Związki acetylowe, jak środki łącznicze — aspiryna — (kwas acetylooctowy) albo błonnik acetylowany wymaga bezwodnika octowego  $(C_2H_3O)_2O$  o t. w.  $138^\circ$ ; ten przyrządza się z octanu sodowego i chlorku acetylu. Czysty kwas octowy z drzewa zastępuje ocet spirytusowy jako przyprawę; wtedy uwalnia się go zupełnie od empyreumy i zaprawia koprem itp.: 80%-owy roztwór znany jest pod nazwą „esencji octowej”. Sporo surowego octu służy do wędzenia mięsa.

*Octan ołowiu, cukier ołowiany*,  $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$  krystalizuje w duże słupy, które wietrzeją na powietrzu, roztwór wodny rozpuszcza jeszcze  $PbO$ , zawiera octan zasadowy i stanowi „ocet ołowiany”. Sól wapniowa  $Ca(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$  rozpuszcza się łatwo, krystalizuje źle; octan miedzi grynspan  $Cu(C_2H_3O_2)_2 \cdot H_2O$  służy do wyrobu różnych farb; zieleni szwajnfurcka jest to octan, i arsenin miedzi; sól sodowa,  $Na C_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$  krystalizuje dobrze. Roztwór soli żelaza „czarna zaprawa” (bejca)



Rys. 212.



otrzymuje się przez rozpuszczenie żelaza w surowym occie. empyreuma zabezpiecza od utlenienia soli żelazawej.

*Ester octowy*, octan etylu.  $C_2H_5(C_2H_3O_2)$ , t. w.  $77,5^\circ$ , służył dawniej do żelatynowania bawełny strzelniczej; przyrządza się przez dystalację odwodnionego octanu sodowego i alkoholu ze stężonym  $H_2SO_4$ ; dystalat po wyklóceniu z roztworem potażu dla zobojętnienia, po wymyciu i odwodnieniu chlorkiem wapnia, rektyfikuje się ponad magnezją paloną.

*Kwas chlorooctowy*,  $CH_2ClCOOH$ , o t. t.  $62^\circ$  używa się w syntezie sztucznego indyga, a otrzymuje się, gdy do gorącego octu lodowatego w obecności bezwodnika octowego wprowadza się chlor; jako produkt uboczny powstaje kwas solny.

Od 1915 wyrabiają na wielką skalę *syntetyczny kwas octowy* z acetyleny. Gaz, który łatwo otrzymać z węgliku wapnia (karbidu), wprowadza się do miernie rozcieńczonego ogrzanego kwasu siarkowego w obecności katalizatora siarczanu rtęci; gaz ulega pochłonięciu, wiąże się z wodą i zamienia się gładko na *aldehyd octowy*:  $CH \equiv CH + H_2O \rightarrow CH_3-CHO$ . Ten oddystylowuje się bezustannie w prądzie acetyleny, znajdującego się w nadmiarze; dodatek soli żelazowej zabezpiecza od redukcji i strącenia soli rtęciowej. Również udało się ilościowo utlenić aldehyd na kwas podług różnych opracowywanych metod, np. przez utlenienie elektrolityczne w tym samym roztworze albo wprowadzając tlen do ciekłego aldehydu w kotle z mieszczeniem w temp.  $15^\circ$ , a w obecność octanu manganu; powstaje tutaj od razu 95% kwas octowy.

### Spirytus drzewny, alkohol metylowy.

Mniej więcej 10%-wy spirytus drzewny, po oddzieleniu od octanu wapnia, rektyfikuje się ponad wapnem i idzie do handlu jako „surowy spirytus drzewny” (80%-wy na objętość). Oczyścić go można tylko przez powolną rektyfikację w aparacie kolumnowym, znaczna część dystalatu bywa wolna od acetonu; przedogon zawiera głównie aceton, alkohol allilowy, niedogon — „oleje drzewne”, wyżej wrzące ketony itd., dotąd nie ma on zastosowania. Można łatwiej usunąć aceton, dystalując ponad chlorkiem wapnia, gdyż aceton przechodzi w chloroform, ale niszczy się i alkohol metylowy. Empyreum usuwają niekiedy, filtrując przez węgiel drzewny.

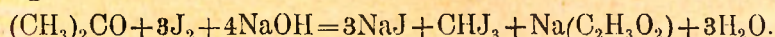
*Alkohol metylowy*,  $CH_3OH$ , wrze w  $66^\circ$ , gęstość jego 0,80; czysty alkohol ma słaby aromat, nieco odmienny od etylowego, nieczysty produkt zawiera aceton i posiada mocny zapach.  $CH_3OH$  znany jest od 1810, dotąd jedynym źródłem jego jest drzewo. Dopiero od 1865  $CH_3OH$  znalazł większe zastosowanie do wyrobu metyloaniliny, do czego powinien być chemicznie czysty; mniej czysty służy jako rozpuszczalnik do lakierów i pokostów, najwięcej używa się do przyrządzania aldehydu mrówkowego. Dużo spotrzebowuje się surowego spirytusu z domieszką acetonu i oleju acetonowego do skażania spirytusu winnego. Alkohol metylowy wywołuje oszołomienie, jest trucizną; jako napój jest wzbroniony. Zawartość acetonu oznacza się zapomocą próby jodoformowej (str. 407).

*Aldehyd mrówkowy*,  $HCOH$ , otrzymuje się w bardzo znacznych ilościach przez umiarkowane ostrożne utlenienie alkoholu metylowego:



$\text{CH}_3\text{—OH} + \text{O}^2/2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ . Mieszaninę pary czystego alkoholu metylowego i powietrza przepuszcza się ponad siatką miedzianą lub srebrną, jako substancją kontaktową w 300—500°; miedź rozżarza się i nie wymaga dalszego ogrzewania. Mieszanina gazów z utlenienia kondensuje się jako roztwór wodny aldehydu mrówkowego i idzie do handlu jako formalina 40% lub 30%; roztwór 40% zawiera jeszcze 10% alkoholu, który zabezpiecza aldehyd od polimeryzacji. Formalina służy jako energiczny antyseptyk, stosują ją też w postaci stałej w pastylkach jako paraaldehyd, który w lampkach okadzających rozpada się na aldehyd. Z żelatyną (klejem) tworzy nierozpuszczalny związek i służy do utwardzenia film żelatynowych i płyt drukarskich. Z fenolami daje twarde, plastyczne masy, które mają zastosowanie, jako bakelit, z kazeiną—jako „galalit”.

*Aceton*, dwumetyloketon,  $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ , wrze w 56,5°, ( $d=0,797$  w 15°), ma zapach mocny eteryczny, znajduje się w dużej ilości w spirytusie drzewnym, ale nie wyodrębnia się zeń. Taki zanieczyszczony aceton używa się do skażania, czysty zaś służy w dużej ilości do żelatynowania bawełny strzelniczej i syntezy kauczuku a wyrabia się z wapna szarego przez ogrzanie w kotłach żelaznych z mieszałem w 400—600°, pod koniec z doprowadzoną parą;  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{CO}_2\text{Ca}$ . Jako produkty uboczne powstają z kwasów homologicznych wyższe ketony, „oleje acetonowe”, aldehyd, kwasy, gaz błotny; oczyszczają aceton, frakcjonując ponad wapnem. 100 kg. 80%-ego wapna szarego daje 25—30 kg. surowego acetonu 60—70%-wego. Prościej otrzymać możemy aceton, przepuszczając parę kwasu octowego ponad ogrzaniem wapnem, jako produkt przejściowy powstaje octan wapnia, z którego stale oddystylowuje się aceton a regeneruje  $\text{CO}_2\text{Ca}$ . Innym źródłem jest „fermentacja acetonowa”. Aceton czysty powinien być wolny od kwasów i aldehydu, posiadać właściwą temp. wrzenia i dawać z roztworem jodu i ługu sodowego określoną ilość jodoformu albo wiązać określoną ilość jodu podług równania:



Niemcy w 1913 wwiozły 10700 t. surowego spirytusu drzewnego po 600 mk. w połowie z Ameryki Pn. i Austro-Węgier a wywiozły 6550 t. alkoholu oczyszczonego, acetonu i formaliny po 800 mk.

*Smola z drzewa bukowego* zawiera mało niżej wrzających składników, węglowodorów tłuszczowych czy aromatycznych, zato więcej fenolów i ich estrów, parakrezol, ester metylowy — gwajakol  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{OH(1)} \\ \text{OCH}_3(2) \end{matrix}$ , krezol  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{OCH}_3)$  i ester pyrogalolu, mniej samego fenolu, nadto kwasy tłuszczowe i ich estry, wysokowrzące parafiny, pak. Przez dystalację oddzielają lekkie oleje od ciężkich, pierwszych używa się jako benzyny, ciężkimi nasycają drzewo, do czego się nadają lepiej niż ciężkie oleje z węgla kamiennego. Ekstrakcja ługiem sodowym i dalsze oczyszczenie wydziela z ciężkiego oleju *krezol* o mocnym zapachu dymu; krezol wrze w 200—220° ma gęstość 1,07 a zawiera głównie gwajakol i krezol, jest mniej jadowity niż karbol, ma różnorodne zastosowanie w medycynie jako antyseptyk, w procesie wędzenia mięsa. Dym drzewa działa konserwująco właśnie dzięki zawartości krezolu, dym z węgla kamiennego nie nadaje się do wędzenia z racji obecności w nim  $\text{SO}_2$ . Czysty chemicznie gwajakol wyodrębniony przy pomocy soli potasowej lub barowej krystalizuje w duże bezbarwne igły, topi się w 33°, wrze w 205 a przyrządza się najczęściej na drodze syntezy:

Do konserwacji lin, papy na dachy, okrętów, murów wielkim popytem cieszy się smola „sztokholmska”. Składnik smoly z brzozy, rzadkoplenny, dziegieć, służy do wyprawiania skóry—juchty i nadaje jej specjalny zapach. Maź z drzew iglastych daje smolę lekką, która zawiera dużo terpentyny, ma zastosowanie w fabrykacji pokostów, lakierów, farb olejnych.



## Terpentyna.

Olejek terpentynowy i żywicę sosnową, kalafonję uzyskuje się z drzew iglastych zielonych. Żywicę, która wycieka z nacięć, terpentynę dystyluje się z parą wodną lub bez niej i rozdziela na lotny olejek i nielotną żywicę. Olejek różnego pochodzenia francuskiego, amerykańskiego, weneckiego zawiera jako istotne składniki, węglowodory izomeryczne, *pineny*  $C_{10}H_{16}$ , te wrą w  $155-160^{\circ}$ , mają gęstość  $0,85-0,87$  i różną zdolność skręcania płaszczyzny polaryzacji. Olejek terpentynowy służy za najlepszy rozpuszczalnik żywic w fabrykacji pokostów i lakierów, a odniedawna w wyrobie kamfory sztucznej i kauczuku sztucznego. Żywica sosnowa, terpentynowa, *kalafonja*, jest najtańszą żywicą, bywa barwy żółtej, brunatnej; jest krucha a składa się ze stopionego kwasu abietynowego  $C_{20}H_{30}O_2$  i bezwodnika jego, ma zastosowanie w wyrobie pokostów, mydła, papiernictwie (klejenie) i t. d. Znaczne ilości kalafonji poddaje się dystylacji rozkładowej, otrzymuje się: gaz, wodę z trochę kwasu octowego, lekką „pinolinę”, surogat olejku terpentynowego,  $60-80\%$  oleju żywicznego, wrzącego wyżej  $230^{\circ}$  i pak. Olej żywiczny po oczyszczeniu i zubożeniu ma zastosowanie jako smar i jako dodatek do farb drukarskich. W 1913 do Niemiec wwieziono 70500 t. żywicy za 17 milj. mk. i 33100 t. olejku terpentynowego za 29 milj. mk., suma ta przewyższa wartość sprzedażną produkcji sody. W Polsce pracuje kilka większych fabryk terpentyny. (Radom, Białowieża).

## Kwas szczawiowy i mrówkowy.

*Kwas szczawiowy*, którego wywóz z Niemiec w 1912 stanowił 4710 t. za  $2\frac{1}{2}$  milj. mk. znajduje się w handlu w kryształach  $C_2O_4H_2 + H_2O$  albo jako sól szczawikowa  $C_2O_4H_3K + H_2O$ ; szczaw polny zawiera głównie kwaśną sól  $C_4O_8H_3K + 2H_2O$ ; zastosowanie ma  $C_2O_4H_2$  przeważnie w farbiarstwie i drukarstwie tkanin.  $C_2O_4H_2$  powstaje w reakcji utlenienia węglowodanów, na wielką skalę otrzymują go, stapiając w ciągu kilku godzin trociny drzewne (100) z wodorotlenkiem potasowo-sodowym (300) w otwartych panwiach z mieszczeniem w temp.  $200-240^{\circ}$ , dopóki włókno się nie rozłoży. Najlepszą wydajność daje czysty KOH, bardzo małą NaOH, mieszanina obydwóch w równych częściach daje ok. 40 g. kwasu ze 100 g. trocin, nadto powstaje osobliwie w wyższej temp. węglan. Stop ekstrahuje wodą, mało rozpuszczalny obojętny szczawian sodu pozostaje, przekształcają go w sól wapniową, którą następnie rozkładają rozcieńczonym  $H_2SO_4$ . Kryształy kwasu zawierają domieszki mało rozpuszczalnych kwaśnych soli Na i K, których pozbywamy się przez frakcjonowaną krystalizację. Ług z nadmiarem alkaliów zaprawia się wapnem gryzaczem i wraca do fabrykacji; wzrost organicznych substancyj wymaga od czasu do czasu odparowania i przepalenia.

Odkąd zaczęto wytwarzać tanio kwas mrówkowy syntetyczny, opłaca się wyrabiać z niego kwas szczawiowy na wielką skalę. Mrówczan sodowy z dodatkiem NaOH (surowy mrówczan i t. d.) przekształca się gładko w szczawian w temp. ok.  $400^{\circ}$  podług równania:  $2HCOONa = C_2O_4Na_2 + H_2$ , nadto powstaje, głównie z soli K, węglan. Wydzielić wolny kwas można, jak podano wyżej.

*Kwas mrówkowy*, przedtem wyrabiano ze szczawiowego, obecnie wyłącznie syntetycznie z CO i NaOH; w  $200^{\circ}$  powstaje bezpośrednio



mrówczan.  $\text{NaOH} + \text{CO} \rightarrow \text{HCOONa}$ , pod ciśnieniem już w  $120^\circ$ . Gaz powietrzny, po wymyciu  $\text{CO}_2, \text{SO}_2$  i mazi, zagęszcza się pod ciśnieniem 8 atm. i prowadzi do autoklawu, w którym doskonale zmielony NaOH porusza się stale zapomocą mieszadła, a nagrzewa parą (w płaszczu) do  $120-130^\circ$ . CO ulega raptownie pochłonięciu, wywiązuje się tyle ciepła, że parę należy odstawić, później reakcja idzie wolniej; NaOH nie powinien się topić, azot wydala się przez wentyl. 1000 kg. NaOH daje okrągłą liczbę 1500 kg. mrówczanu surowego, 90–95% teoretycznej wydajności.

Ponieważ HCOOH od stężonego  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rozpada się łatwo na CO i  $\text{H}_2\text{O}$ , wydzielić więc kwas z surowego mrówczanu udaje się jedynie w ściśle określonych warunkach. Rozkładają stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  po rozcieńczeniu 90%-wym kwasem mrówkowym albo kwaśnym siarczanem, silnie chłodzą i dystalują wolny HCOOH o zawartości 85–90% w próżni. Kwas rozcieńczony stężają do 75% w aparatach kolumnowych a odwadniają zapomocą bezwodnego  $\text{CuSO}_4$ .

Produkt handlowy zawiera 85–90% HCOOH, jest tańszy od kwasu octowego i ma duże zastosowanie w farbiarstwie, osobliwie wełny, zamiast kwasu octowego, mlekowego, winowego, szczawiowego, a także, w garbarstwie i wyrobie mrówczanu błonnika. Produkcja niemiecka wynosi ok. 5000 t.

Kwas mrówkowy 100%-wy wrze w  $100,6^\circ$  pod 760 mm, w  $30^\circ$  pod 50 mm.; topi się w  $8,4^\circ$  i ma gęstość 1,22, jest kwasem znacznie mocniejszym od octowego. Sole alkaliczne jego rozplývają się; ester  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$  wrze w  $54^\circ$ , dla swego korzennego zapachu ceniony jest jako esencja do rumu.



## TŁUSZCZE.

Lit.: *Hefter*, Technologie d. Fette u. Ole, 1906-10; *Ulzer & Kliemont*, Chemie d. Fette 1906; *Lewkowitsch*, Technologie u. Analyse d. Ole, Fette u. Wachse, 1905; *Fahrion*, Fette, Wachse, Glycerin, Kerzen u. Seifen, *Muspratt*. Dopeln. t. I. r. 1917 i *Holde*, Untersuchung d. Kohlenwasserstofföle u. Fette, 1918.

Tłuszcze stałe i tłuste oleje są to wytwory świata zwierzęcego i roślinnego. Roślina wytwarza je z substancyj nieorganicznych w procesie asymilacji i gromadzi obficie w ziarnach obok białka i węglowodanów jako pokarm dla zarodka, zanim ten ujrzy światło słoneczne. Tłuszcze roślinne służą za pokarm zwierzęciu, które rozkłada je w procesie przemiany materji, jednocześnie zwierzę wytwarza z produktów rozkładu tłuszczów, węglowodanów i białka nowe tłuszcze, które nagromadzają się w różnych miejscach organizmu pod skórą, w nerce, kościach, tkance łącznej.

Tłuszcze i oleje tłuste roślinne czy zwierzęce są to mieszaniny glicerydów kwasów tłuszczowych w różnym stosunku, głównie stałej trójstearyny  $[C_{17}H_{35}COO]_3C_3H_5$ , stałej trójpalmityny,  $[C_{15}H_{31}COO]_3C_3H_5$ , ciekłej trójoleiny  $[C_{17}H_{33}COO]_3C_3H_5$ , i mieszanych trójglicerydów, jak palmitynodwustearyny, oleinodwupalmityny, glicerydów trzech ważniejszych kwasów tłuszczowych: stearowego, palmitowego i olejowego. Tłuszcze stałe zawierają najczęściej obficie kwasy stearowy i palmitowy, ciekłe — dużo kw. olejowego. Z innych kwasów tłuszczowych w niektórych olejach występują większe ilości kwasu laurowego, mirystowego, linolowego i fytetelowego. Tłuszcze i oleje są to przeważnie substancje obojętne, o ile się zdaje, głównie mieszane trójglicerydy; jedno i dwuglicerydów dotąd nie wykryto, natomiast znajdowano dość często znaczne ilości wolnych kwasów tłuszczowych, które można wyciągnąć za pomocą rozcieńzonego roztworu sody, np. ze stałego oleju palmowego 50% i więcej wolnego kwasu palmitowego. W tłuszczach naturalnych występują głównie następujące kwasy tłuszczowe:

Kwasy nasycone  $C_n H_{2n} O_2$ .

Kwas masłowy	$C_3H_7COOH$	t. w.	162,0°
" kapronowy	$C_5H_{11}COOH$	" "	205,0°
" kaprylowy	$C_7H_{15}COOH$	t. t.	16,5°
" laurowy	$C_{11}H_{23}COOH$	" "	43,6°
" mirystowy	$C_{13}H_{27}COOH$	" "	53,8°
" palmitowy	$C_{15}H_{31}COOH$	" "	62,0°
" margarowy	$C_{16}H_{33}COOH$	" "	60,0°
" stearowy	$C_{17}H_{35}COOH$	" "	69,2°
" arachowy	$C_{19}H_{39}COOH$	" "	77,0°
" cerotowy	$C_{25}H_{51}COOH$	" "	78,0°



Kwasy nienasycone  $C_nH_{2n-2}O_2$ .

Kwas fytetelowy	$C_{15}H_{29}COOH$	t. t.	30,0°
„ hypogenowy	$C_{15}H_{29}COOH$	„ „	33,0°
„ olejowy i rapinowy	$C_{17}H_{33}COOH$	„ „	14,0°
„ erukowy lub brasydowy	$C_{21}H_{41}COOH$	„ „	33—34,0°

Kwasy bardziej nienasycone.

Kwas linolowy	$C_{17}H_{31}COOH$	ciekły
„ oleomargarowy	$C_{17}H_{31}COOH$	t.t. 48°
„ linolenowy	$C_{17}H_{29}COOH$	ciekły
„ klupanodonowy	$C_{17}H_{27}COOH$	„

Oksykwas.

Kw. rycynowy (oksyolejowy)  $C_{17}H_{32}OH.COOH$  ciekły.

W szerszym zakresie do tłuszczów zaliczają także różne woski, estry kwasów tłuszczowych i jednowartościowych alkoholów, tak np. wosk pszczoły, który zamiast gliceryny zawiera alkohol mirycylowy  $C_{30}H_{61}OH$ , następnie liczne woski roślinne, olbrot i tłuszcz z wełny. Wszystkie tłuszcze naturalne zawierają ślady, a niekiedy do 1% wosku a mianowicie zwierzęce ester cholesteryny  $C_{27}H_{45}OH$ , roślinne — ester izomerycznej fitosteryny, por. str. 423. Natomiast nie zaliczamy do tłuszczów olejów mineralnych i parafiny, aczkolwiek z własności fizycznych są podobne do nich; to samo da się powiedzieć o „olejkach eterycznych”, te składają się najczęściej z estrów, ale są lotne. Tłuszcze są stałe i krystaliczne albo ciekłe, tłuste w dotknięciu i pozostawiają trwałą tłustą plamę, nie rozpuszczają się wcale w wodzie, są lżejsze od wody,  $d=0,90-0,95$ , rozpuszczają się mało w alkoholu, obficie w eterze, dwusiarczku węgla, chloroformie, benzolu, benzynie, czterochlorku węgla,  $C_2H_2Cl_4$  i t. p. Nie dystalują bez rozkładu, nawet z parą przegrzaną dystalują, częściowo się zmydlają. Czysty tłuszcz nie posiada ani zapachu, ani smaku i przechowuje się trwale, ale gdy, jak to prawie zawsze bywa, nie jest wolny od substancyj azotowych, prędko „jęłczeje”, t. j. rozkłada się pod wpływem fermentów na wolne kwasy tłuszczowe i glicerynę, pobierając jednocześnie tlen; ten niszczy glicerynę i zamienia kwasy na alkoholokwasy i inne produkty.

Przez ogrzewanie z alkalkami, najłatwiej w roztworze alkoholowym, tłuszcze hydrolizują, pobierając wodę, „zmydlają się na kwasy wz. sole licerynę:

$(C_{17}H_{35}COO)_3C_3H_5 + 3NaOH = C_3H_5(OH)_3 + 3C_{17}H_{35}COONa$ . Sole metali alkalicznych i kwasów tłuszczowych rozpuszczają się w wodzie i zwa się *mydlami*. Zmydlać można również zapomocą alkalków ziemnych, tlenku ołowiu i innych zasad, wtedy powstają sole nierozpuszczalne w wodzie; również zmydla kwas stężony siarkowy i pewne enzymy. Zmydlenie ługiem można doprowadzić do końca, z enzymami mamy reakcję odwracalną, 5—10% tłuszczu pozostaje bez zmiany; zapomocą enzymów można z kwasów tłuszczowych, najłatwiej z wysokocząsteczkowych, i z gliceryny wytworzyć jedno, dwu-trójglicerydy. Węglany alkaliczne nie zmydlają tłuszczów nawet w temp. wrzenia.

Tłuszcze służą w pierwszym rzędzie za pokarm, w wóz tłuszczów spożywczych w Niemczech stanowi 90%; drugie miejsce dopiero zajmuje spożytkowanie techniczne, wyrób mydła, lakierów, pokostów, świec, natłuszczanie skóry, smary. Spożycie wzrasta gwałtownie. Niemcy spożywają rocznie  $1\frac{1}{2}$  milj. tłuszczów; dziennie na głowę wypada 60 g.



Wytwórczość tłuszczów znajduje się w ścisłym związku z rolnictwem. osobliwie masła i olejów roślinnych, jak oliwa, olej rzepakowy, bawełniany; otrzymywane przytem odpadki—makuchy—służą jako cenna pasza dla bydła. W samych Niemczech wwóz tłuszczów i olejów w 1913 przewyższał wywóz o sumę 367 milj. mk. surowców, nasion oleistych i t. d. o 533 milj. marek.

### Otrzymywanie tłuszczów.

*Tłuszcz zwierzęcy, łój wołowy, barani, smalec* wytapia się z tkanki łącznej, otaczającej go a zawierającej azot, po rozdrobnieniu na sucho albo na kąpieli wodnej z niewielką ilością wody w 45 — 50° lub też parą przegrzaną; im niższa temp. wytopienia, tem tłuszcz mniej bywa zanieczyszczony produktami rozkładu tkanki łącznej, tem jest delikatniejszy i trwalszy. Łatwo topliwy tłuszcz wyczerpują ze „skwarzyn” albo z wodnistej cieczy i, w razie konieczności, oczyszczają, przetwarzając z wodą słoną, albo z rozcieńczonym  $H_2SO_4$ . Ogromne ilości tłuszczów dostarcza Chicago, w rzeźni (Swift i Co) biją dziennie 7000 świń i 5000 rogatego bydła.

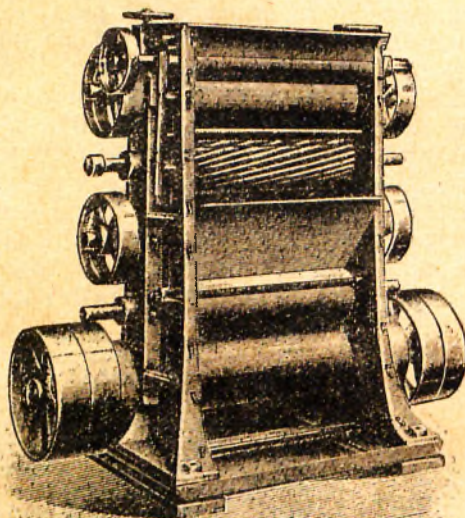
W topielniach łoju z rzeźni przerabiają jak najświeższy tłuszcz, zanim nie zaczną cuchnąć szczątki mięsa. Segregują podług jakości, oddzielają od resztek mięsa, rozdrabniają i wytapiają przedni łój na sucho albo z trochę wody w zamkniętych bębnach, ogrzewanych na kąpieli wodnej i z mieszałem wewnątrz, ogrzewaniem wodą; łój spływający klaruje się i daje pierwszy rzut (premier jus) albo łój jadalny I; skwarzyny z dużą ilością tłuszczu wytapia się dalej na wolnym ogniu w innych kotłach, następnie wytłacza, dają one gorszy łój jadalny i skwarzyny jako karm dla świń, ptactwa. Pośledniejszy łój surowy i odpadki wytapiają na mokro w parnikach pod ciśnieniem 3 atmosfer z wodą, zawierającą  $H_2SO_4$ ; otrzymuje się łój techniczny i odpadki, których użyć można jedynie na nawóz; parę cuchnącą, produkty rozkładu skwarzyn i tłuszczów należy spalić w palenisku. Ze 100 cz surowego łoju otrzymuje się 35% pierwszego rzutu, 25% II-go i 20% łoju technicznego, wobec 20% strat pod postacią skwarzyn i wody.

B. *Oleje tłuste* roślinne uzyskuje się z nasion roślinnych, np. lnu, szczawiu, rzepaku, maku, ziaren palmowych przez tłoczenie. Przedtem ziarna nasiennne otwierano w olejarniach wstępach do wybijania, obecnie rozrywają na walcach z żelaza łanego i gniotownikach, drobne zmielenie utrudniłoby wytłoczenie oleju i obniżyłoby wydajność. Potem wytłacza się na gorąco hydraulicznie pod 150—300 atm. między sukniami z wełny lub włosia wielbłądziego; wtyłoki rozdrabniają i jeszcze raz poddają prasie. Tłoczenie daje z 40% ogólnej zawartości 26% pierwszego, 7% drugiego gatunku, 7% pozostaje w odpadkach. Tłoczenie w wyższej temp. np. 75° odtłuszcza ziarna palmowe z 48% tłuszczu do 6%.

Rys. 213 podaje większy młyn walcowy do mielenia nasion oleistych. Duża tarcza porusza dolny wałek (15), małe dolne tarcze na obydwóch końcach osi jego wprawiają w ruch zapomocą pasów środkowy i górny wałek (3 i 1) w tym samym kierunku; walce leżące 2 i 4 mają ruch w kierunku odwrotnym, wałek 2 jest rafowany. Surowiec podaje się przez lej z małym walcem rozdzielczym, skąd wędruje zygzakiem czterokrotnie między parą walców w dół, podbiera go blacha ochronna. Kiedy każda para walców ma jednaka średnicę i jednaka szybkość, jak wskazuje rys., surowiec rozgniata się jedynie, przy różnej szybkości walców ulega jednocześnie rozzerwaniu. Po takim kilkakrotnem zmieleniu niepotrzebny jest już gniotownik. Do tłoczenia służy *prasa schodkowa hydrauliczna* (rys. 214). Składa się ona, jak prasa do kwasu stearowego (str. 441) z głowicy, osadzonej na 4 mocnych słupach, i tłoka z płytą, poruszanego przez ciśnienie hydrauliczne. Pomiędzy głowicą a płytą tłoka układa się pakunki z nasieniem i płyty stalowe faliste, pod wpływem ciśnienia wody tłok się podnosi, olej się wytłacza i spływa do naczynia w dolnym helmie.



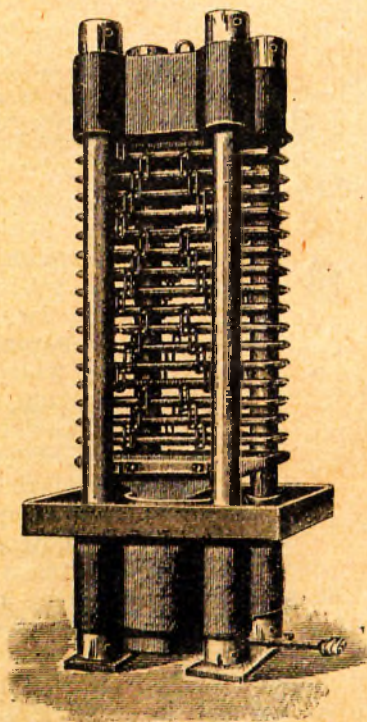
Wobec powierzchni makuchów 1500—2500 cm<sup>2</sup> dochodzi się do ciśnienia 185 atm. Płyty łączy pierścień łańcuchowy i utrzymuje w położeniu równoległym, po odstawieniu wody tłok się opuszcza, płyty pozostają w odpowiedniej odległości od siebie, prasę można łatwo oczyścić i naładować. Surowiec do tłoczenia wkłada się do prasy w pakietach, są prasy „skrzynkowe”, „donicowe” albo „czołnowe”, w których naczynia wydrążone są przeznaczone na surowiec. Oliwki tłoczy się w workach w mocnych dzieżkach drewnianych z wąskimi szczelinami — w prasie — cedzidle. Przedni olej jadalny tłoczy się na zimno, wtedy olej rozpuszcza najmniej domieszek barwnych o obcym smaku, natomiast olej techniczny (lniany, rzepakowy, bawełniany) dla większej wydajności tłoczą na gorąco. Do ogrzewania surowca tłoczonoego służą przykryte kadzie, ogrzewane gorącą wodą lub parą. Pakietowanie odbywa się maszynowo.



Rys. 213.

Pozostałe po kilkakrotnem tłoczeniu makuchy zawierają 5—7% tłuszczu, sporo związków azotowych i węglowodanów, stanowią one cenną paszę dla bydła. Najczęściej nie oplaca się ekstrahować resztki tłuszczu zapomocą rozpuszczalników.

C. *Orzechy kokosowe i kości, ziarna palmowe*, rzadziej inne owoce oleiste albo makuchy odtłuszczają zapomocą rozpuszczalników. Ten przemysł, ugruntowany przez Deissa ok. 1850, stosował do ekstrakcji z początku dwusiarczek węgla, którego fabrykacja przezeń została stworzona, następnie miejsce CS<sub>2</sub> zajęły benzyna, benzol i czterochlorek węgla. Tłuszczu ekstrakcyjnego czepia się uparcie zapach rozpuszczalnika tak, że można było go stosować tylko do wyrobu świec, mydła; przez bardzo staranne oczyszczenie rozpuszczalnika i dodatkowe traktowanie tłuszczu osiągnęliśmy tyle, że i tłuszcze jadalne stają się prawie bez smaku. Rozróżniamy „ekstrakcję zimną, t. j. wymywanie zimnym rozpuszczalnikiem ciekłym np. tłuszcz kokosowy i palmowy i „ekstrakcję z parą” np. tłuszcz kostny.



Rys. 214.

Dwusiarczek węgla CS<sub>2</sub> wrze w 46°, ma gęstość 1,293, jest bezbarwny, zapachem przypomina chloroform, surowy produkt zawiera domieszki związków siarki o nieprzyjemnym zapachu, mo-



żna go uwolnić od nich przez dystylację ponad sodą gryzącą, a potem świeżemi olejami roślinnymi, które wiążą substancje wonne. CS<sub>2</sub> naraża na niebezpieczeństwo ognia, gdyż para jego może się zapalić już w 150°, wybuch może nastąpić i zdarzył się nieraz w rurach z parą. Benzyna wrze w 80°–120°, jest daleko mniej niebezpieczna i wyrugowała CS<sub>2</sub>, ale tłuszcz zżywiczały, nawet stary olej z ziaren palmowych rozpuszcza się daleko łatwiej w CS<sub>2</sub> niż w benzynie. Bardzo łatwo rozpuszcza tłuszcze benzol i często dzisiaj używamy benzolu wobec wysokich cen benzyny. Eter, chloroform są za drogie. Czterochlorek węgla, CCl<sub>4</sub>, zwany „tetra”, wrze w 76° i jest również droższy niż benzyna, nadto zgryza żelazo, miedź; aparaty trzeba ołowić (pobielać); ma tę przewagę, że jest niepalny. Dalej proponowano trójchloroetylen C<sub>2</sub>HCl<sub>3</sub> o t. w. 88, czterochloroetan C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> o t. w. 147° i inne.

Do badania tłuszczów służy przyrząd ekstrakcyjny Soxhleta, rys. 215. W rurze *a*, zamkniętej powyżej *f*, znajduje się substancja do ekstrakcji, np. rozdrobnione siemię lniane; w kolbie *b* ogrzewamy do wrzenia eter, benzynę i t. d., para wznosi się przez *c* do chłodnicy *d*, tam zagęszcza się i krople spadają na *a*. Gdy ciecz podniesie się do górnego zagięcia rury *e*, ta jako lewar ściąga rozpuszczalnik z rozpuszczonym tłuszczem do kolby *b*, i proces rozpoczyna się na nowo, aż zawartość w *a* odtłuszczy się zupełnie. Po oddystylowaniu rozpuszczalnika w *b* pozostaje tłuszcz.

Tłuszcz palmowy z ziaren otrzymuje się przez tłoczenie podług str. 413 i ekstrakcję benzyną. Ziarna palmowe z 48% tłuszczu miela między parą walców, słabo ogrzanych, aby odpędzić wodę, następnie wymywają ciekłą benzyną w baterji z 6 żelaznych cylindrów. Benzyna przepływa 6 cylindrów w kierunku z góry na dół, w każdym zatrzymując się nieco, i opuszcza baterję z ładunkiem 35% tłuszczu. Cylindry po wyczerpaniu wydmuchują CO<sub>2</sub>, parę zagęszczają. Roztwór tłuszczu oddystylowuje się z miedzianych kotłów z podwójnym dnem, węzownicą ogrzewniczą z parą i mieszałem, pod koniec bezpośrednio parą; para idzie do zagęszczalnika z szeregu długich i dobrze chłodzonych rur. Strata rozpuszczalnika stanowi 0,5–1%. Tłuszcz kokosowy z kopry—orzeczu kokosowego, uzyskuje się zwykle przez wymywanie zimną benzyną jak tłuszcz z ziaren palmowych.

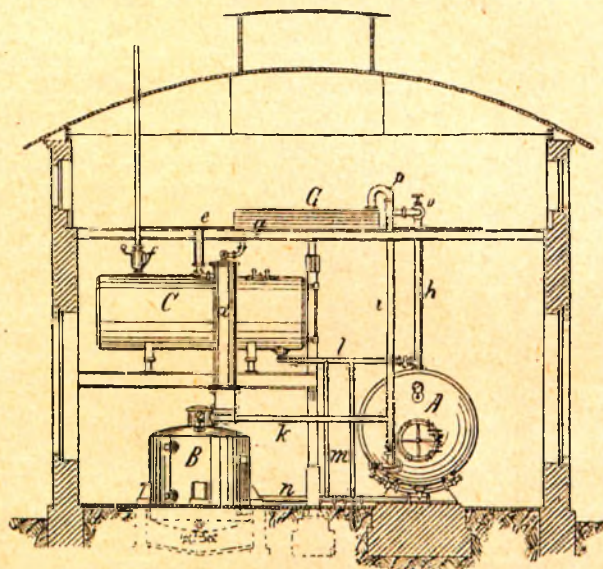
Do odtłuszczenia kości służy para benzyny (Seltsam 1879). Rys. 216—218 podają widok z przodu i z boku aparatu Wegelina i Hübnera w Halle. W pomieszczeniu oddzielnem, gdzie płomień otwarty jest surowo wzbroniony, znajdują się dwa leżące odtłuszczałniki żelazne *A* i *B*; ładuje się je naprzemian surową suchą kością; do napełnienia służą dwa włazy u góry, do opróżniania dwa takie same z boku głowicy, pod ostatniemi leży dno sitowe z kością. *B* jest to kocioł dystylacyjny, nieco głębiej ustawiony, *C* zbiornik benzyny, *GG* płaskie chłodnice z węzownicami, wszystko żelazne. W kotle *B* węzownica ogrzewnicza ogrzewa benzynę do wrzenia, para jej dostaje się przez rurę *k* do odtłuszczałnika *A* pode dno, przepływa przez kość, rozpuszcza tłuszcz i splywa z ładunkiem tłuszczu na dół; para benzyny wznosi się jednocześnie z wywiązującą parą wodną przez *h* do chłodnicy *G*. Roztwór tłuszczu, nagromadzony pod dnem, ogrzewa się do wrzenia zapomocą węzownicy z parą, dlatego do odtłuszczenia potrzeba niewielkiej ilości benzyny. Wreszcie roztwór przez rurę *n* dosięga kotła *B*, gdzie prąd pary bezpośredniej odpędza resztę benzyny. W ten sam sposób odparowuje się benzynę, przylegającą do kości.



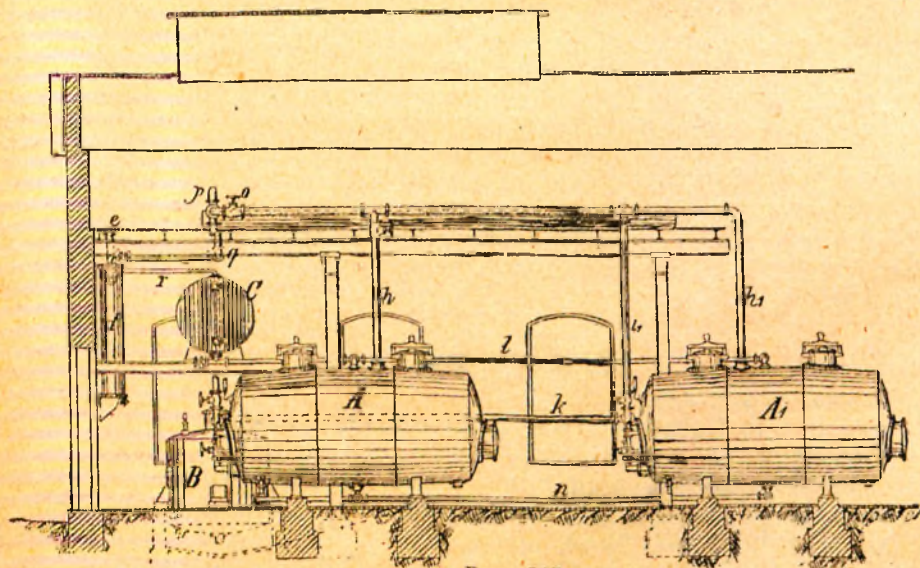
Rys. 215.



Benzyna zagęszczona w chłodnicy *G*, razem z wodą ścieka przez *q* do rozdzielacza *d*, z którego lżejsza benzyna przez rurę *r* u góry dostaje się do zbiornika *C*; luźno nakryta rura *e* na rozdzielaczu odprowadza niezagęszczone gazy. Benzynę ze zbiornika *C* z rurą bezpieczeństwa *f* i zamknięciem wodnym spuszcza się znowu przez rurę *l* do głębiej stojącego kotła *B* za każdym razem w dokładnie odmierzonej porcji. Kiedy odtłuszczalnik *A* opróżnia się i na nowo ładuje, drugi *A* jest w pełnym ruchu. Cały aparat skonstruowano tak, że alembik *B* jest przystosowany do pobrania roztworu tłuszczu przez rurę *n*, ciepłą benzynę miast do *B* można puścić do odtłuszczalnika *A* przez rurę *lm* a parę benzyny z *B* odprowadzić bezpośrednio przez *ki* do chłodnicy. Wreszcie wolny odbenzyny tłuszcz wypuszcza się u dołu z kotła *B*. Wydajność tłuszczu wynosi 6—7%, przez ekstrakcję zimnym HCl otrzymuje się prawie tyleż, a z wodą gorącą ledwie połowę. O dalszej przeróbce kości p. str. 172.



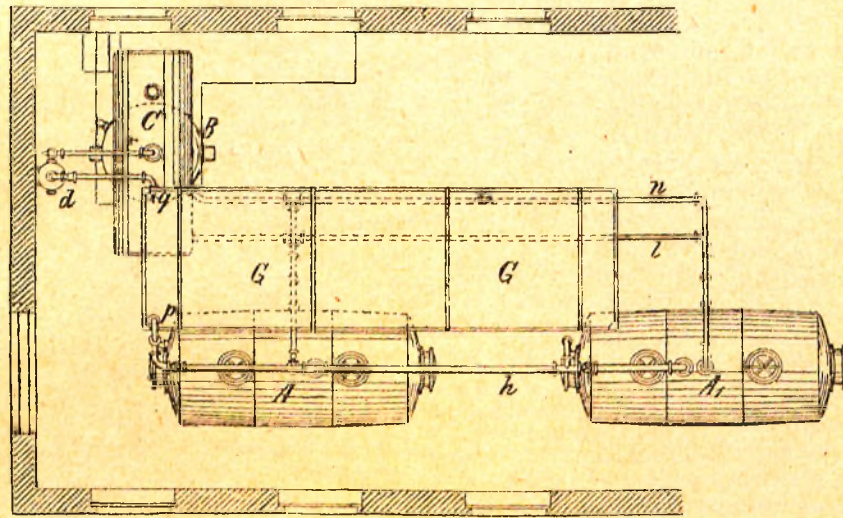
Rys. 216,



Rys. 217.



*Dalsza przeróbka:* Olej surowy, osobliwie tłoczony na gorąco, zawiera śluz, proteiny w roztworze i w zawieszynie; tylko ostatnie osiadają częściowo po dłuższym staniu. Filtrują przez worki, prasy filtracyjne i oczyszczają zwykle z 1—2% stężonego  $H_2SO_4$ , który przy ostrożnem traktowaniu węgla i wytrąca jedynie domieszki azotowe, oleju zaś nie atakuje; potem wymywa się wodą i odkwasza solą albo magnezją.



Rys. 218.

Często do odśluzienia, odbarwienia i odwodnienia wystarczy sączenie przez makuchy, mułek torfowy, węgiel kostny, czerń albo ziemię blichową z Florydy, najlepszym ale najdroższym środkiem odbarwienia jest czerń (str. 162 i 392).

Osobliwej staranności wymagają olej i tłuszcz jadalny, z których trzeba usuwać wolne kwasy tłuszczowe z zapachem i smakiem niepożądanym. Poddają je dygestji na gorąco z pewną ściśle określoną ilością stężonego ługu sodowego (ług rozcieńczony daje emulsję, którą trudno rozdzielić) a następnie czerpią z powierzchni wydzielone mydło stałe. Tłuszcz kokosowy zawiera jeszcze lotne ketony, które nadają wstrętne słodki zapach; usuwają go przez odpędzanie z parą przegrzaną; w ten sposób, po wielu daremnych próbach, otrzymuje się dziś ceną palminę, tłuszcz jadalny całkowicie bezwonny, bezbarwny i bez smaku. (str. 419).

### Tłuszcze zwierzęce.

*Masto*, p. str. 425.

*Lój* jest to tłuszcz stały z bydła rogatego, barana; świeży lój barani topi się w 47—51°, wołowy — 42—46°, obydwa zawierają prawie wyłącznie trójstearynę, palmitynę, oleinę, palmitodwustearynę i inne mieszane trójglicerydy tych trzech kwasów tłuszczowych. Najprzedniejszy lój jadalny nazywa się „premier jus”. Znaczne ilości łoju odrazu przy wytapianiu przez zestalenie w 30—35 i prasowanie rozdziela się na



trudniej i łatwiej topniejący; tamten jak łój prasowany nadaje się do wyrobu świec i przedniego mydła, ten — jako *oleomargaryna* — do fabrykacji margaryny.

*Tłuszcz świński*, smalec, o konsystencji maści, temp. topnienia 33—48°, zawiera te same składniki, co łój, tylko nieco więcej kwasu olejowego, jęlczeje łatwo, utlenia się i żółknie. Przychodzi w wielkiej ilości ze Stanów Zjednoczonych (Chicago), niestety często zafalszowany dodatkami oleju bawełnianego i łoju prasowanego. Tłuszcz świński frakcjonuje się przez wymrażanie na ciekły „olej smalcowy”, lardoil i stałą stearynę solarową.

*Tłuszcz gęsi*, jeszcze większy, ma temp. topnienia 25—33°

*Tłuszcz kostny*, ze świeżych kości wyciąga się zapomocą HCl (str. 172), topi się w 20—40°, z kości przegniłych otrzymuje się zapomocą benzyny, bywa zabarwiony na brunatno, posiada przykrą woń a zawiera wolne kwasy tłuszczowe i mydło wapniowe, służy do wyrobu mydła. *Olej kostny* i *olej raciczny* stanowią ciekłe składniki tłuszczu z kości i z racic (bydła rogatego); po dobrem oczyszczeniu jęlczeją mało i służą jako doskonały smar np. do broni, do skóry. *Tłuszcz koński* jest stały.

*Tłuszcz z odpadków* jest to tłuszcz z trupów, jakich dostarczają miejskie zakłady oczyszczania; również rzeźnie, wielkie kuchnie nie dają marnieć tłuszczom z odpadków. Z płóczkarni walcarskich, farbiarni uzyskują *tłuszcz walcarski*, przeważnie składa się on z wolnych kwasów. Z kanałów szluz można wydzielić z korzyścią dla oczyszczenia wód tłuszcze, kwasy tłuszczowe zapomocą chlorku wapnia albo  $H_2SO_4$ , jednak dotąd nie opłacało się to, chyba w latach wojny. W Berlinie szlam z osadników zawiera 3—4 kg. tłuszczu surowego na głowę rocznie.

*Trany*. Tłuszcze z ryb, zwane tranami, są najczęściej ciekłe, zawierają obok oleiny i stearyny glicerydy kwasu fytelowego, homologicznego z olejowym,  $C_{15}H_{29}COOH$  i innych nienasyconych. Niezmierne ilości tranu daje wieloryb, foka. Tran bywa najczęściej brunatny o nieprzyjemnej woni z powodu zawartości bardzo nienasyconych kwasów klupanodonowego i produktów rozkładu mięsa rybiego (trójmetyloaminy; w zimie wydzielają się często stałe składniki, „łój rybi”, trany służą do wyrobu mydeł mazistych, smarowideł na skóry.

*Tran z wątroby dorsza*, *Oleum jecoris aselli*, otrzymuje się w Norwegji z wątroby dorsza (wątlósza); połów jego zatrudnia w Europie przeszło 100,000 osób. Norwegja uzyskuje 120,000 hl. tego tranu wartości 6 milj. mk. Tran czysty „parowy” wydobywa się z świeżej wątroby zapomocą pary wodnej; używają go w domowem gospodarstwie, jako środka przeciw chorobom gruczołów, czemu ma sprzyjać nieznaczna zawartość jodu (0,03%). W głowie wieloryba znajduje się olej olbrotowy albo spermacetowy, z którego na zimno krystalizuje *olbrot*. Sam olej jak i olbrot należą do wosków, zawierają zamiast gliceryny alkohol jednowartościowy, olbrot składa się głównie z cetyny, t. j. estru kwasu palmitowego i cetylu,  $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33}$ , ma temp. topnienia 49°, krystalizuje w duże łuski i zmydla się łatwo. Olbrot znany jest od wieków i uważany był dawniej za sperma ceti.

*Degras*, tłuszcz garbarski, jest to ważny tłuszcz z odpadków, który powstaje w zamszownictwie z utlenienia i fermentacji tranów, ekstrahuje się ze skóry po skończonem garbowaniu zapomocą sody, z emulsji wytrąca się  $H_2SO_4$ . Podobny produkt otrzymuje się przez wdmuchiwanie powietrza do tranu w temp. 120°. Degras obok niezmiennionych skła-



dników tranu zawiera substancję zżywiczałą, degreasotwórczą, która z wodą tworzy emulsję; degreas nadaje się doskonale do natłuszczenia skór.

### Oleje i tłuszcze roślinne.

*Oliwa*, prowansalska, olej drzewny, ceniony jako olej jadalny dla braku smaku, wydobywa się od najdawniejszych czasów w krajach nadśródziemnomorskich: Włoszech, Hiszpanji, Prowancji, Grecji, w Azji Mniejszej; drzewo oliwkowe u Greków uchodziło za dar Minerwy i jako symbol pokoju. Oliwka, której miąższ bywa przepojony olejem od 20% do 60%, rozdrabnia się na walcach i wytłacza hydraulicznie. Pierwsze tłoczenie daje najprzedniejszy olej (huile vierge); po zarobieniu z wodą odbywa się drugie i trzecie tłoczenie. Ostatnie resztki po wysuszeniu i ekstrakcji benzyną (dwusiarczkiem węgla) dają jeszcze 10% oleju a woda — „huile de pulpe” do wyrobu mydła. Oliwka, przed tłoczeniem poddana procesowi fermentacji, daje wolny kwas, który zawiera t. zw. olej turecki czerwony (turnantowy). Oliwa ma gęstość 0,915—0,92 w 15°, krzepnie już częściowo powyżej 0° i nie zawiera wcale kwasu stearynowego, natomiast zawiera kwas margarowy,  $C_{16}H_{33}COOH$  jako oleomargarinę obok palmityny i dużej ilości trójoleiny, często fałszują ją późniejszymi olejami.

*Olej sezamowy* z nasion rośliny *Sesamum indicum* i *orientale*, jadalny, ceniony również jak oliwa, składa się z glicerydów kwasu stearynowego, palmitowego, olejowego i linolowego, daje charakterystyczne czerwone zabarwienie od roztworu alkoholowego furfurołu i stężonego HCl, a także od  $SnCl_2$  i HCl (reakcja Baudouina i Soltsiena).

*Olej orzachowy* z rośliny orzachy (orzeczu ziemnego, *Arachis hypogaea*) w Afryce i Indjach Wschodnich, cenny olej jadalny, zawiera między innymi kwas arachowy  $C_{19}H_{39}COOH$ .

*Olej bawełniany* z nasion drzewa bawełny, ważny produkt w Stanach Zjednoczonych, które z 4.6 milj. tonn nasienia wytłoczyły w 1912 660,000 t. oleju za 294 milj. mk.; zawiera oleinę, palmitynę i nieco linoleiny, dlatego zalicza się do słabo schnących. Surowy olej tłoczony jest czerwony, często o nieprzyjemnym zapachu, oczyszcza się go stężonym ługiem sodowym i filtrowaniem przez ziemię z Florydy, wtedy zestala się częściowo już w +10°. Służy do wyrobu mydła, do jedzenia; często rozdziela się na stałą „stearynę bawełnianą” (25%) i ciekłe składniki, tamta ma zastosowanie w Ameryce miasto masła i smalcu, te do zalewania innych olejów roślinnych.

*Olej rzepakowy* z nasion rzepaku (*Brassica*) zawiera kwas rapinowy izomeryczny z olejowym i erukowy albo brasydowy  $C_{21}H_{41}COOH$ . Jest to najtańszy krajowy olej roślinny, otrzymuje się przez tłoczenie a oczyszcza stężonym  $H_2SO_4$ . Ma zastosowanie jako smar, do oświetlenia (na kolejach), nie nadaje się do wyrobu mydła.

*Olej lniany, konopny, drzewny* zaliczają do „schnących”, omówione będą na str. 429.

*Tłuszcz palmowy*, olej palmowy ze śródowni palmy oleistej (*Elais Guineensis*) w Afryce Zachodniej z 60—70% tłuszczu zawiera głównie trójpalmitynę, a również (świeży) wolne kwasy tłuszczowe, idzie na świece. Krajowcy otrzymują tłuszcz przez ekstrakcję gorącą wodą mniej lub więcej przefermentowanych owoców, bywa on mocno brunatny, surowy



przypomina zapach fiołka, topi się w 27—42°; blichuje się przez traktowanie dwuchromianem potasu i HCl albo przez ogrzanie do 200°, bieli się już na świetle słonecznym.

*Tłuszcz, olej z nasion palmowych*, zawierających 40—50% tłuszczu, od 60 lat otrzymuje się w dużych ilościach przez tłoczenie albo zapomocą rozpuszczalników; zawiera dużo kwasu laurowego, jak tłuszcz kokosowy, do którego wogóle jest podobny ze składu i własności; stęż. ług sodowy zmydla go na zimno, stosuje się do wyrobu mydła, głównie jednak jako olej jadalny. T. t. 23—28°

*Tłuszcz kokosowy*, masło kokosowe, olej k. Orzech kokosowy, owoc palmy podzwrotnikowej (w Indjach Wschodnich) zawiera w włóknistej tkaninie, z której wyrabiają maty, twarde jądro z mlekiem i mięsiwem; zowie się to kopra, bywa przesycone 50—70% tłuszczu, ten zwykle ekstrahuje się benzyną na zimno, ale również i przez tłoczenie. Tłuszcz kokosowy dość miękki zawiera wiele kwasu laurowego, mirystynowego, kaprynowego i palmitowego, np. kaprynolauromirystynę, topi się w 20—28° pachnie nieprzyjemnie, słodkawo i jak tłuszcz palmowy zmydla się łatwo zimnym stężonym  $H_2SO_4$ . Para przegrzana w 200° oczyszcza go od domieszek ketonów wonnych, nieco ługu stężonego sodowego odkwasza go. Tł. k. znajduje się w handlu jako masło jadalne pod nazwą „palminy”, a w postaci margaryny jako „palmona”.

*Olej migdałowy* z gorzkich i słodkich migdałów, dla odróżnienia od lotnego olejku gorzkich migdałów, zwany „tłustym” olejem. — Podobne są oleje z pestek brzoskwini, śliwki, wiśni. — *Olej buczynowy* z jądra owoców buku, *olej makowy* z nasienia maku, uprawianego na Wschodzie, *olej orzechowy* z włoskiego orzecha, są cenione jako jadalne. *Olej kukurydzowy* z nasion oleistych kukurydzy służy do wyrobu mydła mazistego. *Olej soja* z mandżurskiego bobu soji, od niedawna wprowadzony do handlu jako pasza, zawiera dużo kwasu olejowego i linolowego. *Olej słonecznikowy* z nasienia słonecznika w dużej ilości otrzymuje się na Ukrainie, w Rosji. — *Olej rycynowy* (rącznikowy) z nasienia *Ricinus communis* zawiera przeważnie gliceryd kwasu rycynowego—oksyolejowego  $C_{17}H_{32}(OH).COOH$ , miesza się w każdym stosunku z alkoholem, służy do wyrobu oleju czerwonego, w lecznictwie i jako smar dla znacznej lepkości. — *Masło kakaowe*, tłuszcz stały z nasion kakaowca, otrzymuje się jako produkt odpadkowy przy przerobie proszku kakaowego, odtłuszczanego zapomocą potażu. *Łój chiński* z nasion lojowca, topi się w 24—34°. *Wosk japoński* z owoców japońskiego sumaka, zawiera dużo palmityny, ważny surogat wosku pszczelnego, plastyczny, ale topi się niżej niż tamten, ok. 50°.

### Oleje utwardzone.

Lit.: Klimont Die neueren synthetischen Verfahren d. Fettindustrie, 1916; Fahrion, die Härtung d. Fette, 1915.

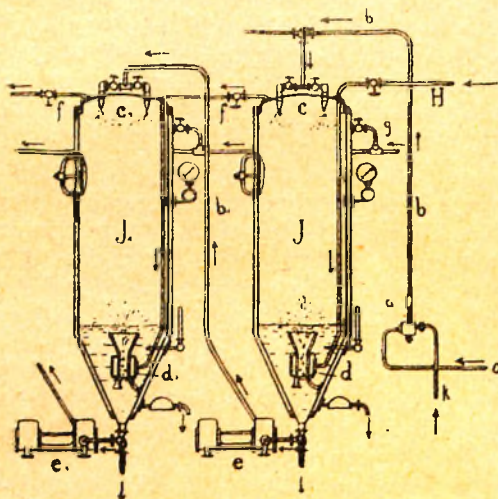
Przemysł tłuszczowy osiągnął od niedawna znaczny sukces z przemianą olejów roślinnych i tranów na cenniejsze tłuszcze stałe. Kwasy nienasycone w olejach dają się odtlenić do nasyconych wodorem przy współdziałaniu katalizatora podług metody Sabatiera i Senderensa (1901); metodę tę dostosowali do tłuszczów Bedford, Normann i inni. Tak redukują się w olejach:



w oleju sezamowym bawelnianym	kw. nienasycony $C_{17}H_{33}COOH$ olejowy	do nasyconego $C_{17}H_{35}COOH$ stearowy
tranie rybim	$C_{15}H_{29}COOH$ fytelowy $C_{17}H_{27}COOH$ klupanodonowy	$C_{15}H_{31}COOH$ palmitowy $C_{17}H_{35}COOH$ stearowy
w oleju rycynowym	$C_{17}H_{32}(OH)COOH$ rycynowy	$C_{17}H_{34}OH.COOH$ oksystearowy

Przez to oleje ciekłe zestalają się i temperatura topnienia wzrasta w miarę redukcji.

Wodór cząsteczkowy jest nieczynny, jako katalizatory służą czerń palladowa, której wystarczy 1 : 10000 cz. oleju, platyna, nikiel metaliczny (1 : 100), także tlenek niklu, Cu, Fe i inne; najczęściej stosuje się nikiel.  $AsH_3$ ,  $PH_3$ ,  $H_2S$  i niektóre metale nawet w śladach zatrują substancję kontaktową. Katalizator utrzymuje się w doskonałym rozpyleniu w oleju w zawieszynie. Wyższa temperatura  $100^\circ-200^\circ$  i ciśnienie do 10 atm. przyspieszają istotnie redukcję.



Rys. 219.

*d* wyrzucają olej do góry. Temperatura w kotłach wynosi  $100-160^\circ$ , ciśnienie 9 atm. Katalizator — nikiel metaliczny, przyrządza się przez nasycenie ziemi krzemkowej roztworem soli niklu, strącenie zapomocą  $Na_2CO_3$  i redukcję wodorem w jak najniższej temperaturze ( $300^\circ$ ), do 30% Ni rozciera się z olejem na rzadką emulsję. Kilka autoklawów *J* *J*<sub>1</sub>, *J*<sub>2</sub> zestawia się w baterję, olej do nich wprowadzamy przez pompę *e*, rurę *b*, dysze *c*, a wodór przez *f*, *f*<sub>1</sub> dotąd, aż nie osiągnie się pożądanego stopnia twardości; wreszcie olej i katalizator oddziela się na wirówce, katalizator poddaje się regeneracji, a nie związany wodór po oczyszczeniu wraca z powrotem do kotłów.

Niektóre fabryki pracują z palladem, ten z racji swej zdolności zagęszczania wodoru działa znacznie skuteczniej, i stale oddawanoby mu pierwszeństwo, gdyby nie przeciwstawiała się temu wysoka cena. Postęp redukcji w ciągu kilku godzin okazuje się we wzroście temp. topnienia i obniżeniu liczby jodowej tłuszczu. Zużycie wodoru jest duże, 100 kg. kwasu olejowego wymaga do całkowitej redukcji na kw. stea-

Rys. 219 podaje przyrząd Wilbuschewitscha w fabryce olejów Bremy, i w Aussig. Do kotłów stojących *J*, z płaszczem ogrzewniczym, u dołu zbiegających się stożkowo, olej dostaje się przez rurę *o*; katalizator emulgowany w oleju przez *k*, tłoczony przez pompę, miesza się doskonale z olejem w *a* i rozpyla się przez *b* z 2-ch dysz *c*; wodór wtlacza się przez rurę *H* do warstwy oleju na dole, dmuchacze



rowy 8m<sup>3</sup>H<sub>2</sub>; 100 kg. oleju sezamowego, orzechowego 3—4m<sup>3</sup>; 100 kg. oleju lnianego 10—15m<sup>3</sup>, tyleż tran rybi, kwas klupanodonowy w nim wiąże 8 H. O przyrządzaniu H<sub>2</sub> por. str. 276.

Łatwo się utwardza olej rycynowy, sezamowy, orzechowy, trudniej rzepakowy, bawełniany i tran; najczęściej używają taniego tranu wielorybiego; utwardzony tran nosi nazwę w handlu talgolu, talgitu, linitu, kastorytu, durutolu, kandelitu i t. d. Zestawienie poniższe zawiera temp. topnienia, krzepnięcia, liczbę jodową, liczbę zmydlenia niektórych preparatów w porównaniu z tranem wielorybim i lojem naturalnym.

	Tran wielorybi	Łój naturalny	Tran utwardzony I talgol	Tran utwardzony II bawełniany	Utwardzony olej rycynowy
Temp. topnienia	ciekły	43—51°	35—40°	54	34°
Temp. krzepnięcia	10°	32—37°	32—36°	37°	22°
Liczba jodowa	120—140°	35	64	65—70°	12
Liczba zmydlenia	188—200	193	197	192	188
					193
					184

Z liczb jodowych wynika, że redukcji z reguły nie doprowadza się do końca. Najwyższą temp. topnienia, do 86°, posiada utwardzony olej rycynowy. Reszta cech i zawartość substancyj niezmydlanych tylko nieznacznie się zmienia; tłuszcze utwardzone składają się jak i naturalne z glicerydów, jednak wymagają jeszcze szczegółowszego zbadania. Od 1910 większość dużych fabryk olejów wprowadziła utwardzanie i przewyciężyła początkowe niedomagania i uprzedzenia. Najwięcej zużywa utwardzonych tłuszców przemysł mydlarski do wyrobu twardego mydła; mniejszą zdolność pienienia się i zapach obcy zwalczą domieszka naturalnego tłuszczu. Torują sobie te tłuszcze drogę w fabrykacji świec, ale podnoszą tu zarzut mniejszej wydajności gliceryny i znacznych kosztów; nie można obejść się bez dystylacji wydzielonych kwasów. Przedmiotem osobliwych zabiegów jest zastosowanie tych preparatów do wyrobu margaryny i wogóle tłuszczów jadalnych, gdzie niezbędną jest bezwonność i obojętny smak; podnoszą zarzuty nieapetyczności „margaryny wielorybiej”. Zdaje się, że niema obaw co do higienicznych wpływów; ślady niklu, jeżeliby pozostały, nie mogą być szkodliwe.

## W o s k i.

Tak nazywają wogóle estry jednowartościowych alkoholów, podobne do wosku pszczelnego; często zawierają one kwasy tłuszczowe i alkohole wolne. Można je uważać za nieprzyswajalne wydzieliny organizmów zwierzęcych i roślinnych, podobnie jak pachnidło róży, pot kozła; wszelka skóra i wszelki liść wydziela ślady wosku, naturalne tłuszcze zawierają od 0,1 do 1,0% a mianowicie cholesterynę C<sub>27</sub>H<sub>45</sub>OH i jej ester — tłuszcz zwierzęcy, a ester fitosteryny — tłuszcz roślinny.

Wosk pszczelny wyrabiają pszczoły z przyswajanego cukru, służy on im do budowy plastrów miodu. Żeby podnieść wydajność miodu, wkłada się często do uli sztuczne plastry z cerezyny. Po wytlóczeniu albo odwirowaniu miodu otrzymuje się surowy wosk, ten się przetapia, walcuje na cienkie wstążki i bieli na słońcu przez spryskiwanie wodą. Również nadtlenek wodoru bieli dobrze wosk, gdy chlor wosk chloruje tak, że świece z wosku, bielonego chlorem, wywiązują, paląc się, chlorowódor. Wosk pszczelny składa się z estru mirycylowego kwasu palmitowego C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>CO.OC<sub>30</sub>H<sub>61</sub>; wolnego kwasu cerotowego C<sub>23</sub>H<sub>51</sub>COOH i homologów. Wodorotlenek potasu w alkoholu zmydla go łatwo. Wosk bielony topi się w 63—65°, kruchy na zimno, bardzo plastyczny na gorąco, spawa się, nie lepi, nadaje się doskonale do nacierania podłogi, mebli, jako najcenniejszy materiał na świece. Wiele wosku pszczelnego przychodzi z pod zwrotnika, pochodzi on od dzikich pszczół, wosk ten jest miękki i najwartościowszy.



Wosk karnauba z palmy brazylijskiej, *Copernicia cerifera*, wydziela się na dużych liściach jej w łuskach milimetrowych, zawiera sporo cerotanu mirycylowego i t. d., ma temp. topn. 80 — 91°, gęstość — 0,99 — 1,0, jest najdroższym woskiem. Służy do utwardzania wosku pszczelnego, cerezyny i parafiny, dla swej twardości i polerowności najlepiej się nadaje do nacierania podłóg, do wyrobu pasty do obuwia (z sadzą i terpentyną), białą go jak wosk pszczelny. Brazylja wywozi rocznie 3000 t. karnauby. Podobny jest wosk owadzi chiński, wosk drzewny, ester kw. cerotowego i alkoholu cerylowego, o temp. topn. 80—83°C.

*Tłuszcz z wełny.* Surowa wełna owcza zawiera 5—10% tłuszczu, który składa się głównie z podobnych do wosku estrów cholesteryny i izocholesteryny z kw. palmitowym, cerotowym i innymi. Surową wełnę, po wylugowaniu z niej soli potasowych zimną wodą, odtłuszcza się roztworem mydła (str. 116); CS<sub>2</sub> i benzyna odtłuszczają za bardzo, nieco tłuszczu powinno zostać w wełnie, żeby nie była krucha. Z wody mydlanej działaniem CaCl<sub>2</sub> lub MgSO<sub>4</sub> wytrąca się osad, z którego ekstrahuja acetonem niezmydloną lanolinę; tę oczyszczają przez szlamowanie, rozpuszczenie w benzynie i filtrację z węglem kostnym. Czysty tłuszcz z wełny, wolny od kwasów, słuszną powiedziec, wosk z wełny, „adeps lanae”, *lanolina*, jest to żółtawa, lepka, o konsystencji maści substancja, jętkieje i zmydla się trudno. Bardzo ją cenią jako maść, ponieważ wnika łatwo w pory skóry i zarabia się z 50—100% wody albo roztworu soli na jednolitą emulsję.

O wosku montanowym była już mowa na str. 399, jest to prawdziwy wosk, ale bardzo twardy.

*Cerezyna*, wosk sztuczny i parafina (str. 394) podobne do wosku tylko fizycznie, składają się z węglowodorów. Wosk japoński (str. 419) jako gliceryd należy do tłuszczów.

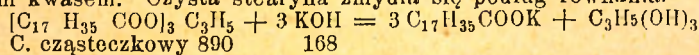
### Rozróżnianie tłuszczów.

*Lit: Holde. Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 1918.* Odróżnić pojedyncze, często bardzo do siebie podobne tłuszcze, osobliwie w mieszaninach bywa trudno, nawet często niemożliwie. Ale chemja i na tym polu poczyniła duże postępy i wytworzyła ważne „daty znamienne” w liczbach zmydlenia, jodowej, Reichert-Meissla, liczbie refrakcji i innych.

1. Odróżnienie i oddzielenie tłuszczów od olejów mineralnych, parafiny i innych niezmydlalnych substancyj. Zmydla się tłuszcz roztworem alkoholowym KOH, odparowuje do suchości i wyciąga substancje niezmydlalne w przyrządzie Soxhleta zapomocą eteru naftowego.

2. *Temperatura topnienia i krzepnięcia (zastygania)* tłuszczów waha się w granicach dość rozległych, nie bywa wyraźna; wyraźniejsze i charakterystyczniejsze bywają temp. topnienia, a osobliwie krzepnięcia mieszanin kwasów tłuszczowych, wydzielonych przez zmydlenie. Trójstearyna posiada podwójną temp. topnienia 72° i 55° podobnie trójpalmityna — 64° i 45°.

3. *Liczba zmydlenia* podaje ilość mg. KOH, potrzebną do zmydlenia 1 g. tłuszczu, jest więc miarą średniego ciężaru cząsteczkowego kwasów tłuszczowych. Zmydla się nadmiarem mianowanego ługu potasowego wobec alkoholu a zubożętnia następnie mianowanym kwasem. Czysta stearyna zmydla się podług równania:



1 g stearyny ma liczbę zmydlenia = 189, łożu wołowego — 193-200, masła i tłuszczu kokosowego znacznie wyższą, parafiny = 0.

4. *Liczba kwasową* oznacza się przez mianowanie niezmydlonego tłuszczu w roztworze alkoholowo-eterowym  $\frac{n}{10}$  ługiem sodowym w obecności fenolftaleiny, a podaje ona zawartość wolnych kwasów w mg. wodorotlenku na 1 g. tłuszczu; zaróżwienie znika szybko, z powodu rozpoczynającego się zmydlenia. Liczby kwasowe i zmydlenia czy- stych kwasów tłuszczowych pokrywają się wzajemnie.

5. *Liczba jodowa Hübla* daje ilość pobieranego przez tłuszcz jodu t. j. zawar- tość kwasów nienasyconych, olejowego, i z oleju lnianego itd., a wyraża się w g. jodu na 100 g. tłuszczu. Tłuszcz, rozcieńczony chloroformem, skłóca się z roztworem jodu w obecności sublimatu; na każdy brakujący atom wodoru tłuszcz pobiera jeden atom jodu lub bromu, 100 g. kw. olejowego wiąże 90 g. jodu; łoż wołowy ma liczbę jodową 35 — 45; olej lniany i tran rybi 130 — 180.

6. *Liczba Reicherta-Meissla* jest miarą kwasów, lotnych z parą wodną. Zmydla się 5 g. tłuszczu w kolbec z 5 g. KOH i 50 cm<sup>3</sup> 70%-wego alkoholu, alkohol odparowuje, pozostałość rozpuszcza w 100 cm<sup>3</sup> wody, traktuje 40 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:10), dystyluje 110 cm<sup>3</sup>, odsącza i mianuje 100 cm<sup>3</sup>  $\frac{n}{10}$  ługiem sodowym (fenolftaleina). Ilość zużytych



centymetrów<sup>3</sup> stanowi liczbę Reichert-Meissla. Do 5 g. tłuszczu wołowego albo oliwy zużywa się 0,5—0,3 cm<sup>3</sup>, do 5 g. masła -- 26—28 cm<sup>3</sup> ługu.

7. Liczba *Hehnera* oznacza w % kwasy tłuszczowe, nierozpuszczalne w wodzie. Zmydla się tłuszcz, jak pod 6, podparowuje, rozpuszcza w wodzie. Zakwasza H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, przemyna na sączku stopione kwasy tłuszczowe na gorąco i waży. 100 g. łożu wołowego dają 95—96 g., masło 86—89 g., oliwa 94—96 kwasów tłuszczowych.

8. Liczba *acetylowa* podaje zawartość oksy-kwasów, jeżeli większą ilość kwasów, wydzielonych przez zmydlenie, zacetylować bezwodnikiem octowym.

9. Dla niektórych olejów znamioną jest *zdolność załamania światła*, którą oznacza się w refraktometrze. Optycznie czynnych w większym stopniu jest niewiele zaledwie tłuszczów, n. p. olej rycynowy; skręcalność w lewo lub prawo większości tłuszczów roślinnych zależy od substancji białkowych.

10. Do odróżnienia tłuszczów zwierzęcych od roślinnych służy *próba na fitosterynę*. Wszystkie tłuszcze zwierzęce zawierają *cholesterynę* (0,1—1,0%), wszystkie roślinne — izomeryczną *fitosterynę* (0,5—1,0%), wydostaje się te alkohole po zmydleniu tłuszczu, jako „niezmydlalne”, zapomocą eteru. Ponieważ temperatura topnienia obydwóch różni się ledwie o 10°, zamienia się je w octany; octan cholesteryny topi się w 114,5°, fitosteryny w 125—127°.

### Daty znamienne niektórych tłuszczów.

Tłuszcz	Tłuszcz		Kwasy tłuszczowe		Liczba zmydlenia (miara ciężaru cząsteczkowego)	Liczba jodowa (niensycone kwasy)	Liczba Reicherta Meissla (kwasy lotne)
	Temp. topnienia	Temp. krzepnięcia	Temp. topnienia	Temp. krzepnięcia			
Masło	31—36 <sup>o</sup> (42 <sup>o</sup> )	19—24 <sup>o</sup> (27 <sup>o</sup> )	40—43 <sup>o</sup>	35—38 <sup>o</sup>	227(220—234)	30—35	26—28(20—35)
Lój wołowy	42—46 <sup>o</sup>	32—37 <sup>o</sup>	43—47 <sup>o</sup>	38—46 <sup>o</sup>	193—200	35—45	0,25—0,5
Smalec	33—48 <sup>o</sup>	27—30 <sup>o</sup>	35—47 <sup>o</sup>	34—42 <sup>o</sup>	195—197	46—64	0,3—0,9
Tran wątrobiany ciekły	—	—	21—25 <sup>o</sup>	13—24 <sup>o</sup>	171—193 (123)	135—168	0,2—2,1
Oliwa	2,5	2 <sup>o</sup>	26—29 <sup>o</sup>	19—25 <sup>o</sup>	189—196	79—85	0,3
Olej sezamowy ciekły	—	—	21—32 <sup>o</sup>	21—24 <sup>o</sup>	188—195	103—112	1,2
Olej bawelny	„	2 <sup>o</sup> —5 <sup>o</sup>	34—39 <sup>o</sup>	31—38 <sup>o</sup>	191—199	105—111	0,4—1
Olej lniany	„	—	17—21 <sup>o</sup>	19—21 <sup>o</sup>	183—195	170—190	—
Olej rycynowy	„	—	13 <sup>o</sup>	3 <sup>o</sup>	176—186	82—88	1,1—2,8
Tłuszcz palmowy	27—42 <sup>o</sup>	—	48—50 <sup>o</sup>	36—46 <sup>o</sup>	196—207	51—58	0,5—1,9
Tłuszcz z nasion palmowych	23—28 <sup>o</sup>	20 <sup>o</sup>	25—29 <sup>o</sup>	20—26 <sup>o</sup>	241—250	10—18	5—7
Tłuszcz kokosowy	20—28 <sup>o</sup>	14—23 <sup>o</sup>	24—27 <sup>o</sup>	10—25 <sup>o</sup>	246—268	8,6—9,4	5,6—7,4
Wosk pszczołny (bielony)	63—65 <sup>o</sup>	62 <sup>o</sup>	—	—	90—91	8—10	—

### Mleko, masło i margaryna.

Lit. *S. Serkowski*, Mleko, 1910; *Fleischmann*, Lehrbuch d. Milch-wirtschaft, 1915; *Soxhlet* „Über Margarine”, 1895.

Mleczarstwo i maślarstwo stało się przemysłem rolniczym z chwilą, kiedy rolnicy, stwarzający się, zaczęli racjonalnie we wspólnych mleczarniach przerabiać i użytkowywać różne składniki mleka.

Mleko krowie jest ważnym pokarmem dzieci, chorych i dorosłych, zawiera wszystkie niezbędne składniki odżywcze: tłuszcz, białko, węglowodany i sole w należytych stosunku ilościowym a mianowicie:

	średnio	w granicach
Tłuszczu	3,4 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2,7—4,8 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
Białka	3,5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	3,0—4,0 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
w tem sernika (kazeiny)		3,0 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
laktoalbuminu		0,5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
cukru mlecznego	4,6 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	4,0—5,0 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
soli	0,75 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	0,6—0,9 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
wody	87,75 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	89,7—85,8 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
	100,0	100,0



nadto jeszcze niewielkie ilości substancyj wyciągowych, ubogich w azot, około 0,1% kwasu cytrynowego, liczne enzymy, przyspieszające trawienie, również sole, mianowicie wapienne w związkach stanowią nieodzowne środki odżywcze dla człowieka. Skład mleka koziego jest podobny do krowiego. *Mleko kobiece* zawiera tyleż tłuszczu, do 7% cukru mlecznego, tylko 1,4% białka, (0,8% sernika, 0,6 albuminu), 1,4% substancyj ubogich w azot i mniej soli; dla mniejszej zawartości białka i innych jego własności mleko matczyne łatwiej jest strawne dla niemowlęcia, niż mleko krowie. Najcenniejszy składnik mleka stanowi tłuszcz, w mleczarniach płacą za mleko jedynie podług zawartości tłuszczu.

Mleko jest to *emulsja tłuszczu*, zawiera cukier, albumin i sole w roztworze, sernik związany z wapnem w stanie rozpuściłym jako koloid; tłuszcz tworzy zawiesinę z drobniutkich ciekłych kropelek o średnicy 1,6—16  $\mu$  (100 milj. w 1  $\text{cm}^3$ ) w słabo opalizującej cieczy mlecznej i czyni ostatnią nieprzezroczystą. Emulsja tłuszczu w mleku powstaje, jak emulsja tłuszczu z gorącym ługiem mydlanym, z racji znacznej jego adhezji do „serum”, zawierającego sernik, i czyni tłuszcz łatwo strawnym. Zapomocą eteru można wyklócić tłuszcz dopiero po zniesieniu adhezji przez dodatek alkoholu, ługu sodowego albo mocnego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Wśród soli przeważają fosforany, cytryniany i chlorki wapnia, potasu, sodu. Z enzymów wyróżniono oksydazę, która zabarwia roztwór gwajakolu na niebiesko i katalazę, ta wywiązuje tlen z  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Świeże mleko reaguje „amfoterycznie”, t. j. jednocześnie słabo zasadowo i kwasowo; posiada w 15° gęstość 1,028—1,034, średnio 1,032. Podczas przechowywania mleka lekkie kropelki tłuszczu podnoszą się do góry, jako śmietanka, emulsja oddziela się powoli. Jednocześnie mleko kwaśnieje; stale obecne w mleku bakterje kwasu mlekowego, które powstają w wymionach krowich, rozmnażają się szybko w doskonale odżywczej cieczy i zamieniają cukier mleczny częściowo na kwas mlekowy, kwas wiąże wapno z sernika i powoli wytrąca się sztywna galareta sera. Dodatek kwasu octowego lub mineralnego wytrąca kazeinę odrazu, jako osad serowaty; zawiera on tłuszcz. Chłodzenie poniżej 10° a bardziej gotowanie hamuje kwaśnienie.

Sernik można wytrącić i bez kwasów zapomocą *podpuszczki*, mieszaniny enzymów z błony śluzowej żołądka, która znajduje się w handlu jako suszony i sproszkowany żołądek cielęcy i świński albo wodny zimny wyciąg, utrwalony przez dodatek  $\text{NaCl}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  i gliceryny. Wytrącanie podpuszczką polega na rozkładzie sernika, przeważna część strąca się jako parakazeina, w roztworze pozostaje niewiele proteiny serwatki i laktoalbuminy.

Mleko zwierząt chorych albo nieświeże może być rozsądnikiem chorób. Dłuższe ogrzanie do 102—105°, lepiej 120° uśmierca wszystkie żyjątka, zagotowanie a nawet ogrzanie półgodzienne do 65°, — pasteuryzacja — niszczy najniebezpieczniejsze drobnoustroje. Ale temperatura powyżej 70° zabija również enzymy i działa ujemnie na sernik, śmietanę, smak, gdy pasteuryzacja zachowuje bez zmiany skład mleka.

Mleko krowie dla *niemowląt* rozcieńcza się wodą dla trudnej strawności sernika, dodaje się do niego cukru mlecznego i śmietanki do normy mleka kobiecego, albo też traktuje się podpuszczką i trypsyną. sernik wytrąca się częściowo, częściowo rozpuszcza łatwiej, następnie dodaje śmietanki i cukru mlecznego (Backhaus). Wreszcie mleko sterylizują w większych lub mniejszych butelkach w skrzynkach parowych



temp. 102—105°, butelki nawpół zakorkowane zamykają się automatycznie przy wyjmowaniu. Najlepiej jednak pić produkt czysty naturalny od zdrowych krów, czysto dojonych, świeży, jeśli można, jeszcze ciepły.

*Badanie mleka* obejmuje w pierwszym rzędzie zawartość tłuszczu, w przybliżeniu oznaczamy ją, pozostawiając w chłodnym miejscu, w kreinometrze 100 cm<sup>3</sup>, normalne mleko daje zależnie od temp. warstwę śmietanki 10—20% objętościowych. Laktodensymetr, areometr do mleka, daje dla mleka niezbiernego  $d=1,028-1,034$ , dla zbieranego mleka — 1,032—1,037 w 15°. Odtłuszczenie i jednoczesny dodatek wody może dać gęstość mleka normalnego. Dodatek wody studziennej można odkryć, stwierdzając obecność azotanów, których całkowicie brak w mleku krowim. Dokładne oznaczenie tłuszczu uskutecznia się przez wielokrotne wyciąganie eterem, po dodaniu ługu sodowego; przy większej ilości podług Gerbera wstrząsa się 11cm<sup>3</sup> mleka z 10cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 90%-ego i 1 cm<sup>3</sup> alkoholu amyłowego w małych rurkach i rozdziela na ręcznej wirówce w 60°. Tłuszcz zbiera się jako jasna warstwa w nacechowanej szyjce rurki i odczytuje się ‰.

Nie powiodło się dotąd odparować mleka niezbiernego, sucha masa traci na zdolności emulgowania i smaku; taki proszek mleka, osobiwie z mleka chudego, znajduje się w handlu i służy do celów wypiekania i gotowania. Podług np. Hatmakera otrzymuje się proszek, szybko odparowując między dwoma ściśle jeden obok drugiego obracającymi się bębniami nagrzanymi, bębny po półobrocie podają suchy produkt. Doskonałym do picia jest mleko podparowane, skondensowane do syropu w próżni w temp. do 60°, wyrabia się z mleka niezbiernego i zbieranego z dodatkiem lub bez cukru trzcinowego we wszystkich krajach (naprzód w Szwajcarii w Allgau) i stanowi ważny artykuł handlu. Mleko takie z dodatkiem cukru ma gęstość 1,25—1,40 a zawiera 7—19% tłuszczu z mleka, 7—20% białka, 24—40% cukru trzcinowego, 1—4% soli i 12—36% wody.

*Kumys i kefir* są to napoje mleczne ludów Kaukazu, stepów nadwołżańskich; mleko półkwaśne, pół słodkie, musuje słabo, pierwszy z mleka kłaczy, drugi z krowiego pod wpływem mieszaniny grzybków, które cukier mleczny zamieniają częściowo na kwas mlekowy, częściowo na alkohol i CO<sub>2</sub>, przytem wytrąca się sernik. „Yoghurt”, mleko bułgarskie jest kwaśnym produktem mlecznym gęstym, bezalkoholowym, gotowane mleko owcze, kozie, krowie kwaśniejsze od grzybków Yoghurta w 45°.

## M a s ł o.

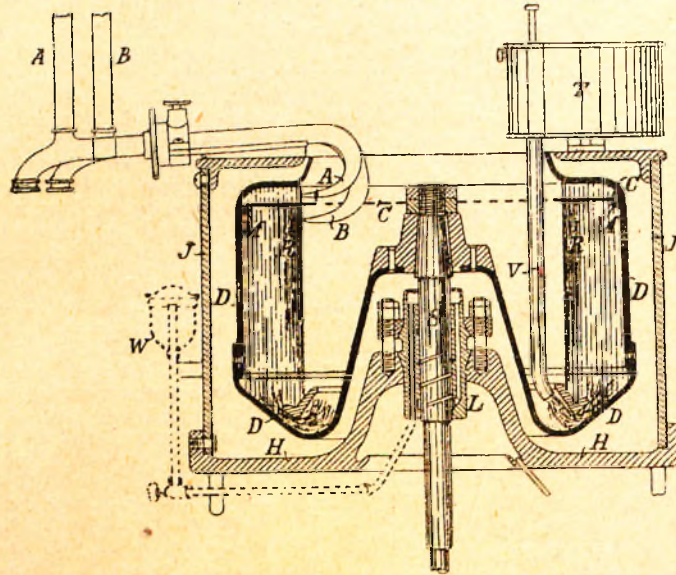
Stało się bardziej znanem dopiero od XVII, XVIII wieku a dzisiaj jest najważniejszym tłuszczem jadalnym w klimacie umiarkowanym; w Europie południowej, gdzie wyrób masła natrafia na trudności, miejsce jego zajmuje oliwa. Liczni drobni rolnicy wyrabiają masło podług dawnej metody „kwaśnej”, pozostawiając mleko w chłodnym pomieszczeniu: śmietana powoli wznosi się do góry; skoro mleko skwaśnieje i zgęstnieje, śmietana przestaje się wydzielać. Obecnie w mleczarniach stowarzyszeniowych i w oddzielnych zakładach pracują podług metody daleko racjonalniejszej „słodkiej” na wirówkach (Lehfeld 1877), przez co mleko „niezbiernane” rozdziela się na lżejszą śmietaną i cięższe „mleko chude”. Wydajność śmietany jest większa a słodkie mleko chude z zawartością jeszcze 0,1—0,2% tłuszczu służy jako cenny pokarm, gdy odtłuszczone mleko kwaśne daje się użyć jedynie na ser i paszę dla bydła. Wirówki do mleka powinny chodzić bardzo spokojnie bez wstrząśnięć, żeby nie było zmaślnienia.

W dawniejszych duńskich wirówkach Burmeistera i Waina (rys. 220), które na minutę robią 3000 obrotów, mleko niezbiernane ogrzane do 30° spływa przez rurę *V* na dół do pocynowanego bębna stalowego i wznosi się po ścianie *D* bębna do góry, rozdziela się na wewnętrzny pierścień śmietany *R* i zewnętrzny mleka chudego *M*; śmietaną odprowadza rura *B* a mleko chude przechodzi około krążka tarczowego *c* do góry i wycieka przez rurę *A*.

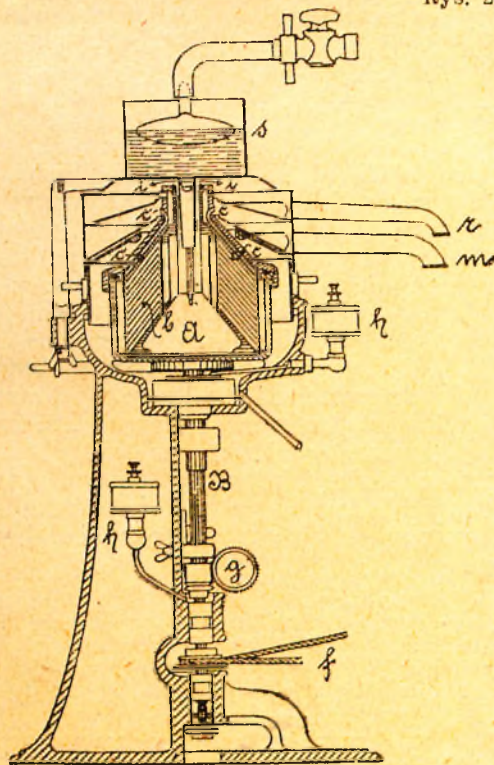
Większą sprawność posiadają wirówki o mniejszej średnicy a większej ilości obrotów. Separator Alfa Laval (rys. 221) o średnicy bębna 24,2 cm., pojemności 4.8 l. i 5600 obrotach na minutę odtłuszcza 1400 l. mleka na godzinę. Bęben *A* jest wyło-



żony blachą cynowaną *b* pochyłą, co znacznie przyspiesza rozdział składników mleka. Mleko, ogrzane do 30°, spływa stale przez naczynie *S* z pływakiem do środka bębna.



Rys. 220.



Rys. 221.

aż go wypelni całkowicie, mleko chude ścieka ze ścianek bębna przez rury *c* do *m*; śmietana z środka bębna przez otwór w *i* do *r*. Napęd osi *B* odbywa się zapomocą liny w *f* albo turbiny parowej; *g* jest to licznik obrotów, *hh* — puszki dla smarów do łożyska osi. Odtłuszczenie tem bywa dokładniejsze, im mleko powolniej przepływa. Dla drobnych rolników istnieją małe wirówki o napędzie ręcznym na 100 litrów mleka na godzinę.

Śmietana jest to emulsja mleczna, wzbogacona w tłuszcz do 20—30%, zużywają ją jako śmietanę bitą bezpośrednio albo jako śmietankę do kawy, uboższą w tłuszcz. Główne zastosowanie jej jest w wyrobie masła; od długotrwałych uderzeń w maślnicy albo w maszynie drobnutkie kropelki tłuszczu łączą się w gruzelki, co przy wyrobie masła śmietankowego słodkiego ze świeżej słodkiej śmietanki, udaje się jedynie niecałkowicie z racji adhezji do serum kazeinowego, łatwiej zaś po słabem skwa-



śnieniu w temp. ok. 15°, jednocześnie bryłki tłuszczu zaczynają krystalizować. Przez ugniatanie z wodą wydala się jak najdokładniej maślanka, której związki azotowe sprzyjają jęczeniu masła. Dla smaku dodaje się najczęściej 1—3% NaCl, nadto jeszcze barwnika: orleanu, soku z marchwi i in. Masło nie jest to czysty tłuszcz lecz emulsja; jak mleko w cieczy wodnistej zawiera kropelki tłuszczu, tak znowu masło zawiera 12—18% serum w postaci drobniutkich kropelek w masie tłuszczu, nie dają się one wydalić przez ugniatanie. Zmaślanie w 18° daje wytwór miękniejszy z większą zawartością sernika, niż w 12°. Wartość masła, jako „tłuszczu do smarowania”, jego łatwa strawność zależy od przytoczonych własności fizycznych, niskiej temp. topnienia, do tego dochodzi smak przyjemny, zależny od składników serum po skwaśnieniu.

Dobre masło niesolone zawiera 82—85% tłuszczu, 0,6—1% cukru mlecznego, 0,6—0,8% białka, 0,2% soli i 12—15% wody, solone—więcej NaCl; mniej niż 80% tłuszczu jest zakazane.

Czystym tłuszczem masła jest masło topione, trwalsze niż świeże, ale mało smaczne nie nadaje się już do smarowania, ma duże zastosowanie w wypieku i gotowaniu. Zawiera z kwasów tłuszczowych ok. 40% kw. palmiowego, 40% olejowego, 10% mirystowego (łącznie ze stearowym?), 6—10% laurowego, kaprynowego, kapronowego i masłowego, przeważnie w postaci mieszanych trójglicerydów, oleodwupalmityny i in. Zawartość kwasu masłowego (3—4%) różni je istotnie od innych tłuszczów. Temp. topnienia waha się między 31—36°C, średnio 31°, temp. zastygania 19—24°, por. tabelka str. 423. Karmienie bydła rzepą daje masło twarde, rzepakiem (makuchami)—miękkie.

## S e r.

Przyrządza się od wieków z mleka i należy do bardzo ważnych pokarmów o znacznej wartości odżywczej. Powstaje z sernika w procesie „dojrzwania”, t. j. przemiany na tłustawe peptyny i inne produkty rozkładu białka, amidy, kwasy tłuszczowe wyższe, kwas mlekowy, amonjak pod wpływem grzybków rozsączkowych, drożdżaków, i enzymów; proces ten nie jest właściwym gniciem. Rodzaj bakteryj, i enzymów, które zależą od traktowania sernika, od domieszki tłuszczu i soli, temperatury, dopływu powietrza i innych warunków prowadzi podług dawnych sposobów do najrozmaitszych gatunków sera; dla naukowego traktowania rzecz to dotąd niedostępna. Większość lepszych gatunków sera przyrządza się z parakazeiny, straconej zapomocą podpuszczki, z mleka słodkiego; ser kwaśny powstaje z twarogu kazeiny straconej kwasem mlekowym z mleka kwaśnego. Mleko niezberane daje „ser tłusty”, mleko chude albo mleko kwaśne zbierane — „ser chudy”, częściowo odtłuszczone mleko — „półtłuste” i mleko z dodatkiem śmietanki — „ser przetłuszczony”. „Ser twarde” wymaga silnego prasowania straconej kazeiny, bez niej powstaje „ser miękkie”. Pozostaje jeszcze kwestja otwarta, czy podczas dojrzwania powstaje tłuszcz z białka.

*Ser tłusty a) Ser twarde.* Za najszlachetniejszy uchodzi emmentalerski (Szwajcaria). Mleko niezberane albo półzberane, słabo kwaśne zaprawia się podpuszczką w 30°, później w 55°; wytrącony sernik, zabarwiony szafranem, po oddzieleniu od serwatki, prasuje się w formach drewnianych na kręgi, soli i pozostawia na 8—12 miesięcy w piwnicy, aby dojrzał. Otwory w serze, wielce cenione, mają powstawać od fermentacji cukru mlecznego na kwas propionowy lub mlekowy. Ser waży 40—100 kg. Ser holenderski (Edamerski) bywa często zabarwiony z zewnątrz lakmusem czerwonym, waży 2—4 kg. Chester (Anglja) walcowy, parmezan (Włochy) w kształcie bochenka chleba przyrządza się w zasadzie podobnie, w szczegółach przepisy są bardzo różne.

*Ser tłusty miękkie:* limburski i allgauerski, przednie sery francuskie, brie, camembert i neufchâtel, włoski gorgonzola; w dojrzwaniu ich dużą rolę mają grzybki pleśniaki. Twaróg strąca się podpuszczką z mleka niezberanego lub półzberanego, nie prasuje się, przetłuszcza często śmietaną, soli i spożywa się jako ser świeży



albo mniej lub więcej dojrzały; zapach i smak zależy głównie od alkalicznego lub kwaśnego przebiegu dojrzewania. Roquefort, znany już starożytnym Rzymianom, wyrabia się w okolicy francuskiej miejscowości tej samej nazwy, strąca się go podpuszczką z mleka owczego, dodaje zapleśniałego chleba i poddaje fermentacji w szczelinach skał tamtejszych; nie udało się dotąd osiągnąć dojrzewania na innej drodze.

*Ser kwaśny*, tłusty albo najczęściej chudy, twardszy lub miękniejszy powstaje z twarogu, który wydziela się z mleka kwaśnego w 35—50° i dojrzewa bez grzybków pleśniaków. Tutaj należy ser różnych krajów. Również świeży twaróg służy do smarowania, jako środek odżywczy.

*Statystyka.* Wartość przetworów mlecznych w Niemczech miała wynosić ok. 3 miliardów mk., tyle więc co zboża chlebowego, spożyte, w obliczeniu na mleko, ok. 1 litra na osobę dziennie.

### Margaryna. Masło sztuczne.

Na zlecenie Napoleona III Mège—Mourié w 1870 roku we Francji przyrządził tańsze od naturalnego masło sztuczne z łatwo topliwych składników łoju wołowego — z „oleomargaryny” (str. 417) z dodatkiem mleka krowiego; odtąd margaryna stała się ważnym pokarmem do maszowania, smażenia i pieczenia. Produkt sztuczny, podobny fizycznie do masła naturalnego, stanowi emulsję tłuszczu z 10—14% serum mlecznego, zwie się margaryną. W r. 1899 Niemcy wytworzyły w 69 wielkich fabrykach 91.000 t. margaryny za 76 milj. mk., do czego zużyto 55.000 t. tłuszczów zwierzęcych, 23.000 t. roślinnych, 53.000 t. mleka chudego i 4.800 t. soli (NaCl). Spożycie w Niemczech w r. 1913 oceniono na 150.000—200.000 t.

Jako tłuszcz służy np. 30% oleomargaryny, 20% łoju wołowego (pierwszego rzutu), 30% szmalcu świńskiego i 20% oleju roślinnego, osobliwie sezamowego, bawelnianego, orzechowego i makowego; do tańszych gatunków biorą więcej łoju i oleju roślinnego tak, że mieszanina tłuszczu posiada temperaturę topnienia tłuszczu z masła; lój, stały w temp. ciała, ulega trudno strawieniu. Odniedawna wzrosło znacznie zastosowanie stałych tłuszczów roślinnych jak: kokosowego, palmowego, z nasienia palmowego, zmniejszył się udział tłuszczów zwierzęcych.

Oleje i tłuszcze roślinne wymagają starannego oczyszczenia, szczególnie tłuszcz kokosowy o nieprzyjemnym zapachu słodkawym, wywołanym przez ketony. Wolne kwasy zobojętniają na gorąco w mieszalniku wyliczoną zgóry ilością mniej lub więcej stężonego ługu sodowego; mydło unosi się do góry; albo osadza na dole, nie dając emulsji; po wymyciu wodą, oddzieleniu mydła lotne składniki obojętne odpędza się parą przegrzaną w próżni.

Następnie tłuszcze podgrzewają na łaźni wodnej zaledwie do stopienia, poczem w fasce o pojemności 1 m<sup>3</sup> i przekroju leżącej ∞, z podwójnym mieszadłem zarabiają z 40% słabo kwaśnego mleka chudego w 27 — 29° na stałą masę, w tej temp. tłuszcze emulgują łatwo. Podczas spustu spryskują śmietaną wodą z lodem tak, że oziębia się do +2°, mieszanina tłuszczów z serum mleka krzepnie. Przez ugniatanie z wodą usuwa się nadmiar serum, pozostaje margaryna z 84—88% tłuszczu i 10—14% serum; ostatnie rozmieszczono jest w tłuszczu pod postacią delikatnych kropelek; zawartość jego waha się, zależnie od temp. wyrobu, jak w masle naturalnem. Podczas ugniatania dodają jeszcze śmietanki, soli, barwnika; niewielka ilość świeżego żółtka albo lecytyny nadaje margarynie własność brunatnienia i pienienia się podczas smażenia, jak masło naturalne. Aromat masła uzyskuje margaryna ze słabo kwaśnego mleka chudego.

Mleko chude, potrzebne do margaryny, sterylizuje się w 90° i poddaje fermentacji do 0,6% kwasu mlekowego wolnego zapomocą czystej kultury. Na żółtko w sto-



sunku  $\frac{1}{4}\%$ , większa fabryka margaryny przerabia 30000 świeżych jaj dziennie, wybijając je ręcznie; białko idzie do wyrobu pianki. Fabrykacja margaryny czysta i udoskonalona podziałała dodatnio i na przyrządzanie masła naturalnego, masło włosciańskie poprawiło się przeważnie.

Margaryna najlepszego gatunku, głównie z najczystszej tłuszczy zwierzęcego w smaku ledwie się różni od naturalnego masła, a dorównywa mu co do odżywczości i strawności. Wyrób i obieg margaryny w Niemczech regulują ustawy z r. 1887 i 1897.

Nie wolno przyrządzać mieszaniny margaryny i masła, należy je przechowywać oddzielnie. Dla ułatwienia wykrycia zafalszowań według przepisu margaryna ma zawierać co najmniej  $10\%$  oleju sezamowego, który można łatwo poznać po reakcji Baudouina i Soltsiena (s. 418). Dokładniej zbadać można, oznaczając kwasy tłuszczowe lotne, liczbę zmydlenia itd., co pozwala wykryć  $10\text{--}20\%$  margaryny w masle.

Podług ustawy wszystkie tłuszcze, emulgowane z mlekiem należą do margaryny, np. margaryna kokosowa („palmona”) czyste masło roślinne; liczne sztuczne tłuszcze jadalne z czystego tłuszczu powinny być oznaczone jako takie, a więc oczyszczony tłuszcz kokosowy, „palmina”, masło z nasion palmowych, tłuszcz bawełniany amerykański (str. 419) i inne, mające bardzo duże zastosowanie w kuchni. Ser margarynowy wyrabiają z tłuszczu margarynowego i mleka chudego, traktując je jak ser naturalny. W handlu zjawia się i mleko roślinne, emulsja z tłuszczu roślinnego z roztworem białka roślinnego.

### Oleje schnące. Pokosty i lakiery.

Lit. *Fahrion*, Chemie d. trocknenden Oele, 1911; Linke, Die Malerfarben, 1904. Muspratt. Dop. III. I 1. 4. 1917.

Niektóre oleje roślinne posiadają własność pobierania tlenu powietrza i wysychania w krótkim czasie na żywicę, zawierają one obficie kwasy nienasycone, na co wskazuje liczba jodowa (str. 423). Te oleje, osobliwie lniane, stanowią podstawę przemysłu pokostów i lakierów.

*Olej lniany* z drobnych 6 mm-owych ziaren „linum usitatissimum” (Argentyny, Indyj Wschodnich, krajów Nadbałtyckich) z  $35\text{--}40\%$  oleju tłoczy się z nasion nie kiełkujących łatwo, najczystszy olej otrzymuje się na zimno; zawiera dużo substancyj śluzowych, pachnie swoiście, jęłczeje łatwo i ciemnieje. Oczyszczają olej surowy przez dłuższe odstanie, śluz osadza się powoli, również dodają środków klarujących, jak  $\text{PbSO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  albo alkaliów. Olej lniany zawiera obok  $10\%$  glicerydów stałych, ciekłe estry kwasu olejowego i mniej nienasyconego kwasu linołowego, linolenowego i izolinolenowego (str. 411), nadto  $0,5\text{--}1\%$  substancji niezmydlalnej;  $d=0,93\text{--}0,936$ ; ze wszystkich tłuszczów posiada najwyższą liczbę jodową  $160\text{--}200$ , najczęściej  $170\text{--}180$ .

Olej lniany, w cienkiej warstwie pociągnięty, na powietrzu żywiczeje całkowicie w kilka dni; kwasy nienasycone utleniają się, polimeryzują, pobierając  $15\text{--}25\%$  tlenu i oddając  $10\text{--}15\%$  produktów o przykrych woni charakteru akroleiny. Proces przyspieszają wielkie ilości soli ołowiu lub manganu, „sykkatywy”, które działają jak katalizatory albo słuszniej jak pseudokatalizatory; najpierw tworzą się pewne nadtlenki organiczne, właściwe produkty przejściowe, „samoutlenienia” (autooksydacji), które zachodzi tylko na świetle i wzmacnia się pod wpływem promieni ultrafioletowych i ciepła. Stały produkt utlenienia i polimeryzacji zowie się *linoksynem*, jest to substancja o zmiennym składzie, nierozpuszczalna w eterze, nie dosyć jeszcze zbadana przez naukę, doniosłej wartości technicznej. Przypomina kauczuk, jest



ciągła, ale daleko mniej elastyczna, rwie się łatwo, w cienkiej warstwie tworzy przezroczystą, twardą, ciągliwą, nieprzemakalną i dosyć odporną na czynniki atmosferyczne powłokę; stanowi składnik wszystkich farb olejnych i linoleum. O przyrządzeniu linoksynu na większą skalę p. str. 432.

Olej lniany, ogrzewany bez dodatków do 200—350°, wrze, silnie pieni się i wywiązuje palną parę, jednocześnie zagęszcza się coraz bardziej na produkt polimeryzacji ciągnący, *olei gęsty*,  $d$  wzrasta do 0,96—0,97, a liczba jodowa spada do 85. Inny olej gęsty „dmuchany” otrzymują, wtłaczając powietrze do gorącego oleju lnianego. Produkty te mają zastosowanie osobliwie w drukarstwie.

*Olej drzewny* z ziaren owoców, podobnych do jabłka, drzewa pokostowego w Azji Wschodniej o zawartości oleju 50%, tłoczą najczęściej na miejscu z rozdrobnionych orzechów; jasny lub bardzo ciemny olej posiada znamionną własność, że w 230° polimeryzuje się na galaretę, przyczem wywiązuje wiele ciepła, po ostygnięciu została się całkowicie. Liczba jodowa jego — 160, ale wysycha szybciej, niż olej lniany, i służy surowy lub po zagęszczeniu oddawna w Chinach i Japonji od wieków, do pokostów, do uszczelniania łodzi, stąd jego nazwa. W Europie mało go stosują, ponieważ nie dorównywa lnianemu.

*Olej konopny* z siemienia konopi, świeży zielonkawo żółty, później brunatny o nieprzyjemnej woni, schnie powolniej, niż lniany. Oleje półschnące: *makowy*, *orzechowy*, *słonecznikowy*, *soja*, kukurydzowy, bawełniany, rzepakowy nie posiadają dla fabrykacji pokostów wcale znaczenia albo bardzo małe.

*Pokost*. Olej lniany szybko schnący, potraktowany katalizatorami, zwie się pokostem. Podług dawnej metody „ołowianej” ogrzewa się olej lniany w kotle na wolnym ogniu; pianę wyczerpują, dodają 2—3% glejty albo minji lub bieli ołowianej, mieszają i ogrzewają jeszcze czas dłuższy do 300°—360°. Przez zmydlenie oleju powstaje linolejan ołowiu rozpuszczalny w oleju.

Pokost wyklarowany jest dość ciemny i jeszcze bardziej ciemnieje na skutek tworzenia się czarnego siarczku ołowiu. Z wodorotlenkiem manganu albo dwutlenkiem manganu powstaje *pokost manganowy*. Często wyrabiają pokost w niskiej temperaturze, wytwarzając przez strącenie lub stopienie składników żywicznych albo linolejan (również boran) ołowiu lub manganu; te suche żywiczany, linolejany dodaje się jako „sykatywy” do oleju lnianego gorącego w 120—150°, albo też rozpuszcza się je w terpentynie i w małych porcjach dodaje tego roztworu do zimnego oleju. Preparaty cynkowe nadają się mniej jako katalizatory, manganu wystarczy 0,2% do jak najszybszego schnięcia. Olej gęsty „dmuchany” z powietrzem albo tylko gotowany zalicza się również do pokostów, chociaż nie utlenia się pewnie prędzej, niż olej surowy. Rozróżniamy pokosty, przyrządzane z sykatywami ołowianymi lub innymi: a) gotowane do 300°—360°; b) ogrzane nie wyżej 160°; c) wyrabiane na zimno, z poddziałami na żywiczne i olejne; d) oleje gęste wytworzone bez sykatywów. Dobry pokost, pociągnięty w najcięższej warstwie na szkle, 1 mg. na cm<sup>2</sup> powinien wyschnąć zupełnie w temp. 15° w czasie krótszym, niż 24 godziny; olej lniany surowy wymaga 3—5 dni.

*Pokosty* stosują jako „farby olejne”, po zarobieniu z barwnikami, mianowicie z trwałymi farbami ziemnymi; z farbami jasnymi schną szybciej, niż z ciemnymi. Malarze używają najczęściej przednich pokostów lnianych, rzadziej z drogiego oleju makowego lub orzechowego. Pokost zachowuje elastyczność w ciągu kilku lat osobliwie w cienkich warstwach w połączeniu z barwnikami, na powietrzu wie-



trzeje powoli, szybciej po mocnem nasłonecznieniu, wobec zmian temperatury i na wilgoci. Najlepszą ochronę od rdzy stanowi pokost olejny z minją. Olej gęsty nie nadaje się do powlekania.

*Pokost do drukarstwa, do litografji.* Olej lniany gotuje się bez dodatków i bez dopływu powietrza na olej gęsty, a mianowicie tem gęstszy, im przedniejszy ma być druk; do litografji, aż nie stanie bez ruchu tak, że farba drukarska wysycha natychmiast. W drukarstwie książek biorą nieco rzadszy olej, ale druk nie powinien spływać, ani dawać tłustych brzegów. Olej gęsty do czerni drukarskiej miesza się z sadzą (str. 382), do druku barwnego z żółcieniem chromową, ochrą, lakiem krapowym, eozynowym i innymi stałymi farbami ziemnymi i lakami. Tanie farby drukarskie do gazet zawierają dodatki kalafonji (żywicy), oleju żywicznego i mydła.

### Lakiery tłuste. Żywice.

Lakierami tłustymi zowią się roztwory żywicy w pokoście albo w terpentynie. Żywice są jeszcze mało zbadane chemicznie, do najcenniejszych zaliczają kopal, twardy kopal z Afryki Wschodniej (Zanzibaru i Angoli), miękki kopal kauri z Nowej Zelandji, z Manilji; tutaj należy rzadsza kopalna żywica-bursztyn z Prus Wschodnich.

Żywice te rozpuszczają się w terpentynie, benzolu,  $CS_2$  i chloroformie i t. d. nie zupełnie i tylko w pewnych szczególnych warunkach; tak np. kopal twardy w terpentynie po dłuższem nasłwetleniu; roztwory takie nie znalazły dotąd zastosowania w technice. Surowa żywica nie rozpuszcza się na surowo ani w oleju lnianym, ani w pokoście, natomiast rozpuszcza się po przetopieniu, przyczem zdaje się, następuje depolimeryzacja; najłatwiej rozpuszcza się po ogrzaniu powyżej  $300^{\circ}$ , wtedy do  $20\%$  i więcej dystyluje w postaci oleju (kopal dystylowany). Daleko łatwiej od twardego rozpuszcza się kopal miękki (kauri). Ogrzewana żywica ciemnieje mniej lub więcej i główny kunszt fabryk lakierów polega na tem, żeby osiągnąć stopy jasne i przyrządzić jednolitą jasną mieszaninę z pokostem lnianym. Dla nadania potrzebnej ciągliwości, smarności dodają jeszcze terpentyny.

Tłuste lakiery kopalowe złotożółte są to najlepsze lakiery do wyrobów metalowych, lamp, sprzętów, wozów; znamionuje je twardość, elastyczność, nieprzemakalność i odporność na czynniki atmosferyczne. Największej odporności wymagają lakiery do wozów kolejowych i powozów. Lakiery „szlifowane” do gruntowania skrobą grubo, dla lepszego połączenia z lakierami powierzchniowymi. Lakiery do puszek na konserwy powinny wytrzymać gotowanie z wodą; zawierają one również kopal. Lakiery do podłóg, posadzek, malowanych na olejno, muszą być twarde; przyrządzają je z bursztynu, który stopiony ciemnieje silnie, albo z kopalu twardego. Takie lakiery zawierają preparaty z kalafonji lub samą kalafonję, rozpuszczoną w pokoście; nie zupełnie wysychają; dobrze schnie kalafonja „utwardzona”, t. j. żywiczana wapnia (i  $MgO$ ), żywica twarda, wystarcza ona do pociągania wewnątrz, na powietrzu wietrzeje; lepsze lakiery dają „ester żywiczny” t. j. ester gliceryny i kwasu żywicznego; ten powstaje, jeśli kalafonję ogrzewać z gliceryną do  $300^{\circ}$ . Surogatem kalafonji jest sztuczna żywica kumaronowa (str. 380).

*Lakierami lotnymi* zowią się roztwory żywicy w lotnych rozpuszczalnikach bez pokostu, podług rozpuszczalników rozróżniamy lakiery spirytusowe, terpentynowe, benzynowe i t. p. Jednym z najbardziej znanych lakierów spirytusowych jest „politura stolarska”, roztwór czerwonego albo białego szelaku w spirytusie; na meblach daje on znaną błyszczącą politurę mahoniową odporną na wilgoć. Roztwory alkoholowe kopalu miękkiego, sandaraku, elemi, mastyksu, żywicy z terpentyną stosuje przemysł artystyczny do wyrobów metalowych, z drzewa, szkła, skóry, papieru; zabarwiają je barwnikami rozpuszczalnymi; nierozpuszczalne farby, jak litopon, kreda dają błyszczące albo matowe lakiery spirytusowe, lakiery emalje. Lakier złoty na mosiądz zawiera żywicę-driakiew; lakier całkiem jasny jak woda daje żywica-damara. Zupełnie nie przemaka lakier benzynowy z kauczuku do map i miedziorytów. Niedawny lak zaponowy, celulozowy jest to roztwór waty kolloidjonowej i kamfory w alkoholu amylovym (octanie amylovym, acetonie, spirytusie) z dodatkiem oleju rycydowego; lakier cellonowy — roztwór acetylocelulozy, lakier asfaltowy, żelazny doskonały przeciw rdzy na żelazie; odporne na czynniki atmosferyczne lakiery na skórze i wiele innych lakierów stanowią przedmiot bardzo rozległego przemysłu lakierniczego. Najszlachetniejszy lakier japoński — krasa przemysłu artystycznego japońskiego.



skiego—ciągliwy, powstaje z trującego soku mlecznego japońskiego drzewa lakowego, bez dostępu powietrza trwa bez zmiany całe lata, na powietrzu w cienkiej warstwie wydziela na skutek utlenienia i przy współdziałaniu enzymów stałą powłokę twardą, błyszczącą jak szkło, doskonale odporną na czynniki atmosferyczne, chemikalja, nigdy nie dającą rys; zawiera azot. Do rozтворów lakierów często dodają pokostu, wtedy powstaje lakier tłusty, olejny. *Kity olejne* są to mieszaniny pokostu lnianego z proszkami stałych substancyj; kit do szkła zawiera pokost lniany i kredę, również biel ołowiana, dobrze ugnieciona, twardnieje i jest dosyć odporna wobec czynników atmosferycznych.

*Linoleum*, wytwór nowoczesny, doskonały materiał do wykładania podłóg z racji wytrzymałości, czystości; zawiera jako zasadniczą substancję linoksyn. Według F. Waltona (1860) pokost lniany rozpryskują na pasach tkaniny przez godzinę dziennie, następnie poddają utlenieniu; po 4—5 miesiącach otrzymują warstwę grubą na 2—3 cm. sprężystego linoksynu. Inne fabryki przyspieszają utlenienie podług Taylora-Parnekotta, wdmuchując powietrze do gorącego oleju lnianego. Linoksyn, po 2-ch miesiącach leżenia na składzie, stapiają z 50% żywicy (kauri, kalafonji) na cement linoleum i ugniatają z mączką z odpadków korkowych i farbami mineralnymi. Masa gotowa, plastyczna w 120—150°, spawalna, nakłada się po sproszkowaniu na mocną tkaninę jutową i prasuje gorącym walcem na jeden wzór lub na granit; aby otrzymać mozaikę nakładają masę różnobarwną w szablonach oddzielnych i poddają prasie hydraulicznej do 300 atm. Stronę odwrotną powlekają pokostem czerwonym z  $Fe_2O_3$ , poczem 25—30 metrowe kawałki zawieszają na całe tygodnie, układają lub nawijają na rolki celem dalszego utlenienia. Z podobnej masy z kalafonją w większej ilości wytłaczają na papierze mocnym tapety inkrustacyjne z wzorami wypukłymi i malowidłami olejnymi na powierzchni, są one trwałe i dają się prac. Piótno woskowane albo olejne jest to tkanina bawełniana, powleczona kilkakrotnie pokostem lnianym i wysuszona na gorąco.

Nadwyżka wwozu najważniejszych żywiec do Niemiec w 1912: żywicy sosnowej 96400 t. (za 29 milj. mk.), szelaku 4300 t. (6,6 milj. mk.), kopalu 5100 t. (4 milj. mk.). Najdroższą żywicą jest szelak. Nadwyżka wywozu linoleum z Niemiec w 1913 stanowiła 13 milj. mk.

## K a u c z u k .

Lit.: *Dittmar*, Technologie d. Kautschuks, 1915; tenże, Synthese d. Kautschuks, 1912.

Kauczuk, gummi elasticum, znany w Europie od 1750 znajduje się w postaci soku mlecznego w wielu roślinach podzwrotnikowych; najlepszy „parakauczuk” pochodzi z *Hevea brasiliensis* z nad Amazonki; gorsze gatunki daje *Castilloa* (Ameryka Południowa), *Landolphia* (Afryka), *Ficus* (Indje Wschodnie) i t. d. Z chwilą gwałtownego wzrostu zapotrzebowania k. na opony, na powłoki do balonów zaczęto uprawę *Hevea* w Azji Południowej (na Cejlonie), racjonalna hodowla daje najlepszy parakauczuk. Sok mleczny zawiera kauczuk w drobnych kropelkach zemulgowany; wędzenie podług dawnej metody, albo dodatek kwasu octowego ścina kauczuk, zapewne polimeryzuje on na przezroczyste jasne lub ciemne elastyczne bryły, które zawierają żywicę i białko, czyniące produkt mazistym lub kruchym. Te własne domieszki wpływają na różną wartość kauczuku surowego, najlepszy „para” jest prawie całkowicie wolny od nich.

Dwie własności znamionują kauczuk: elastyczność w 15—20° i plastyczność w 50° tak, że daje się urabiać na gorąco, spajać i ugniatać z innymi substancjami, w 0° jest twardy, jak drewno. Rozpuszcza się prawie całkowicie w benzynie i benzolu, mniej w innych rozpuszczalnikach. Topi się w 100°, przyczem rozkłada się na masę lepłą, podczas dystalacji daje między innymi węglowodory: kauczynę, dwupenten  $C_{10}H_{16}$ , t. w. 171° i izopren  $C_5H_8$ , t. w. 37°.



Kauczuk nabiera wysokiej technicznej wartości dopiero po wulkanizacji (Goodyear 1840); ugniatają k. z 8—10% siarki i ogrzewają do 130—140°; k. wiąże siarkę, częściowo chemicznie pod postacią nierozpuszczalną w acetonie; produkt staje się przeważnie elastyczniejszym i odporniejszym w pewnych granicach temperatury na działanie powietrza i chemikaliów, jednocześnie jednak zmniejsza się plastyczność. Z 30% siarki powstaje *guma twarda* mało elastyczna, podobna do rogu, czarna; używa się jej na skrzynki do akumulatorów, miseczki, grzebienie i inne wyroby. Również dobrze wulkanizuje chlorek siarki  $S_2Cl_2$  na zimno; rozpuszczony w  $CS_2$  wiąże się energicznie z kauczukiem, nie oddając chloru; materiały i cienkie płytki gumowane wulkanizuje się zwykle na zimno.

Do wyrobów kauczukowych z *miękkiej gumy* walcuje się naprzód surowy kauczuk na cienkie płyty i wymywa, następnie zarabia się na gorąco z różnymi dodatkami, tylko do najlepszych opon używa się czystego kauczuku; zwykle dodaje się faktisu, siarki złotej, kaolinu, litoponu, bieli cynkowej, tlenku żelazowego, paku i t. d. do 75%, następnie niezbędną do wulkanizacji ilość siarki. Z reguły następuje przyrządzanie formy elementarnej, „płytki” 10—0,2 mm grubości przez ciągnięcie na kalandrach w temp. 50°, przez rozcieranie pasty benzynowej na płótnie zapomocą maszyny „spreading” w licznych warstwach albo przez wykrajanie „płyt patentowanych” z walca, uformowanego w mastykatorze. Z tych płyt przygotowują węże z wkładkami lub bez z innego materiału, piłki i t. d. Powierzchnie przekroju pociągają benzyną i te zlepiają się mocno. Węże bez szwu formują przez wytłaczanie gorącej masy gumowej z otworu z knotem, wreszcie wulkanizują. Materiały gumowane na płaszcze, balony powlekają pastą benzynową i wulkanizują roztworem  $S_2Cl_2$  na zimno. Opony na koła z czystego „para” miewają powłokę ochronną z licznych warstw doskonale gumowanej bawełny; materiał na kalosze zawiera wiele dodatków.

Kauczuk jest substancją chemicznie jednolitą, wieloterpenem  $(C_{10}H_{16})_n$ , koloidem; wiąże się z ozonem na interesujący ozonid,  $C_{10}H_{16}O_6$ , ten rozpada się na aldehyd lewulinowy  $C_5H_8O_2$  i  $H_2O_2$ ; z kwasem azotawym tworzy w roztworze benzyny żółty nitrozyt  $C_{10}H_{15}N_3O_7$ . Synteza kauczuku udała się w 1909, (F. Hofmann i O. Harries) przez polimeryzację izoprenu  $C_5H_8$ , metylobutadienu, ten po długotrwałem gotowaniu w zamkniętym naczyniu prędzej z dodatkiem octu lodowatego polimeryzuje na kauczuk, prawie identyczny z naturalnym; kondensacja z sodem prowadzi do nieco innych produktów. Podobnie polimeryzują butadien  $C_4H_6$ , dwumetylobutadien, dwumetyloizopren i inne homologi kauczuku. Wszystkie produkty sztuczne ustępują nieco naturalnemu kauczukowi pod względem wulkanizacji i elastyczności. Synteza kauczuku stanowi jedno z ważniejszych zagadnień chemii organicznej.

Przyszłość kauczuku syntetycznego zależy głównie od ceny kauczuku naturalnego. W 1910 1 kg. najlepszego „para” kosztował 20 mk. w 1914 na skutek nadprodukcji — 6 mk. Ale zużycie wszechświatowe wzrasta znacznie z 50000 t. w 1900 do 108000 w 1913.

Ważne surogaty kauczuku są to faktis, kauczuk olejny. Biały faktis otrzymują działaniem  $S_2Cl_2$  na olej rzepakowy, ten się rozgrzewa mocno i zagęszcza; brunatny faktis tworzy się przez ogrzanie różnych olejów z siarką do 160°, następuje gwałtowna reakcja i wywiązuje się  $H_2S$ . Do olejów roślinnych dodają mineralnych, wtedy powstaje faktis lekki „pływający”. Faktis daje się urabiać na materiał sprężysty, podobny do linoksynu, bardzo się zbliża do kauczuku co do elastyczności; skład chemiczny—nieznany. Dodają go do kauczuku naturalnego w ilości 50%. Gumę starą regenerują, odciągając siarkę, co jednak udaje się dotąd niezupełnie, ale co można stosować do gorszych wyrobów. Surogatem gumy twardej, której przyrządzenie z syntetycznego kauczuku jest bez zarzutu, jest celuloid, cellon, galalit i t. d.

*Gutaperka* z soku mlecznego *Isonandra gutta* w Indiach Zachodnich, chemicznie zbliżona do kauczuku, zdaje się, że jest innego rodzaju wieloizoprenem. Fizycznie różni się bardzo od kauczuku, nie posiada wcale elastyczności, za to na gorąco oka-



zuje znacznie większą plastyczność, daje się wtlaczać w formy i zatrzymuje doskonały zarys; na zimno jest twarda, ale niekrucha. Najważniejsza jej własność — zdolność izolacji, dlatego używa się głównie na kabłe elektryczne; niezbędna jest do kabli podmorskich.

## M y d ł o.

Lit.: *Deite, Schrauth* Handbuch d. Seifenfabrikation, 1921; *Hirzel*, Toilettenchemie, 1892.

Mydło znane było już za czasów rzymskich (według Plinjusza wynaleźli mydło Gallowie a stosowali jako masć), ale w starożytności nie używano go do prania wcale, a w średniowieczu niewiele. Znane orzeczenie Liebiga, że stan kultury narodowej odpowiada zużyciu mydła, należy ograniczyć do nowoczesnej kultury europejskiej. Za Karola Wielkiego istniały już warzelnie mydła, później centralą przemysłu tego stała się Marsylja, masowe jednak zużycie zaczęło się dopiero pod koniec XVIII wieku ze wzrostem farbierstwa bawełny i bielienia jej; ważny wpływ miała także soda Leblanca od 1820 r. i wvóz podzwrotnikowego tłuszczu palmowego od 1850. W Polsce w początku XIV w. było w Płocku 4 mydlarzy.

W Anglii i Francji wyrób mydła oddawna należy do wielkiego przemysłu w Niemczech niezliczone drobne warzelnie powoli ustępują miejsca większym zakładom: w 1911 w Niemczech na 1440 zakładów było zaledwie 11 dużych fabryk. Zużycie mydła na osobę ma wynosić 9 kg. W Anglii fabryka Sunlight posiada 280 milj mk. kapitału akcyjnego; we Francji Marsylja skupia 50 dużych fabryk mydła w Europie Środkowej największa fabryka Schichta i S-ka, znajduje się w Ujściu (Aussig) U nas pracuje od niedawna kilka większych wytwórni, obok wielu drobnych. Przed wojną w r. 1914 w d. Kongresówce było 84 fabryk mydła i świec, w d. Galicji 20, w Poznańskiem 12, w Prusach Królewskich 11, na Śląsku 89, w Cieszyńskiem 5.

Dzielimy mydło na:

1. *twarde* albo *sodowe*, a mianowicie:
  - a) ziarniste, b) klejowe.
2. *miękkie* (maziste) albo potasowe, zawsze klejowe.

Jedynie sole sodowe i potasowe kwasów tłuszczowych rozpuszczają się w wodzie i jako „mydło” nadają się do prania; mydło jednak nie rozpuszcza się w stężonym roztworze soli kuchennej i na tem polega jego wysalanie. Inne sole kwasów tłuszczowych są nierozpuszczalne; mydło glinowe stosuje się do nasycania nieprzemakalnych tkanin, mydła ołowiane, manganawe stanowią składniki pokostów; mydło ołowiane z racji swej lepkości służy jako plaster „niemiecki”. Oprócz mydła tłuszczowego podobne własności do mydła mają sole alkaliczne i innych kwasów organicznych o dużej cząsteczce, jak żółciowych, żywcowego i t. p., płyn żółciowy ceniony był już w starożytności jako środek do prania; dalej stosują saponiny, składniki wiórków panamy podobne do glikozydów; roztwory koloidalne tych substancyj pienią się mocno.

*Materiał surowy.* Jako tłuszcze stosują wszystkie techniczne tłuszcze zwierzęce i roślinne; przy wyrobie mydła toaletowego i lepszego ziarnistego oddają pierwszeństwo tłuszczom stałym, jak łój (Argentyna), łój prasowany, tłuszcz palmowy bielony i niebielony; poza tem stosują oleinę, tłuszcz z ziaren palmowych, tłuszcz kostny, owczy, oliwę; do gorszych gatunków mydła ziarnistego biorą wszelki tłuszcz odpadkowy; do mydła twardego klejowego tłuszcz kokosowy i palmowy; do mydła mazistego — olej lniany, konopny, bawelniany, soja, tran; z powodu



dużej zawartości ciekłych kwasów tłuszczowych tłuszcze te nie dają wcale mydła twardego. Wciąż wzrasta zastosowanie olejów utwardzonych, zmydlanych razem z tłuszczem kokosowym. Do wszystkich takich mydeł ziarnistych dodają żywicę sosnową, *kalafonję*; nie można przyrządzić stałego mydła żywicznego, roztwór takiego mydła służy do bielienia.

Do zmydlenia tłuszczów potrzebne są *alkalia gryzące*, niektóre tłuszcze zmydlają się łatwo, inne jak lój — trudno. Do czasu wprowadzenia sody Leblanca fabrykanci niemieccy używali popiołu z drzewa, z którego przyrządzano zapomocą wapna palonego ług potasowy; mydło potasowe, wytworzone z początku, przy wysalaniu zapomocą NaCl przekształcało się w sodowe. Później wszędzie soda zastąpiła potaż. Oddawna fabrykant mydła dostaje z fabryk sody gotowy wodorotlenek sodowy z większą lub mniejszą domieszką NaCl, pozostaje mu tylko rozpuścić go w wodzie.

Do mydła mazistego (potasowego) używa się wyłącznie ługu potasowego elektrolitycznego.

Czysta trójstearyna wymaga do zmydlenia podług teorii 13,5% NaOH albo 18,9% KOH, palmityna 14,9% NaOH, albo 20,6% KOH. Ze 100 kg. stearyny powstaje 103,1 kg.; z 100 kg. palmityny 103,5 kg. bezwodnego mydła sodowego. W praktyce przy zmydłaniu ługiem używają pewnego umiarkowanego nadmiaru alkaliów. Mydło techniczne zawiera bardzo dużo wody, zwykle 40—60%, tak, że ze 100 kg. tłuszczu uzyskuje się 140—165 kg. mydła ziarnistego twardego, mydła zaś mocno „szlifowanego” i klejowego wydajność sięga 200—400 kg.

Większość fabryk wprowadziła zmydlenie *węglanowe*. Z powodu wysokiej ceny gliceryny, którą trudno było wydostać przy dawnym sposobie zmydlenia, obecnie tłuszcz rozkłada się najpierw w *autoklawie* (str. 438), co daje dobrą glicerynę i wolne kwasy tłuszczowe; ostatnie z roztworem sody gotuje się łatwo na mydło. Kwasy tłuszczowe kupują małe warzelnie z innych fabryk, oddawna już kwas olejowy (oleina) z fabryk świec wędruje do mydlarni. Większe fabryki mydła pracują, wyłącznie same zmydlając w autoklawach; tłuszcz ogrzewa się z wodą najczęściej z dodatkiem 0,2% ZnO i pyłu cynkowego przez 8 godzin pod ciśnieniem 6 atm. tak, że rozkłada się jakie 90% tłuszczu; warstwę kwasów tłuszczowych zdejmują z nad wody z gliceryną, cynk usuwają  $H_2SO_4$  i kwasy gotują w kotle mydlarskim z roztworem sody, resztki 10% tłuszczu obojętnego zmydla się łatwo, dodając nieco ługu gryzącego. Całkowite zmydlenie w autoklawie nie jest pożądane, wymagałoby wyższej temperatury i dałoby ciemniejsze kwasy tłuszczowe i mydło. Niektóre fabryki pracują podług metody *Twitschella*: tłuszcze gotuje się w otwartych naczyniach z osobliwą mieszaniną kwasów sulfonowych, te zaś przyrządza się działaniem stężonego  $H_2SO_4$  na kwas olejowy i naftalinę, z 0,5—1% tych kwasów sulfonowych i 35% wody zmydlenie przebiega dosyć gładko w 24 godziny do 90%, emulsja dostaje się dobra; wreszcie  $H_2SO_4$  wytrąca się  $BaCO_3$ . Aparaty-kadzie z drzewa pitschpine proste, kwasy tłuszczowe — jasne.

*Zmydlenie enzymami.* Pewne enzymy: „lipaza” z siemienia rycyny i zwierzęcy pankreas hydrolizują tłuszcze do pewnego stopnia równowagi. (str. 411). 100 cz. tłuszczu ciekłego zarabia się z 5—10 cz. mielonego siemienia rycyny albo oczyszczonego „proszku fermentu” tego siemienia, 60 cz. wody, dodaje nieco kwasu octowego i siarcznanu manganowego, jako aktywatora, i pozostawia w spokoju; po 24 godzinach zmydla się 80—85% tłuszczu, poczem przez ogrzanie z rozc.  $H_2SO_4$  oddzielają warstwę kwasów



tłuszczowych od wody z gliceryną; warstwa środkowa mętna utrudnia rozdział. Do tłuszczów stałych ten sposób nie nadaje się; chociaż daje mydło bardzo jasne, nie został rozpowszechniony w takiej mierze, jak tego oczekiwano przed 10 laty.

*Mydło ziarniste. Dawny sposób zmydlenia ługiem.* Łój, olej palmowy i t. d. stapia się w otwartym kotle żelaznym i „warzy” się najpierw z niewielką ilością rozcieńczonego ługu gryzącego; rozcieńczony ług emulguje tłuszcz i ułatwia zmydlenie. Po „związaniu” t. j. chemicznym połączeniu NaOH, co warzelnik poznaje po wyglądzie i językiem, dopełnia się ługiem mocnym, dopóki nie utrwali się smak ostry „sztych”. Powstały ciągliwy „klej mydlany” gotuje się na nitkę, wtedy dodaje stałej soli kuchennej, poczem olej rozdziela się na pół ciekłe „mydło ziarniste” i ług mydlany, wodny roztwór gliceryny, NaCl i nadmiaru NaOH. Po zagotowaniu do wyklarowania ziarna spienione zagęszcza się, potem czerpie z nad ługu.

Do zmydlenia węglanowego ogrzewa się w kotle wyliczoną ilość roztworu sody do wrzenia i wpuszcza ciągle mieszając, ciekłe kwasy tłuszczowe ze zmydlenia w autoklawie metodą Twitchella lub enzymową, do zwykłego mydła gospodarczego dodają 15% żywicy sosnowej; w procesie omawianym wydziela się CO<sub>2</sub> i zawartość kotła pieni się silnie. Pod koniec dolewają niezbędną ilość stężonego ługu sodowego i gotują, aż nie wydali się wszystek CO<sub>2</sub>. Duże fabryki pracują w ogromnych czworokątnych kociach z blachy żelaznej nitowanej, u Schichta i S-ki w Ujściu (Aussig) pojemność kotła — 500 m<sup>3</sup>, do ogrzewania służy para w węzownicach. Wysalanie i dalsza przeróbka, jak poprzednio.

Półciekłe mydło ziarniste odciąga się na gorąco od ługu i wlewa do czworokątnych skrzyń żelaznych; w nich zastyga. Dawniej kładziono nacisk na powolne studzenie (2—3 tygodnie), obecnie pracują daleko szybciej z „prasami chłodzącymi”: ciekłe mydło zastyga między płytami chłodzoną wodą i pod ciśnieniem w kilka godzin; następnie poddaje się prasowaniu, albo też dobrze osadzonem mydłem wypełniają małe otwarte formy, chłodzone wodą. Stałe bloki mydła krają na płyty i kawałki zapomocą drutu stalowego, naclągniętego na ramy.

Zawartość wody w mydle ziarnistem zależy od stężenia roztworu soli; ponad nasyconym roztworem soli unosi się mydło ziarniste, ubogie w wodę, w gruzelkach; dlatego przez wcielenie wody mydło „szlifują”, „gładzą”, co podnosi wydajność na 100 tłuszczu z 140—150 do 150—165, większa ilość wody czyni mydło miękkim.

W lepszych gatunkach mydła kładą nacisk na obojętność całkowitą, co stwierdzają zapomocą fenoltaleiny. W razie nadmiaru ługu gryzącego w roztworze sól wytrąca wprawdzie mydło obojętne, ale z zawartością alkalicznego ługu, który obok alkaliów zawiera roztwór kwasu tłuszczowego. Aby móc zastosować ciemne odpadki tłuszczowe usiłują wybielić mydło w kotle nadtlenkami, nadsolami, podsiarczynem; dotąd nie stosują w fabrykacji mydła dystalacji kwasów tłuszczowych.

*Mydło toaletowe.* Do wyrobu mydła toaletowego biorą najczystszy tłuszcz, łój prasowany, bielony lub niebielony, tłuszcz palmowy i oliwę. Najpierw wytwarza się mydło „zasadnicze”, ziarniste, wolne od tłuszczu niezmydlnego i ługu. Takie mydło kraje się, krajanki suszy do 5—8% H<sub>2</sub>O, miesza na zimno z substancjami barwiącymi i pachnącymi, ugniata i prasuje w odpowiednich maszynach, kraje na kawałki i tłoczy w pożądane formy z napisem. Cena zależy głównie od kosztownych pachnidła, mieszaniny licznych olejków eterycznych.

*Olejki eteryczne aromatyczne* otrzymuje się przez dystalację kwiatów i t. d. z parą wodną, najdelikatniejsze zaś wyciąga zapomocą tłuszczów i tłustych olejów podług różnych metod (maceracji, effleurage). Najwięcej produkuje tych olejków i zużywa Wschód: kraje Bałkanu; Bułgaria np. 2500 kg. olejku różanego; w Europie Zachodniej Riviera francuska w Grasse i Cannes, pod Lipskiem plantacje w Miltitz w 1896 z 265000 kg. listków róży dały 50 kg olejku różanego, odtąd plantacje się rozrosły. Do olejku różanego bardzo podobny jest olejek geranjowy (pelargonji) i olejek róży palmowej,



wszystkie trzy zawierają prócz stałego „stearoptenu” jako główny składnik alkohol, geranjol  $C_{10}H_{18}O$ .

W korzeniu irysa o zapachu, podobnym do fiołka, znajduje się substancja pachnąca, *iron*,  $C_{13}H_{20}O$ , ze składnika, olejku cytrynowego, cytralu  $C_{10}H_{16}O$  wytwarzają sztuczne pachnidło fiołkowe, izomeryczny z *ironem* *jonon*  $C_{13}H_{20}O$ . Z fiołka samego uzyskuje się olejek, bardzo cenna substancja pachnąca, na 1 kg olejku fiołkowego potrzeba 33000 kg. kwiatu. Dalej cenione są olejek rzedy, kwiatu pomarańczowego, rozmarynu, lawandy, tymianku, gwoździka, anyżu, olejek gorzkich migdałów, paczuli z Indyj Wschodnich, wreszcie z świata zwierzęcego piżmo. Również pachnące balsamy, żywice, jak balsam peruwiański, storaks mają zastosowanie w fabrykacji mydła tualetoowego.

Specjalnością Niemiec są sztuczne pachnidła, synteza chemiczna daje kumarynę, wanilinę, heljotropinę, jonon, tymol, olejek gorzkich migdałów i podobny do piżma trojnitrozobutylotoluol. Muspratt. Dop. III z r. 1917.

*Mydło klejowe* jest to zastygły klej mydlany; zawiera wodę, glicerynę, sól i nadmiar ługu gryzącego. Wyrób udaje się łatwo z tłuszczem kokosowym i palmowym (z ziaren); te tłuszcze z powodu zawartości kwasów niższych zmydlają się gładko w 25—30° ze stężonym ługiem sodowym i dają bardzo twarde, mocno pieniające się mydło klejowe. Każdy tłuszcz zmydla się w 50° ze stężonym ługiem potasowym i daje mydło maziste; stężony ług sodowy zmydla tłuszcze, jeżeli domieszka tłuszczu kokosowego i palmowego stanowi przynajmniej 50%.

Twarde mydło klejowe na zimno przyrządza się, zaprawiając stopiony tłuszcz kokosowy, do którego można domieszać równą ilość innego tłuszczu, ługiem sodowym 36°Bé w ilości nieco większej, niż wymaga rachunek; powstaje breja gęsta, przy czym wywiązuje się ciepło, po dłuższym staniu i zastygnięciu mamy gotowe na sprzedaż mydło twarde klejowe albo kokosowe. Łatwo otrzymuje się ze 100 kg. tłuszczu 200—250 kg. pozornie dobrego mydła, które w użyciu pieni się mocno. Perfumują je olejkami gorzkich migdałów, albo nitrobenzolem, zabarwiają odpowiednio albo marmurkują. Klej kokosowy ułatwia „napelnianie” (obciążanie) mydła, można dodać w znacznej ilości roztworu szkła wodnego, sody, boraksu, talku i podnieść wydajność do 300—400 z 100 kg. tłuszczu, a mydło nie traci przeważnie nic na twardości, czy wyglądzie. Wytwórczość tego mydła „napelnionego” „szwindlarskiego” jest znaczna; powinna, jak to jest w Saksonji, podlegać przymusowi deklaracji. — Mydło z Eschwege, półziarniste, z mieszaniny ziarnistego i kokosowego klejowego, bywa najczęściej pstro marmurkowane. Mydło przezroczyste wyrabiają z kleju kokosowego z dodatkiem spirytusu, gliceryny albo cukru trzcinowego.

*Mydło maziste*, olejne, wyrabia się w dużych ilościach dla potrzeb gospodarstwa domowego, przemysłu włókienniczego z tańszych olejów roślinnych, bawełnianego, lnianego, konopnego, z tranu i z ługu potasowego. Klejem mydlanym niewysalonym (od wysalania z NaCl powstałoby mydło sodowe) napelnia się na gorąco beczki, w których klej zastyga na galarete, stąd nazwa mydła mazistego, beczkowego, w przeciwieństwie do twardego mydła skrzynkowego. Ponieważ mydło przyrządzone wyłącznie z potasu gryzącego na ciepło jest ciekłe, mydło „letnie” robią z dodatkiem sody gryzącej. Mydło maziste (szare) bywa najczęściej brunatne, zielone (z oleju konopnego), posiada zapach użytego oleju, zawiera wolne alkalia i inne składniki kleju mydlanego. Lepsze gatunki zawierają nadto kryształki stearanu potasu (naturalne mydło ziarniste) a co niekiedy naśladują, dodając stałych substancji (sztuczne mydło ziarniste); te mydła bywają zupełnie przezroczyste albo też mętne. Wydajność ze 100 kg oleju wynosi 230 do 250 mydła. Bardzo często dodają żywicy, szkła wodnego, roztworu potażu, chlorku wapnia, żelatyny a osobliwie mączki ziemniaczanej; skrobię żelatynują ługiem gryzącym.

*Mydło lecznicze* z dodatkiem kwasu karbolowego, sublimatu, dziegieciu, siarki, bromu służy do dezynfekcji rąk i jako maść w chorobach skóry. W przemyśle włókienniczym do różnych celów stawiają mydłu specjalne wymagania; do jedwabiu powinno być mydło zupełnie obojętne, do innych celów — alkaliczne, z reguły gwarantowaną bywa pewna zawartość kwasów tłuszczowych. *Mydło żółciowe* składa się z mydła kokosowego i żółci wołowej, sól sodowa pieni się i czyści doskonale. *Proszek mydlany* proszek do mycia jest to sproszkowane czyste mydło, często mieszanina trochy mydła z dużą ilością sody, szkła wodnego, NaCl, talku, ilu, pumeksu; ostatnio nabierają dużego znaczenia proszki z nadboranem  $NaBO_3$  (str. 118) jako persil, ozonit, dixin i inne. Np. persil zawiera oprócz 24% mydła i takiej samej ilości sody 10% nadboranu, który odszczepia łatwo nadtlenek wodoru,  $HBO_3 + H_2O = H_2O_2 + HBO_2$ .



*Działanie mydła.* Roztwór mydła czyści dzięki temu, że emulguje tłuszcze i oleje, również oleje mineralne. Warstwa tłuszczu rozdziela się dzięki roztworowi mydła na drobniutkie kropelki, skóra i tkanina powleka się zawiesiną tłuszczu, brud się oddziela. Wszystkie roztwory, które emulgują tłuszcze, działają jak mydło, a więc płyn żółciowy, żywiczny sodowy, saponina, w słabym stopniu soda, szkło wodne, itp.; gorące roztwory mydła czyszczą lepiej, niż zimne, ponieważ lepiej zwilżają. Od wody mydło hydrolizuje się na wolne alkali i kwaśną sól; w niezbyt gorącej wodzie mydło rozpuszcza się klarownie, większa ilość zimnej wody wydziela kwaśną sól osobliwie kwaśny stearan i palmitan; olejan i mydło niższych kwasów są trwalsze, z kawałka mydła, zawieszonoego w zimnej wodzie, przechodzi do roztworu przedewszystkiem olejan i wolne alkali, a pozostaje szkielet z kwaśnego stearanu i palmitanu. Woda twarda wytrąca sole wapniowe i magnezowe kwasów tłuszczowych i sprawia, że odpowiednia część mydła nie działa.

Dobre mydło powinno zawierać zaledwie ślady wolnego alkali albo niezmydlonego tłuszczu, pierwsze czyni naskórek kruchym i zgryza włókna osobliwie wełny, drugi jełczeje i szkodzi swoim zapachem i wolnym kwasem. Do badania rozpuszcza się mydło w 90% alkoholu, poczem mianuje się wobec fenoltaleiny wolną zasadę, w roztworze alkoholowym nie zachodzi hydroliza. Tłuszcz niezmydlony odnajdujemy ekstrahując suche mydło eterem naftowym.

### Stearyna i świece.

Lit.: *Hefter*, Technologie d. Fette u. Oele, t. 3, 1910 — *B. Lach*, Die Stearinfabrikation 1908.

Do 18 wieku wyrabiano świece z *wosku pszczelego*, którego ogromne ilości zużywał kościół katolicki i dwory książęce; używano jeszcze takiego ale z powodu lepkości, zapachu i niskiej temp. topnienia źle nadającego się do tego celu łoju. W ubiegłym stuleciu znaleziono doskonały materiał na świece w kwasie stearowym i parafinie, światło ich jednak kosztuje 20 razy więcej, niż naftowe. Olbrot i cerezyna są zbyt rzadkie.

*Chevreul*, badacz tłuszczów, i *Gay-Lussac* otrzymali w 1825 patenty na fabrykację świec z kwasów tłuszczowych ze zmydlenia tłuszczów ługiem sodowym, ale dopiero *Milly* stał się twórcą świec stearynowych, świec *Milly*'ego w 1831, zastępując ług sodowy tanim wapnem. De Milly gotował tłuszcze w otwartym kotle z mlekiem wapiennym, nierozpuszczalne mydło wapienne rozkładał kwasem siarkowym, oddzielał stopione kwasy tłuszczowe od gipsu, rozkładał kwasy przez częściowe studzenie do krzepnięcia i prasowanie na część stałą „stearynę”, która się składa przeważnie z kwasu stearowego i palmitowego, i ciekłą „oleinę”, zawierającą głównie kwas olejowy.

Okolo 1855 de Milly'emu udało się obniżyć stawkę potrzebnego podług rachunku wapna gryzącego z 12% do 2%, stosując do zmydlenia autoklawy miedziane. W temp. 170—180° (8—10 atm.) potrzeba bardzo niewiele wapna do zemulgowania tłuszczów z wodą, zmydła zaś w istocie para przegrzana. W tym razie zużywa się również mało kwasu siarkowego do wydzielenia wapna, przeważna część kwasów tłuszczowych po zmydleniu w autoklawie jest w stanie wolnym. Roztwór wodny zawiera prawie wyłącznie glicerynę, którą tutaj najłatwiej można

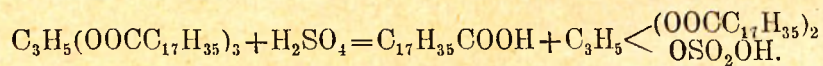


wydostać. Dzisiaj pracują z 1% Mg(OH)<sub>2</sub> albo z 0,5% ZnO i pyłu cynkowego (str. 435), gdyż ich siarczany rozpuszczalne łatwiej wymyć, a również i zużytkować można.

Przebieg zmydlenia w autoklawie, pomijając temperaturę, zależy od własności tłuszczów, świeży łój zmydla się powolniej, niż tłuszcz z wolnymi kwasami. Z początku proces przebiega stale warłko, następnie powolniej, po 3-4 godzinach zmydla się 85—90%, wreszcie wobec 96—98% proces ustaje, ponieważ gliceryna, jeżeli roztwór jest niedosyć rozcieńczony, odtwarza tłuszcz. Woda z gliceryną zawiera zwykle 10—15% gliceryny.

Materiał na świece, aby był biały po zmydleniu w autoklawie, wymaga dystylacji w próżni. Kwasy tłuszczowe dystylują pod zmniejszonym ciśnieniem i w prądzie przegrzanej pary wodnej, prawie bez rozkładu w 200—250°, para wodna obniża temperaturę wrzenia, zmniejszając ciśnienie cząstkowe i ułatwia wrzenie dzięki swemu znacznemu ciepłu właściwemu. Dystylacja w próżni z parą daje z nieczystych produktów bezbarwne kwasy.

Inny sposób zmydlenia, z *kwadem siarkowym*, wprowadził w 1842 w Anglii Wilson. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stężony ledwie działa na tłuszcze na zimno, na gorąco zaś odszczepia łatwo kwas, tworząc mieszany ester.



Podług tego równania na 100 tłuszczu potrzebaby 11 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, reakcja odbywa się już wobec 2% w 110°, a wobec 1% w 130°; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> potrzebny jest do rozpoczęcia rozkładu, gotowanie z wodą prowadzi już łatwo do końca. Tłuszcz czernieje od zwęglonych substancji azotowych, pod wpływem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w wysokiej temperaturze i kwasy tłuszczowe ulegają działaniu, tworząc sulfonowe związki, część gliceryny ulega zniszczeniu. Dystylacja kwasów tłuszczowych w strumieniu pary jest tu na końcu niezbędna.

Ważną jest przemiana kwasu olejowego w tej reakcji; jako kwas nienasycony tworzy on z H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> estrokwasy, kw. oksystearyno-siarkowy; C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH + SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> = C<sub>17</sub>H<sub>31</sub>  $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{OSO}_2\text{OH} \end{matrix}$ , ten gotowany z wodą rozpada się na kwas siarkowy i oksystearynowy, ostatni zaś podczas dystylacji daje wodę i stały kwas *izoolejowy* C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH o temp. topnienia 44°. Nadto powstają jeszcze inne produkty stałe i ciekłe, laktony (bezwodniki oksykwasów) i węglowodory niezbadane.

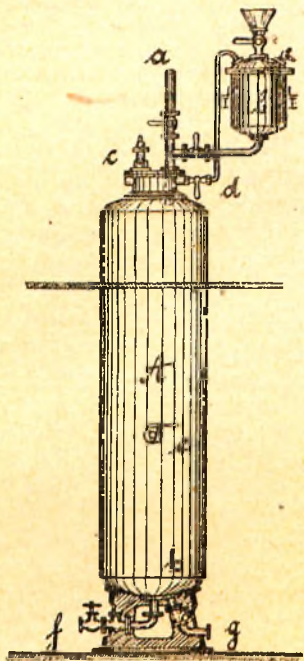
Wynikiem zmydlenia z H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jest większa wydajność materiału stałego na świece. Zmydlenie w autoklawie daje ze 100 cz. dobrego tłuszczu 45—48% stałego materiału, z kwasem siarkowym można osiągnąć 55—60% wydajności, co prawda gorszej jakości; pierwszy materiał topi się w 54—55°, drugi — w 50°. Najczęściej pracują metodą mieszaną, zmydlając najpierw w autoklawie, a następnie z H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w sposób następujący:

Surowy tłuszcz palmowy, tani łój i tłuszcz kostny każdy oddzielnie po wytopieniu z parą wodną w beczkach i wyklarowaniu, ogrzewa się w autoklawach stojących miedzianych, wysokich na kilka metrów z 1% Mg(OH)<sub>2</sub> i trochę wody bezpośrednio parą wodną do 8—10 atm. w 170°—180° w ciągu 6—8 godzin. Rys. 223 podaje autoklaw B. Lacha; przez *a* wpuszcza się tłuszcz, z kociołka *b* magnezję, zarobioną na szlam z wodą, *c* jest to manometr. Para, która dostaje się przez *f*, wprawia w ruch mieszadło w kształcie turbiny, co przyspiesza proces zmydlenia. *g* stanowi spust.

Zawartość autoklawu po zmydleniu składa się z lekkiej warstwy kwasów tłuszczowych razem z rozpuszczoną magnezją i kilku procentami niezmydlonego tłuszczu, oraz z wody z gliceryną. Warstwę kwasów tłuszczowych uwalnia się od MgO zapomocą H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wymywa się, suszy a następnie z 2% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 66° B $\acute{e}$  ogrzewa w naczy-



niach z żelaza lanego przez godzinę do 120—130°, poczem gotuje się z wodą,  $H_2SO_4$  rozkłada resztki niezmydlonego tłuszczu. Następuje dystalacja z parą wodną w próżni. Płaskie kotły miedziane pobierają jednorazowo 2000 kg. kwasów tłuszczowych. Parę podgrzewa się na sucho do 350° w przegrzewaczu zbudowanym z rur żelaza lanego, leżących w ogniu, obniżając jej ciśnienie do  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  atm. i wprowadza wolno do kwasów tłuszczowych w kotle; ostatni ogrzewa się z zewnątrz gazami wylotowymi przegrzewacza albo jeszcze lepiej dla bezpieczeństwa rurami z gorącą wodą, wpuszczonemi w ścianki kotła, w których obiega przegrzana woda; jednocześnie wywołują próżnię w odbieralniku (por. rys. 207 str. 398 i rys. 227 str. 414). Najpierw dystaluje kwas palmiowy, dalej stearyny i olejowy z obojętnymi węglowodorami, wreszcie laktony i t. p. Reszta niezmydlonego tłuszczu rozkłada się, wywiązując akroleinę,  $C_3H_4O$  o bardzo przykrym zapachu, w kotle pozostaje ok. 2% czarnego paku stearynowego.



Rys. 222.

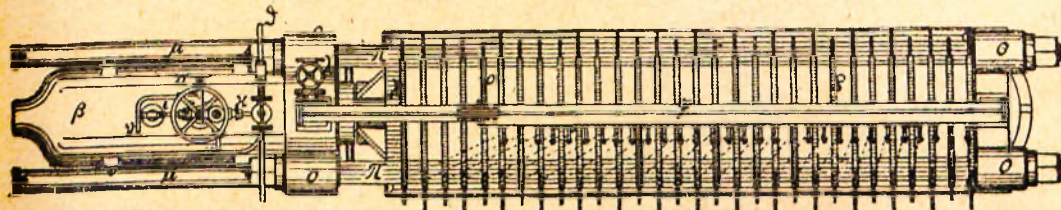
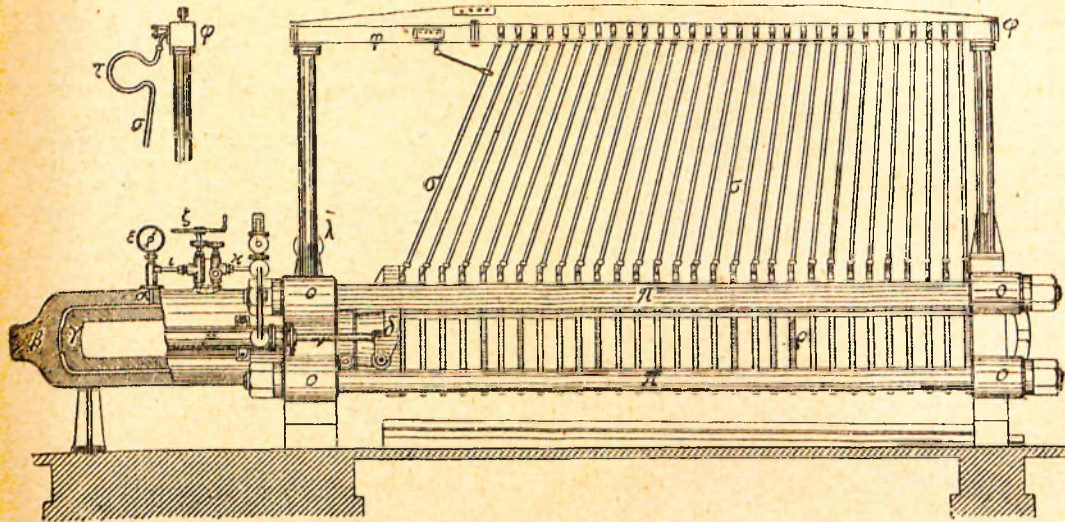
Dystylaty z miedzianego odbieralnika przenosi się do misek z białej blachy lub niklowych i krystalizuje w chłodniach. Placki zakrzepłe, po 5 kg. każdy, poddaje się hydraulicznej prasie na zimno między 2-ma płótnami do 250—300 atm., następnie na gorąco w prasie, ogrzanej parą pod jeszcze większym ciśnieniem. Twarde śnieżno białe placki przetapia się, klaruje, ciekły olej pozostały idzie jako *oleina dystalacyjna* do wyrobu mydła.

Rys. 223 podaje leżącą prasę hydrauliczną do stearyny na zimno i na gorąco Wegelina i Hübnera w Halle. Na mocnym fundamencie umocowane są zapomocą 4 dragów  $\pi$  ramy prasy  $\omega$ : głowica prasy (por. prasę stojącą, str. 413 rys. 214) leży z prawej strony; w ramach przesuwały się talerze  $\zeta$  z prawa na lewo, osadzone nasadami na górnych czworokątnych dragach  $\pi$ ; między talerze wkłada się placki stearyny w płótnie. Z lewej strony leży częściowo nacięty wałek tłoczący  $\beta$  z grubościennej stali laney, w nim chodzi w starannie uszczelnionych buksach tłok  $\gamma$  z płytą  $\delta$ . Woda wchodzi przez  $\omega$  i  $\alpha$  (rączka 3) w przestrzeń między tłok a cylinder (manometr  $\epsilon$ ) i pcha tłok w prawo tak, że wyciska się ciekły olej z placka stearyny i ścieka na dół do rynny. Do wytłaczania na gorąco talerze z Cu, Al są wydrążone i zasilane parą z rury  $\varphi$ , wentyl  $\lambda$ , przez miedziane rury  $\sigma$ ; rury  $\sigma$  mają węzownicę  $\tau$  tak, że mogą postępować z ruchem talerzy.

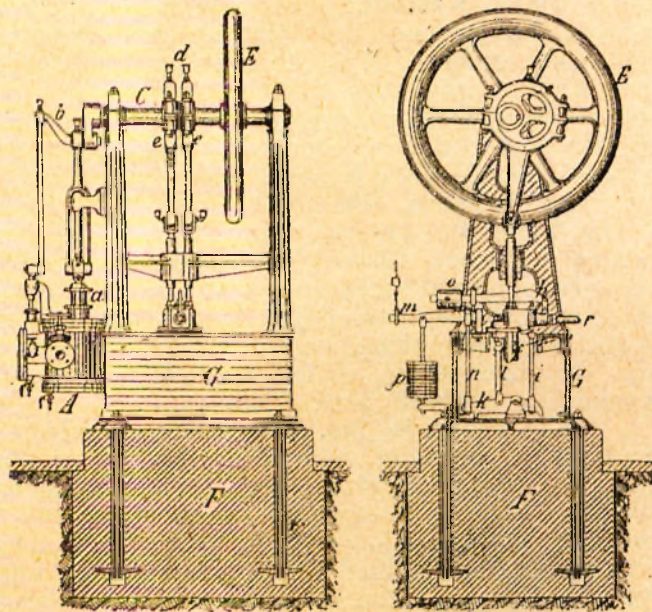
W prasie hydraulicznej stojącej, po odstawieniu wody, tłok  $\gamma$  opuszcza się dzięki własnemu ciężarowi, w prasie leżącej tłok pociąga z powrotem ciśnienie hydrauliczne. Kiedy olej już nie ścieka, przestawiając rączkę  $\zeta$  zmuszamy wodę do wejścia przez rury  $\sigma$  do obydwóch bocznych cylindrów  $\mu$ , tłoki ich cofają płyty  $\delta$  za pośrednictwem draga  $\nu$ .

Pompa tłocząca dostarcza wody. Rys. 224 podaje przekrój z przodu i boku. Maszyna parowa  $A$  porusza zapomocą korby  $b$  wał  $c$  z kołem zamachowym  $E$ ; za pośrednictwem dwóch na  $C$  nasadzonych ekscentryków  $ce$  poruszają się do góry i na dół tłoki 2-ch pomp ssących i tłoczących  $f$ . Obydwie pompy zanurzają rury ssące  $l$  do wody w skrzynce  $G$  i tłoczą wessaną wodę przez wentyle do rury  $r$ , a stamtąd do prasy lub akumulatora. W  $h$  znajduje się wentyl bezpieczeństwa, obciążony ciężarem  $O$ . Dwa tłoki pomp mają różną średnicę; z początku pracują, obydwa i pędzą tłoki prasy szybko naprzód, po osiągnięciu pewnego ciśnienia np. 50 atm. wyłączają pompę większą, mniejsza sama pcha tłok do pożądanego ciśnienia np. 300 atm. Do samorzutnego rozwiązania 2-ch pomp służą urządzenia dźwigów  $mki$ . Przy oznaczonym ciśnieniu w przewodzie  $r$  drążek otrzymuje nacisk ku dołowi, przez co dźwig  $k$  otwiera na dłużej wentyl ssący w  $l$ , pompa idzie dalej, ale pracuje pusta. To samo odbywa się, kiedy akumulatory osiągną najwyższy poziom przez pociągnięcie za łańcuch w  $m$  i drążek  $u$ . W razie spadku ciśnienia w prasie z racji wyciekającego jeszcze oleju zamyka się znowu wentyl ssący i pompa osiąga najwyższe ciśnienie. W pompie, przewodzie i prasie panuje wszędzie, jeśli nie liczyć strat z powodu tarcia, jednakość ciśnienia, np. 300 atm. czyli 300 kg. na  $cm^2$ . Jeżeli tłok mniejszej pompy ma



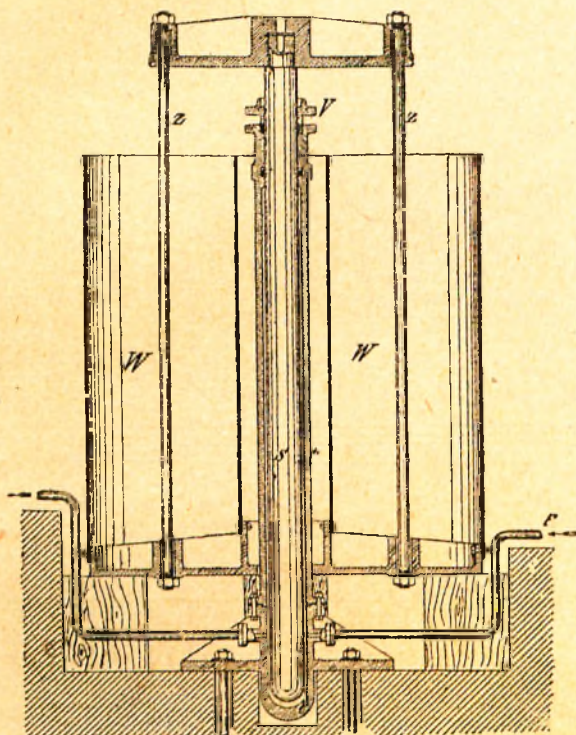


Rys. 223.



Rys. 224.





Rys. 227.

średnicę 22,5 mm., na 4 cm<sup>2</sup> przekroju przypada 1200 kg. całkowitego ciśnienia, na tłok o średnicy 350 mm. = 963 cm<sup>2</sup> przekroju mamy 290,000 kg.

W przypadku kilku pras hydraulicznych między nie i pompy wprowadza się *akumulator* (rys. 225). Woda z pompy wchodzi przez rurę *r* i przechodzi przez rurę *z* lewej strony dalej do pras, podnosi tłok *s*, który chodzi w pochwie *t*, uszczelnionej przez buksy *v*. Z tłokiem *s* podnosi się krzyżownica i obszerne naczynie *W*, umocowane na drążkach *z*; naczynie obciążane ciężarem. Pochwa napełnia się na zapas wodą, która może służyć do zasilania wodą w czasie gdy pompa jest nieczynna. Jeżeli najwyższe ciśnienie ma wynosić 300 atm., akumulator z tłokiem o przekroju 255 cm<sup>2</sup> (180 mm. średnicy), powinien być obciążony 76500 kg.

### Świece.

Potrzebny jest *knot*, aby świeca paliła się równo i nie kopała; wiel-

kość i siła ssania knota zależy od grubości i temp. topnienia świecy. Płomień świecy powinien wytworzyć zbiornik zagłębiony *a* z niewielką ilością cieczy. Jeżeli knot jest bardzo duży, a temp. topnienia niska, zbiornik staje się zbyt płaskim i ciecz wypływa nazewnątrz; gdy knot za słaby, płomień jest mały, brzegi zbiornika wysokie zakrywają częściowo płomień. Knot powinien stać akurat po środku i spalać się ze świecą, jeżeli wydłużając się knot wystaje w świecącej części płomienia, powleka się sadzą, światło słabnie; knot spala się regularnie, kiedy się gnie i wychodzi z boku płomienia. Tę ważną własność posiada knot, spleciony z włókien bawelnianych płasko (Cambacères 1825), a nie skręcony okrągło. Knot zaprawiają, wkładając do roztworu fosforanu amonowego, siarczanu amonowego, kwasu borowego i siarkowego, ma to przyspieszać spalanie węgla i sprzyjać stopieniu popiołu na mikroskopowe kropelki.



Rys. 226.

Jak wskazuje rys. 226, płomień świecy jest niesymetryczny, wymaga materiału o wysokiej temp. topnienia; im ostatnia wyższa, tem lepiej regulować spalanie świecy. Świece stearynowe topią się w 50—54°, parafinowe w 53—54°. Ujemną cechą świec parafinowych stanowi ta okoliczność, że przed stopieniem miękną, do czego tem są skłonniejsze, im składniki są różnorodniejsze (str. 394). Parafina o temp. topnienia niższej od 50° nie nadaje się do wyrobu świec, gdy świece



stearynowe o temp. topnienia 46—48° palą się jeszcze dobrze. Najlepsze, ale najdroższe, są świece woskowe i cerezynowe. Naftalina, antracen za dużo zawierają węgla i są zbyt lotne.

Największa fabryka świec „Princes Patent Candle Company” (Wilson) wyrabia rocznie 7000 tonn świec parafinowych i 3000 tonn stearynowych. Najlepiej rozwinięta fabrykacja świec była i jest we Francji, która dostarcza też najlepszych aparatów.

*Wyrób świec.* Świece stearynowe czy parafinowe odlewają w maszynach, formach, złączonych w baterje, z ostrzem zwróconem na dół, a knotem po środku, który rozwija się bez końca ze szpuli; forma zamyka się z dołu. Przed zalaniem materiałem formy podgrzewa się zewnątrz parą, po zalaniu studzi zimną wodą. Gdy baterje świec wyjmują z form, knot wyciąga się do góry i znowu można zacząć lanie świec. Ponieważ „stearyna” jest bardzo krystaliczna, przeciwdziałają krystalizacji, skłócając masę na świece przed zalaniem form; aby stearyna nie przylepiała się do form, dodają 1—2% parafiny. Również świece parafinowe otrzymują dodatek 1—2% stearyny. Świece „kompozycyjne” Riebecka składają się z  $\frac{2}{3}$  parafiny,  $\frac{1}{3}$  stearyny. Mieszanina parafiny i stearyny topi się niżej, niż składniki, stąd świece kompozycyjne mają temp. topnienia 48—50° ale dodatek stearyny zmniejsza stopień zmiękczenia. Angielskie „świece penny” składają się z surowej mieszaniny kwasów tłuszczowych łącznie z kwasami olejowymi.

*Świece woskowe cerezynowe* lać trudno, gdyż wosk zastygając ściągają się i tworzy puste miejsca. Grube, długie świece kościelne najczęściej przyrządzają, nalewając wosk warstwami około pionowo zawieszzonego knota; bloki woskowe, przeciągając knot przez topiony wosk i wydrążone szablony albo tłocząc przez mundsztuki. Tanie świece wyrabiają z łoju jeszcze dzisiaj (łojówki). Barwią świece lane w całej masie, a ciągnięte w górnej warstwie na czerwono alkaną, na zielono — chlofilem lub zielenią bremeńską, a także licznymi innymi barwnikami ze smoły pogazowej, rozpuszczalnymi w spirytusie. Barwniki nierozpuszczalne obniżają znacznie moc świecenia.

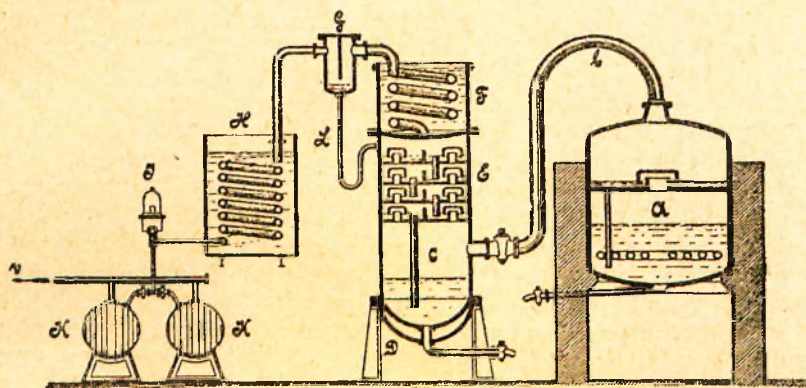
*Zużytkowanie kwasu olejowego.* Odpadki od fabrykacji świec, kwas olejowy, *oleina* zawierają jeszcze dużo stałych kwasów tłuszczowych i służą do wyrobu mydła (oleinowego). Najlepszą jest oleina saponifikacyjna z autoklawu, najczęściej uzyskuje się oleiny dystylacyjnej, ta może zawierać niezmydlalne parafiny. Dawne zagadnienie przemiany oleiny w kwasy stałe zostało już dzisiaj rozwiązane (str. 419).

## Gliceryna.

*Gliceryna*, dawniej mało wartościowy produkt uboczny w procesie zmydlenia tłuszczów, z chwilą zastosowania do wyrobu nitrogliceryny stanowi artykuł bardzo pożądanym. Surowa gliceryna znajduje się w handlu pod różnymi markami, jako „saponifikacyjna” z autoklawu, ze zmydlenia Twitchella, enzymowego, najlepsza; „glicerynowy ług” od zmydlenia ługiem żrącym; „dystylacyjna” od zmydlenia kwasem siarkowym. Wydajność z tłuszczów bywa bardzo rozmaita; świeży łój daje 10%, tłuszcz kokosowy 12%, gorsze oleje roślinne, tłuszcz palmowy i trany znacznie mniej, mało wydajne co do gliceryny jest zmydlenie kwasem siarkowym. W cieczy przefermentowanej np. w wyciekach gorzelnicznych gliceryna idzie na marne, jednak wobec wysokich cen można zalecić fermentację cukru czystego, która w specjalnych warunkach daje 10 do 20% i więcej gliceryny.



Zużycie wszechświatowe gliceryny szacują na 60—80000 tonn.  
*Surowa gliceryna.* Woda odpadkowa po zmydleniu w autoklawie lub sposobem Twitchella zawiera 10—15% gliceryny, oczyszczają ją mlekiem wapiennym i szczawianem amonowym i podparowują w vacuum do 26—28 Bé; podobnie odbywa się stężanie uboższego ługu glicerynowego mydlarskiego po zobojętnieniu i wytrąceniu kwasów tłuszczowych i żywicznych siarczanem glinu i wapnem, tylko aparaty vacuum zaopatrzone są w urządzenia do opróżnienia z soli. Surowa gliceryna handlowa o 26—30 Bé zawiera jeszcze obficie domieszki organiczne: kwas mrówkowy, octowy, związki azotowe, nadto sole mineralne; gliceryna saponifikacyjna, po odbarwieniu węglem kostnym, nadaje się wprost do niektórych celów.



Rys. 227.

*Rafinowanie.* Zwykle a zawsze do fabrykacji dynamitu, oczyszczoną surową glicerynę poddają dystalacji. Rys. 227 podaje aparat dystalacyjny Heckmanna.

W alembiku *A* z dnem kapslowym ogrzewamy glicerynę do wrzenia pośrednio zapomocą pary; włączona w *v* pompa powietrzna obniża temperaturę wrzenia do jakich 200°. Para wodna z gliceryną dostaje się przez *b* do kolumny rektyfikacyjnej *CE* z nasadzonym deflegmatorem *F*; ciecz zagęszczoną w *C* utrzymuje się w temp. około 80° przez dno ogrzewcze *D* i deflegmator tak, że woda przeważnie pozostaje w stanie pary; przemieniona w parę gliceryna wraca do *C* przez dna kapslowe w *E*, rurę deflegmatora *F*, i odbieralnik *G*; w *C* gromadzi się stężona gliceryna. W węzownicy *H* zagęszczać się ma tylko woda, na co wskazuje stale pływający pod dzwonem *f* areometr. Pozostałość w alembiku składa się z soli i zwykłych wieloglicerydów.

Glicerynę przedystylowaną z *C* zabarwiają jeszcze nieznaczne ilości gryzących substancji, nadając jej nadto zapach swoisty; taką glicerynę poddają dygestji z węglem zwierzęcym (z krwi lub kości), całe tygodnie starannie ekstrahowanym kwasem solnym, wymyłym wodą i wysuszonym. Resztki wody usuwają, zagęszczając w aparatach vacuum.

Czysta gliceryna jest to ciecz gęsta ( $d. = 1.265$  w 15° albo 30° Bé), krystalizuje w zimnie dosyć trudno, ma smak słodki, miesza się z wodą i alkoholem w dowolnym stosunku. Pod zwykłym ciśnieniem wrze ok. 296°, nieco się rozkładając; pod ciśnieniem zmniejszonym i z parą przegrzaną dystaluje się łatwo w 200° do 250°, ulatnia się nieco z parą wodną nawet w 100°. Gliceryna do dynamitu powinna mieć gęstość przynajmniej 1.262, nie zawierać wcale  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{Cl}$ , popiołu nie więcej, niż 0,1% i nie redukować roztworu srebra; jeżeli pochodzi z tłuszczów odpadkowych, może zawierać nieco glikolu trójmetylenowego,  $\text{C}_3\text{H}_6(\text{OH})_2$ , od czego spada gęstość i temperatura wrzenia. Oprócz do wyrobu materiałów wybuchowych stosują glicerynę jako nieszkodliwy



ale niedopuszczalny dodatek do napojów alkoholowych, jako ekstrakt słodki nie fermentujący; dalej zarabiają nią artykuły różne jako środkiem konserwującym, używają jej do farb drukarskich, jako dodatku nie wysychającego, do mydła, maści, gdyż nadaje skórze elastyczność; gliceryna stanowi składnik farby do walców drukarskich razem z klejem i cukrem, wreszcie służy jako ciecz do tłoczenia w maszynach hydraulicznych.

Do niektórych celów jak w fabrykacji farb drukarskich, w kosmetyce i t. d. może glicerynę zastąpić dwuwartościowy alkohol, glikol,  $C_2H_4(OH)_2$  ciecz gęsta o  $d=1,12$  i temp. wrzenia 198; fabrykują go z acetyleny. Innym surogatem gliceryny jest „pergliceryna”, stężony roztwór miedczanu sodowego (potasowego); bardzo ciągly nie krystalizuje w zimnie; podczas wojny używano „pergliceryny” wyłącznie jako cieczy tłoczącej do rur powrotnych w armatach, jako cieczy zziębniącej do dział maszynowych.



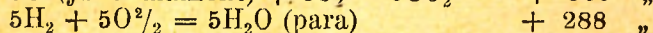
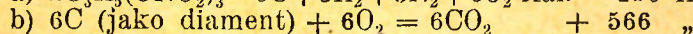
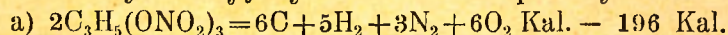
## SUBSTANCJE WYBUCHOWE.

Lit.: *Berthelot*, Sur la force des matières explosives, 1883. *Escales*, Explosivstoffe, Heft 1—7, 1904/16.—*Heise*, Sprengstoffe und Zündung, 1904.—*Settbacher*, Die Schiesz, — und Sprengstoffe, 1919. *Häussermann*, Die Nitrocellulosen, 1914.—*von Romocki*, Geschichte der Explosivstoffe, 1896

Substancje wybuchowe, używane do pocisków i min, są to związki chemiczne i mieszaniny, przemieniające się raptownie w inne substancje pod działaniem zwykle minimalnem czynników takich, jak uderzenie lub ciepło, przyczem tworzą się gazy i wyzwala ciepło. Chlorek azotu  $\text{NCl}_3$  rozpada się za słabem dotknięciem na oba gazy składowe, przyczem na 1 kg. substancji wydziela się około 320 Kal. Nitrogliceryna rozkłada się pod wpływem uderzenia na  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ , wyzwalając 1450 Kal. na 1 kg. Wszystkie substancje wybuchowe są związkami „endotermicznymi”, ugrupowanie atomów w nich znajduje się w równowadze ruchomej, podobnie jak stożek oparty na swym wierzchołku; mała przyczyna wystarcza do obalenia całej budowy i wytworzenia cząsteczek trwalszych, nie zawsze jednak powstaje układ połączony z maksymalnem wyzwaniem się ciepła. Podobnie jak to wskazuje ruch przewracającego się stożka, siła napędu wzrasta bardzo szybko w miarę postępującego rozkładu; wzrost temperatury przyspiesza rozkład ten tak dalece, że otrzymujemy zjawisko wybuchu.

Ciekły dwutlenek węgla i sprężona para wodna nie należą do substancyj wybuchowych; nagromadzona w nich energia nie jest energią chemiczną, lecz mechaniczną, substancje nie rozkładają się chemicznie i rozprężając się, wytwarzają zimno. *Termit* (str. 11) nie należy również do tej kategorii, wydziela bowiem wprawdzie po zapaleniu dużo ciepła, lecz nie tworzy gazów. Nie wszystkie związki endotermiczne są wybuchowe np. nie są niemi siarczek węgla  $\text{CS}_2$  i podtlenek azotu  $\text{N}_2\text{O}$ .

Substancje wybuchowe mogą być stałe (bawełna strzelnicza), ciekłe (nitrogliceryna) lub gazowe (gaz piorunujący), mogą być jednolite lub tworzyć mieszaniny (proch czarny). Najważniejszą z tych substancyj jest *nitrogliceryna*  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$ , oddająca podczas wybuchu węglowi i wodorowi swój tlen, luźno związany z azotem. Chcąc wyliczyć efekt cieplny, rozkładamy reakcję wybuchu na dwa procesy:



Razem: + 658 Kal.

Dwa mole nitrogliceryny czyli 454 g. wyzwala więc 658 Kal., czyli 1 kg. 1450 Kal. pod ciśnieniem stałym na wolnem powietrzu; przeliczając



na wodę ciekłą (zamiast pary) otrzymujemy 1570 Kal. Dla objętości stałej w przestrzeni zamkniętej wylicza się liczbę nieco większą.

Ciepło wybuchu pochodzi zwykle, podobnie jak w nitroglicerynie, z procesów utlenienia. Widzimy to samo w prochu czarnym, będącym mieszaniną substancyj palnych (C, S) z saletrą. Np. dla mieszaniny węgla z saletrą mamy równanie:



czyli, że proces jest egzotermiczny w całości z powodu przeważającego ciepła spalania. Jeszcze łatwiej wybuchają mieszaniny chloranowe, ponieważ sam chloran, rozpadając się na chlorek i tlen, wyzwala ciepło. Nie są natomiast wybuchliwe mieszaniny węgla (siarki) z siarczanem potasowym, chociaż ten ostatni zawiera prawie taką samą (37%) ilość tlenu jak  $\text{KClO}_3$  (39%), gdyż proces:  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{C} = \text{K}_2\text{S} + 2\text{CO}_2 - 48 \text{ kal.}$  nie wyzwala, lecz pochłania ciepło.

Energja chemiczna, nagromadzona w substancjach wybuchowych, czyli „potencjał” tych substancyj wyzwala się z początku jako ciepło, które następnie przechodzi w pracę mechaniczną wskutek rozprężania się rozgrzanych gazów wybuchowych. Ciepło wybuchu jest *miarą pracy mechanicznej*, którą wykonać mogą. Wyliczyć ją możemy w kilogramometrach, mnożąc liczbę kalorii przez równoważnik mechaniczny ciepła, 425.

	Kalorje	kilogramometry
1 kg. żelatyny miazdzącej (93%)	1520	około: 650000
1 „ nitrogliceryny	1450	„ 620000
1 „ nitroglicerynowego prochu strzelniczego	1100	„ 470000
1 „ dynamitu okrzemkowego	1090	„ 460000
1 „ bawełny strzelniczej (13,4%N)	1050	„ 450000
1 „ prochu z bawełny strzelniczej	8—950	„ 370000
1 „ kwasu pikrynowego	800	„ 340000
1 „ trójnitrotolnolu	720	„ 310000
1 „ prochu czarnego	6—700	„ 275000
1 „ rtęci piorunującej	420	„ 180000

Ilość energii, nagromadzona w substancjach wybuchowych, jest małą w porównaniu z ilością, wyzwalamą się podczas spalania się węgla lub oleju; ich znaczenie techniczne polega głównie na *raptownem* wyzwalamiu się zapasu energii.

Substancje wybuchowe dzielimy na:

1. Substancje rozsadzające,
2. Substancje strzelnicze,
3. Substancje zapalające.

Do celów górniczych, a więc np. do rozsadzania skał, nadają się najlepiej substancje, wybuchające w jak najkrótszym okresie czasu „miazdząco” (brisant). Im szybszem jest wyzwalamie się ciepła i gazów, tem większem staje się ciśnienie gazów, tem dokładniej wyzyskujemy zapas energii materiału wybuchowego; jeżeli wybuch odbywa się powoli, wówczas skała poddaje się, zaś gaz nieużyty ulatnia się przez szpary i otwór zapalowy. Natomiast do celów strzelniczych substancje miazdzące nie nadają się zupełnie, raptownie bowiem powstające wysokie ciśnienie gazów miazdży ścianki strzelby lub działa przed wprawieniem pocisku w ruch. Im pocisk jest cięższy, tem wolniej winien się



proch spalać i proces spalania kończyć się dopiero w chwili, w której pocisk opuszcza lufę. „Substancje zapalające”, jak np. rtęć piorunująca, służące jedynie do zapalania substancji wybuchowej, muszą być same łatwo zapalne, wrażliwe i detonować z maksymalnym efektem miazdzącym (brisant).

Proch czarny wybuchu zawsze powoli, mówimy, że proch czarny „spala się”; miazdząco wybuchają naogół nitrogliceryna, bawełna strzelnicza, kwas pikrynowy i chloran potasowy, lecz efekt miazdzący ich wybuchu jest zmienny i zależy od sposobu ich zapalania; detonują one miazdząco wskutek wstrząśnienia, wywołanego przez wybuch rtęci piorunującej, lub wskutek mocnego uderzenia, natomiast wybuchają powoli, „spalają się”, o ile wprowadzimy je w zetknięcie z płomieniem. Mieszanki bawełny strzelniczej z nitrogliceryną, o ile znajdują się w stanie żelatynowym, zapalone zapomocą umiarkowanych ilości rtęci piorunującej, wybuchają tak dalece powoli, że nadają się do celów strzelniczych, jako „prochy bezdymne”.

Pracę wykonywaną przez wybuch substancji rozsadzającej mierzymy zapomocą *ciśnienia gazu*, które dla raptownego wybuchu idealnego obliczamy w sposób następujący: nitrogliceryna posiada potencjał 1450 Kal. i „objętość gazową właściwą”,  $V_0 = 713$  l. czyli, że wybuch 1 kg. wydzieli 713 l. gazu (w temp.  $0^\circ$ , pod ciśnieniem 760 mm.) i 1450 Kal. ciepła. Otrzymujemy stąd temperaturę wybuchu, opierając się na ciepłe właściwem gazów, tworzących się podczas wybuchu, które to ciepło, odnoszące się do cząsteczek gramowych w objętości stałej, wyliczamy z następujących (niepełnych) wzorów:

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 &= 6,7 + 0,0026 \text{ t.} \\ \text{H}_2\text{O (para)} &= 5,9 + 0,00215 \text{ t.} \\ \text{CO, H}_2, \text{N}_2, \text{O}_2 &= 4,8 + 0,0006 \text{ t.} \end{aligned}$$

Skąd, jeżeli temperaturę wybuchu nitrogliceryny przyjmiemy równą w liczbach zaokrąglonych  $t. = 3500^\circ$ , to powyższe 713 l. gazu zajmą w temperaturze  $3500^\circ$  przestrzeń  $= 713 \times (1 + 0,00367 \cdot 3500) = 9850$  l.; jeżeli rozporządzamy jedynie 1 l. przestrzeni, wówczas powstaje ciśnienie  $= 9850$  atm.

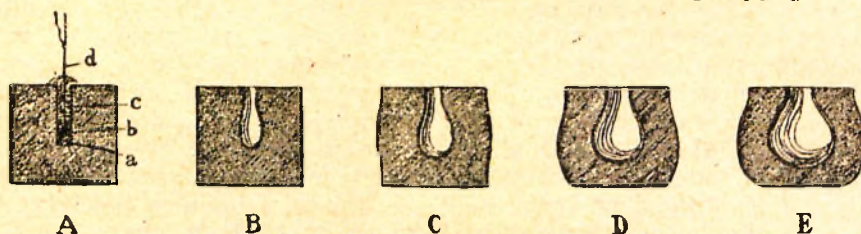
Przeźrenie rozporządzalną odniesioną do Jednostki wagowej substancji wybuchowej nazywamy *gęstością naboju (ładunku)*  $\Delta$ . ona określa jednocześnie i ciśnienie. Jeżeli na 1 kg. substancji wybuchowej przypada 1 l. przestrzeni, wówczas  $\Delta = 1$ , dla 10 l.  $\Delta = 0,1$ ; w ostatnim przypadku ciśnienie nitrogliceryny wynosiłoby tylko 985 atm. Ponieważ ciężar właściwy nitrogliceryny  $= 1,6$ , przeto jej największa gęstość ładunkowa  $\Delta = 1,6$  i najwyższe ciśnienie  $1,6 \times 9850 = 15760$  atm. Wogóle: ciśnienie gazu  $P = V_0 \times (1 + 0,00367 \text{ t.}) \times \Delta$ . Pod ciśnieniem tak wysokim gazy nie stosują się już do prawa Mariotte'a, ponieważ same cząsteczki zajmują część przestrzeni (t. zw. „spółobjętość”), o którą zmniejsza się przestrzeń naboju. Dla nitrogliceryny już przy  $\Delta = 1,4$ , zaś dla bawełny strzelniczej przy  $\Delta = 1,2$  otrzymujemy ciśnienia nieskończenie wielkie.

Obliczenia powyższe stosują się jedynie do raptownych wybuchów idealnych. W rzeczywistości jednak każdy wybuch trwa pewien okres czasu, praktyczna więc „siła rozsadzająca” składa się z potencjału, gęstości naboju i czynnika będącego miarą własności miazdzącej danej substancji (Brisanz). Ową siłę rozsadzającą oznaczamy za pomocą *moździerza ołowianego* Trauzla (rys. 229). W bloku ołowianym grubościennym znajduje się pusta przestrzeń walcowata wysoka na 125 mm. i średnicy 25 mm. W przestrzeni tej umieszczamy 10 kg. substancji wybuchowej (a) i 2 g. kapslę rtęci piorunującej (b) (służącej do zapalania), pokrywamy zlewką piaskiem (c) i zapalamy zapomocą iskry elektrycznej; następuje rozszerzanie się przestrzeni pustej, wynoszącej początkowo 61 cm.<sup>3</sup>. To zwiększenie przestrzeni (po odjęciu początkowych 61 cm.<sup>3</sup>) wynosi dla prochu czarnego np. 30 cm.<sup>3</sup> (B), dla sproszkowanej bawełny strzelniczej i rtęci piorunującej 150 cm.<sup>3</sup> (C), trójnitrotoluolu 300 cm.<sup>3</sup>, bawełny strzelniczej 420 cm.<sup>3</sup> (D) i nitrogliceryny 600 cm.<sup>3</sup> (E). Stosunek tych liczb jest zasadniczo inny niż potencjałów (str. 447). Są one zbyt niskie dla prochów strzelniczych wybuchających powoli, bywają jednak wartościami danymi porównawczymi dla substancji do celów minowych, a więc o działaniu miazdzącym.

Miarą „efektu miazdzącego” (Brisanz) jest szybkość przenoszenia się fali wybuchowej, którą możemy oznaczyć, np. zapalając naładowaną gilzę o długości  $1\frac{1}{2}$  m. zapomocą wybuchu kapsli z rtęcią piorunującą i wyznaczając początek i koniec wy-



buchu na pokrytej sadzą tarczy rotacyjnej (200 obrotów na sekundę) zapomocą chronografu iskrowego. Największy efekt miażdzący, zmienny w zależności od gęstości, posiada żelatyna minowa i trójnitoluol, dochodzi on do 7000 m/sek.; dla nitrogliceryny ciekłej wartość ta wynosi 1800 m/sok., dla prochu czarnego 300 m/sek. Wrażliwość na uderzenie oznaczamy zapomocą odpowiedniego młota spadającego.



Rys. 228.

Około 1200 r. przed Chrystusem Arabowie stosowali wybuchowe mieszaniny saletrowe, najdawniej znane, do wzniesienia pożarów; być może że w Bizancjum znano je jeszcze wcześniej pod nazwą „ognia greckiego”, niedającego się ugasić. Na Zachodzie od r. 1300 używają prochu czarnego do miotania pocisku najpierw z moździerzy, później z muszkietów. Za wynalazcę broni palnej uchodzi mnich Bertoldus Niger z Freiburga. Wynalezienie prochu strzelniczego dało człowiekowi w ręce potężną broń; od tej chwili historia wojen rozpoczyna nową epokę, która dawne rycerstwo skazała na zagładę. Od 17 stulecia zaczęto stosować proch strzelniczy do celów inżynierskich, zupełnie zaś nowe horyzonty nie tylko dla wojskowości, lecz i dla inżynierji cywilnej otworzyły się z chwilą wynalezienia przez Nobla dynamitu w r. 1867. Ogromna liczba współczesnych środków wybuchowych wywołała szczegółowe rozklasyfikowanie ich stosownie do celów, którym mają służyć.

Wiele substancyj wybuchowych nie nadaje się do celów technicznych; chlorek azotu, acetylenek srebra, związki diazowe i t. p., ponieważ są albo zbyt nietrwałe lub zbyt niebezpieczne; nie stosuje się również czystej nitrogliceryny, ponieważ sama jest zanadto niebezpieczna. Gazy substancyj wybuchowych stosowanych w górnictwie nie powinny być trujące (CO, NO<sub>2</sub>). Nie nadają się: tlen ciekły (oksylquit), gazy piorunujące; ostatnie stosujemy do napędu silników gazowych. Do wykonywania pracy innego rodzaju zwykle substancje wybuchowe nie nadają się, ponieważ, w porównaniu z węglem kamiennym, zawierają zbyt małe ilości energii.

Fabrykacja materiałów wybuchowych odbywa się w zakładach prywatnych i państwowych. Największym przedsiębiorstwem prywatnym jest międzynarodowy Dynamit-trust C-e Nobla. Wyrób i przechowywanie materiałów wybuchowych normują ustawy państwowe. Wytwórczość wszechświatowa roczna w czasie wojny wzrosła z 1,000.000 do 2,000.000 t.

### Rtęć piorunująca.

Nie służy do celów strzelniczych lub minowych, lecz jako *substancja zapalająca*, jako „zapal inicyjacyjny” dla rozmaitych substancyj wybuchowych zarówno strzelniczych, jak i minowych. Wybuch rtęci piorunującej zapala te substancje swym płomieniem i potężnym ciśnieniem wybuchowym, które zawdzięcza swym własnościom miażdżącym i dużej gęstości nabojojowej. Rtęć piorunującą wynalazł Howard w roku 1799, bliżej zbadał Liebig; otrzymuje się ją dotychczas według starego sposobu: działając alkoholem i kwasem azotowym na azotan rtęciowy.

Chcąc przeprowadzić doświadczenie na małą skalę, rozpuszczamy 5 g. rtęci w 60 g. kwasu azotowego o gęstości 1,36, dodajemy następnie 55 cm<sup>3</sup> alkoholu 96% w dwóch porcjach i ogrzewamy. Następuje wkrótce gwałtowna reakcja, którą miarkujemy, gasząc płomień. Rtęć piorunującą strąca się z roztworu w postaci ciężkich żółtawych kryształków, które odsączamy i przemywamy zimną wodą. Pracując na dużej skali, stosujemy 1/2 — 1 kg. rtęci naraz i używamy retort szklanych lub naczyń kamiennych. Ulatniające się związki etylowe i pary azotowe (w niewielkich ilościach) skraplamy i po przedestylowaniu z wapnem stosujemy ponownie. Ze 100 g. rtęci



otrzymujemy 130 g. rtęci piorunującej, zamiast ilości teoretycznej 142%. Z ługów pomatecznych strącamy rtęć rozpuszczoną zapomocą wody wapiennej lub siarczku wapniowego.

Skład rtęci piorunującej odpowiada wzorowi  $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ; jest to sól rtęciowa kwasu piorunującego  $\text{HO}-\text{N}=\text{C}$  (oksym karbonylu) będącego izomerem kwasów cyjanowego i izocyjanowego, nie istnieje on w stanie wolnym, rozkłada się bowiem natychmiast na kwas mrówkowy i hydroksylaminę. Rtęć piorunująca tworzy bezbarwne kryształy o cięż. wł. 4,43, rozpuszczalne w wodzie wrzącej, prawie nierozpuszczalne w zimnej. W stanie wilgotnym jest bardzo nieczuła, w stanie suchym wybucha pod mocnem uderzeniem z ogromną siłą miażdżącą. Zapalanie rtęci piorunującej w przestrzeni zamkniętej zapomocą elektryczności lub sznura zapalowego wywołuje również wybuch o charakterze powyższym, natomiast zapalenie na wolnem powietrzu prowadzi nie do wybuchu miażdżącego, lecz jedynie do szybkiego spalania (Verpuffung). Pod względem zawartości energii ustępuje nitroglicerynie, przewyższa ją natomiast siłą miażdżącą i wrażliwością. Wybuch przebiega według równania:  $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2 = 2\text{CO} + \text{N}_2 + \text{Hg} + 116 \text{ Kal}$ . Wyliczona temperatura wybuchu wynosi  $3500^\circ$ , objętość gazowa właściwa 413.

Jeszcze przed 100 laty zastąpiono zapalacze krzemieniowe (skałki) broni palnej ręcznej zapalaczami chemicznymi. Z początku była to mieszanina chloranu potasowego z siarczkiem antymonu, od roku 1830 do mieszaniny tej zaczęto dodawać rtęci piorunującej, sproszkowanego szkła i gumy. Mieszaniny te są czulsze i dają gorętszy płomień skoncentrowany, niż czysta rtęć piorunująca. Jednocześnie zaczęto używać kapiszonów (amorce). Skład powyższy posiadają również zapalę, służące do zapalania masy, wyrzucającej granaty i do rozsadzania granatów. W roku 1867 A. Nobel wynalazł dla swych naboji dynamitowych *kapsle wybuchowe*, napełnione najpierw czystą rtęcią piorunującą, później z dodatkiem 10—20%  $\text{KClO}_3$ . Kapsle te są zapalaczami niezawodnymi. Ostatniemi czasy dodają do rtęci piorunującej spore ilości trójnitrotoluolu, lub też, co jest jeszcze lepsze, tetrylu (str. 461). Obie te substancje w związku z rtęcią piorunującą, jako inicjałem, tworzą silne zapalacze.

Kapiszony do broni palnej ręcznej, wytłaczane z blachy miedzianej otrzymują dla prochu czarnego ładunek 15 g., dla bezdymnego zaś 40 mg. [mieszaniny zapalającej (rtęć piorunująca,  $\text{KClO}_3$ , także  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , szkło sproszkowane i guma); ta, przygotowana nawilgotno, wtłacza się w stanie suchym (bardzo niebezpieczna) do kapsli (za specjalnemi tarczami ochronnemi) i przykrywa listkiem walcowanej cyny. Kapsle rozsadzające są to dłuższe walce miedziane z nabojem 0,3—3 g.; służą one do wywoływania wybuchów ładunków, rozsadzających przy rozbijaniu skał, same zaś zapalają się albo zapomocą sznurów zapalowych lub drutów elektrycznych rozżarzonych. Lont sznurowy Bickforda powoli spalający się, jest to sznur jutowy, wewnątrz pusty, nazewnątrz wysmołowany. Wnętrze jego wypełnia proch drobno zmielony. Czas spalania się 1 m/min. „Detonujący” sznur zapalowy zawiera nitrotoluol w rurze ołowianej, którą następnie poddaje się wraz z zawartością walcowaniu (bezpiecznie) na rurkę długą i cienką. Czas spalania się — 6000 m/sek. służy do błyskawicznego przenoszenia zapalania na duże odległości. Zapalę elektryczne odznaczają się swą niezawodnością i nadają się szczególnie do jednoczesnego wywoływania wielu wybuchów.

*Azydek ołowiu.* Dawniej rtęć piorunująca nie miała spółzawodników. Od niedawna walczy z nią o pierwszeństwo w powodzeniu azydek ołowiany,  $\text{PbN}_6$ , krystaliczna, w wodzie prawie nierozpuszczalna sól ołowiana kwasu azotowodorowego,  $\text{HN}_3$ . Na dużą skalę otrzymać sól tę można, traktując roztwór azydki sodowego, octanem ołowiu. Azydek sodowy tworzy się łatwo z amidku sodowego,  $\text{NaNH}_2$  i podtlenku azotu  $\text{N}_2\text{O}$  w temperaturze  $150^\circ$ . Obchodzenie się z azydkiem ołowianym jest wysoce niebezpieczne, wybuch jego jest o wiele silniej miażdżący od wybuchu rtęci piorunującej, nawet na wilgotno i na wolnem powietrzu, wystarczają więc naboje nader małe. Większe kapsle rozsadzające napełniamy np. 0,8 g. sprasowanego trójnitrotoluolu lub tetrylu, 0,2 g. azydki ołowianego, na powierzchni ładunku umieszczamy 0,2 g.



rtęci piorunującej i przytwierdzamy nad nią sznur zapałowy (Troisdorf). Azydek ołowiu użyty jako inicjał do zapalenia rtęci piorunującej zwiększa znacznie jej działanie miażdżące.

### Proch czarny.

Czarny proch strzelniczy składa się zawsze z saletry potasowej, węgla i siarki, zmieszanych ze sobą, mniej więcej w stosunku 75:15:10%. Chociaż ciepło spalania węgla jest większe niż siarki, mieszaniny złożone tylko z węgla i saletry nie nadają się do celów strzelniczych, dopiero siarka nadaje mieszaninie łatwą zapalność i powoduje szybkie spalanie się. Dawny proch armji pruskiej zawierał 76%  $\text{KNO}_3$ , 15% węgla i 9% siarki, dochodziło do tego 0,85—1% wody. Proch myśliwski zawiera 77 — 78%  $\text{KNO}_3$ , 12 — 13% węgla i 10% siarki. Wojskowy proch czarny służy dziś jeszcze do nabijania szrapneli i niektórych pocisków okrętowych. Dodaje się go też w niewielkich ilościach do bezdymnych prochów artyleryjskich dla ułatwienia ich zapalania.

Saletra i siarka winny być chemicznie czyste, szczególnie saletra powinna być wolna od chlorku. Saletra sodowa jest higroskopijna i nadaje się jedynie do prochów rozsadzających; jeszcze bardziej higroskopijna jest saletra amonowa; zresztą jest to najlepszy z azotanów, jako substancja wybuchowa, gdyż sam przez się wybuchu i nie pozostawia reszty stałej. Stosuje się go do t. zw. substancyj wybuchowych „bezpiecznych”. Do wyrobu prochu używa się miększego, porowatego, łatwo spalającego się węgla drzewnego określonego gatunku (Rhamnus frangula, olcha lub topola). Zwykły „węgiel czarny” tworzy się przy zwęglaniu drzewa w temp. 300—600°, a zawiera 80—93% C, 2—4% H i 3—15% O(+N), obok 1—3% popiołu i 2—10% wody; rzadziej stosuje się „węgiel czerwony”, otrzymywany w temperaturach poniżej 300°, o zawartości 70—75% C (porówn. węgiel drzewny”).

Drobno sproszkowana mieszanina trzech surowców prochu nosi nazwę „mąki prochowej”; nie nadaje się do strzelania lub rozsadzania, ponieważ spala się bardzo powoli, rozpyla się i ilościowy stosunek wzajemny jej części składowych ulega zmianie, należy ją uczynić ściślejszą i ziarnistą. Mączka prochowa znajduje jednak zastosowanie w pirotechnice; używa się jej również do sznurów zapałowych. Rozdrabnia się, albo każdy ze składników z osobna, lub też mieszaniny złożone z dwóch składników, w młynach kulowych, wszystkie trzy zaś substancje mieszamy z sobą w bębnie skórzanym z kulami drewnianymi. Mączka prochowa zawierająca 5—10% wody przechodzi następnie do gniotownika, (Por. cement str. 194)

Na rys. 230 widzimy w perspektywie gniotownik obiegowy do prochu czarnego. Różni się od podanego na str. 194 tem, że oba koła gniotące z żelaza lanego są zawieszane na dwóch drągach u poprzecznicy, przytwierdzonej do wału, tak, że oba te koła spoczywają wprawdzie na warstwie prochu całym swym ciężarem, lecz nie mogą dotknąć talerzowego dna aparatu. Wpływa to w dużym stopniu na zmniejszenie niebezpieczeństwa wybuchu. Odległość pomiędzy dnem i kołami można zmieniać dowolnie. Powierzchnia kół obiegowych jest oszlifowana, przytem zaopatrzona w specjalne szczątki, zapobiegające wyrzucaniu prochu z przyrzędu. Gniotowniki mieszczą się w wielkich szopach i można je puszczać w ruch i zatrzymywać jedynie z zewnątrz. Dopóki gniotowniki znajdują się w ruchu—wejście do wewnątrz jest wzbronione.

Zwiększenie szybkości spalania się, które prochowi nadaje gniotownik jest znacznie większe od osiąganego drogą zwykłego mieszania prochu w bębnach.

Po wyjściu z gniotownika proch podlega prasowaniu hydraulicznemu do określonej gęstości pomiędzy płytami miedzianymi lub brązowymi, przerabia się na ziarno



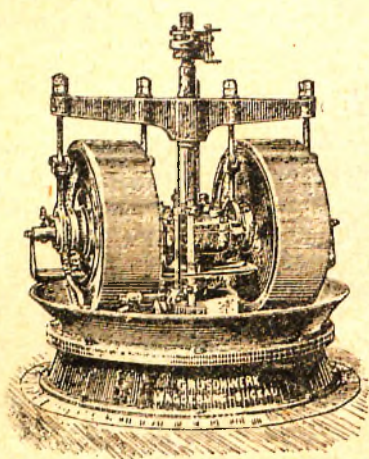


Fig. 229.

w odpowiednich maszynach, przesiewa i poleruje w bębnach obrotowych. Polerowanie zaokrągla nieco ostre krawędzie ziarn i wygładza ich powierzchnię. Silny polysk ziarn osiągnąć można, polerując proch z dodatkiem niezauważalnych ilości grafitu, który jednak zmniejsza zapalność. Przez mieszanie kilku gatunków otrzymuje się produkt handlowy o ściśle określonym składzie i również ściśle określonych własnościach strzelniczych.

Wielkość ziarna drobnego prochu strzelniczego wynosi 0,3 — 0,5 mm., ziarna prochu dawnego karabinu mauzerowskiego — dochodziły do 0,5—1 mm., prochu dawniej artylerji polowej C/73 — 4—9 mm., przy gęstości 1,5 — 1,6. „Proch prasowany” do ciężkich dział prasowano w formach stalowych zapomocą stempli mosiężnych do gęstości 1,9; każde ziarno miało określony kształt i wielkość od 40—100 g.; wywiercano w każdym po kilka kanałów w celu regulowania czasu spalania się. Najdłużej utrzymał

się „brunatny” proch pryzmatyczny C/82 do dział ciężkich, złożony z 79%  $\text{KNO}_3$ , 3% S i 18% węgla czerwonego. Odznaczał się bardzo powolnym spalaniem; obecnie został również wyparty przez proch bezdymny.

Proch czarny daje, spalając się, około 43% gazów, zwykle  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  i CO, i 57% pozostałości stałych ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  i  $\text{K}_2\text{S}$ ), tworzących po strzale gęsty dym. Skład produktów spalania zmienia się w zależności od składu prochu, wielkości ciśnienia wybuchu; proces spalania się prochu czarnego nie da się wyrazić zapomocą równania chemicznego. Energia prochu tego wynosi 600—700 Kal., objętość gazowa właściwa—około 280 l. W próżni proch czarny spala się bardzo powoli, pod ciśnieniem—szybciej niż na powietrzu wolnem.

### Proch chloranowy.

Zaraz wkrótce po odkryciu chloranu potasowego pod koniec XVIII wieku Lavoisier i Berthollet robili próby z prochem czarnym, który zamiast saletry zawierał  $\text{KClO}_3$ ; przykry wybuch stwierdził niebezpieczeństwo mieszaniny chloranowej, osobliwie jeśli zawiera siarkę, jest ona nader wybuchliwa i za miazdząca dla celów strzelniczych; nawet transport jej jest niebezpieczny. Chloran potasu może wybuchnąć miazdząco sam od przegrzania (St. Helena 1899);  $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2 + 16 \text{ Kal.}$  W nowszych czasach udało się skombinować substancje wybuchowe chloranowe, nadające się do użytku—*cheddity* (Chedde, Sabaudja) w ten sposób, że z dodatkiem trochy oleju (rycynowego, mineralnego) i organicznych związków nitrowych wyrabiają masę plastyczną, która otacza chloran i usuwa tarcie. Taki chedditt zawiera np. 80%  $\text{KClO}_3$  ( $\text{NaClO}_3$ ), 5—8% oleju rycynowego i 12—15% nitronaftaliny albo dwunitrobenzolu (toluolu). Miedziankit (Bracia Łaszczyńskich), stosowany w kopalniach między innymi soli potasowych składa się z 90%  $\text{KClO}_3$  i 10% nafty. Jeszcze lepsze są podobne mieszaniny z trwalszym i bogatszym w tlen *nadchloranem*  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{NaClO}_4$  albo łatwiej rozkładającym się nadchloranem amonowym, stosują je wielce w niezliczonych markach np. permonit z 37%  $\text{KClO}_4$ , 36%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , 7%  $\text{NaNO}_3$ , 10  $\text{C}_7\text{H}_5(\text{NO}_2)_3$ , 7 mąki i 1 żelatyny. Niektóre są odporne na wpływy atmosferyczne. Podczas wojny miały te mieszaniny duże znaczenie, jako materiał dla bomb latających, granatów ręcznych, min lądowych i morskich, mniejsze zużycie saletry i toluolu nadawało im znaczną wartość.



## Oksylikwit (oxyliquit).

Jest to mieszanina węgla z ciekłym tlenem. Patrony z nabojami np. 60 g. sadzy (albo mączki z trocin torfu) nasycy się, zanurzając w ciekłym tlenie, do czterokrotnej wagi, wybuchają one z nadzwyczajną siłą miażdżącą od iskry elektrycznej albo zapalane sznurem zapalowym. O. zastosowano od kilku lat w górnictwie. Na miejscu nasycają patrony węglowe, wystrzał musi nastąpić w 2 — 4 minuty po nasyceniu z powodu szybkiego parowania tlenu, dlatego jednoczesny wystrzał z kilku otworów w twardej skale następuje z trudnością. Ciekły tlen tanio można wytwarzać z ciekłego powietrza nawet w kopalniach albo sprowadzać w dwuciennych naczyniach Devara ze szkła lub lepiej izolującej porcelany.

*Proch rozsadzający.* Do prac minowych w kamieniołomach, salinach it.p. często proch czarny nadaje się lepiej, niż miażdżące substancje wybuchowe, mniej bowiem kruszy pokłady. Rozróżniamy prochy rozsadzające 65, 70 i 75% -owe, zawierające od 65 do 75%  $\text{KNO}_3$ , 10 — 15% S i 15 — 20% węgla. Ze wzrostem zawartości saletry wzrasta siła rozsadzająca i cena. Tańsze są tak zwane „saletry rozsadzające” z  $\text{NaNO}_3$  np. zawierające: 76%  $\text{NaNO}_3$ , 10% S i 14% węgla drzewnego lub brunatnego; *petrolastyd* o 5%  $\text{KNO}_3$ , 69%  $\text{NaNO}_3$ , 10% S, 15% smoły węglowej i 1%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  i t. p. Wybuch ich jest jeszcze powolniejszy, są jednak higroskopijne. Prochy rozsadzające wprowadza się do wywierconych głębokich otworów albo w postaci ziarnistej albo też po sprasowaniu.

## Nitrogliceryna, olej minowy.

Nową epokę w dziejach substancji wybuchowych otwiera wynalazek wybuchowych nitrowanych związków organicznych, bawełny strzelniczej przez *Schönbeina i Böttgera* (1846) i nitrogliceryny przez *Sobrero* (1846), jednak dopiero w roku 1867 *Alfred Nobel* otrzymał pierwszy materiał wybuchowy nowoczesny, odpowiadający wymaganiom techniki, mianowicie „*dynamit*”. W roku 1886 wynaleziono proch strzelniczy bezdymny. Bawełna strzelnicza i nitrogliceryna są to estry alkoholi wielowartościowych, które niesłusznie noszą miano związków nitrowych.

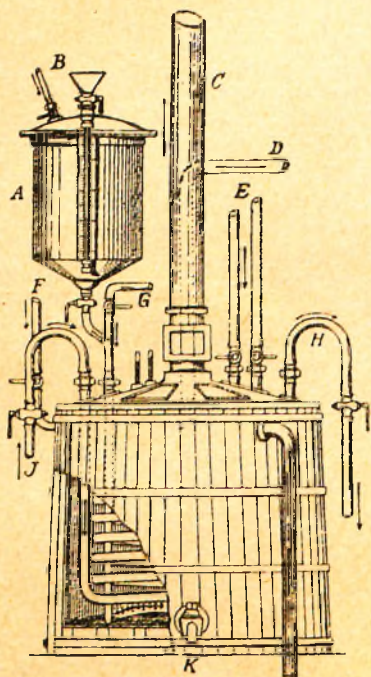
$\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$ , ester kwasu azotowego i gliceryny, nitrogliceryna;

$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3$ , ester kwasu azotowego i celulozy, bawełna strzelnicza.

Zbliżone do powyższych pod względem chemicznym: ester metylowy kwasu azotowego,  $\text{CH}_3\text{—O—NO}_2$ , ester glikolowy  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{ONO}_2)_2$ , nitroerytryt  $\text{C}_4\text{H}_6(\text{ONO}_2)_4$ , nitropentaerytryt, nitromannit  $\text{C}_6\text{H}_8(\text{ONO}_2)_6$ , i skrobia nitrowana, są to również substancje wybuchowe, nie znalazły jednak one dotychczas zastosowania w technice. Wszystkie te estry kwasu azotowego zmydlają się łatwo zapomocą alkoholowych ługów gryzących; zawarty w nich azot, przez gotowanie z roztworem chlorku żelazawego lub wytrząsanie w nitrometrze z rtęcią i kwasem siarkowym odszczepia się ilościowo, podobnie jak w kwasie azotowym, jako tlenek azotu, i oznaczamy go jako taki.

*Nitroglicerynę*,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O—NO}_2)_3$ , otrzymujemy z łatwością, działając „*mieszaniną kwasową*” — mieszaniną kwasu azotowego (najmocniejszego) z kwasem siarkowym (str. 146) na bezwodną czystą glicerynę, zgodnie z równaniem:  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 3\text{HNO}_3 = \text{C}_3\text{H}_5(\text{O—NO}_2)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Kwas siarkowy wiąże wodę, tworzącą się podczas reakcji, i przyspiesza reakcję wskutek tworzenia się estrów kwasu siarkowego, jako produktów przejściowych. Stosujemy na 100 kg. gliceryny gęstości 1,27 ( $\text{Bé}=31^\circ$ ) 280 kg. kwasu azotowego gęstości 1,5 ( $\text{Bé}=48^\circ$ ) i 320 kg. kwasu siarkowego gęstości 1,84 ( $\text{Bé}=66^\circ$ ). Ogólna zawartość wody w tej mieszaninie wynosi 2—5%. Proces tworzenia się nitrogliceryny odbywa się w kadzi ołowianej, otoczonej płaszczem drewnianym. Rys. 230. Przez *D* wprowadzamy mieszaninę kwasów, poczem mieszając i chłodząc ją nieustannie, wpuszczamy glicerynę cienkim strumieniem z miernika *A*. Mieszanie odbywa się zapomocą zgęszczonego powietrza, które włączamy przez rury *E* i *G*. Do chłodzenia służą rury ołowiane *I* i *H*. Przez rurę *C* odprowadzamy gazy. Poza tem przyrząd





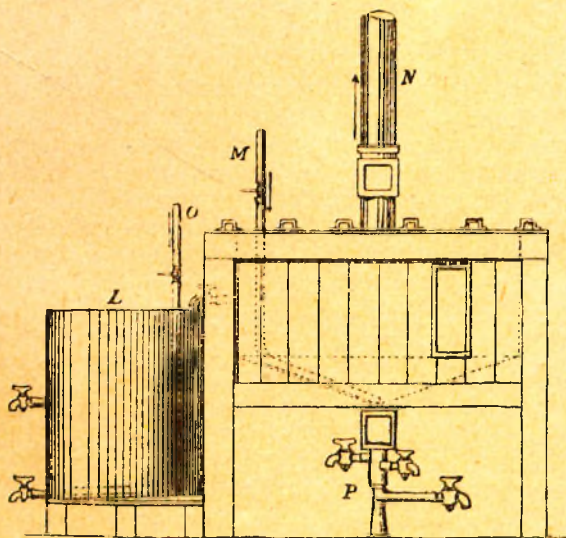
Rys. 230.

jest zaopatrzone w termometry. Należy baczyć jak najfroskliwiej, by temperatura nie przekroczyła 25–30°; w temperaturze 30° zaczynają się wydzielać czerwone pary, co zwykle kończy się wybuchem. Spuszczamy następnie ciecz do „leja rozdzielczego”, rys. 231, w którym rozdziela się na dwie warstwy; u góry znajduje się nitrogliceryna, pod nią — cięższa warstwa kwasów. Wziewniki szklane, umieszczone zarówno w naczyniu ołowianem, zewszajacem się stożkowo ku dołowi, jak w *N* i *P* służą do obserwacji. Oddzielona nitrogliceryna przechodzi do płóeczki *L*, w której natychmiast przemywa się wodą kilkakrotnie przyczem mieszamy cieczę zapomocą zgęszczonego powietrza (rura *O*); zobojętniamy następnie ciecz roztworem sody, przemywamy raz jeszcze i filtrujemy następnie w celu odwodnienia przez warstwę soli kuchennej lub sody. Oddzieloną mieszaninę kwasową pozostawiamy w rozdzielaczu w celu wtórnego wydzielenia resztek nitrogliceryny.

Starannie oddzielony kwas zużyty podlega regenerowaniu w specjalnych naczyniach; proces odnitrowywania odbywa się w wieżach kamlennych przez wdmuchiwanie gorącego powietrza i pary wodnej; wywiązujące się gazy skraplamy do kwasu azotowego i zagęszczamy kwas siarkowy przez odparowywanie; ze 100 cz. gliceryny otrzymuje się 215–220 cz. czystej trójnitrogliceryny (zamiast 246,6); przebieg końcowy reakcji jest powolny, wskutek czego pozostaje w kwasie nieco gliceryny i mononitrogliceryny. Bezwodna mieszanina kwasów, otrzymania zapo-

mocą  $\text{SO}_3$  pozwala osiągnąć wydajność przeszło 230%. Sama praca nie jest niebezpieczną, o ile się pracuje z dokładnością jak najskrupulatniejszą.

Nitrogliceryna jest olejem bezbarwnym lub koloru żółtawego o gęstości 1.60 Jest to substancja trująca, mało lotna, prawie nierozpuszczalna w wodzie, krzepnie w temp.



Rys. 231.

+13° i niebezpieczna w stanie zamrożenia, może bowiem wybuchać wówczas z trudnością i w sposób niezupełny. W stanie czystym i wolna od kwasów trwać może lata całe bez zmiany, zanieczyszczona zaś ulega łatwo rozkładowi samorzutnemu. Ogrzana w próbówce do 70° powinna barwić papierek, nasycony roztworem jodku cynkowego i skrobi, na kolor słabo niebieski dopiero po upływie 15 minut. Niewielkie ilości nitrogliceryny wprowadzone do wolnego płomienia spalają się bez wy-



buchu. Szybkie ogrzanie do 180°, uderzenie lub wybuch rtęci piorunującej wywołują detonację nitrogliceryny z nadzwyczajnym efektem miażdżącym (Brisanz) według równania  $4C_3H_5(ONO_2)_3 = 12CO_2 + 10H_2O$  (para)  $+ O_2 + 6N_2 + 1316$  Kal. Nitrogliceryna zawiera więc więcej tlenu, niż potrzeba do spalania zupełnego, czem się różni od bawełny strzelniczej. Przy spalaniu się powolnem lub pod zmniejszonym ciśnieniem tworzą się również: kwas podazotawy i tlenek węgla. Co do energii, efektu miażdżącego, temperatury wybuchu i objętości gazów porówn. str. 447, 448.

Niebezpieczeństwo, połączone z obchodzeniem się ze zmarzniętą trójnitrogliceryną, przyczyniło się do wynalezienia nowych odmian nitrogliceryny, utrzymujących stan ciekły nawet podczas chłódów zimowych. Dwa izomery *dwunitrogliceryny*,  $C_3H_5(OH)(ONO_2)_2$  tworzą się podczas nitrowania gliceryny kwasem azotowym o gęstości 1,5 bez udziału  $H_2SO_4$ , są one rozpuszczalne w kwasie i w wodzie, trzeba więc je strącać drogą zobojętnienia nadmiaru kwasu zapomocą  $CaCO_3$ , lub też nitrujemy glicerynę zapomocą kwasu azotowego z dodaniem niewielkich ilości  $H_2SO_4$ , przyczem strąca się mieszanina trójnitrogliceryny z dwunitrogliceryną, która nie krzepnie, o ile stosunek pierwszej do drugiej odpowiada 3:2. Ponieważ jednak jeden z izomerów dwunitrogliceryny tworzy wodzian stały, możliwość więc krzepnięcia nie jest tu zupełnie wykluczona. Lepsze są dwunitrochlorhydrina i czteronitrodwugliceryna, lecz wszystkie zawierają mniej energii i są droższe od trójazotanu, nie mogą więc z nim spólowodniczyć.

## D y n a m i t y .

Czystej nitrogliceryny nie używają w Europie, jako środka rozsadzającego, jest ona bowiem zbyt niebezpieczną i wybuchnąć może podczas przewozu; w Ameryce stosują ją do rozsadzania szybów wiertniczych w kopalniach nafty. Kilka wypadków z olejem czystym skłoniło Nobla do przeprowadzenia szeregu doświadczeń, w celu zmniejszenia niebezpieczeństwa przewozu nitrogliceryny. Z początku próbował zmieszać ją z alkoholem metylowym, wreszcie w roku 1876 wynalazł dynamit, mieszaninę nitrogliceryny z ziemią okrzemkową. Pulchna ziemia okrzemkowa (Lüneburger — Heide), złożona ze skorupki diatomeów, wchłonać może w siebie potrójną na wagę ilość nitrogliceryny, przyczem tworzy się rodzaj ciasta, dającego się ugniatać i nie wywołującego już żadnego niebezpieczeństwa dla osób niem operujących. Wynalazek ten został przez Nobla uzupełniony, mianowicie, umożliwił on niezawodne zapalanie dynamitu zapomocą kapiszonu, wypełnionego rtęcią piorunującą (str. 449). „Dynamit okrzemkowy” stał się prototypem całego szeregu dynamitów, będących mieszaninami nitrogliceryny z rozmaitemi substancjami chłonnymi.

Dynamity z substancjami chłonnymi *nieczynnymi*. *Dynamit okrzemkowy*, dynamit Nobla № 1, zawiera 75% nitrogliceryny i 25% ziemi okrzemkowej; dochodzi do tego jeszcze 1/2% sody. Plastyczną masę wgniata się w formy kształtu naboju o 6—10 cm. długości i 1—2 cm. grubości i zawija w papier nasycony olejem. Dynamit sprasowany w sposób powyższy nie powinien z biegiem czasu wydzielać oleju: dynamitu w postaci proszku przewozić nie wolno. Inne substancje obojętne, jak kaolin, kreda, ochra posiadają własność wchłaniania w stopniu znacznie mniejszym. Dynamit okrzemkowy znosi silne wstrząśnienia. Nabój dynamitowy, zapalony, spala się bez wybuchu, większe jednak masy mogą przytem wybuchnąć. Wybuch wywołuje również wystawienie dynamitu na działanie temp. 60° przez czas dłuższy lub szybkie ogrzanie do 180°. Niezawodny miażdżący wybuch dynamitu wywołujemy zapomocą kapiszonu, wyżej wymienionego; jeżeli zapalanie ini-



cjałowe nie wystarcza, wówczas zamiast „detonacji” nastąpić może spalenie się powolniejsze („wygotowywanie” otworów wiertniczych), przyczem wydziela się bezwodnik azotawy. Mniej nadaje się dynamit do rozsadzania pod wodą, bowiem pod jej działaniem wydziela z siebie olej.

*Dynamity z substancjami chłonnymi czynnemi.* Ziemia okrzemkowa jest nieczynnym balastem, zwiększającym objętość i zmniejszającym wydajność pracy. Można ją częściowo lub w całości zastąpić mąką drzewną lub mieszaninami azotanowemi, biorącemi udział w wybuchu i łączącemi się z nadmiarem tlenu, zawartym w nitroglicerynie; wprowadza się również domieszki, mające na celu albo zmniejszenie działania miażdżącego, albo też obniżenie jego ceny. *Dynamit celulozowy* zawiera jako substancję chłonną nawpół zwęglone włókno drzewne; *karbonity* fabryki Schlebusch zawierają azotany i mąkę żytnią (str. 462). *Dynamit Nobla № 3*: 15% nitrogliceryny, 85% mieszaniny złożonej z 84,5%  $\text{NaNO}_3$ , 0,5%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  i 15% sproszkowanego węgla kamiennego. Posiada on również nazwę *reksylu*. Daleko ważniejsze są:

*Żelatyny rozsadzające (miażdżące)* i „*dynamity żelatynowe*” składające się z jednolitej żelatyny. Wyparły one dynamity okrzemkowe prawie zupełnie z użycia. *Żelatyna miażdżąca*, wynaleziona przez A. Nobla w roku 1875 składa się z 91—93% nitrogliceryny i 7—9% bawełny kolodjonowej (str. 460); ostatnia aż do 10% rozpuszcza się klarownie w ogrzanej nitroglicerynie i po oziębieniu tworzy się galareta o gęstości 1,6, która daje się łatwo wygniatać i formować. Proces rozpuszczania odbywa się albo w miedzianych łaźniach wodnych w temp. 50°C, przyczem miesza się ciągle wiostem drewnianem, lub też w specjalnych maszynach ugniatających.

Ze wszystkich technicznych materiałów wybuchowych żelatyna miażdżąca posiada największą energję (str. 447). Przewyższa nawet czystą trójnitroglicerynę, ponieważ nadmiar tlenu trójnitrogliceryny zostaje ilościowo niemal zużyty przez nadmiar węgla i wodoru *bawełny kolodjonowej*. Jest ona nadto nieczułą i doprowadzić ją można do wybuchu jedynie zapomocą specjalnych ładunków zapalających o silnym inicjale zapalającym. Wówczas jednak eksploduje niezawodnie, dając krańcowy efekt miażdżący z szybkością 7000 m/sek. (str. 449). Nie wydziela oleju i zachowuje trwałość swą w wodzie.

Jako środków wybuchowych miażdżących używa się najczęściej mieszanin *żelatyny miażdżącej* z różnemi substancjami sproszkowanemi. Środki te noszą nazwę *dynamitów żelatynowych*. Domieszki mają na celu zmniejszenie własności miażdżących i obniżenie ceny. Np. przy robotach minowych w tunelu symplonkim używano: żelatynę II, zawierającą 82% nitrogliceryny, 6% bawełny kolodjonowej, 9%  $\text{NaNO}_3$  i 3% mąki drzewnej; żelatynę III o zawartości substancyj powyższych w tymże porządku: 57,5 2,5 32 i 8%. Dodaje się również zamiast mąki drzewnej mąki żytniej, zamiast saletry sodowej — saletrę amonową (por. karbonity żelatynowe str. 462).

### Bawełna strzelnicza.

Celuloza nitruje się łatwo pod działaniem mieszaniny kwasów: azotowego i siarkowego, czyli przechodzi w estry kwasu azotowego; zależnie od mocy kwasu wchodzi grup „nitrowych” 1—3 na miejsce wodorotlenów, których celuloza zawiera 3 na każdą grupę  $\text{C}_6$ . Ważne są:

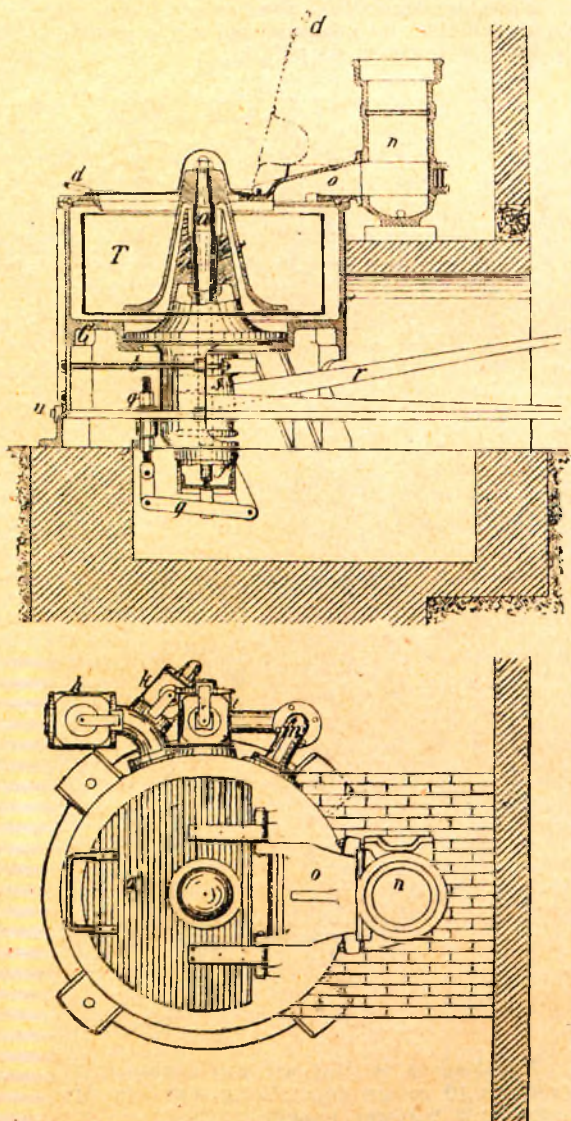
Dwunitroceluloza—bawełna kolodjonowa,  $\text{nC}_6\text{H}_5(\text{ONO})_2\text{O}_5$  o 11, 11% N.  
Trójnitroceluloza—bawełna strzelnicza,  $\text{nC}_6\text{H}_7(\text{ONO})_3\text{O}_5$  o 14, 14% N.



Z powodu znacznej wielkości cząsteczki celulozy istnieje szereg stopniowań i wszystkie nitrocelulozy są mieszaninami. Ponad 13,4—13,9% N wprowadzić się nie daje, ponieważ woda zawarta w kwasie zaczyna utworzone estry zmydlać z powrotem.

Jako surowca używamy bawełny odtłuszczonej, lub też jak najstaranniej oczyszczonej celulozy drzewnej pod postacią waty lub papieru jedwabnego. Mieszanina nitrująca składa się z 1 cz.  $\text{HNO}_3$ , 2—3 cz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , oraz (w przeciwstawieniu do mieszaniny używanej do wyrobu nitrogliceryny) 5—20% wody; bawełny strzelnicze wysokonitrowane wymagają mieszanin bardziej stężonych, bawełna kolodjonowa — bardziej rozcieńczonych. Zawartość wody w mieszaninie nitrującej i względna zawartość w niej  $\text{H}_2\text{SO}_4$  decyduje jedynie o stopniu nitrowania, lecz nie o czasie trwania tego procesu; ponieważ wypełnione powietrzem szczeliny włókien utrudniają przenikanie kwasu, przeto równowaga następuje dopiero po upływie około 1/2 godziny. Ogrzewanie przyspiesza pracę i daje produkty łatwiej rozpuszczalne. Wobec dużej objętościowości celulozy pracować należy z dużym nadmiarem kwasu.

W małych fabrykach używa się jako naczyń do nitrowania garnków kamiennych, w większych stosuje się z powodzeniem wirówki Selwiga i Lange'go (Rys. 232). Prostopadła oś  $a$  z dziurkowanym bębnem  $T$  o średnicy 1—1,3 m. obraca się w pudle  $G$  z żelaza łanego, umieszczonego na fundamencie kamiennym. Dolny koniec osi porusza się w łożysku  $f$ , zaś jej część górną obejmuje stożkowe łożysko  $e$ . Napęd odbywa się z hali sąsiedniej zapomocą pasa  $r$  i koła  $s$ . Zapomocą sztaby  $u$  możemy pas przesunąć i stosując hamulec  $b$  — wirówkę zatrzymać. W razie zużycia górnego łożyska możemy przesunąć oś niżej zapomocą dźwigni  $g$  i śrub  $pg$ . Rury  $h$  i  $km$  służą do wpuszczania i wypuszczania kwasu nitrującego.



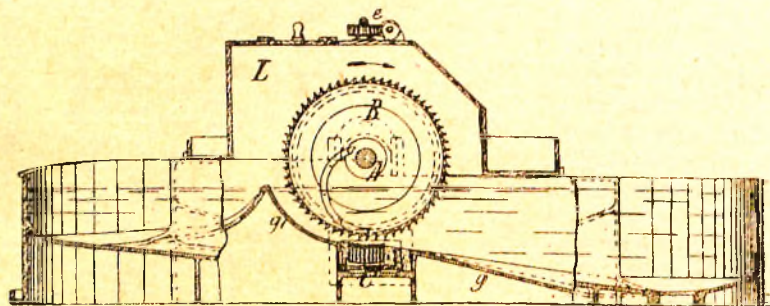
Rys. 232.



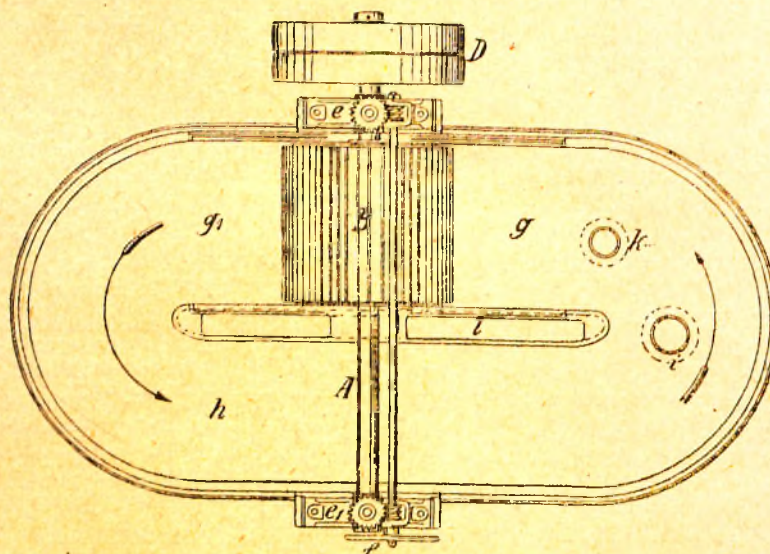
Pary kwasowe wyciągamy przez glinianą rurę *n*; *d* — jest lekką pokrywą. Łożyska należy ochraniać bardzo starannie.

Najpierw napełniamy bęben i pudło kwasem nitrującym, następnie po puszczeniu bębna w wolny ruch obrotowy wprowadzamy bawełnę i ugniatamy ją widłami glinowemi. Wentylatory gliniane odciągają pary kwasowe. Po ukończonej reakcji wypuszczamy kwas przez otwarty kran odpływowy i resztę kwasu odwirowujemy.

Bawełnę strzelniczą, zawierającą jeszcze nieco kwasu i łatwo zapalną przenosimy natychmiast do znajdującego się w pobliżu spławiaka, napełnionego wodą bieżącą, który spławia ją do płóczki.



Rys. 233.



Rys. 234.

Współczesne, wielkie wirówki mieszczą 26 kg. bawełny i przy 8 napełnieniach w przeciągu 10 godzin dają 335 kg. bawełny strzelniczej. Nierzadko przytrafiają się samozapalania wirówek napełnionych.

Następuje z kolei mycie wodą, krajanie w holendrach, mycie powtórne i wygotowywanie. Wygotowywanie, podczas którego zostają niszczone substancje ligninowe lub sulfoazotany, zmniejszające trwałość produktu, jest niezbędne dla należytej jego „stabilizacji”. Suszenie jest niebezpieczne, sucha bowiem bawełna strzelnicza nabiera ładunku elektrycznego i najmniejsze tarcie wywołać może iskrę; usuwa się przeto wodę zapomocą alkoholu, poczem bawełna strzelnicza, przeznaczona do wyrobu prochu bezdymnego, przechodzi wprost do naczyń, w których odbywa się żelatynowanie.

Na rys. 233 i 234 widzimy holender do mielenia lub krajania bawełny strzelniczej, zbliżony budową swą do przyrządu, używanego do krajania (czerpania) substancji pa-

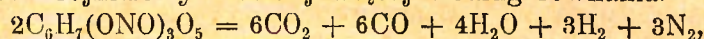


piorowej (celulozy). W zbiorniku dookoła podłużnej ściany *l* krąży z wodą substancja, przeznaczona do mielenia. Dno zbiornika posiada charakterystyczne wzniesienia; walec nożowy *B*, z nasadzonemi na powierzchni jego brązowemi nożami obraca się dookoła poziomej osi *A*. Pod walcem tym powierzchnia dna tworzy wzniesienie w kształcie siodła. Tu część powierzchni *C* jest zaopatrzona w noże brązowe, stojące tak, że substancja, przeznaczona do rozdrobnienia, zostaje wprawiona w ruch przez walec i dostaje się pomiędzy noże, które ją rozdzierają na strzępy. Walec nożowy możemy podnosić lub opuszczać zapomocą koła ręcznego *f* i wrzecion śrubowych *ee*, kołpak drewniany *L* chroni przed rozpryskiwaniem; otwory *i* i *k* służą do opróżniania.

*Holender płóczkowy* zawiera z jednej strony miesządko, z drugiej zaś, zamiast walca nożowego, bęben płóczkowy, obciążony gazą jedwabną; bęben ten zatrzymuje włókna; odpływającą wodę użytą zastępuje stale dopływająca woda świeża.

**Bawełna strzelnicza.** Wyrabia się ją o zawartości 13,4 do 12,6% azotu. Składa się z trój- i dwunitrocelulozy, posiada jeszcze włóknistą budowę, jest łatwo palną i zapalona na wolnym powietrzu spala się bardzo szybko, lecz nie miażdżąco, całkowicie, bez pozostałości. Do roku 1870 nie umiano sporządzać preparatów trwałych; małe pozostałości kwasu i wspomniane powyżej domieszki substancyj nieatrwalnych wywołują podczas przechowywania bawełny strzelniczej stopniowy jej rozkład, który w wyniku ostatecznym doprowadzić może do wybuchu. Abel w Anglii utrwalił ją nieco po roku 1870 przez jak najdrobniejsze mielenie; dołącza się do tego od roku 1898 t. zw. „stabilizowanie” drogą wygotowywania (Neubabelsberg). W stanie sprasowanym, zapalona zapomocą kapsli z rtęcią piorunującą, bawełna strzelnicza wybuchu z najwyższym efektem miażdżącym, jest nieczułą na słabsze uderzenia, szczególnie w stanie mokrym. Dlatego też prasuje się zwykle bawełnę strzelniczą pod ciśnieniem 500—1000 atmosfer, tworząc pryzmaty o gęstości 1,3, zawierające około 12% wody. W tym stanie można kawałki te dowolnie piłować i wiercić, jednocześnie zaś używać do wybuchów miażdżących, stosując do zapalania bawełnę strzelniczą suchą i kapsle z rtęcią piorunującą.

Nitrocelulozy zawierają mniej tlenu, niż tego wymaga całkowite ich spalanie. Przebieg wybuchu pod wysokim ciśnieniem następuje u związków trójnitrowych mniej więcej według równania:



pod ciśnieniem słabszym tworzy się więcej tlenku węgla i wodoru, jak również tlenku azotu i HCN; zwiększenie ciśnienia pociąga za sobą zmniejszenie objętości, zmniejszenie ilości CO i H, zwiększenie zaś ilości CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O. Ciepło wybuchu bawełny strzelniczej o zawartości 13,4% azotu wynosi około 1050 Kal. (woda jako para pod ciśnieniem atmosferycznym), objętość właściwa, V<sub>0</sub> = 860 l., temperatura wyliczona = mniej więcej 2800°. Bawełna kolodjonowa o 11% N daje zaledwie 850 Kal. Temperatury wybuchów są znacznie niższe od temperatur wybuchów nitrogliceryny, ponieważ ilość ciepła jest mniejsza, zaś objętość gazowa właściwa — większa.

Wysokonitrowane bawełny strzelnicze rozpuszczają się tylko w acetonie lub estrze octowym (z trudnością), zawierające 12,7% N przechodzą i pod działaniem mieszaniny alkoholo-eterowej w stan galarety. Próba na trwałość polega na ogrzaniu do 135° i zanotowaniu czasu, w przeciągu którego wydzielają się czerwono-brunatne pary (25—30 min.) lub też na oznaczeniu ilościowym tlenu azotu, wyzwalającego się w przeciągu jednostki czasu w temp. 135°. W celu zwiększenia trwałości dodaje się nieco substancyj zasadowych; wolny kwas azotowy przyspiesza samozapalenie się. Do zwykłych celów rozsadzania rzadko używają bawełny strzelniczej, ponieważ jest droższa i pod względem siły działania miażdżącego słabsza od dynamitów. Używa się jej: a) jako prochu bezdymnego, b) jako środka rozsadzającego do celów wojennych, do wysadzania tuneli i mostów, w marynarce zaś do torped i min morskich; w dziale b) bawełnę strzelniczą coraz częściej zastępuje zaczyna trójnitrotoluol.



*Bawełną kolodjonową* nazywamy te słabiej nitrowane celulozy, które rozpuszczają się łatwo w mieszaninie alkoholu z eterem (2:1), przede wszystkim: związki dwunitrowe, zawierające 10—11% N. Tworzą się one przez nitrowanie za pomocą mieszaniny kwasowej, zawierającej okrągłe 15% wody w temp. 20—40°. Bawełny kolodjonowe są prawdopodobnie pochodniami hydroceluloz, tworzących się z celulozy drogą hydrolizy początkowej pod działaniem mieszaniny nitrującej, zawierającej wodę. Zmniejszenie wielkości cząsteczki powoduje najpierw zwiększenie rozpuszczalności w acetonie, następnie — w mieszaninie alkoholowo-eterowej; zawartość azotu nie decyduje bezwzględnie o rozpuszczalności. Rozróżniamy bawełny kolodjonowe służące do żelatyny rozsadzającej, do celulozoidu i do jedwabiu sztucznego; ostatnia winna się szczególnie łatwo rozpuszczać, co osiągamy drogą nitrowania w ciepłe (40°). Zawsze jednak roztwory winny być gęste; zmniejszanie się cząsteczki zatrzymać należy w stadium początkowym. Otrzymanie dobrej bawełny kolodjonowej wymaga doświadczenia; wywiera również wpływ znaczny traktowanie wstępne drzewnika, jako to: uprzednie gotowanie z ługiem i bielenie; bawełna mocno wybielona daje roztwory rzadsze.

Gęsty roztwór bawełny kolodjonowej w mieszaninie alkoholu z eterem nosi nazwę *kolodjum*; roztwór ten po wyparowaniu rozpuszczalnika pozostawia przezroczystą błonkę elastyczną i znajduje zastosowanie w fotografii, chirurgji, do wyrobu film, do nasycania tkanin auerowskich i t. d.

### Aromatyczne związki nitrowe.

Poznaliśmy już własności wybuchowe estrów kwasu azotowego gliceryny i węglowodanów. Własności te napotykamy również w wysokonitrowanych właściwych związkach nitrowych szeregu aromatycznego. Stosuje się: dwu i trójnitrobenzol, trójnitrotoluol; trójnitrofenol (kwas pikrynowy), nitroanilinę i nitronaftaliny. Wszystkie te substancje zawierają niewystarczające ilości tlenu, wybuchają jedynie przy pomocy silnych zapalaczy inicjalowych i jako substancje wybuchowe stosują się odniedawna.

*Kwas pikrynowy*, trójnitrofenol,  $C_6H_2(NO_2)_3OH$ , znany już od stu lat, był stosowany jako barwnik żółty; trójnitrofenol, jako substancję wybuchową działającą miażdżąco, wprowadził dopiero w r. 1885 Turpin; zmieszany z niewielką ilością kolodjum materiał ten otrzymał nazwę *melinitu*. Kryształy kwasu pikrynowego tworzą jasnożółte blaszki, topniejące w temp. 122°, trudno rozpuszczalne w zimnej wodzie. Substancja ta jest silnym kwasem, jest trującą i posiada smak bardzo gorzki. Uderzona lub zapalona — nie wybuchą, gdy ją jednak sprasujemy lub stopimy i zapalimy przez wybuch rtęci piorunującej, wówczas detonuje z maksymalną siłą miażdżącą; wybuch miażdżący kwasu pikrynowego nastąpić może również wówczas, gdy zapalimy większe jego ilości, przyczyną w tym przypadku jest ciśnienie gazów (Griesheim 1901). Wybuch przebiega mniej więcej według równania:  $2C_6H_2(NO_2)_3OH = CO_2 + 11CO + H_2O + 2H_2 + 3N_2$ , przyczem wyzwala się 800 Kal. Im wyższe jest ciśnienie, tem więcej tworzą się gazy  $CO_2$  i  $H_2O$ , tem mniej  $CO$  i  $H_2$ . Tworzą się przytem również trujące gazy cyjanowodor i gazy azotowe, co wyklucza możliwość stosowania kwasu pikrynowego w kopalniach.



Kwas pikrynowy otrzymuje się przez zmieszanie czystego fenolu z kwasem siarkowym (Bé 66°) w stosunku cząsteczkowym. Mieszaninę ogrzewamy; tworzy się kwas fenolosulfonowy, który nitrujemy zapomocą rozcieńczonego kwasu azotowego; nitrowanie samego fenolu powoduje częściowe jego zesolenie. Pracę powyższą wykonujemy w naczyniach kamiennych, zaopatrzonych w mieszadła i płaszcze parowe. Temperatura końcowa winna wynosić 100°. Wykryształowujący kwas surowy przemawiamy i przekryształowujemy z wody. Do cząsteczki fenolu nie możemy bezpośrednio wprowadzić więcej, niż trzy grupy nitrowe.

Dzięki kwasowi pikrynowemu posiadamy dziś „granaty miazdzące” ponieważ kwas ten, jako nieczuły na uderzenia, nie rozsadza łuf. Od lat dwudziestu granaty takie napełniają kwasem pikrynowym sprasowanym lub stopionym i stosują we wszystkich państwach pod nazwami: *melinitu*, *lidytu*, *ekrazytu* lub *szymozy*. Ostatniemi czasy zaczyna on wychodzić stopniowo z użycia, ponieważ: 1) jako silny kwas nagryza metale i 2) z powodu wielkiej wybuchliwości i wrażliwości swych soli. Miejsce kwasu pikrynowego zaczyna stopniowo zajmować:

*Trójnitrotoluol*, *trotyl*,  $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$ , który powyższych własności ujemnych nie posiada; jest bardzo niewrażliwy, obchodzenie się z nim nie jest niebezpieczne, nie tworzy soli, lecz zapalony przez silny zapalacz inicjałowy wybuchu również miazdząco, jak kwas pikrynowy. Dzisiejsze granaty miazdzące, szczególnie wyrzucane przez potężne działa artylerji okrętowej, są napełnione trotylem stopionym lub sprasowanym. Ładują nim również torpedy i miny podwodne, do czego dawniej używano wyłącznie prawie bawelny strzelniczej. Wielkie torpile, długości pięciometrowej, mieszczą w głowach po 150 kg. trójnitrotoluolu i otrzymują napęd z wewnątrz zapomocą zgęszczonego powietrza; na odległość 3000 m. wyrzuca się je z szybkością 15 m/sek, zaś 1000 m. — 20 m/sek.

Otrzymujemy nitrotoluol, nitrując toluol mieszaniną kwasów siarkowego i azotowego. Nitrowanie odbywa się w 2-eh stopniach; najpierw otrzymujemy orto- i paramononitrotoluol, oba te związki przechodzą podczas drugiego okresu nitrowania, prowadzonego na gorąco, w trójnitrotoluol 2, 4, 6. Produkt surowy, nierozpuszczalny w wodzie, przekryształowany z alkoholu, tworzy jasno żółte igiełki, o punkcie topl. 82°. Topienie i prasowanie (do gęstości 1,6) nie wywołują żadnego niebezpieczeństwa; najsilniejszą własność miazdzącą posiada ładunek stopiony, zapalony kapslą, zawierającą azydek ołowiu i trotyl. Trotyl zawiera mniej tlenu, niż tego wymaga całkowite jego spalanie, mniej nawet niż kwas pikrynowy.

Z innych miazdzących substancji wybuchowych, należących do tej grupy wymieniamy: *czteronitrometyloanilina* „tetryl”,  $C_6H_2(NO_2)_3N(CH_3)(NO_2)$ , otrzymywana przez nitrowanie jedno lub dwumetyloaniliny. Punkt topl. 129°; posiada własność miazdzącą, większą nawet niż trotyl, jest jednak droższa. *Czteronitroanilina*,  $C_6H(NO_2)_4NH_2$ , punkt topl. 216°, tworzy się przez nitrowanie m — nitraniliny. *Trojnitrobenzol*,  $C_6H_3(NO_2)_3$  jest substancją o dużym efekcie miazdżenia, lecz wrażliwą. *Sześciornitrodwufenyl*,  $C_6H_2(NO_2)_3C_6H_2(NO_2)_3$ , punkt topl. 238° jest trwały i o dużej zawartości energii. *Donaryt* nadaje się szczególnie do rozsadzania skał, składa się z 25(15)‰ trojnitrotoluolu, 5‰ nitrogliceryny i 70(80)‰ azotanu amonowego; ostatni dostarcza brakującego tlenu i stanowi przejście do grupy t. zw. materiałów wybuchowych „bezpiecznych”.

### Substancje rozsadzające, t. zw. „bezpieczne”.

W kopalniach węgla stosować można jedynie materiały wybuchowe *bezpieczne*, t. j., które nie zapalają palnych gazów kopalnianych i mieszanin pyłu węglowego z powietrzem. Dostyc znaczny stopień bezpieczeństwa osiągnąć można przez niską temperaturę wybuchu (1800—2000°) i krótki okres trwania płomienia, niskie ciśnienie gazów i krótki płomień; również wywiera wpływ stopień rozdrobnienia materiału wybu-



chowego, wobec jednak dużych nabołów wszelkie bezpieczeństwo ustaje. Najniebezpiecznym jest proch czarny; posiada on wprawdzie niską temperaturę wybuchu, lecz daje płomień o długim okresie trwania; w kopalniach węglowych zagłębia Ruhry stosowanie jego jest zupełnie zabronione od r. 1902. Równie niebezpieczne są zwykłe dynamity ze względu na ich wysoką temperaturę wybuchu i dosyć długi okres trwania płomienia.

Rozróżniamy substancje rozsadzające, zawierające azotan amonowy (amonity), karbonity i dynamity do gazów kopalnianych. Ostatnie, są to mieszaniny dynamitu z solami, zawierają wodę krystalizacyjną, wychodzą jednak obecnie z użycia. Główną część składową amonitów tworzy azotan amonu  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , posiadający sam przez się własności wybuchowe, o ile zapalimy go zapomocą silnej kapsli miazdzącej. Podczas reakcji, odbywającej się według równania  $2\text{NH}_4\text{NO}_3 = 2\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  na 1 kg. wyzwala się około 720 Kal., przy 1880 l. właściwej objętości gazowej i temper. około 1500°. Gazy składają się głównie z pary wodnej. Azotan amonowy jest bardzo niewrażliwy na ciepło i słabsze uderzenia; zmieszany z substancjami, zawierającymi węgiel, w ilościach, odpowiadających jego nadmiarowi tlenu, tworzy mieszaniny o dużej zawartości energii i, wobec dużej objętości gazowej właściwej, o niskiej temperaturze wybuchu. Mieszaniny te są bezpieczne, wytrzymałe na zimno, nie dają szkodliwych gazów wybuchowych, lecz są za to bardzo higroskopijne; wymagają więc starannego opakowania, które jednak często zmniejsza bezpieczeństwo.

Tam, gdzie chodzi o palne gazy kopalniane, najbezpieczniejsze są *karbonity*, mieszaniny empiryczne, składające się z nitrogliceryny, saletry i mąki w stosunku rozmaitym; zawierają one nadmiar węgla i tworzą gazy powybuchowe, zawierające dużo tlenu węglowego. Karbonity żelatynowe i foerdit składają się z mieszanin galaretowych nitrogliceryny, azotanu amonowego i t. p. i 20—25% soli kuchennej lub KCl; parowanie tych soli obniża temperaturę wybuchu. W zagłębiu Ruhry pierwszeństwo oddają następującym „bezpiecznym” substancjom rozsadzającym:

<p style="text-align: center;"><i>Dahmenit A (Castrop)</i></p> <p>91,3% azotanu amonowego          6,5 „ naftaliny          2,5 „ <math>\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7</math>          Kal: 914          t. (wyliczona): 2064°</p>	<p style="text-align: center;"><i>Karbonit amonowy (Schlebusch)</i></p> <p>82% azotanu amonowego          10 „ saletry potasowej          4 „ mąki          3,9 „ nitrogliceryny          0,1 „ bawełny kolodjonowej          Kal: 600          t (wyliczona): 1650°</p>
<p style="text-align: center;"><i>Karbonit węglowy (Schlebusch)</i></p> <p>25% nitrogliceryny          34 „ <math>\text{KNO}_3</math>          1 „ <math>\text{Ba}(\text{NO}_3)_2</math>          39,5 „ mąki żytniej (zaw. 2,5% wody)          0,5 „ <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>          Kal: 628          t. (wyliczona): 1845°</p>	<p style="text-align: center;"><i>Foerdit (żelatynowany)</i></p> <p>25,5% nitrogliceryny          1,5 „ bawełny kolodjonowej          5,4 „ nitrotoluolu          4,0 „ dekstryny          3,0 „ gliceryny          37,0 „ azotanu amonowego          24,0 „ KCl          Kal: 774          t. (wyliczona): 2287°</p>



## Prochy bezdymne.

Dawny proch czarny stosowano bez zmian zasadniczych w przebiegu całych stuleci, zwiększono jedynie wielkość ziarna i stopień prasowania do celów artylerji ciężkiej, która wymagała powolniejszego spalania się prochu. Tak powstały prasowane prochy czarne i brunatne. Owe dawniejsze substancje podstawowe mieszanin prochowych nie pozwalają otrzymać energii więcej niż 600—700 Kal. Próby francuskie, dążące do zastąpienia częściowo lub w całości azotanu chloranem (1790) lub pikrynianem, rozbiły się o własności miazdzące tych mieszanin. Nową erę rozpoczyna wynalezienie przez Vielle'a w r. 1886 prochu strzelniczego bezdymnego z bawełny. Wynalazek ten odegrał w historii techniki strzelniczej taką rolę, jak wynalezienie dynamitu w technice rozsadzania. Duża energia tego prochu, wynosząca 800—1000 Kal. nadaje pociskom znacznie większą szybkość początkową i ogień karabinowy piechoty rozpoczynać się może już z odległości nie 300, m. lecz 1000 m.

Wynalazek Vielle'a polegał na przemianie bawełny strzelniczej, za pomocą rozpuszczalników w bezkształtną gęstą galaretę—„żelatynę”, która, zapalona przez wybuch kapiszona z rtęcią piorunującą, nie wybucha miazdząco, lecz, wbrew oczekiwaniom, spala się powoli, co nie daje się osiągnąć drogą zwykłego prasowania. W roku 1888 udało się Noblowi otrzymać również proch bezdymny żelatynowany z nitrogliceryny i bawełny kolodjonowej; proch ten posiada energję większą jeszcze niż poprzedni. Później — wynalazki dalsze następowały już szybko jeden po drugim.

Do karabinów piechoty stosują dziś prawie wszędzie proch z bawełny strzelniczej. Bawełnę strzelniczą, o zawartości 12,5—13,4% azotu, będącą mieszaniną nitroceluloz rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych, przemienia się w zamkniętych zagniataczach po dodaniu cieczy żelatynującej, zwykle mieszaniny alkoholu z eterem, w plastyczną masę żelatynową; zupełne rozpuszczenie włókien, osiągalne jedynie za pomocą acetonu lub estru octowego, nie jest tu warunkiem niezbędnym. Masę rogową, z której rozpuszczalnik usuwa się jak najdokładniej, walcujemy, prasujemy lub wyciągamy na ciepło, tworząc płyty, wstęgi lub rurki; następnie tniemy, przez co otrzymujemy „proch blaszkowy”, „kostkowy” lub „rurkowy”.

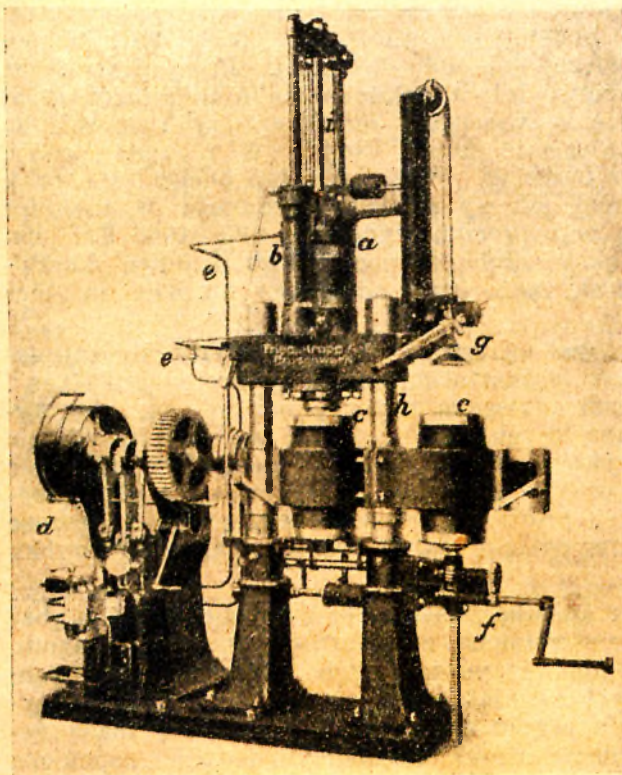
Proch karabinu niemieckiego (model r. 1888) składał się z blaszek o powierzchni 1,7 mm<sup>2</sup> i o grubości 0,25 mm. Otrzymywano go, żelatynując 100 części wag. bawełny strzelniczej o zawartości 12,6—12,8% N, 70 cz. estru octowego, 30 cz. alkoholu i 2 cz. kamfory. Proch ten posiadał zapach estru octowego. Wprowadzony od roku 1898 „proch S” otrzymuje się, żelatynując bawełnę strzelniczą o zawartości 13,1—13,3% N mieszaniną alkoholu i eteru z dodaniem niewielkich ilości kamfory, ułatwiającej proces żelatynowania i zmniejszającej szybkość spalania się, i 1% dwufenylaminy, jako substancji utrwalającej. Proch ten, posiada bardzo znaczną gęstość i tworzy blaszki 1mm<sup>2</sup>.

Rysunek 235 przedstawia prasę do prochu bezdymnego strzelniczego Fr. Kruppa. W walec hydraulicznym *a* ze stali lanej znajduje się tłok, poruszany w dwie strony ciśnieniem wody z *de*. Do dwóch naczyń prasowych *c* i *c'*, obracających się dookoła osi *h* wprowadza się kolejno masę prochową; wymiennalne dno tych naczyń posiada otwory w kształcie szpar lub otwory okrągłe, przez które masa podczas poruszania się tłoka z góry na dół w *a* wytłacza się w postaci wstęgi. Stosuje się ciśnienie do



300 atm. Dwa walce boczne *b* podnoszą tłok z powrotem zapomocą draga *i*; korba ręczna *f* służy do wymiany płyt matrycowych, przyrząd *g* do prasowania wstępnego. Ostatniemi czasy udoskonalono wiele części poszczególnych prasy powyższej.

Wstęgi wytłoczone zawieszają się w szafkach, z których wyciąga się stopniowo wydzielające się pary rozpuszczalnika i odprowadza je do skraplacza. Wstęgi rozcina się następnie, tworząc blaszki lub kostki, obrabia w bębnach w celu zaokrąglenia



Rys. 235.

ostrzych krawędzi, suszy w próżni, napawa alkoholowym roztworem kamfory lub centralitu i suszy po raz drugi. W temperaturze 70° mieszanina alkoholowo-eterowa w próżni wydala się całkowicie. Wreszcie poddaje się blaszki prochowe słabemu grafitowaniu w celu uniknięcia powstawania napięć elektrycznych, wywoływanych przez tarcie.

Proch niemieckich dział polowych (kaliber 7,7 cm.) jest również czystym prochem piroksylinowym w postaci rurek, proch „rurkowy”. Proch ten służy do miotania z dział granatów wagi 6,85 kg., napełnionych nabojem miazdzącym i szrapneli tejże wagi, zawierających 300 kul z twardego ołowiu (każda wagi 10 g.) i ładunek prochu czarnego.

Francja używa również wyłącznie prochu piroksylinowego (Poudre B) zarówno do

ładunków karabinowych Lebel, jak i do armatnich różnych typów, a więc lekkich i ciężkich dział lądowych i okrętowych. Proch ten żelatynowano dawniej mieszaniną alkoholowo-eterową, później alkoholem metylowym z dodaniem alkoholu amyłowego. Karabin Lebel posiada kaliber 8 mm i wyrzuca pociski 12,8 g. z szybkością początkową 885 m.

Proch nitroglicerynowy Nobla, otrzymywany na wzór żelatyny miazdzącej, składał się pierwotnie z 50% nitrogliceryny i 50% bawełny kolodjonowej; jego ciepło spalania wynosiło przeszło 1200 Kal. Stwierdzono jednak później, że nagryza szybko i wypala lufy karabinowe i armatnie wskutek wysokiej swej temperatury spalania i wysokiego ciśnienia, to też dziś używa się jedynie „niższych” prochów nitroglicerynowych, zawierających 30 — 18% nitrogliceryny i 70 — 80% bawełny kolodjonowej; do żelatynowania tych prochów stosuje się odpowiedni rozpuszczalnik z dodaniem 1 — 2% dwufenylaminy dla nadania im trwałości.

Proch taki nosi miano *balistytu*. Znajduje zastosowanie we wszystkich niemal państwach; w postaci blaszek, kostek lub rurek



używa się go do ciężkich dział lądowych i okrętowych. Do celów tych nadaje się lepiej, niż proch z bawełny strzelniczej.

Angielski *kordit* (w postaci sznura) posiada skład podobny, mianowicie, zawiera 18% nitrogliceryny, 77% nierozpuszczalnej bawełny strzelniczej i 5% waseliny; żelatynuje się go zapomocą acetonu. Wyntleżony w r. 1889 przez Abła i Dewara zawierał pierwotnie 58% nitrogliceryny.

*Prochy bezdymne* spalają się prawie bez pozostałości i tworzą przy tem mały szybko rozwiewający się obłoczek pary wodnej. Spalają się wolniej, niż proch czarny, o ile zapalimy je na otwartem powietrzu, natomiast szybciej, szczególnie prochy nitroglicerynowe, gdy zostaną zapalone rtęcią piorunującą pod wysokiem ciśnieniem w lufach ciągnionych; pod wpływem silnego zapalu inicjałowego szybkość spalania może wzrosnąć tak dalece, że wybuch stać się może miażdżącym. Najcharakterystyczniejszą ich właściwością jest duży zapas energii: 1 kg. prochu z bawełny strzelniczej wydziela 800—950 Kal., 1 kg. prochu Nobla o 30% nitrogliceryny — około 1100 Kal. Pod działaniem tych prochów pociski otrzynują znacznie większą siłę żywą („rozpęd”), a więc i większą szybkość początkową, większą siłę przeboju, dalszy lot i bardziej wydłużony tor lotu. Słabą ich stroną jest niezupełna trwałość przy przechowywaniu. Szczególniej prochy z bawełny strzelniczej pod wpływem ciepła w okolicach podzwrotnikowych i w magazynach okrętowych przejawiają skłonność ku rozkładowi samorzutnemu, jak tego dowiodły pożarowania godne wybuchy na statkach wojennych francuskich: „Jena.” (1908) i „Liberté” (1911). Należy więc starannie utrzymywać (stabilizować) bawełnę strzelniczą przez dodawanie CaCO<sub>3</sub>, dwufenylaminy, centralitu (mocznik dwumetylo-dwufenylowy) i t. p. substancyj, wiążących kwas azotowy, działający katalitycznie (alkohol amyłowy nie zabezpiecza w sposób wystarczający); amunicję przechowywać należy w chłodniach i zużyć w przeciągu kilku lat. Prochy nitroglicerynowe są trwałe, lepiej się przechowują.

Na trzech typach karabinów piechoty niemieckiej poznać możemy postępek techniki strzelniczej:

	Karabin Mausera Model r. 1871-84 (proch czarny)	Karabin magazynowy Model r. 1898 (proch z bawełny strzelniczej)	Karabin magazynowy Model r. 1898 (proch z bawełny strzelniczej)
Kaliber	11 mm	7,9 mm	7,9 mm
Waga prochu	5 g.	2,63 g.	3,2 g.
Waga pocisku	25 g.	14,7 g.	10 g.
Szybkość początkowa V <sub>0</sub>	435 m/sek.	640 m/sek.	875 m/sek.
Siła żywa L <sub>0</sub>	241 kgm.	307 kgm.	390 kgm.
Wysokość lotu przy odległości 500 (700) m. od celu	—	1,5 (3,8) m	0,7; (1,85) m
Ciśnienie największe około	1800 atm.	3200 atm.	3150 atm.

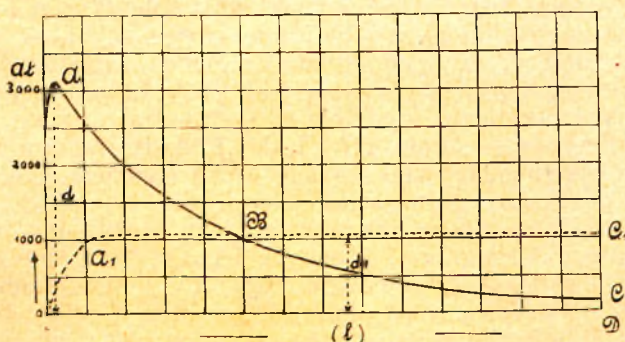
W celu pokonania zwiększonego oporu powietrza powstała potrzeba zmniejszenia kalibru i nadania kuli kształtu zastrzonego (model 1898 r.); musiano jednocześnie wydłużyć pocisk, aby mu zapewnić należyty kierunek w nacięciach lufy i wystarczający rozpęd; w tym celu pokrywa się kulę ołowianą cienkim pancierzem ze stali niklowanej. Zarówno pocisk, jak i nabój prochowy stały się dziś lżejszymi, żołnierz może więc unieść znacznie większą liczbę ładunków; poza tem, karabin zaopatrzone w magazyny z pięcioma ładunkami. Ładunek kalibru 1898 zawiera więcej prochu niż ładunek kalibru 1888, wskutek czego lżejszy pocisk otrzymuje rozpęd o 83 kgm. większy; udało się jednocześnie zmniejszyć nieco szybkość spalania.



„Rozpęd”, lub siła żywa pocisku w chwili opuszczenia przezeń lufy,  $L_0$ , odpowiada w kilogramometrach iloczynowi kwadratu szybkości  $V_0$  przez ciężar pocisku  $P$ , podzielonemu przez podwójne przyspieszenie  $g$  ( $=9.808$  m.);  $L_0 = \frac{P \cdot V_0^2}{2g}$ . Jeżeli cie-

pło spalania się 3,2 g. prochu (model 1898) równa się  $3,2 \times 0,900 = 2,88$  Kal. = 1224 kgm. to energia prochu zostaje do wysokości mniej więcej 32% wyzyskaną w rozpędzie pocisku 390 kgm.; współczynnik użyteczności dla prochu czarnego jest znacznie niższy. Im dłuższą jest lufa, tem lepiej wyzyskuje się energję gazów prochowych.

Proch, o największej zawartości energii, nie zawsze jest najlepszym; prochy z bawełny strzelniczej, uboższe w azot, spalają się wolniej, a mniejszą energję ich kompensować możemy przez zwiększenie wielkości naboju. Szczególnie, co się tyczy ciśnienia początkowego, powinno być ono mniejsze, niż to, które, niestety, wytwa-



Rys. 236.

rzają wszystkie prochy bezdymne. Idealny, „progresywny”, proch strzelniczy, przy wysokim całkowitym efekcie działania, winienby wywierać na dno pocisku, przez cały czas posuwania się jego w lufie, ciśnienie możliwie jednakowe, czyli że jego szybkość spalania winna być z początku niewielka, później zaś wzrastać w stosunku prostym do wzrostu przestrzeni, w której spalanie się odbywa. Ciśnienie idealne w lufie broni palnej odpowiadałoby krzywej  $oA_1 C_1$  (rys. 236), której wysokość  $d_1$  wyznacza ciśnienie, zaś długości — odpowiadają drogom, przebieganym przez pocisk w lufie. W rzeczywistości jednak krzywa ciśnień w lufach ciągnionych ma mniej więcej kształt  $oABC$ ; początkowe ciśnienie najwyższe  $d$  jest około 3,2 razy większe, niż średnie ciśnienie  $d_1$ , później zaś spada do małej wartości  $CD$ . Praca, wykonana przez gazy aż do wyjścia pocisku z lufy, odpowiada iloczynowi z ciśnienia przez drogę,  $dl$ , czyli, na rysunku, powierzchniom  $oABCD$ , wzgl.  $oA_1 C_1 D$ ; jeżeli obie powierzchnie są jednakowe, wówczas pocisk otrzymuje w obu przypadkach jednakowy rozpęd, gdyż  $dl = \frac{P \cdot V_0^2}{2g}$ .

Spalająca się powierzchnia zapalonych jednolitych blaszek lub kostek stale się zmniejsza, u prochów rurkowych pozostaje mniej więcej bez zmiany. Nieco powolniejsze spalanie się powierzchni osiągamy przez kilkakrotne powierzchniowe potraktowanie blaszek kamforą (patrz str. 464). Łatwiej możemy obniżyć ciśnienie, zmniejszając gęstość naboju w strzelbach myśliwskich o lufach gładkich, szczególnie przy strzałach śrutem, ciśnienie jest tak małe, że zwykle żelatynowane blaszki spalają się niezupełnie; z tego powodu nadaje się prochom myśliwskim z bawełny strzelniczej mniejszą gęstość na wzór dawnego białego prochu Schultzego; stosuje się też domieszkę azotanu barowego. Wreszcie, kładzie się jeszcze nacisk na „bezpłomiennosc” prochu; chodzi tu o zmniejszenie lub usunięcie silnego blasku podczas strzału, co odgrywa ważną rolę podczas potyczek nocnych. Osiągnąć to możemy, obniżając temperaturę spalania się prochu.

## Zapałki i fosfor.

Lit: Jettel, Zündwarenfabrikation, 1897.

Jeszcze przed 80-ciu laty nie znano innego sposobu niecenia ognia, jak zapomocą krzysiwa t. j. krzemienia i stali. W roku 1823 Döbereiner wynalazł swe krzysiwa wodorowe, niezbyt jednak dogodne. Najdawniej znane zapałki, zapalające się przez



tarcie, miały główki, które zawierały mieszaniny chloranowe, nie mogły one się rozpowszechnić, ponieważ zapalaniu się ich towarzyszył wybuch. Więcej uznania znalazły t. zw. zapalki „maczane”, zawierające w główkach chloran potasu i cukier lub siarkę; zapalały się przez zetknięcie się z azbestem napojonym kwasem siarkowym. Począwszy od czwartego dziesiątka lat wieku ubiegłego, zapalki fosforowe usunęły z użycia wszystkie inne, zaś od roku 1870 weszły w użycie t. zw. zapalki bezpieczne (szwedzkie).

*Fosfor* wyrabia się w kilku zaledwie fabrykach (Oldbury, Bitterfeld). Produkcja roczna wynosi około 1000 t. Dawniej rozkładano popiół kostny kwasem siarkowym, usuwano gips, zagęszczano przez odparowanie roztwór wolnego kwasu fosforowego, zawierającego nieco fosforanu wapniowego (pierwszorzędowego), do konsystencji gęstego syropu, mieszano go ze sproszkowanym koksem i dystalowano z retort glinianych. Dziś proces dystalowania fosforu odbywa się drogą elektrotermiczną. Dystaluje się mieszaninę fosforanu wapniowego trzeciorzędowego, węgla i dwutlenku krzemowego (piasku) w płomieniu łuku elektrycznego w temp. 1400°. Fosfor surowy, gromadzący się pod wodą, poddaje się dla oczyszczenia dystalacji powtórnej z retort żelaznych, filtruje następnie przez skórę i wreszcie nadajemy mu (zawsze pod wodą) kształt pałeczek. Fosfor czerwony „bezkształtny”, otrzymujemy przez dłuższe ogrzewanie fosforu żółtego do temp. 250° w emaljowanych kociołach żelaznych bez dostępu powietrza, wyługowywanie zapomocą siarczku węgla i wygotowanie ługiem sodowym.

*Zapalki fosforowe.* Drzewo, przeznaczone na wyrób zapalek, poddaje się zmiękcżającemu działaniu pary wodnej, następnie nadaje mu się na tokarniach kształt cylindryczny, poczem specjalna maszyna „obierająca” ścina z walca takiego wstęgi grubości zapalki. Wstęgę taką rozcina się następnie na drewnienka czworokątne; drewnienka okrągłe otrzymujemy zapomocą maszyn heblowych, których noże posiadają kształty rurtek. Drewnienka wysuszone rozkłada się na deskach rowkowanych, tak, by główki z nich wystawały i zanurza się najpierw w roztopionej siarce lub, lepiej jeszcze, w parafinie; do parafinowania nadaje się jedynie bezsmolowe chłonne drzewo osikowe. Następnie odbywa się „zamaczanie” w masie zapalowej, zawierającej 4—7% fosforu białego, 50% dwutlenku ołowiu i, jako środek wiążący, 30—35% dekstryny. Zabarwiać można masę przez dodanie kredy, żółtej farby chromowej, ultramaryny i t. p., w celu zaś zabezpieczenia jej przed powolnym utlenieniem pokrywa się ją cienką warstwą pokostu. Napuszczenie drewnienek fosforanem lub siarczanem amonu usuwa tlenie się i odpadanie spalonych części.

*Zapalki bezpieczne.* Wyrób zapalek fosforowych, z powodu trujących właściwości fosforu białego, jest zabroniony we wszystkich prawie państwach europejskich (z wyjątkiem Rosji i Węgier). Inne mieszaniny, zapalające się przy tarcie o każdą powierzchnię, jak np. siarczek fosforu  $P_4S_3$ , nie zdobyły szerszego uznania, powszechne natomiast zastosowanie znalazły znane oddawna, nietrujące zapalki „szwedzkie”, w których główki nie zawierają wcale fosforu; nietrujący zaś fosfor czerwony znajduje się w masie na pudełku, o którą się zapalki pociera. Masa zapalowa główek składa się z chloranu potasowego, dwuchromianu potasowego i barowego (brunatniaka  $MnO_2$ ) sproszkowanego szkła, kleju i barwnika; przedtem napuszcza się drewnienka parafiną, a także fosforanem amonowym. Zapalki te zapalają się tylko od potarcia o właściwą powierzchnię, pokrytą czerwonym fosforem, siarczkiem antymonu i roztworem dekstryny; ciepło, wyzwolone przez tarcie, przemienia odrobinę fosforu czerwonego w biały, który zapala się sam i zapala główkę zapalki. Układanie, zamaczanie, suszenie i pakowanie zapalek, odbywa się jednym ciągiem zapomocą specjalnych maszyn. W Niemczech fabryki zapalek (których było przed wojną 74) mają wyznaczone kontyngensy. Mocno rozwinięty przemysł zapalkowy posiadają: Francja (monopol państwowy), Szwecja, Włochy i Japonja. W Polsce istnieją w ziemi Warszawskiej w Błoniu, w Mszczonowie, następnie w ziemi Piotrkowskiej w Częstochowie i na Śląsku. Ostatniemi czasy spólzawodniczą z zapalkami znowu ogniwa tarczowe. Metal auerowski, „pyroforowy”, będący stopem metali certytowych (45—50% Ce) z żelazem (20—30%), potarty o twardą powierzchnię, daje łatwo iskry i znajduje zastosowanie przy wyrobie powszechnie dziś znanych zapalniczek kieszonkowych.



## CUKROWNICTWO.

Lit. *Cukrownictwo* — wydanie zbiorowe Tomy I — IV 1894 — 1901. *St. Grzybowski*, Technologia cukru buraczanego Cz. I 1912. *Stohmann-Schander*, Handbuch der Zuckerfabrikation 1912. *Vrancken et Aulard*. Manuel de la fabrication du sucre 1911. *De Grobert, l'Abbé, Manousy, Vréece* La fabrication du sucre de betterave et de cannes 1913. *Wohryzek*, Chemie der Zuckerindustrie—1914. *Claassen*, Zuckerfabrikation, 1918<sup>1)</sup>. *Frühling*, Untersuchungen für die Zuckerindustrie u. s. w. 1919. *v. Lippmann*, Geschichte des Zuckers — 1890. *Ziegler*, Zuckerproduction der Welt 1912. *Zabel*, Jahr und Adressbuch. *Dr. J. Frejlich* — dane statystyczne. „Gazeta Cukrownicza“, *Horsin - Déon*, Traité de fabrication du sucre, 1912. *Gredinger*, Rafinowanie cukru, przekł. *Pawłowski* 1915. *Smoleński*. O gospodarce cieplnej w cukrowni 1922.

Zadaniem cukrownictwa jest otrzymywanie sacharozy  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , zwanej również *cukrem trzcinowym*, który znajduje się obok obu cukrów prostych glukozy i fruktozy (dekstrozy i lewulozy)  $C_6H_{12}O_6$  we wszystkich słodkich sokach roślinnych; wszystkie trzy cukry powyższe rozpuszczają się łatwo w wodzie, są słodkie i są cennymi materiałami pokarmowymi z powodu wysokiej wartości odżywczej. Glukozy i fruktozy nie produkują się na wielką skalę, ponieważ są to substancje źle krystalizujące, natomiast wyrób dobrze krystalizującej sacharozy, otrzymywanej już przed 1500 lat z trzciny cukrowej, zaś od stu lat z buraków, rozwinął się ogromnie, tworząc dziś potężną gałąź przemysłu, i rozwija się w dalszym ciągu.

Nazywamy cukry *węglowodanami*, ponieważ cząsteczka ich zawiera na dwa atomy wodoru jeden atom tlenu; cukry, ważne pod względem technicznym, zawierają 6, 12 i 18 atomów węgla w cząsteczce i nazywają się w związku z tem *jednocukrowcami*, *dwucukrowcami* i *trójcukrowcami*. Poza tem należą do węglowodanów wielocukrowce: dekstryna, skrobia i celuloza; dekstryny rozpuszczają się w wodzie, skrobia i celuloza są w niej nierozpuszczalne. Wszystkie te substancje znajdują się pomiędzy sobą w ścisłym związku pod względem chemicznym; wielocukrowce są bezwodnikami jednocukrowców i rozszczepiają się na cukry proste przez „hydrolizę” pod działaniem rozcieńczonych kwasów lub enzymów. Sacharoza rozszczepia na jednakową liczbę cząsteczek glukozy i fruktozy:  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6$ , skrobia tworzy wiele cząsteczek dekstrozy:  $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O = nC_6H_{12}O_6$ . Synteza wielocukrowców (polisacharydów) z cukrów prostych nie została jeszcze dokonana. Ważną pod względem technicznym własnością cukrów jest ich zdolność „fermentowania”: rozpadania się na alkohol i dwutlenek węgla pod działaniem drożdży; reakcja ta tworzy podstawę przemysłu fermentacyjnego.

Oba przemysły węglowodanowy i fermentacyjny znajdują się w ścisłym związku z *rolnictwem*. Rolnictwo dostarcza surowców, zawierających cukier i skrobię w stanie gotowym. Zadaniem fabryki jest oddzielenie cukru od pozostałych składników buraka lub przerób skrobi drogą fermentacji na spirytus. Przemysł zużytkowuje jedynie utworzone przez roślinę drogą asymilacji z składników powietrza węglowodany, wszystkie pozostałe składniki rośliny powracają do rolnictwa, a więc drogą pośrednią lub bezpośrednią dostają się z powrotem do gleby; jako pasza pod

<sup>1)</sup> Przekład polski z r. 1903.



postacią wysłodków buraczanych lub wywaru gorzelniczego, lub jako nawóz pod postacią błota defekacyjnego. Bez zużytkowania tych „odpadków” we własnych gospodarstwach rolnych, przemysły te mogą się nawet nie opłacać; muszą one tworzyć z rolnictwem całość nierozdzieloną.

Przemysły: węglowodanowy i fermentacyjne tworzą *przemysł chemiczny rolny*, do którego zaliczyć jeszcze należy młeczarstwo i wyrób niektórych tłuszczów roślinnych. Przemysł rolny jest cennym ogniwem, łączącym dwa obozy, przemysł i rolnictwo, i środkiem, umożliwiającym istnienie i rozwój rolnictwa w obecnych państwach wysoko uprzemysłowionych.

*Dane historyczne.* W starożytności znano ze środków słodzących—miód i t. zw. „sacharon” „rodzaj stałego miodu, pochodzącego z Arabji i Indyj” używany do celów leczniczych. Istnieją pewne dane, że otrzymywano cukier w większych ilościach drogą zagęszczania soku surowego około 300—600 r. przed Chrystusem. Przed 1000 laty, na dworach kalifów i w Egipcie spożywano już cukier w dużych ilościach. Uprawa trzciny cukrowej rozpowszechniła się podczas wojen krzyżowych w Afryce północnej i Europie południowej, później zaś i w Indiach Zachodnich po wprowadzeniu niewolnictwa. Dziś otrzymuje się cukier z trzciny cukrowej drogą fabryczną we wszystkich niemal krajach podzwrotnikowych, lecz spożycie tego „cukru kolonialnego” w Europie ogranicza się wyłącznie niemal do Anglii.

Chemik berliński *Marggraf* stwierdził w r. 1747, że szereg roślin krajowych, szczególnie burak, zawiera cukier krystalizujący, identyczny z cukrem, otrzymywanym z trzciny cukrowej. Odkrycie to pozostało narazie bez wyników praktycznych. W r. 1799 uczeń Marggrafa, Achard, zbudował w Cunern na Śląsku pierwszą cukrownię, osiągnęło jednak narazie wyniki dosyć nikłe z powodu trudności technicznych, wadliwych metod oczyszczania i małej wydajności. (Achard otrzymywał ze 100 cz. buraków zaledwie 4—5% cukru) Blokada, zarządzona przez Napoleona i zamykająca dostęp cukru trzcinowego do portów kontynentu, wywołała wprawdzie zarówno w Niemczech, jak i we Francji pewien rozwój cukrownictwa, lecz rozwój ten był krótkotrwały i zakończył się z chwilą upadku Napoleona.

Żywotnym stał się przemysł cukrowniczy dopiero po zaprowadzeniu ulepszeń w sposobach defekacji, zapomocą wapna, po wprowadzeniu filtracji przez węgiel kostny, po zastosowaniu odparowywania i zagęszczania w próżni, wogóle po szeregu udoskonalień w dziale maszyn i przyrządów.

Rozkwit cukrownictwa zaczął się we Francji, gdzie w roku 1830 istniało 50 cukrowni; postępy w cukrownictwie niemieckim datują się od roku 1840, lecz jeszcze Liebig, a nawet Knapp w r. 1851 nazywa przemysł ten „delikatną rośliną cieplarnianą, pielęgnowaną na koszt ogółu i bez żadnej przyszłości”, to też wystąpiono z wnioskami zamknięcia istniejących cukrowni, aby nie ponosić strat na cłach wwozowych. Nie przewidywano wówczas, że uszlachetnienie buraka usunie wszystkie trudności i przeszkody.

Produkcja cukru buraczanego wykazała w przeciągu ostatnich lat 50 rozwój potężny; burak zrównał się, jako surowiec, z trzcina cukrową i koszt produkcji cukru tak dalece się obniżył, że cukier przestał być wyłącznie używką, lecz stał się środkiem spożywczym, którym zaspakajamy znaczną część naszych potrzeb węglowodanowych, przyczem, jak to wykazuje przykład Anglii i Stanów Zjednoczonych, spożycie cukru może i w innych krajach znacznie jeszcze wzrosnąć. Spożycie roczne cukru na głowę ludności wyliczone jako cukier surowy (10 cz. cukru surowego=9 cz. cukru białego) wynosiło

w Anglii (118 g. dziennie)	43 kg.
„ Stanach Zjednoczonych	39 „
„ Szwajcarji	36 „
„ Niemczech	21 „
„ Francji	20 „
„ Belgji	16 „
„ Austrji	13 „
„ Rosji	12 „
„ Włoszech	5 „
Spożycie średnie na całym świecie ok.	10 „

Produkcja cukru buraczanego w przeciągu ostatnich lat 25 wzrosła prawie trzykrotnie. Produkcja ta wynosiła:

	1886/7	1905/6	1913/14
w Niemczech	1,024,000 t.	2,401,000 t.	2,716,000 t.
„ Rosji	481,000 „	1,171,000 „	1,693,000 „
„ Austrji (z Węgrami)	555,000 „	1,491,000 „	1,682,000 „
„ Francji	506,000 „	1,094,000 „	753,000 „



„ Włoszech	?	104,400 „	338,000 „
„ Holandji	40,000 „	208 000 „	233,000 „
„ Belgji	118,000 „	330,000 „	228,000 „
„ Szwecji, Danji, Hiszpanji i Rumunji	20,000 „	318,000 „	540,000 „
„ Stanach Zjednoczonych	—	244,000 „	650,000 „

Razem: 2,8 milj. t.                      7,4 milj. t.                      8,8 milj. t.

W okresie czasu od 1910/11 do 1920/21 produkcja wszechświatowa cukru wahała się w granicach 15,000,000—18,290,000 tonn, najwyższa była w 1912/13, na te 18,290,000 tonn cukru w owym roku przypadało 8982400 t. cukru buraczanego i 9,307,600 t. cukru z trzciny; w czasie wielkiej wojny i w pierwszych latach powojennych stosunek ten zachował się na niekorzyść cukru buraczanego:

wyprodukowano w 1915/16 cukru buraczanego,	5,875,157 t. c. z trzciny	10,673,560 t.
1917/18	4,988,073	12,266,197
1919/20	3,345,506	11,800,000
1920/21	4,400,000	12,800,000

Większość państw europejskich produkuje cukru więcej, niż spożywa i musi nadmiar ten wywozić: Anglja cukru surowego nie wytwarza wcale, Europa południowa zaś—ilości niewielkie. Głównym odbiorcą nadmiaru cukru buraczanego jest Anglja. Stany Zjednoczone prowadzą, na dosyć zresztą średnią skalę, uprawę trzciny cukrowej w Luizjanie i Teksasie, przed 20 laty począł się tam rozkwit cukrownictwa buraczanego (Kolorado, Kalifornja, Mleczygan);  $\frac{3}{4}$  swego zapotrzebowania pokrywają trzcina swych kolonij (Kuba, Portoriko, Hawaj, Filipiny) i mogą się już obyć bez europejskiego cukru buraczanego.

Od lat trzydziestu, do 1914 r. na czele wszystkich państw, produkujących cukier, stały Niemcy i Kuba.

W Polsce pierwsza cukrownia powstała w Gułowie w Wiel. Ks. Poznańskim na początku drugiego dziesiątka lat wieku ubiegłego, a więc wkrótce po zapoczątkowaniu cukrownictwa buraczanego przez Acharda. Cukrownia w Gułowie istniała jednak początkowo czas krótki i wznowiła swą czynność dopiero około roku 1826. W Królestwie Kongresowem pierwszą cukrownię (w Częstocicach) wybudowano w r. 1826.

Co się tyczy rozwoju przemysłu cukrowniczego w Polsce w ostatnich latach przed wojną, to nie posiadając danych, dotyczących Wołynia, Podola i Ukrainy, poprzestać musimy na podaniu danych liczbowych, odnoszących się do b. Kongresówki i b. zaboru pruskiego.

**Obraz rozwoju przemysłu cukrowniczego w b. Królestwie Kongresowem w latach 1904/05 — 1913/14.**

Rok	Liczba czynnych cukrowni	Obszar plantacyj buraczanych ha	Sprzęt buraków cukrowych		Wytwórczość cukru surowego		Wydajność cukru %
			Ogółem centnarów metrycznych	z 1 ha cent. metr.	Ogółem centnarów metrycznych	z 1 ha plantacji cent. metr.	
1904/05	49	59140	7018000	125	1067000	18,9	15,20
1905/06	48	59400	11999000	202	1678000	28,2	14,00
1906/07	48	62530	12818000	205	1845000	29,5	14,40
1907/08	48	64600	11757000	182	1711000	26,3	14,60
1908/09	49	56690	10601000	187	1567000	27,6	14,90
1909/10	50	57230	10875000	190	1589000	27,7	14,60
1910/11	49	61050	14454000	242	2243000	36,7	15,50
1911/12	49	76120	14615000	192	2232000	29,3	15,20
1912/13	51	82260	17262000	210	2400000	29,1	13,90
1913/14	53	75800	15434000	182	2422000	31,9	15,70



**OBRAZ ROZWOJU PRZEMYSŁU CUKROWNICZEGO**  
na ziemiach b. zaboru pruskiego w latach 1904/05 — 1913/14.

Rok	Wielkie Księstwo Poznańskie							Prusy zachodnie i wschodnie						Śląsk Górny							
	Liczba czynnych cukrowni	Obszar plantacji buraczanych ha	Sprzęt buraków cukrowych		Wytwórczość cukru surowego		Wydajność cukru %	Liczba czynnych cukrowni	Obszar plantacji buraczanych ha	Sprzęt buraków cukrowych		Wytwórczość cukru surowego		Wydatek cukru %	Liczba czynnych cukrowni	Obszar plantacji buraczanych ha	Sprzęt buraków cukrowych		Wytwórczość cukru surowego		Wydajność cukru %
			Ogółem centnarów metr.	z 1 ha centnar. metr.	Ogółem centnarów metr.	z 1 ha centnar. metr.				Ogółem centnarów metr.	z 1 ha centnar. metr.	Ogółem centnarów metr.	z 1 ha centnar. metr.				Ogółem centnarów metr.	z 1 ha centnar. metr.	Ogółem centnarów metr.	z 1 ha centnar. metr.	
1904/05	20	50033	10011000	200	1595000	31,2	15,90	19	24230	5074000	204	780000	32,1	15,40	11	14000	2700000	190	397000	28,3	14,70
1905/06	20	51604	17361000	346	2660000	51,5	14,90	21	31126	9263000	296	1375000	40,9	14,40	11	15000	4800000	320	735000	49,0	15,30
1906/07	20	51329	16410000	320	2549000	39,9	15,50	19	27029	7650000	283	1132000	41,9	14,80	11	15000	4500000	300	690000	46,0	15,30
1907/08	20	52624	16446000	313	2527000	48,0	15,30	19	28487	6871000	259	992000	37,4	14,40	11	15000	4850000	310	740000	49,3	15,80
1908/09	20	51784	14294000	276	2399000	46,3	16,80	19	23991	6006000	250	996000	41,5	16,60	11	15000	4500000	300	755000	50,3	16,70
1909/10	20	52276	14090000	270	2295000	43,9	16,30	18	25477	6782000	266	1037000	40,7	15,30	11	16000	4700000	290	720000	45,0	15,30
1910/11	20	57115	19750000	346	3187000	55,8	16,10	18	29536	8884000	301	1422000	48,1	16,00	11	17000	5600000	330	900000	52,9	16,00
1911/12	20	62986	11590000	184	1993000	19,2	17,20	18	33713	8615000	256	1477000	43,9	17,10	11	18000	3600000	200	560000	31,1	15,40
1912/13	20	68978	20590000	300	3234000	47,9	16,00	18	38360	10154000	299	1644000	42,8	14,50	11	18000	5400000	300	840000	46,6	15,20
1913/14	20	62942	22018000	350	3550000	56,4	16,00	18	33238	9920000	300	1540000	46,3	15,50	11	19000	5700000	300	860000	45,2	15,00

UWAGA! Dane dla Śląska Górnego, z powodu zupełnego braku ściślejszych liczb urzędowych, są przybliżone; dane o wytwórczości cukru surowego w Wielkim Księstwie Poznańskim, oraz w Prusach Zachodnich i Wschodnich w roku 1913/14 nie są ostateczne.

Przemysł cukrowniczy w granicach obecnych Polski obejmuje (oprócz Śląska):

1. w dawn. Kongresówce 54 cukrownie, z których czynnych w roku 1921 było 40.
2. w Wielkopolsce 26 " " " " " 25.
3. w Małopolsce 2 " " " " " 2.
4. na Kresach Wschodnich 5 " " " " " 1.

Średnia produkcja roczna z ostatnich 3 lat przedwojennych wynosiła dla dawn. Kongresówki 2,341,326 centn. metr. cukru białego, Wielkopolski 2,898,262 centn. metr., Małopolski 134,945 centn. metr., Kresów Wschodnich 210,376 centn. metr. Ogółem 5,569,800 centn. metr. W 1920/21 produkcja cukru dla całej Polski stanowiła 1,680,000 centn. metr. czyli 30,2% przedwojennej.



## Burak cukrowy.

*Cukier trzcinowy, sacharoza*, tworzy składnik większości słodkich soków roślinnych (z wyjątkiem soku winogron); z 7 do 12 procentów cukru, znajdującego się w ananasach, brzoskwiniach, śliwkach i poziomkach, prawie połowa przypada na sacharozę; przeważnie sacharozę zawierają klony cukrowe i palmy cukrowe, brzozy i łodygi kukurydzy. Wyłącznie sacharozę i to w dużych ilościach znajdujemy w trzcinie cukrowej i buraku cukrowym. Zawartość cukru w obu tych roślinach wynosi od 12 do 20%; pierwsza rośnie w okolicach podzwrotnikowych, druga w strefie umiarkowanej.

*Burak cukrowy*, odmiana uszlachetniona *Beta vulgaris*, zawierał pierwotnie niewiele cukru; racjonalna hodowla podniosła zawartość w nim cukru z 5% do 16—20%. Z 1 ha. otrzymuje się około 300 ctn. metr. buraków, zawierających 45—50 ctn. metr. cukru, często jednak zbiory dochodzą do 500 ctn. metr. o zawartości 90 ctn. metr. cukru, a więc wartość spożywcza tego plonu jest dwa razy większa od wartości plonu ziemniaków i 3 razy większa od plonu pszenicy, zebranych z takiej samej powierzchni. Strefa udatnego rozwoju buraka cukrowego przypada w Europie na jej część środkową, od Szwecji południowej do Włoch północnych i Hiszpanji, w Ameryce na Stany środkowe, wreszcie w Azji na Japonję. Burak cukrowy wymaga w okresie początkowym rozwoju obfitych deszczów, począwszy zaś od sierpnia — słońca. Burak jest właściwie rośliną dwuletnią; w pierwszym roku gromadzi w korzeniu cukier i inne substancje rezerwowe, które służą w drugim roku do wytworzenia kwiatu i nasion.

Jedynie mocne nawożenie jest w stanie zapewnić dobre plony; stosuje się w tym celu obornik, sole potasowe, saletrę lub siarczan amonowy i superfosfat w dużych ilościach. Odpowiednie skombinowanie ilościowe tych nawozów wymaga sporej dozy uwagi; burak uszlachetniony jest rośliną w znaczeniu fizjologicznym zwyrodniałą i opiera się usiłowaniam, mającym na celu zwiększenie jego cukrowości. Nadmiar potasu lub azotu daje buraki duże, lecz ubogie w cukier. Warunki dalsze powodzenia stanowią: stały wybór najlepszego nasienia i częsta zmiana gleby; uprawa buraków zbyt częsta wywołuje wskutek licznych szkodników (nematod) przemęczenie gleby. Burak cukrowy zapozna szerokie koła z wartością nawożenia sztucznego, głębokiej uprawy, tęż orzą i praktyką rolniczą, wpłynął więc zarówno pośrednio, jak i bezpośrednio na podniesienie rolnictwa. Nie mniejsze zyski osiągnął przemysł, któremu przypadły w udziale: budowa wielu fabryk i zaopatrzenie ich w odpowiednie maszyny i aparaty, stałe wreszcie śledzenie za należytymi ulepszeniami w dziedzinie techniki cukrowniczej.

Co do tworzenia się cukru w buraku i winogronach, wiemy, że odbywa się on w liściach drogą „asymilacji” pod działaniem światła słonecznego. Z liści buracznych cukier wędruje, jako cukier trzcinowy do korzenia. Przypuszczamy, że z kwasu węglowego tworzy się drogą odtlenienia aldehyd mrówkowy, ten może przejść drogą polimeryzacji w cukier prosty (heksozę):  $6 \text{CH}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ . (lub też w kwasy roślinne jako produkty przejściowe); z cukrów prostych enzymy kondensujące wytworzyć mogą sacharozę, następnie skrobię i celulozę. Nastąpić jednak może i proces odwrotny, polisacharyd może ulec hydrolizie pod działaniem kwasów roślinnych, w sokach roślinnych, mocno kwaśnych np. w soku jagód winnych przeważają glukoza i fruktoza, produkty rozszczepienia sacharozy.

Burak składa się z 4—5% miąższu (tkanek komórkowych), zawierającego drugie tyle wody w stanie związanym i 91% soku. Cukier



zawiera burak 16 — 20%, zwykle 17 — 18%, niecukrów organicznych 1—1½% i około 1% popiołu (soli); cukier jest prawie czystą sacharozą. Miąższ składa się z celulozy i „pektyny” (soli Ca-Mg kwasu pektynowego), mogących przejść do roztworu pod działaniem fermentów, i z *protoplazmy*.

*Cukier trzcinowy, sacharoza*,  $C_{12}H_{22}O_{11}$  tworzy dobrze wykształcone kryształy jednoskośne, rozpuszcza się w ½ cz. wody o temp. 20°, w ⅕ cz. o temp. 100°. Alkohol czysty nie rozpuszcza cukru prawie wcale. Niektóre domieszki wzmacniają słodycz cukru, co stwierdzić możemy na próbach niezupełnie oczyszczonych cukrów kolonjalnych. Płaszczyznę polaryzacji skręca na prawo. Skrętność właściwa ( $\alpha_D$ ) wynosi dla roztworów 1—40 procentowych +66,6 do +66,4°, czyli, że gruba na 10 cm. warstwa roztworu cukrowego, zawierającego 100 g. cukru w 100 cm<sup>3</sup> odchyliłaby płaszczyznę promienia D pod kątem  $[\alpha] = 66,6—66,4^\circ$ ; roztwory o stężeniu powyżej 40% wykazują skrętność właściwą nieco mniejszą. W granicach powyższych kąt skręcania znajduje się w stosunku prostym do stężenia roztworu i grubości warstwy polaryzowanej, t. j. do liczby cząsteczek cukru, które promień światła na drodze swej znajduje, co pozwala oznaczyć zawartość sacharozy w buraku drogą polaryzacji. Stężenie czystych roztworów wodnych sacharozy oznaczyć możemy zapomocą specjalnych areometrów, *cukromierzy* Brix w temp. 15°C.

Długotrwałe gotowanie stężonych roztworów wodnych sacharozy powoduje powolny jej rozkład; pod działaniem kwasów sacharoza ulega łatwo „inwersji”, t. j. rozszczepieniu na glukozę i fruktozę w ilościach równych, przyczem następuje przyłączenie jednej cząsteczki wody do każdej cząsteczki sacharozy. Procesowi inwersji towarzyszy zmiana skrętności, która z prawej przechodzi na lewą. Sacharoza jest odporniejsza na działanie zasad, w przeciwieństwie do cukru zwinwertowanego (przemienionego), który ulega łatwo rozkładowi pod wpływem zasad; natomiast wobec rozcieńczonych kwasów zachowuje się dosyć odpornie. Sacharoza z drożdżami ulega łatwo fermentacji po uprzedniej inwersji, alkaliczne roztwory miedziowe nie utleniają jej prawie wcale. Podczas przechowywania buraków sacharoza podlega rozkładowi wskutek inwersji i oddychania, przyczem procesy te odbywają się szybko na powietrzu, zaś znacznie wolniej w „kopcach”, w których strata na cukrze zależy od temperatury wynosi miesięcznie ½—1%.

Sacharoza tworzy z tlenkami wielu metali t. zw. cukrzany np. z wapnem—rozpuszczalny *cukrzan jednowapniowy*,  $CaO, C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ ; w temperaturze wrzenia (w temperaturach niższych jedynie wobec bardzo dużego nadmiaru wapna) powstaje trudno rozpuszczalny *cukrzan trójwapniowy*,  $3CaO, C_{12}H_{22}O_{11} + 3H_2O$ ; ten ostatni pod działaniem zimnej wody ulega z powrotem rozkładowi, przyczem cukier przechodzi do roztworu. Stront tworzy *cukrzan jednostrontowy* i prawie zupełnie nierozpuszczalny *cukrzan dwustrontowy*; jeszcze trudniej rozpuszczalne są cukrzany barowe i ołowiawe. Tworzenie się cukrzanów znajduje zastosowanie w procesie defekacji i przy odcukrzaniu melasu; kwas węglowy rozkłada je łatwo i całkowicie na węglany i cukier wolny. Sacharoza tworzy z chlorkiem sodu związek łatworozpuszczalny i dlatego soki cukrowe, zawierające chlorek sodu, np. z buraków wyrosłych na glebie, obfitującej w sól kuchenną, przerabiają się z trudnością w fabryce.

*Cukier przemieniony* znajduje się w dojrzałych i świeżych burakach w ilościach bardzo nieznacznych, 0,1—0,2%. Buraki, przechowywane czas dłuższy, zawierają go więcej; utrudnia on oczyszczanie soków i ulega przytem rozkładowi. Burak za-



wiera poza tem zawsze niemal rafinozę, trójcukrowiec,  $C_{18}H_{32}O_{16} + 5 H_2O$ , tworzący kryształy w postaci igiełek, złożony z trzech cukrów prostych: glukozy, fruktozy i galaktozy. Zawartość rafinozy w buraku nie przekracza zwykle 0,01 do 0,02% (w morkym roku 1912 doszła do 0,1%); substancja ta przechodzi podczas przerobu do melasu, w którym się gromadzi i następnie dostaje się do cukru, otrzymanywanego z tego melasu. Silna prawoskrętność rafinozy ( $\alpha_D = +123,2^\circ$ ) utrudnia oznaczenie cukru drogą polaryzacji, dlatego też nazwano ją „pluscukrem”. Niewielka nawet zawartość rafinozy w cukrze nadaje pryzmatycznym kryształem cukrowym kształt igiełek. W wyższym jeszcze stopniu wpływają na wyniki polaryzacji: „dekstran”, polaryzujący przeszło  $-200^\circ$ , galaktan, kwas arabinowy i t. p. związki, tworzące się z miazgą pod działaniem grzybków lub wskutek gotowania z wapnem. Stale i w znacznych ilościach znajdują się w buraku bezazotowe kwasy roślinne: szczawiowy, jabłkowy, winowy, cytrynowy i t. p. Najmniej pożądane są związki azotowe, substancje białkowe i produkty ich rozpadu: (0,1—0,15% N w soku dyfuzyjnym ze 100 cz. buraków) peptony, amidy i kwasy aminowe, *betaina* (trójmetyloglikokol),  $C_5H_{11}NO_2$ , 0,1% w burakach dojrzałych, 0,25% w niedojrzałych; asparagina (amid kwasu amino-bursztynowego), glutamina, kwas asparaginowy, leucyna i izoleucyna, tyrozyna i t. p. Soki zepsute zawierają znaczne ilości peptonów, utrudniających krystalizację cukru; podczas defekowania zapomocą wapna i zagęszczania rozkładają się powoli, tworząc amonjak i kwasy aminowe. *Betaina* przechodzi do melasu niezmienniona. Z substancyj mineralnych przeważają potas i kwas fosforowy, które można wydzielać z odpadków fabrykacji i użyć do celów nawozowych lub innych.

*Spółczynnik czystości.* Wszystkie „niecukry” soku buraczanego, zarówno organiczne, jak i mineralne są *twórcami melasu*; utrudniają krystalizację cukru i powodują zatrzymanie w melasie, zagęszczonym syropie ostatnim, znacznych ilości cukru w stanie roztworu, z którego drogą dalszego odparowywania cukru wykryształować już nie można. Najzłotliwszymi melasotwórcami są organiczne związki azotowe. Wartość buraków zależy od ilości niecukrów, ponieważ zmniejszają one wydajność cukru i zwiększają koszty przerobu; oznaczamy więc w burakach nie tylko zawartość cukru (polaryzacja), lecz i *spółczynnik czystości* soku, t. j. stosunek cukru do ogółu suchej substancji; np. sok zawierający 17% cukru i 19,2% suchej substancji, posiada *spółczynnik czystości*:  $\frac{17 \cdot 100}{19,2} = 88,5$ .

Chcąc oznaczyć zawartość cukru w buraku, robimy wyciąg alkoholowy z 26,00 g. miazgi buraczanej i dodajemy nieco octanu ołowiu, co utrzymuje w stanie nierozpuszczalnym, ew. strąca większość niecukrów optycznie czynnych; dopełniamy do 100 cm<sup>3</sup>, sączymy i polaryzujemy, porówn. niżej. Zawartość ogólną substancji suchej oznaczamy w soku albo zapomocą areometru Bxa, lub drogą odparowania i ważenia. Polaryzacja i areometryczne oznaczenie dają nam t. zw. „*spółczynnik pozorny*”, zaś polaryzacja i suszenie— „*spółczynnik rzeczywisty*”. Fabryki kupują zwykle buraki na wagę, potrącając ew. pewien odsetek na zanieczyszczenie powierzchni przez błoto, dostarczają plantatorom wyborowe nasiona i stawiają pewne określone wymagania, dotyczące nawożenia.

## Wyrób cukru surowego.

Fabrykacja cukru surowego dzieli się na następujące procesy: 1. Otrzymywanie soku, 2. oczyszczanie soku, 3. odparowywanie i krystalizowanie i 4. oddzielanie kryształu od syropu. Niektóre fabryki wytwarzają tylko cukier surowy, inne przerabiają go na miejscu na cukier konsumcyjny (kryształ biały). Zwykle proces 5. — rafinowanie odbywa się w specjalnych rafinerjach.

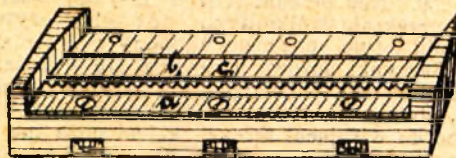
### 1. Otrzymywanie soku.

Dawniej otrzymywano sok drogą prasowania, zaś od 30 — 40 lat zastąpiono prasy przez baterję dyfuzyjną. Prasowaniu poddawano miazgę

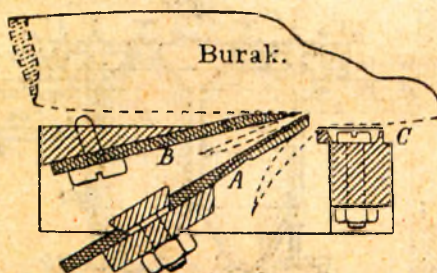


buraczaną, otrzymywaną na tarkach Tierry i Champonnois, zbliżonych do typu obecnych tark ziemniaczanych (por. niżej). Miazgę wyciskano w serwetach pod ciśnieniem hydraulicznym. Metoda prasowania miała tę złą stronę, że pozostawiała dużo cukru w wytlókach, za to wytłoki te tworzyły nader wartościową paszę.

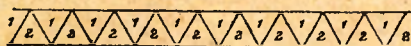
*Dyfuzja*, wynaleziona przez Fl. i Jul. Roberta w Żelowicach (Morawy) w roku 1865 zastąpiła wkrótce prasy we wszystkich cukrowniach. W specjalnych krajalnicach otrzymuje się z buraków krajanekę, którą zadajemy ciepłą wodą; roztwór cukru zawarty w komórkach dyfunduje przez błony komórkowe do otaczającej je wody, podczas gdy woda z zewnątrz przenika do wnętrza komórki. Droga planowego powtarzania tego procesu w t. zw. „baterji dyfuzyjnej” osiąga się wylugowanie cukru prawie zupełne, gdyż pozostałość nie przekracza 0,3–0,4%, przyczem sok nie ulega nadmiernemu rozcieńczeniu. Wprawdzie nadzieja otrzymania drogą dyfuzji mniejszej ilości koloidów (proteinów, dekstranu) nie urzeczywistniła się w zupełności, gdyż skład soku dyfuzyjnego jest prawie taki sam, jak soku znajdującego się wewnątrz komórek buraczanych, lecz czystość soku dyfuzyjnego jest bądź co bądź nieco większa niż soku wyciśniętego, gdyż jest wolny od miazgi komórkowej, a więc uboższy w związki azotowe. Woda używana do dyfuzji powinna zawierać jak najmniej soli. Na 100 kg buraków odciąga się 110–120 kg soku dyfuzyjnego o 16–18° Bx.



Rys. 237.



Rys. 238.



Rys. 239.

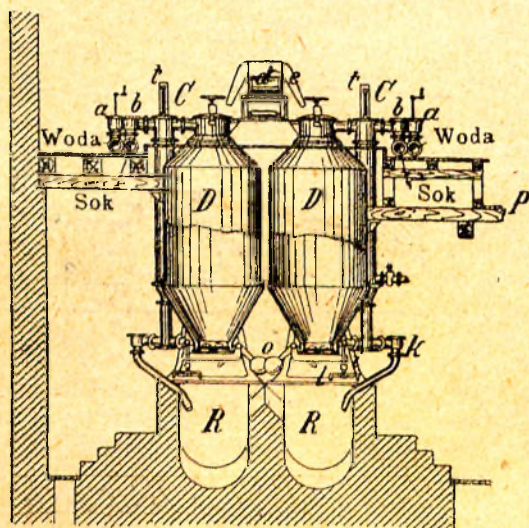
Niektóre cukrownie zaprowadziły u siebie t. zw. metodę „prasowodyfuzyjną”, opartą na t. zw. „metodzie zaparzania”. Najpierw poddaje się zaparzoną krajanekę (metoda Steffena) prasowaniu, a następnie wylugowuje masę wyciśniętą w baterji dyfuzyjnej.

*Płóczka buraczana.* Przed otrzymaniem z buraków soku należy je uprzednio wymyć. Buraki, którym obcięto na polu głowy (głowy bowiem są ubogie w cukier), z wozów wyladowuje się do *splawiaków*, wycementowanych kanałów o szerokości 0,4–1 m o słabem nachyleniu, w których przepływająca woda unosi z sobą buraki i zmywa większą część ziemi i zanieczyszczeń z ich powierzchni, poczem specjalne podnośniki przenoszą buraki do płóczek. Korpus płóczek o typie najczęściej stosowanym składa się z szerokiego, otwartego u góry, poziomego walca, w którym porusza się pozioma oś, zaopatrzona w grube pręty, osadzone prostopadle do niej; pręty te mieszają buraki i nadają im jednocześnie ruch postępowy; woda dopływa w kierunku przeciwnym. Po wyjściu z płóczki buraki dostają się do podnośnika, idą następnie do wagi i wreszcie przechodzą do krajalnicy.



*Krajalnica.* Zapomocą specjalnych zygzakowatych noży otrzymujemy z buraków długą, cienką krajankę o przekroju daszkowym lub najczęściej trójkątnym. Na rys. 237 widzimy najczęściej używany nóż podwójny Bergreena; w żelaznej skrzynce nożowej umieszcza się na podobieństwo hebla stolarskiego przedni nóż *b* o ostrzu zygzakowatym i tylny *c* o ostrzu gładkiem, oba pod odpowiednimi kątami, tak że ostrza wystają nieco ponad poziomą płytkę *a*. Gdy nóż dotknie leżącego buraka wówczas wycina z niego jednocześnie dwa szeregi wiórków, jak to widzimy na rys. 238 i 239. Nóż przedni *A* (rys. 238) daje szereg 1 (rys. 239) zaś nóż tylny — szereg 2, oba o przekroju trójkątnym. Nóż tylny wytwarza z powrotem gładką powierzchnię przekroju i tym sposobem unikamy tworzenia się drobnej miazgi w krajalnicy.

Skrzynki nożowe umieszcza się w ilościach od 8 do 10 w wycięciach okrągłej poziomej tarczy, obracającej się dookoła osi pionowej. Nad tarczą znajduje się otwarty walec, stale napełniony burakami, wskutek czego buraki dolne zostają mocno przyciskane do wirującej tarczy, której noże tną je szybko na krajankę. Łatwa wymiana skrzynek nożowych w tarczy umożliwia częste ich ostrzenie.



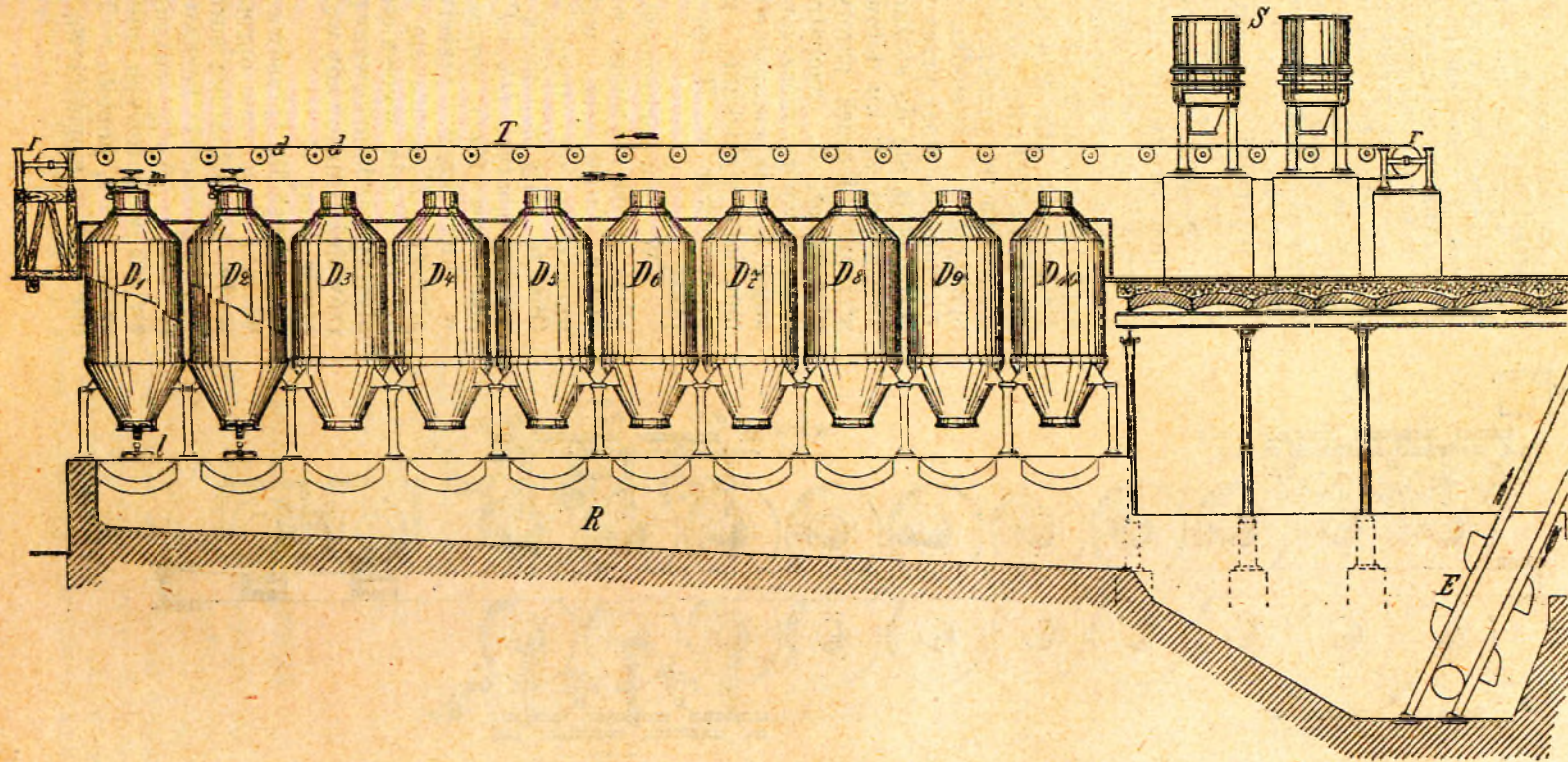
Rys. 240.

*Bateria dyfuzyjna.* Proces dyfuzji odbywa się w „dyfuzorach”: stojących żelaznych naczyniach walcowych o pojemności 30 — 50 hl.; osiem, dziesięć lub więcej dyfuzorów, połączonych ze sobą, tworzy „baterję dyfuzyjną”. Niektóre cukrownie posiadają po dwie baterje. Na rys. 240—242 widzimy dwie baterje dyfuzyjne, z których każda złożoną jest z 10 dyfuzorów. Krajankę z krajalnicy *S* doprowadza się do górnego otworu dyfuzora *D* zapomocą taśmy bez końca *T*, poruszającej się na rolkach. Dyfuzory są ze sobą złączone u góry zapomocą t. zw. rur przewalowych, wąskimi naczyniami cylindrycznymi, ogrzewalniki, „kaloryzatorami” *C* pośrodku, poza tem dyfuzory są połączone z rurami, odprowadzającymi gotowy sok; obie te rury biegną wzdłuż głów dyfuzorów. Dyfuzor *D*<sub>10</sub> łączy się z *D*<sub>1</sub> zapomocą rury *X*; *D*<sub>3</sub> i *D*<sub>4</sub> są narazie wyłączone w celu opróżnienia i ponownego naładowania,

pozostałe są czynne. Woda wchodzi z rury wodnej przez otwarty wentyl *a*<sub>2</sub> do *D*<sub>2</sub> od góry i wypiera znajdujący się w nim rozcieńczony roztwór cukrowy przez sito, umieszczone w otworze stożkowej części dolnej dyfuzora; po wyjściu z *D*<sub>2</sub> od dołu sok przechodzi przez kaloryzator *C*<sub>2</sub>, wentyl *c*<sub>2</sub> i wchodzi do *D*<sub>1</sub>; ciecz z *D*<sub>1</sub> dostaje się przez *C*, *X*, *c* do *D*<sub>10</sub> i t. d.; wreszcie z *D*<sub>5</sub> sok przechodzi do rury sokowej. W tym czasie w *D*<sub>3</sub> znajduje się krajanka świeża, zaś w *D*<sub>2</sub> prawie zupełnie wylugowana. Zkolei wyłączamy *D*<sub>2</sub> w celu opróżnienia, włączamy zaś na drugim końcu dyfuzor *D*<sub>4</sub> napełniony w danej chwili świeżą krajanką. Woda wchodzi do *D*<sub>1</sub> przez *a*<sub>1</sub>, tłocząc przy otwartych wszystkich wentylach *e* sok przed sobą, gotowy sok wychodzi z *D*<sub>n</sub> do rury sokowej i t. d. Prawidło ogólne: do dyfuzora, świeżo napełnionego krajanką, wpuszczamy sok od dołu, zaś już po włączeniu go do baterji czynnej sok wchodzi do dyfuzora stale od góry. Napełnianie świeżego dyfuzora sokiem od dołu ma na celu wyparcie znajdującego się w krajance powietrza, które wypuszczamy z dyfuzorów przez kraniki, umieszczone w ich górnej części. Prowadząc robotę, w sposób wyżej opisany, osiągamy z jednej strony całkowite prawie wysłodzenie krajanki, z drugiej zaś — otrzymujemy możliwie stężony roztwór cukru; w każdym nowym dyfuzorze zawartość cukru w soku powinna stale wzrastać.

Ponieważ temperatura wyższa bardzo przyspiesza proces dyfuzji z powodu ściśnięcia się białka, przeto ogrzewamy roztwór cukrowy w kaloryzatorach, znajdujących się pomiędzy dyfuzorami, do 80°C. W temperaturach, przekraczających normę powyższą, krajanka zaczyna się już rozklejać; w ostatnich dyfuzorach sok jest oziębiany przez świeżą krajankę. Sok przebywa w dyfuzorach po każdorazowym odciągnięciu 10—20 minut, tem dłużej, — im krajanka jest grubsza; specjalne przyrządy miernicze

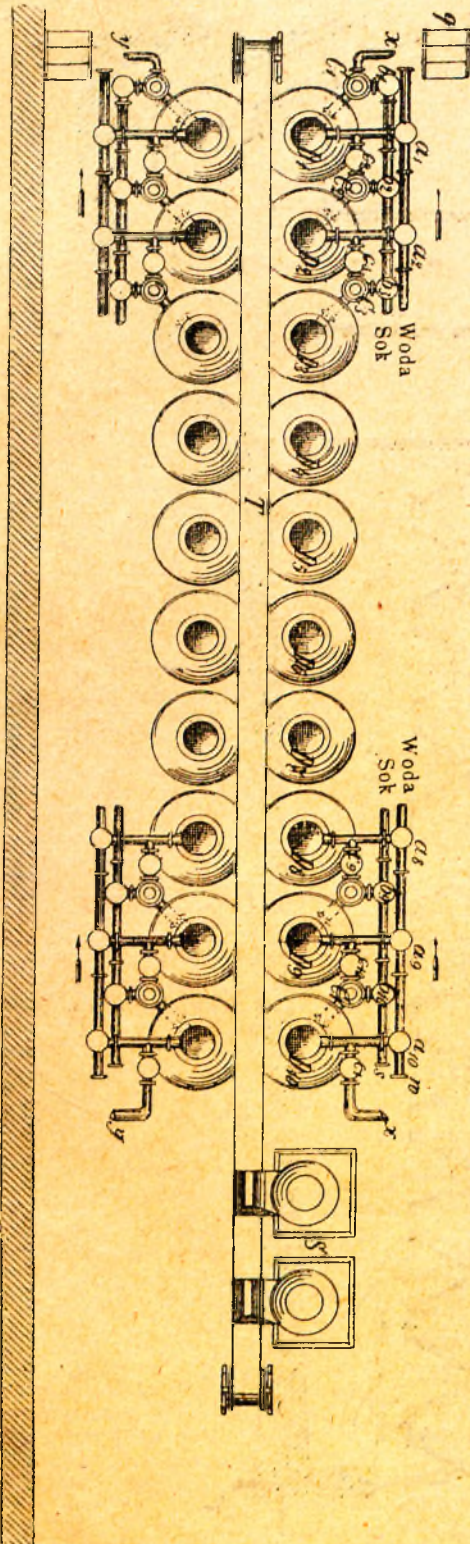




477

Rys. 241.





Rys. 242.

służą do regulowania każdorazowo odciąganej ilości soku. Ostatnią „wodę wysłodkową lub dyfuzyjną” z wyłączonego dyfuzora wypuszcza się wraz z wysłodkami przez otwór dolny, zamykany pokrywą *c* do rynny *R*, wodę tę zawracają czasami do dyfuzji z powrotem w celu zmniejszenia ilości szkodliwych wód odpływowych, woda ta jednak szybko się zakwasza i należy ją zobojętniać. Z rynny podnośnik *E* przenosi wysłodki do pras.

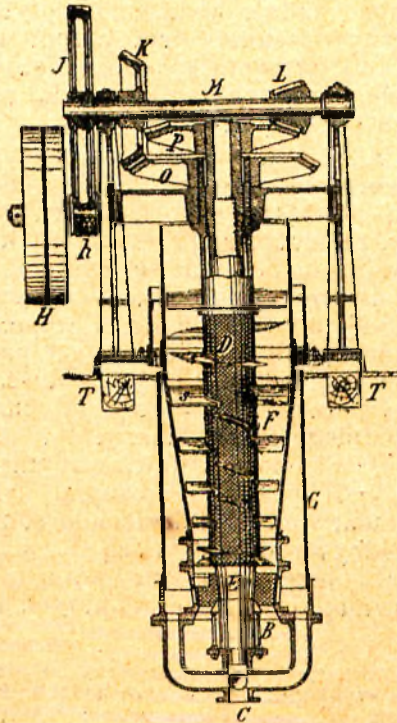
Wysłodki zawierają nie więcej niż 6% substancji suchej. Prawie połowę zawartej w nich wody wyciska się w prasach wysłodkowych, wskutek czego zawartość substancji suchej wzrasta do 11 — 14%. Na rysunku 243—244 widzimy prasę wysłodkową Kluzemanna-Bergreena w przekroju i perspektywie. Wysłodki, wprowadzane do prasy przez występ *A*, dostają się do stożkowej, zwięzającej się ku dołowi przestrzeni *F* i przez obroty wału pionowego *D*, zaopatrzonego w śrubowo rozmieszczone występy *s*, zostają stopniowo coraz mocniej wyciskane, poczem przez otwór w *B* opuszczają prasę.

W celu uchronienia wysłodków od zbytniego rozdrobnienia, wewnątrz wału *D* umieszcza się drugi wał *E*. Oba te wały zapomocą dwóch par kół zębatach *OK* i *PL* (napęd przez *HhJ*) obracają się w kierunkach przeciwnych, przyczem *E* obraca się wolniej niż *D*. Woda wyciśnięta wypływa przez dziurkowany płaszcz i również dziurkowany wał przez otwór dolny *C*.

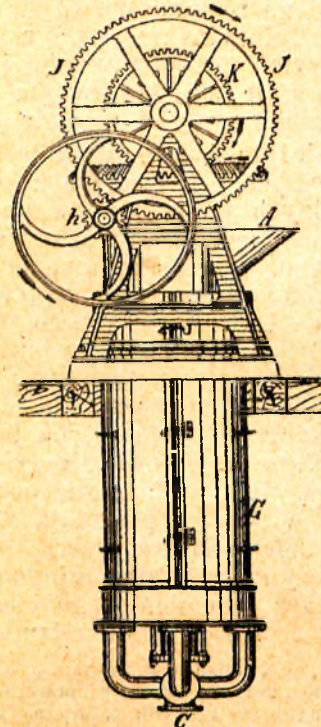
Wysłodki prasowane zawierają przeciętnie oprócz 86% wody: 3% włókniaka surowego, 7% substancyj bezazotowych (w czem 0,5% cukru), 1% związków azotowych, nieco tłuszczu i 1% popiołu. Tworzą one dosyć wartościową paszę.



Przed użyciem dołuje się je, przyczem ulegają fermentacji (zakwaszeniu), przez co stają się łatwiej strawnymi, tracą jednak do 25% na wadze. Znacznie racjonalniejszym jest suszenie wysłodków, co zwiększa ich trwałość i czyni je zdatniejszymi do dalekich przewozów.



Rys. 243.



Rys. 244.

*Suszenie wysłodków.* W „piętrowych piecach” Büttnera i Meyera przechodzą wysłodki kolejno przez trzy komory, umieszczone jedna nad drugą, przyozem specjalne wały szufłowe utrzymują je w ruchu wirowym. Gazy spalinowe przechodzą kolejno przez komory wraz z wysłodkami, wyparowując z nich wodę; wentylator odciąga przez otwór wyjściowy zarówno gazy, jak i parę wodną. Petry i Hecking — Dortmund przeprowadzają proces suszenia w długich bębnach, obracających się dookoła osi poziomej; przez bębny te przechodzą wysłodki wraz z gazami spalinowymi. Wysłodki napół wysuszone wypadają z drugiego końca bębna i przechodzą do nieruchomego walca metalowego, ogrzewanego przez gazy spalinowe zzewnątrz, i po zupełnem wysuszeniu wychodzą z niego przez otwór umieszczony z przodu. Wysłodki mokre można poddać działaniu temperatury gazów odlotowych, dochodzącej do 1000°, przyczem ciepło ich zostaje doskonale wyzyskane.

## 2. Czyszczenie soku dyfuzyjnego.

Im wyższy jest stopień czystości soku buraczanego, im mniej sok ten zawiera niecukrów, tem większą ilość cukru możemy zeń otrzymać drogą zagęszczenia go do krystalizacji; staramy się więc stracić jak najdokładniej z soku wszelkie substancje obce jeszcze przed wyparowaniem. Udaje się to coprawda w części drobnej tylko, przez dodanie do soku wapna palonego, środka, używanego powszechnie do oczyszczania soku dyfuzyjnego. Wapno strąca kwas fosforowy, szczawiowy, cytrynowy,



i inne kwasy organiczne całkowicie lub częściowo (szczawian wapnia jest nieco rozpuszczalny w roztworach cukrowych), a także żelazo i MgO, strąca i rozkłada związki azotowe, przyczem z niektórych wydziela amonjak, przemieniając je w kwasy aminowe; potasowce pozostają, oczywiście, w roztworze; cukier przemieniony, o ile się w soku znajduje, ulega rozkładowi. Poza tem wapno nadaje kwaśnemu dotychczas sokowi dyfuzyjnemu odczyn alkaliczny i wskutek tego chroni go na czas pewien przed inwersją i procesami fermentacyjnymi. Mętny sok surowy staje się klarownym i prawie bezbarwnym, jak woda, a jego współczynnik czystości wzrasta np. z 88 do 93 (str. 474).

Należyte oczyszczenie soku wymaga stosowania pewnego n miaru wapna, co pociąga za sobą tworzenie rozpuszczalnych i nierozpuszczalnych cukrzanów wapniowych; powstaje więc potrzeba nieodzowna usunięcia nadmiaru wapna drogą stącenia go zapomocą kwasu węglowego. Proces zadawania soku wapnem nosi nazwę *defekacji*, usuwanie zaś wapna przez strącenie go kwasem węglowym — nazywamy *saturacją*. Dawniej używano do defekacji niewielkich ilości wapna, za ledwie  $\frac{1}{2}$  — 1% na wagę buraków, następnie sok filtrowano, poczem wprowadzano kwas węglowy; obecnie stosujemy 2—2 $\frac{1}{2}$ %, ilość, wystarczającą do wytworzenia cukrzanu jednowapniowego i natychmiast po defekacji saturujemy sok bez poprzedniego filtrowania, jest to t. zw. *defeko-saturacja* według Frey'a-Jellinka. Czystość soków, otrzymanych tą drogą, jest wyższa, niż oczyszczanych sposobem dawnym, soki są uboższe w sole i posiadają słabsze zabarwienie. Oddzielenie soku od szlamu defeko-saturacyjnego (błota) odbywa się zapomocą t. zw. błotniarek czyli pras filtracyjnych. Buraki przemiarzone, zawierające duże ilości cukru przemienionego i azotu, wymagają jeszcze większych ilości wapna i oczyszczają się z trudnością.

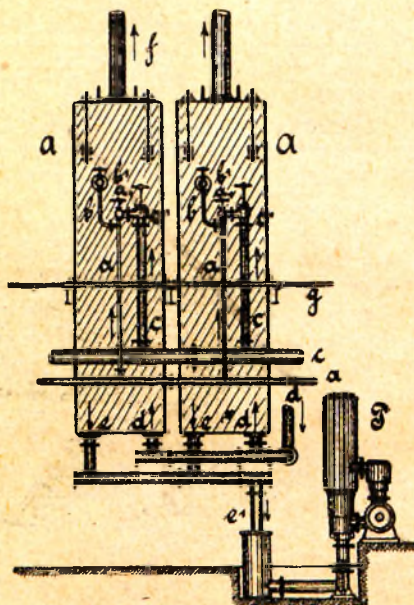
Sok, wychodzący z dyfuzji, przechodzi przez *łapacz miazgi* i wolny od włókien i uprzednio zagrzany w t. zw. podgrzewaczach szybkostrumieniowych, przechodzi do kotłów defekacyjnych, w których zadajemy go wapnem suchem (kawałki wapna gaszonego, umieszczonego w dziurkowanych koszach, wprowadzamy do soku, który wapno gasi i sam się przytem mocno rozgrzewa); jest to t. zw. *defekacja sucha*. Lub też zadajemy sok mlekiem wapiennym (rozcieńczonym wapnem gaszonym), będzie to *defekacja mokra*. Ciecz zdefekowana przechodzi następnie wraz z osadem do *saturatorów*, w których przepuszcza się przez nią dwutlenek węgla; jednocześnie sok zagrzewamy za pomocą smoczków parowych do 80 - 90°. Na rys. 245 widzimy dwa saturatory zakryte AA z blachy żelaznej, każdy o pojemności około 10 m<sup>3</sup> z odpowiednią armaturą. Zdefekowany sok wraz z błotem wchodzi przez rurę *d*; *e* doprowadza dwutlenek węgla z pieca wapiennego; rura ta przechodzi w saturatorach aż do dna i dzieli się tam na kilka odnóg poziomych, złożonych z rurek dziurkowanych, z których dwutlenek węgla dostaje się do soku pod postacią drobnych pęcherzyków gazu; rura *a* doprowadza przez wentyl *a*<sub>1</sub> parę ogrzewającą; w przypadkach silnego pienienia się soków, co ma miejsce, gdy przerabiamy buraki zepsute, gasi się pianę zapomocą strumienia pary, który wprowadzamy przez *b*<sub>1</sub>. Opary odprowadzamy przez rury *f*; rury *e* i *e*<sub>1</sub>, oraz pompa *P* służą do wypuszczania zawartości saturatora i przesyłania soku na stację błotniarek.

Saturować dwutlenkiem węgla należy ostrożnie, aby uniknąć tworzenia się nierozpuszczalnego cukrzanu; osad węglanu wapnia winien być grubokrystaliczny, odczyn zaś soku ma pozostać słabo alkalicznym; nadmiar CO<sub>2</sub> rozpuściłby CaCO<sub>3</sub> z powrotem. Od czasu do czasu badamy stopień alkaliczności filtrowanej próby soku, mianując go kwasem siarkowym w obecności fenoltaleiny i przerywamy saturację, gdy wynik próby wykaże obecność 0,1% CaO na 100 cz. soku. Należy zawsze uzupełniać proces oczyszczania przez *drugą saturację*. Wprowadzamy sok przefiltrowany do saturatorów po raz drugi, zadajemy znów



wapnem, lecz w mniejszej ilości, 0,1—0,3% CaO, i saturujemy, zagrzewając jednocześnie sok do wrzenia, aż do alkaliczności 0,01—0,02% CaO, potem sok przechodzi znów na błotniarki.

Wapno palone i dwutlenek węgla wytwarza cukrownia w piecu wapiennym zwykle szybowym, wysokim na ok. 10 m. (rys. 90 str. 186). Układa się w nim na przemian warstwy koksu i kamienia wapiennego, przyczem zwracać należy uwagę na jak największą czystość obu tych substancyj, w przeciwnym bowiem razie soki mogłyby ulec zanieczyszczeniu. Na 100 cz. wagi kamienia wapiennego zużywa się zwykle 10—12% koksu i, jeżeli dolny otwór ciągowy jest szczelnie przykryty tlenkiem wapnia, otrzymuje się gaz, zawierający około 30% CO<sub>2</sub> (na objętość). Gaz ten, jak to widzimy na rys. 90, zostaje wysysany przez *H* i przechodzi do płóczki, wypełnionej kawałkami kamienia wapiennego, w której woda przepływająca nie tylko gaz oziębia, lecz jednocześnie usuwa zeń kurz i dwutlenek siarki. Z płóczki gaz wstępuje do pompy gazowej ssąco-tłoczącej o działaniu podwójnym, która w sposób ciągły tłoczy gaz na saturację; nadmiar gazu, niezużyty na tej stacji, powraca do rury ssącej, zaś dwutlenek węgla, nie pochłonięty przez sok, przechodzi do powietrza.



Rys. 245.

*Oczyszczanie dalsze.* Do roku 1890 filtrowano sok odsaturowany przez węgiel kostny. Procedurę tę, wprowadzoną do cukrownictwa francuskiego przez Derosne około 1812 r., uważano powszechnie przez czas długi za nieodzowną, gdy przerabiano buraki ubogie w cukier i otrzymywano z pras soki bogate w azot. Stosowanie jednak węgla kostnego w fabrykacji surowej zarzucono stopniowo zupełnie, gdy zawartość cukru w burakach wzrosła i gdy wprowadzono dyfuzję i zwiększono dawkę wapna na defeko-saturacji. Filtracja kostna jest operacją dosyć kosztowną, jest to jednak doskonały środek odbarwiania soków i usuwania z nich wielu niecukrów, soli wapniowych i związków azotowych. W wielu rafinerjach filtracja kostna utrzymała się dotychczas (por. Rafinowanie cukru).

Wiele cukrowni stosuje do oczyszczania soków zamiast węgla kostnego *dwutlenek siarki*. Wprawdzie siarczyn wapniowy co do rozpuszczalności swej nie wiele się różni od węglanu, lecz kwas siarkawy pozwala usunąć część wapna, związaną z kwasami organicznymi; kwas węglowy związków tych rozszczepić nie jest w stanie; wyzwalające się przytem kwasy organiczne łączą się z węglanami alkaliów. Soki „siarkowane“ stają się jednocześnie jaśniejszemi.

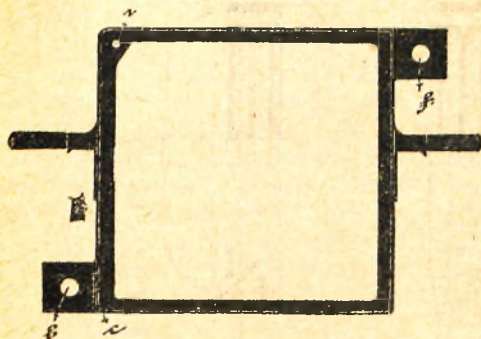
Dwutlenek siarki otrzymuje się w cukrowniach przez spalanie siarki w małych piecykach z żelaza lanego, do których przyrząd Körtinga doprowadza powietrze i odciąga utworzony SO<sub>2</sub>, tłocząc go jednocześnie i do kotłów saturacyjnych. Siarkuje się albo soki rzadkie na drugiej saturacji lub też soki półgęste. Inne środki oczyszczające, których próbowano wiele, nie znalazły większego zastosowania. Do środków takich należą: kwaśny siarczyn wapniowy, siarczyn glinu, kwas wodorosiarkawy (dobry środek odbarwiający), kwas fosforowy (strąca najlepiej wapno), kwas garbnikowy i prąd elektryczny. Do ostatniej filtracji przywiązuje się dużą wagę, co jest ze wszechmiar







i 250, a to w celu pozostawienia pomiędzy płytą i serwetą *t* pustej przestrzeni, przeznaczonej dla spływającej cieczy.



Rys. 249.

Gdy ramy puste wypełnią się błotem i ciecz przestaje wyciekać, przystępujemy do wysładzania. Zamykamy wentyl *B*, otwieramy zaś wentyl wodny *F*. Woda wchodzi do kanału poziomego *f*, przechodzącego również przez wszystkie ramy (przekrój *p—q* rys. 252) i przez otwór *g* ram pełnych *V* (lecz nie ram *V<sub>1</sub>*) po obu ich stronach, przechodzi do przestrzeni pomiędzy płytą i serwetą, przenika przez całą powierzchnię serwety i warstwę błota i dostaje się, posuwając w kierunku strzałek do kraników *1, 3, 5*, płyt *V<sub>1</sub>*. Kraniki te są otwarte, gdy tymczasem kraniki *2, 4, 6* są zamknięte w chwili rozpoczęcia wysładzania; *i*—jest to kanał powietrzny, dochodzący do *l*. Bez kanału tego można się zresztą obejść.

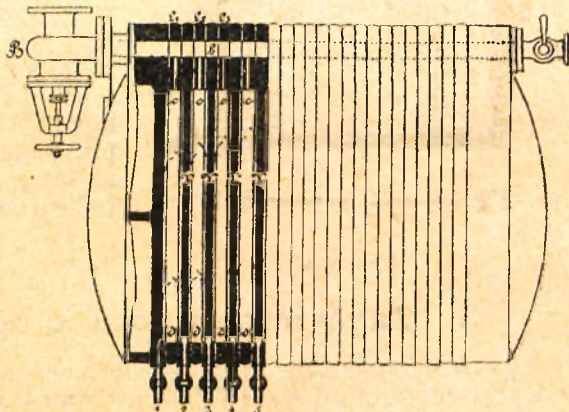
Mniej wskazanem jest wpuszczanie wody wysładzającej przez kanał błotny *b*, ponieważ woda, dochodząca tą drogą, nie przenika równomiernie przez warstwę błota na ramie i wskutek tego wymywa ją niedostatecznie. Po ukończeniu procesu wysładzania, odkręcamy śrubę, ścisnącą baterję, rozsuwamy ramy i wybijamy błoto z ram pustych.

Prasa komorowa, o budowie prostszej, bez ram pustych, stosuje się wówczas, gdy mamy do czynienia z niewielkimi ilościami osadów. Na rys. 253 widzimy błotniarkę taką w przekroju prostopadłym, zaś na rys. 254 — ramę pojedynczą. Kanał błotny *b* znajduje się na środku płyty ramowej; kanał *f* służy do wysładzania, *i*—jest kanałem powietrznym. Płyty *1, 3, 5* i t. d. mają otwory, łączące je z kanałem *f*, parzyste zaś płyty połączenia takiego nie posiadają. Wszystkie płyty pokrywają się serwetami z obu stron. Każdą parę serwet łączy szczelnie rurą, przechodzącą przez otwór *b*. Błoto, wprowadzone przez *b*, wchodzi pomiędzy serwety; ciecz przechodzi przez tkaninę i wypływa z kraników, które wszystkie są tu otwarte; woda wysładzająca, wchodząc do płyt nieparzystych, przechodzi przez tkaniny z błotem w kierunku strzałek i wypływa z otwartych kraników płyt parzystych, gdy tymczasem kraniki płyt nieparzystych pozostają zamknięte przez cały czas trwania procesu wysładzania.

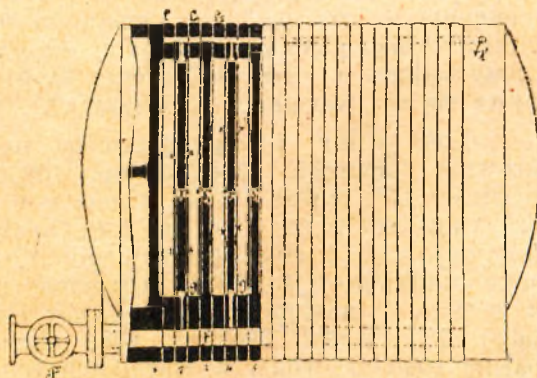
Błota defekacyjnego otrzymujemy około 8% na wagę buraków. Wysładza się ono zwykle do zawartości +3% (0,2% na wagę bura-



Rys. 250.

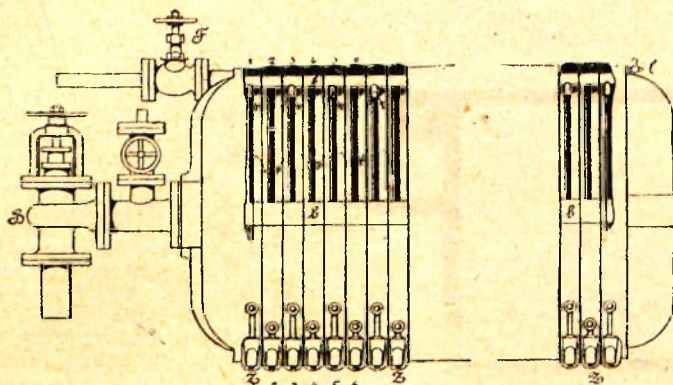


Rys. 251.

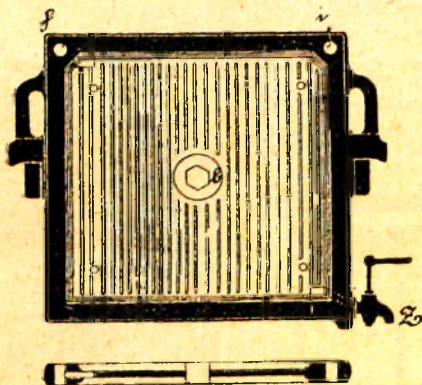


Rys. 252.





Rys. 253.



Rys. 254.

ków); dalsze wysładzanie dałoby nam zbyt wiele cieczy, przytem część niecukrów przeszłaby z powrotem do roztworu. Błoto to jest cennym nawozem ze względu na zawarte w niem: wapno, azot i kwas fosforowy. Stosując je, rolnik zwraca glebie część zabranego kwasu fosforowego (teoretycznie rzecz biorąc — zwrot jest całkowity). Na 100 części błota suchego przypada około 65% na  $\text{CaCO}_3$ , 1—2% na  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 0,2—0,5% na N. Błoto zawiera też nieco potasu.

### 3. Zagęszczanie soku drogą odparowywania.

Sok oczyszczony, nieco rozcieńczony z powodu obecności zawróconych doń wysłodów, o 13—14°Bxa, nazywamy *sokiem rzadkim*. Sok ten należy teraz wyparować aż do krystalizacji, przyczem odbywa się to w dwóch kolejnych procesach: najpierw otrzymujemy *sok gęsty* o 55—60°Bxa, następnie t. zw. *cukrzyce*, gęstą masę krystaliczną, zawierającą 95% cukru. Proces pierwszy nazywamy *odparowywaniem*, odbywa się on w t. zw. „przyrządach wyparnych”, proces drugi nazywa się „gotowaniem” i odbywa się w „warnikach próżniowych”.

Ilość wody, którą odparować musimy, jest bardzo znaczna. Cukrownia przerabia dziennie np. 10000 ctn. metr. buraków o zawartości 17% cukru i 2,2% niecukrów rozpuszczalnych; odciągając 120 cz. wag. soku na 100 cz. wag. buraków, otrzymujemy z baterji dyfuzyjnej 1200 t. soku dyfuzyjnego, który po zdefekowaniu daje 1350 t. soku rzadkiego o 13,5°Bxa. Otrzymać mamy z niego 300 t. soku gęstego o 60°Bxa i następnie, biorąc liczby okrągłe, 200 t. cukrzyce, zawierającej 7% wody. Musimy więc dziennie odparować na stacji wyparnej 1050 m<sup>3</sup> wody, w warnikach 100 m<sup>3</sup>, razem 1150 m<sup>3</sup> wody czyli 800 litrów w przeciągu jednej minuty.



*Odparowywanie.* Zarzucono już oddawna starą metodę wygotowywania soku na wolnym ogniu w otwartych panwiach; jest to sposób kosztowny i część cukru rozkłada się w miarę wzrostu temperatury wrzenia, tworząc karmel. Obecnie używa się do stężania pary i proces odbywa się pod zmniejszonym ciśnieniem. Wielki wynalazca *Rillieux* zastosował w r. 1843 do zagęszczania soków z trzciny cukrowej t. zw. *wyparkę wielodziałową*, której zasadą jest połączenie ze sobą dwóch lub trzech przyrządów wyparnych w taki sposób, że para sokowa, wywiązująca się z działu I, ogrzewa dział II, zaś para z działu II—dział III, co daje w wyniku ostatecznym dużą oszczędność na opale. Nawet ogrzewanie soku w panwiach otwartych zapomocą pary zużywa mniej węgla, niż grzanie na wolnym ogniu, zaś wyparka dwudziałowa zadawała się połową, trójdziałowa zaś nawet trzecią częścią pary, zużywanej przez wyparkę jednodziałową. Dawniej — odparowanie soku, otrzymanego ze 100 kg. buraków, wymagało spalania 50 kg. węgla; dziś, wobec zastosowania wyparki wielodziałowej, liczba ta nie przekracza 7 kg.

Wyparka wielodziałowa jest jednym z najważniejszych wynalazków w wielkim przemyśle chemicznym; posługujemy się dziś nią wszędzie do odparowywania większych ilości wody z roztworów (por. str. 70, 95, 105, 130). Rozróżniamy korpusy wyparki „stojące” i „leżące”. Pierwszym nadal dzisiejszą ich postać Jul. Robert, drugie pochodzą od Wellnera-Jellinka.

Spółczesną instalację sześciokorpusową, wyparkę czterodziałową III—VI z dwoma poprzedzającymi ją „przekłapiaczami” I i II widzimy na rys. 255 tabl. VII,<sup>1</sup> na rysunku górnym w przekroju prostokątnym, na dolnym zaś w przekroju poziomym i w perspektywie. Szerokie rury międzykorpusowe łączy sześć stojących żelaznych kotłów w jedną całość. Jak to widzimy na przekroju korpusu III, dolna część jego zawiera „ogrzewacz”, swobodnie zawieszony pudło A, między którym wierzchem i dnem przechodzi wiele rurek mosiężnych z obu stron otwartych; przez rurki te porusza się sok w obiegu kołowym pomiędzy przestrzenią sokową górną B i dolną B<sub>1</sub>. Od wielkości powierzchni ogólnej tych rur ogrzewających zależy efekt odparowania. Powierzchnia ta w korpusie dochodzi do 150 m<sup>2</sup>. Do przestrzeni ogrzewającej wchodzi para przez wentyl a; jest to para odlotowa, czyli wydmuch z cylindrów maszyny parowej, o temp. około 112°. Para wylotowa zbiera się w szeregu rur, przechodzących przez całą fabrykę, i jest zamknięta przez wentyl, obciążony 1/2 atm. Podobne obciążenie silników parowych na rzecz wyparki uznano od dziesiątków lat za najkorzystniejszy sposób wyzyskania ciepła. Do ogrzewania aparatu wyparnego potrzeba pary o temperaturze nie niższej od 112°. Para ta ogrzewa z zewnątrz rurki mosiężne i doprowadza znajdujący się w nich sok do wrzenia. Oprócz tego, do ogrzewania doprowadza się tu przez rurę a<sub>1</sub>, również część pary sokowej, tworzącej się w przekłapiaczu II. Właściwa wyparka składa się z czterech (korpusów) działów, III, IV, V i VI; para wodna, wydzielona z soku w korpusie III, służy do ogrzewania korpusu IV; przechodzi przez szeroki „łapacz soku” b, który zatrzymuje porwane kropelki soku, powracające przez rurę w, przez rurę c i wchodzi do przestrzeni ogrzewającej korpusu IV.; podobnie — para sokowa z korpusu IV przechodzi przez rurę d, łapacz s i rurę e do przestrzeni,

<sup>1</sup> Patrz str. 494 i 195.



ogrzewającej korpusu V i t. d. Z ostatniego, VI, korpusu para sokowa przechodzi przez łapacz *h* do dwóch podgrzewaczy *W* i *W*<sub>1</sub> i następnie przez rurę *l* do skraplacza.

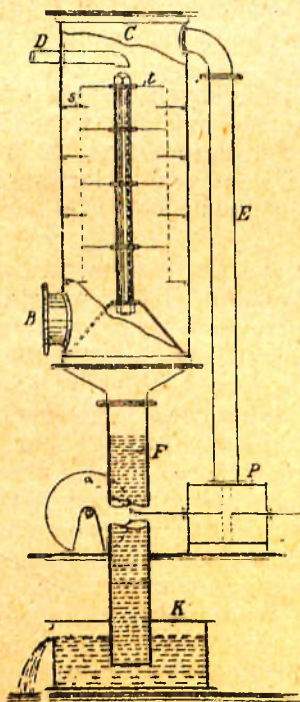
Para powrotna o temp. 112° może doprowadzić w korpusie III sok do wrzenia nawet pod ciśnieniem atmosferycznym; w następnych jednak korpusach temperatura obniża się stopniowo coraz bardziej, a więc, chcąc i w tych korpusach wywołać wrzenie soku, należy zmniejszyć ciśnienie na jego powierzchni, czyli powietrze rozcieńczyć. Osiągamy to zapomocą skraplacza (rys. 256), który wciąga parę sokową z korpusu (działu) VI i skrapla ją wtryskiwaną zimną wodą. Para z *l* (rys. 255) dostaje się do skraplacza, znajdującego się na piętrze górnym, po przejściu przez krótką rurę *B* (rys. 256), która wprowadza parę do walcowej przestrzeni skraplacza. Z rury *D*, znajdującej się u góry, spływa zimna woda, spadająca na okrągłe talerze *t* i *s*, z nich spada kaskadami na dół, skraplając parę, unoszącą się ku górze, poczem wchodzi do rury, odprowadzającej *F*, której wysokość ze względu na próżnię wynosi 10 m. Jednocześnie działa pompa powietrzna *P*, ta odciąga przez rurę *E* powietrze i nieskroploną parę i w ten sposób uzupełnia wytwarzanie się próżni.

Im zimniejszą jest woda natryskowa, użyta do skraplania, i im większą jest jej ilość, tem niżej utrzymać możemy temperaturę wrzenia w dziale VI. Wynosi ona zwykle 60°C (149 mm. rtęci) i taką samą prawie temperaturę osiąga woda odpływowa w rurze *F*.

W działach V i IV, a nawet i III, gotowanie odbywa się również pod ciśnieniem zmniejszonym. Dla przestrzeni sokowej działu V kondensatorem jest przestrzeń, ogrzewająca działu VI; woda, utworzona z pary, skraplającej się w przestrzeni ogrzewającej działu IV, spływa przez rurę *x*<sub>4</sub> do niewidocznego na rysunku garnka parowego (samodziału); gazy przechodzą przez „rurę amonjakalną” *t* (patrz str. 487) do przestrzeni ogrzewającej działu następnego. Przestrzeń, ogrzewająca działu V, zmniejsza w miarę potrzeby ciśnienie w przestrzeni sokowej działu IV, przestrzeń ogrzewająca działu VI — w przestrzeni sokowej działu V i t. d. W całej wyparce mamy pewien określony „spadek temperatury” np. z 112°C do 60°C, wynoszący więc w danym przypadku 52°C., rozkładający się na cztery działy wyparki, tak, że punkty wrzenia soków w działach III, IV, V i VI wynoszą np. 100°, 90°, 76° i 60°. W dziale ostatnim, „dziale soku gęstego” spadek temperatury jest nieco większy, niż w działach innych.

Od roku 1890 wprowadzono przed wyparką właściwą dwa t. zw. O — korpusy, w celu uzyskania jeszcze większych oszczędności na parze ogrzewającej i otrzymania z nich jednocześnie pary ogrzewającej do warkana (str. 487), cała więc stacja wyparna składa się z sześciu działów. Sok w tych O — korpusach, w celu otrzymania potrzebnego spadku temperatury, gotujemy pod ciśnieniem 1 — 1½ atm.; słabo alkaliczny sok rzadki ogrzać można nawet do 120°C bez obawy o rozkład cukru. O — korpus I ogrzewamy parą z kotłów, znajdujących się pod ciśnieniem 2 atm.; para ta przechodzi przez wentyl *D* (z regulatorem ciśnienia *r*). O — korpus II ogrzewa para sokowa z I, zaś para sokowa z II przechodzi przez łapacz *u* i wchodzi częściowo do rury *a*<sub>1</sub> i przestrzeni ogrzewającej III, częściowo zaś do rury *O*, skąd idzie na ogrzewanie warkanów. Można również użyć do innych celów część pary sokowej pierwszego działu wyparki (III), odprowadzając ją przez rury *p* i *q*.

Sok rzadki wchodzi, podgrzany uprzednio, najpierw do O-korpusu I przez wentyl *l*, przechodzi przez regulator *z* i rurę *2* do II, przez rurę *3*, regulator *z*<sub>1</sub> i wentyl *4* do działu III i przepływa rurami *5*, *6*, *7*, *8* i *9* przez całą wyparkę, wchodząc zawsze do każdego działu od dołu przez dziurkowaną rurę pierścieniową, a wychodząc zeń przez środkowy otwór dolny, wciągany przez większą próżnię działu następnego. Przepływ soku jest ciągły; w każdym dziale stężenie soku wzrasta; sok z działu ostatniego (VI) t. zw. sok gęsty wchodzi do przesyłacza sokowego (montejusa), który przesyła go



Rys. 256.

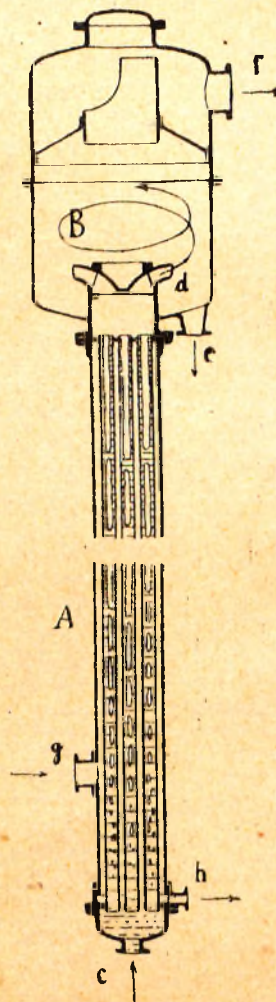


w kierunku żądanym. Wentyle ustawia się tak, by każdy dział był napełniony jedynie do  $\frac{2}{3}$  wysokości jego przestrzeni ogrzewającej, wówczas bowiem wygotowywanie odbywa się najprędzej i sok prawie się nie rozpryskuje. Do obserwowania wnętrza przyrządu służą dwa okienka szklane „wzierniki”, sokowskazy, przyrząd do odbierania próby, termometr i próżniomierz; „łojownica” służy do wprowadzania pewnej ilości tłuszczu podczas wielkiego pienienia się soku. Do szybkiego wydalenia amonjaku, wywołającego się stale ze związków białkowych i amidowych i silnie nagryzającego rury mosiężne, służą wąskie „rury amonjakalne” t (pokazane na dziale III) u dołu otwarte, z drugiej zaś strony wpuszczone do rury e; one wciągają gazy z jednej przestrzeni ogrzewającej do drugiej, wytwarzając jednocześnie pożądaną próżnię. W celu zmniejszenia strat na ciepłe wszystkie działy pokrywa się płaszczami drewnianymi.

Skraplacz stacji wyparnej wymaga bardzo wielkiej ilości wody chłodzącej, którą pompy podnosić muszą do jego poziomu. W celu odciążenia skraplacza i dalszego zaoszczędzenia ciepła, grzejemy oparami, idącymi do skraplacza, soki w podgrzewaczach rurowych W i W<sub>1</sub>. Pomimo to jednak, każda fabryka zużywa na minutę na każde 10000 entn. metr. buraków co najmniej 2 m<sup>3</sup> wody oziębiającej na skraplacze stacji wyparnej i warków, ponieważ na skroplenie 1 kg. pary potrzeba zużyć teoretycznie 10—12 kg. wody, praktycznie zaś — znacznie więcej.

Przyrząd wyparny Kestnera. Zasadniczo inną postać nadał przyrządowi wyparnemu Kestner w Lille. Przyrząd ten, jak to widzimy na rys. 257, składa się z części dolnej A kształtu walca o wysokości np. 7,5 m., średnicy 1 m. i części górnej B t. zw. oddzielnicy (separatora) o średnicy 2 m. Część dolna zawiera szereg drobnych rurek, otwartych zarówno u dołu, jak i u góry, w których sok, wchodzący przez c, unosi się ku górze. Para, otaczająca rurki, doprowadza znajdujący się w nich sok do wrzenia; pęcherzyki pary, utworzone w wysokich rurkach sokowych, unosząc się ku górze, rozszerzają się jednocześnie wskutek zmniejszenia ciśnienia i wciągają za sobą sok z szybkością, wzrastającą do 20 m/sec. Mieszanka pary i soku po wejściu do separatora odbija się od talerza d i rozdziela się: sok opada na dół i dostaje się przez zawór e i rurę łączną do dolnej części działu drugiego, gdy tymczasem sucha para przechodzi przez f do g, jako para, ogrzewająca działu drugiego i t. d. Chociaż przyrząd Kestnera pomieścić w sobie może zaledwie 500 l. soku, wskutek jednak szybkiego obrotu, odparowuje nadzwyczaj duże ilości wody i wskutek tego umożliwia stosowanie wyższych temperatur. Rurki ogrzewalne mogą być ze stali; przyrząd Kestnera zajmuje mało miejsca i nadaje się szczególnie jako O-korpus przed wyparką. Można jednak całą wyparkę czterodziałową cukrowni utworzyć z samych przyrządów Kestnera.

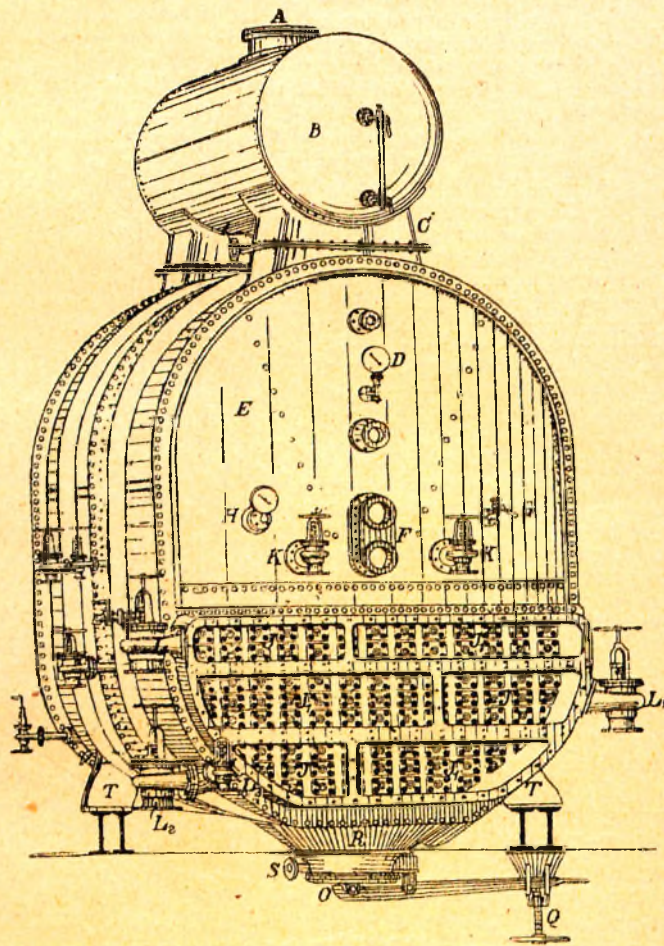
Gotowanie. Sok gęsty, wychodzący ze stacji wyparnej o 55 — 60° Bx'a, przechodzi albo bezpośrednio lub po uprzedniej saturacji wtórnej zapomocą dwutlenku siarki do warku, w którym „wygotowuje” się do mniej więcej 7% zawartości wody, przyczem większa część cukru wydziela się w postaci kryształów; produkt, zawierający około 85% cukru, 8% niecukru i 7% wody, nazywamy „cukrzycą”. Każdy wark pracuje perjodycznie i niezależnie od innych, dlatego też praca jego jest droższą od pracy stacji wyparnej. Kształtem swym wark jest zbliżony do opisanej wyparnicy; budują warki również jako przyrządy stojące i leżące; pojemność warku wynosi 3 - 4 m<sup>3</sup>, ogrzewa się go parą o niskiej temperaturze (1½ atm.), odbieraną z O- korpusu. Stosowano dawniej parę



Rys. 257.



o ciśnieniu 4—5 atm., przekonano się jednak, że pociąga to za sobą duże straty wskutek przegrzewania, i okoliczności tej szczególnie należy zawdzięczyć wprowadzenie O- korpusów. Warnik wymaga dużych powierzchni ogrzewalnych, złożonych z kilku układów rurowych, przyczem do każdego układu osobno możemy doprowadzać parę i wypuszczać zeń wodę skroploną. Cukrzyca, której gęstość staje się pod koniec bardzo znaczna, musi mieć zapewniony łatwy ruch pomiędzy rurami. Do wytwarzania próżni służy skraplacz i pompa powietrzna, których działanie obniża temperaturę wrzenia do 60°. Pod ciśnieniem jednej atmosfery roztwór 60%-owy cukru posiada punkt wrzenia 103°; 80%-owy — 110°; 90% — 120°.



Rys. 258.

Warnik „leżący” typu Wellnera-Jellinka mamy na rys. 258. W dolnej części tego przyrządu widzimy poziome mosiężne rury ogrzewające, tworzące trzy niezależne od siebie grupy podwójne. Para ogrzewająca wchodzi z przodu przez wentyle  $L, L_1, L_2$ , do trzech przedkomór  $J$ , przechodzi przez rurki ku tyłowi i powraca do przedkomór  $J_2$ ; para sokowa kieruje się przez łapacz sokowy  $B$  ku skraplaczowi. Miernik napełniamy sokiem gęstym i gotujemy aż do „próby na nitkę”, do roztworu mocno przesyconego, poczem przez dociągnięcie świeżego soku gęstego i raptownego wskutek tego wytworzenia się pary i wstrząśnienia, tworzą się pierwsze kryształy; następnie doprowadza się stale sok gęsty małemi „dociągami” tak, by nowe kryształy już się nie tworzyły, lecz zwiększały się jedynie kryształy, utworzone po pierwszym dociągu. Cała sztuka gotowania polega na wytworzeniu jak największego kryształu, duże bowiem kryształy dają się łatwiej oddzielić od syropu, niż drobne, i powodzenie tej „kryształizacji w ruchu” zależy od utrzymania w jednym tempie parowania wody i narastania kryształów.

„Spółczynnik przesylenia”, t. j. stosunek ilości procentowej cukru rozpuszczonego do jego rozpuszczalności istotnej w danej temperaturze, z uwzględnieniem współczynnika czystości, winien dla soków gęstych wynosić około 1,2 (Claassen). Kontrola gotowania odbywa się zapomocą specjalnego przyrządu, zwanego „brasmoskopem”, dostarczającego danych, dotyczących ciśnienia pary i temperatury w warniku. Po ostatnim dociągu odbywa się dogotowywanie ostateczne aż do otrzymania masy o gęstości okre-



ślonej (takiej, by masa mogła jeszcze na gorąco wypłynąć przez otwarty stożkowy otwór dolny RO warnika. Jeden „war” gotuje się od 6 do 8 godzin.

Dzisiejsze czyste soki buraczane krystalizują tak łatwo, że gotowaniu na kryształ granicę wyznacza jedynie brak syropu międzykryształowego, musimy więc poprzestać na syropie o 78 czystości. Chcąc umożliwić dalsze gotowanie, można według *Wulffa-Bocka* dociągać przy końcu do warnika 10–20% odwirowanego syropu i gotować dalej, dopóki się nie otrzyma syropu o współczynniku czystości 75–70; zbudowano do tego celu specjalne warniki, zaopatrzone w mieszadła (np. Hucha). W ten sposób otrzymujemy znacznie więcej pierwszego produktu, lecz o znacznie niższej wartości. Obecnie nie dociąga się do warnika dużych ilości syropu odciekowego, aby móc gotować na kryształ i produkt drugi.

#### 4. Przerób cukrzycy. Wyrób cukru surowego.

Zwykła fabrykacja cukru surowego, polega na odwirowaniu cukrzycy na wirówkach (centryfugach). Cukrzyca rozdziela się przytem na cukier surowy I i odciek I (zwany dawniej „odciekiem zielonym”). Odciek ten gotujemy następnie na t. zw. cukrzycę II, z której otrzymujemy na wirówkach cukier surowy II (produkt dalszy) i melas. Po dogotowaniu cukrzycy z dociągami syropowemi spuszcza się gotowy war do otwartych „mieszadeł”, w których miesza się ją z częścią odcieku I i oziębła do mniej więcej 50°, poczem cukrzyca przechodzi na wirówki. Jeżeli rozporządzamy warnikiem mieszadłowym, wówczas war gotowy przechodzi na wirówki bezpośrednio z warnika. Masa wirowana nie może być zbyt gęstą. W temperaturach poniżej 50° syrop międzykryształowy jest zbyt lepki i wydziela bardzo niewiele kryształu. Poza bardzo nieznaczną ilością, utworzoną w mieszadłach, wszystek kryształ wydziela się już w warniku.

Rys. 259 podaje wizerunek wirówki systemu *Fesca*. Dookoła osi *t* obraca się bęben *T* z dziurkowanej blachy stalowej. Średnica bębna wynosi od 1 do 1,2 metra. Dolna część osi spoczywa w łożysku kulowym *B*, do którego wnętrza dopływa smar z *d*. Zewnętrzna kulista powierzchnia tego łożyska spoczywa swobodnie w mocno dośrubowanej stoce *f*, tak, że oś może się nieco wychylać z położenia pionowego. U góry oś spoczywa w łożysku pierścieniowym *k*, przymocowanem do płaszcza zewnętrznego wirówki zapomocą sześciu sztab i buforów gumowych *m*, czyli, że i z góry możliwym jest również pewne odchylenie się osi. Wirówkę wprawia w ruch koło pasowe *i*, które porusza pas *R*; hamowanie odbywa się zapomocą dźwigni *C*, którą po odsunięciu pasa przyciskamy drewniane hamulce *h* do tarczy hamulcowej *b*. Boki bębna są wyłożone drobno dziurkowaną blachą mosięzną, zatrzymującą kryształy. Odwirowany odciek przechodzi do wnętrza nieruchomego płaszcza *S*. Cukrzycę wprowadzać należy do wirówki w stanie dosyć rzadkim, by mogła się rozłożyć równomier-

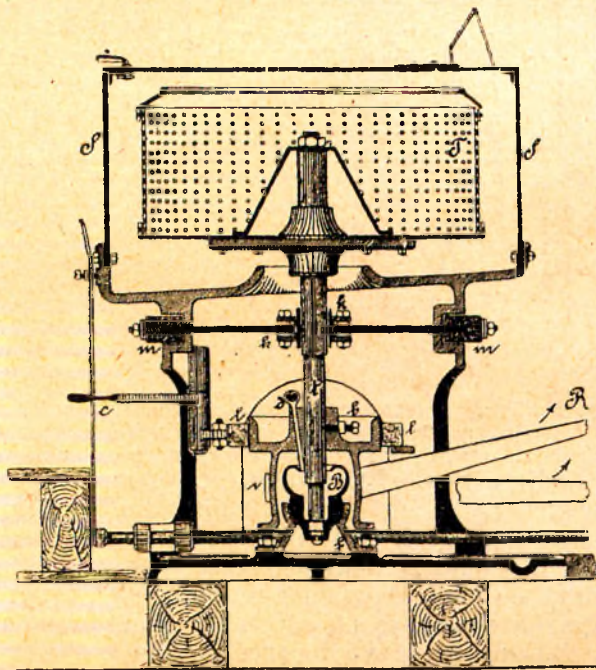


Fig. 259.



nie wzdłuż boków bębna; niewielkie różnice w obciążeniu wyrównywa ruchliwość osi. Liczba obrotów bębna wynosi 800—1000 na minutę.

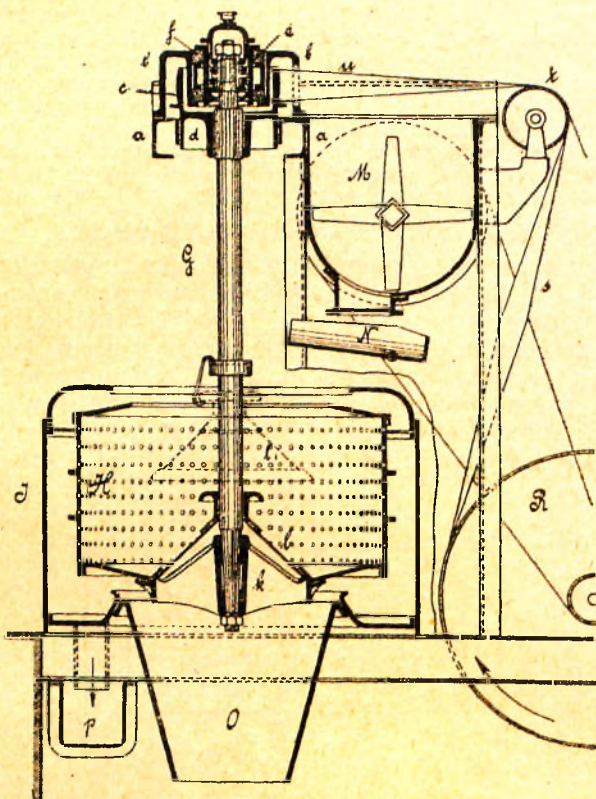


Fig. 260.

Nowego typu wirówkę wiszącą *Westona* widzimy na rys. 260. Oś *G* z bębnem rotacyjnym *H* o średnicy 1,5 m (!) jest zawieszona na nieruchomym rusztowaniu *aa bb* w łożysku kulkowym *C*. Koło napędowe *R* za pomocą pasów *SU* (pośrednio przez rolkę *l*) wprawia w ruch koło pasowe *C*, przytwierdzone w *d* do osi wirówki. Do łożyska kulowego smar doprowadza się przez otwór górny. Tłumiki (bufory) gumowe *f* nadają osi pewną swobodę wychylania się z pionu. Cukrzyca dostaje się do bębna wirówki z rynny mieszadłowej *M* przez ruchomą ryntenkę *N*; syrop odwirowany zbiera się w nieruchomo ustawionym płaszczu *J*, z którego splywa do *p*, cukier zaś wyładowywa się przez otwór dolny do stożkowej rynny *O*. W tym celu robotnik podnosi szeroki stożek *b*, zamykający otwór; ustawia go w położeniu *b<sub>1</sub>*, poczem z łatwością wybija cukier rozłożony wzdłuż ściany bębna *H*. Jedno tylko łożysko kulkowe składa się z czterech warstw pierścieniowo dookoła osi ułożonych małych kulek stalowych *t*; w łożysku tem ós nie ślizga

się, lecz toczy i wskutek tego zużywa znacznie mniej siły i smaru, niż łożyska dawne.

Wirówki umieszcza się w najniższym miejscu fabryki pod warnikami; podnośniki przenoszą odwirowany cukier surowy na góry cukrowe.

Kryształy odwirowane o 2—4 mm. średnicy wraz z przylegającymi do nich resztkami syropu, nadającymi im barwę żółtawą, tworzą t. zw. cukier surowy I; zawierają one 95—97% sacharozy. Odwirowany odciek I. o spójności czystości 72—78, gotujemy w warniku na produkty dalsze. Dawniej gotowano odciek ten tylko do nitki, w warniku kryształ wcale się nie tworzył. Spuszczano następnie syrop ugotowany do żelaznych skrzyń i pozostawiano go w spokoju w przestrzeni ogrzewanej; w skrzyniach tych cukier z wolna wykryształizowywał. Po odwirowaniu kryształów gotowano otrzymany odciek raz jeszcze i „trzecią” cukrzycę zbierano i przerabiano w marcu w dodatkowym okresie kampanijnym. Nauczono się jednak gotować i I odciek na kryształ. Po kilkadziennym ruchu w mieszadłach cukier wykryształizowuje z tej cukrzycy tak dalece, że można go już w głównym okresie kampanijnym rozłożyć na produkt dalszego rzutu i melas.

Gotowanie pierwszego odcieku na kryształ trwa dłużej, niż gotowanie cukrzycy, ponieważ cukier kryształizuje coraz wolniej w miarę nagromadzenia się niecukrów w syropie; w warnikach mieszadłowych kryształizacja odbywa się szybciej. Można również umieścić należycie ugotowaną cukrzycę II w „kryształizatorach”, zamkniętych walcach, zaopatrzonych w mieszadła.







Straty w cukrze podczas fabrykacji wynoszą 0,8 — 1,0% na wagę buraków; z tego przypada na stwierdzone drogą analizy: w wysłodkach i wodzie dyfuzyjnej np. 0,4—0,5%; w błocie 0,25%; reszta—straty nieoznaczone — przypadają głównie na robotę do soku rzadkiego (niedokładności w polaryzowaniu buraków, straty spowodowane przez drobno-ustroje), nieco na karmelizację i rozpryskiwanie się podczas gotowania.

Dobry cukier surowy I zawiera np:

96,5%	cukru, sacharozy
1,2%	niecukrów organicznych
0,8%	„soli” czyli popiołu
1,5%	wody
<hr/>	
100,0%	

Wartość handlowa tego cukru zależy nie tylko od zawartości w nim cukru, lecz i niecukrów, wskutek bowiem ich obecności część cukru staje się niezdolną do krystalizacji. Miarą wartości jest t. zw. *rendement*, t. j. ilość cukru białego, którą otrzymać można przypuszczalnie z danego cukru surowego drogą rafinowania. Rendement otrzymujemy, odejmując od „polaryzacji” pięciokrotną procentową zawartość popiołu; a więc cukier surowy I składu powyższego o polaryzacji 96,5 posiada rendement 92,5, gdyż  $96,5 - (5 \times 0,8) = 92,5$ . Owe rendement „popiołowe” zostało przyjęte dowolnie, siła bowiem melasotwórcza niecukrów organicznych jest jeszcze większą, niż soli, jednak ani jedna, ani druga nie została dotychczas ściśle oznaczona. Dobry cukier surowy winien posiadać odczyn alkaliczny; obojętny kwaśniej łatwo pod działaniem drobnoustrojów i tworzy cukier przemieniony.

*Rozbiór.* Cukier trzcinowy oznacza się, rozpuszczając 26,00 g. próby (cukru stałego lub syropu) w kolbecie na 100 cm<sup>3</sup> z dodaniem substancji klarujących: wodorotlenku glinowego lub octanu ołowiu (nadmiar ostatniego unikać), poczem dopełnia się wodą do 100 cm, sączy i polaryzuje przesącz w rurce 20 cm. Przyrządy polaryzacyjne do celów cukrowniczych są zaopatrzone w skalę Ventzke’go, która, przy stosowaniu powyższego ciężaru normalnego substancji badanej, pozwala odczytać bezpośrednio procentową zawartość w niej sacharozy. Polarymetry Ventzke-Scheibler-Soleilla o polach barwnych zastąpiono obecnie dokładniejszymi przyrządami półcieniowemi Schmidta i Haenscha.

Gdy produkt badany zawiera poza sacharozą inne jeszcze substancje optycznie czynne, wówczas oprócz polaryzacji zwykłej oznaczamy jeszcze *polaryzację inwersyjną*. Przeprowadzamy ciężar półnormalny cukru badanego w cukier przemieniony, ogrzewając go z kwasem solnym ściśle według przepisu; jeżeli cukier badany jest czystą sacharozą, wówczas otrzymujemy określone skreślenie płaszczyzny polaryzacji w kierunku lewym, według wzoru Clerget’a — Herzfelda:  $z = \frac{100 S}{142,66 - 0,5 t}$ , którym  $Z$  oznacza procentową zawartość cukru,  $S$  ogólną różnicę w polaryzacji w stopniach Ventzkego. Rafinozę, znajdującą się w cukrze, pochodzącym z fabryk, odcukrzających melas, oznacza się według wzorów Creydt’a;  $Z$  (sacharoza) =  $\frac{0,5124 P - J}{0,839}$  i  $R$  (rafi-

noza) =  $\frac{P - Z}{1,852}$ , w których  $P$  oznacza polaryzację bezpośrednią, zaś  $J$  — inwersyjną.

*Cukru przemienionego* dobry cukier surowy nie powinien zawierać wcale. Utworzyć się on może wówczas tylko, gdy cukier kwaśniej podczas przechowywania wskutek zbyt słabego odczynu alkalicznego początkowego. Cukier surowy, zawierający więcej niż 0,05% cukru przemienionego, nie znajduje chętnych nabywców, gdyż ilość cukru przemienionego wzrasta szybko przy przechowywaniu i dla rafinera nie ma żadnej wartości, bowiem cukier przemieniony ulega zniszczeniu podczas rafinowania. Oznaczanie cukru przemienionego w cukrze surowym odbywa się za pomocą roztworu Fehlinga, metodą Herzfelda lub też roztworu węglańcu miedziowo-potasowego Soldainiego i Osta. Ostatni płyn nie działa wcale na sacharozę, gdy tymczasem płyn Fehlinga nieco ją utlenia. Zawartość „soli” czyli popiołu znajdujemy, spiełając cukier z dodaniem paru kropel stężonego H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, co przyspiesza proces. Od wyniku otrzymanego odejmujemy 10%. Wodę oznaczamy przez powolne suszenie w temp. 100°. Niecukier organiczny wyliczamy z różnicy.

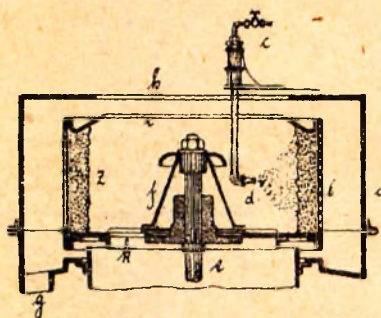


## Rafinowanie cukru.

Cukier surowy w rzadkich tylko przypadkach używa się, jako produkt spożywczy, ze względu na swój wygląd i lepkość; przytem syrop, przylegający do kryształów nadaje mu nieprzyjemny smak; pod tym względem cukier surowy buraczany różni się zasadniczo od cukru surowego, otrzymywanego z trzciny cukrowej, której melas posiada smak i zapach bardzo przyjemny. Zwykle cukier surowy przechodzi do rafinerji, w której przerabiają go na *cukier biały*. Tańsze gatunki cukru białego, mianowicie w postaci pojedynczych luźnych kryształów, wyrabiane również w niektórych fabrykach cukru surowego, otrzymuje się przez „zabielanie” lub przemywanie cukru surowego syropami, gdy tymczasem wyrób gatunków wyższych, rafinady w głowach lub kostkach wymaga ponownego rozpuszczenia kryształu, oczyszczenia roztworu i gotowania w wanniku na cukrzycę rafinadową.

1. Rafinowanie bez rozpuszczania ponownego zdobyło sobie szerokie prawo obywatelstwa; wymaga ono bardzo czystego cukru surowego o dużym ziarnie, wolnego od obcych substancyj nierozpuszczalnych, kurzu, tłuszczów (dodawanych często podczas gotowania) i gruzełków. Oczyszczanie polega na zmywaniu z kryształów, przylegającego do nich żółtego syropu, zapomocą nasyconego roztworu cukru czystego „zabiału”, co się odbywa zwykle na wirówkach. Z cukru surowego i nieco mniej czystego syropu odciekowego wytwarzamy najpierw w mieszadle sztuczną cukrzycę, którą wirujemy i przemywamy cukier podczas biegu wirówki kilkoma porcjami zabiału ciepłego, doprowadzanego z miedzianej dziurkowanej rurki, umieszczonej na środku wirówki. Ostatnie „krycie” odbywa się zapomocą zabiału zupełnie czystego. W ten sposób wszystkie syrop pierwotny zostaje usunięty z powierzchni kryształów.

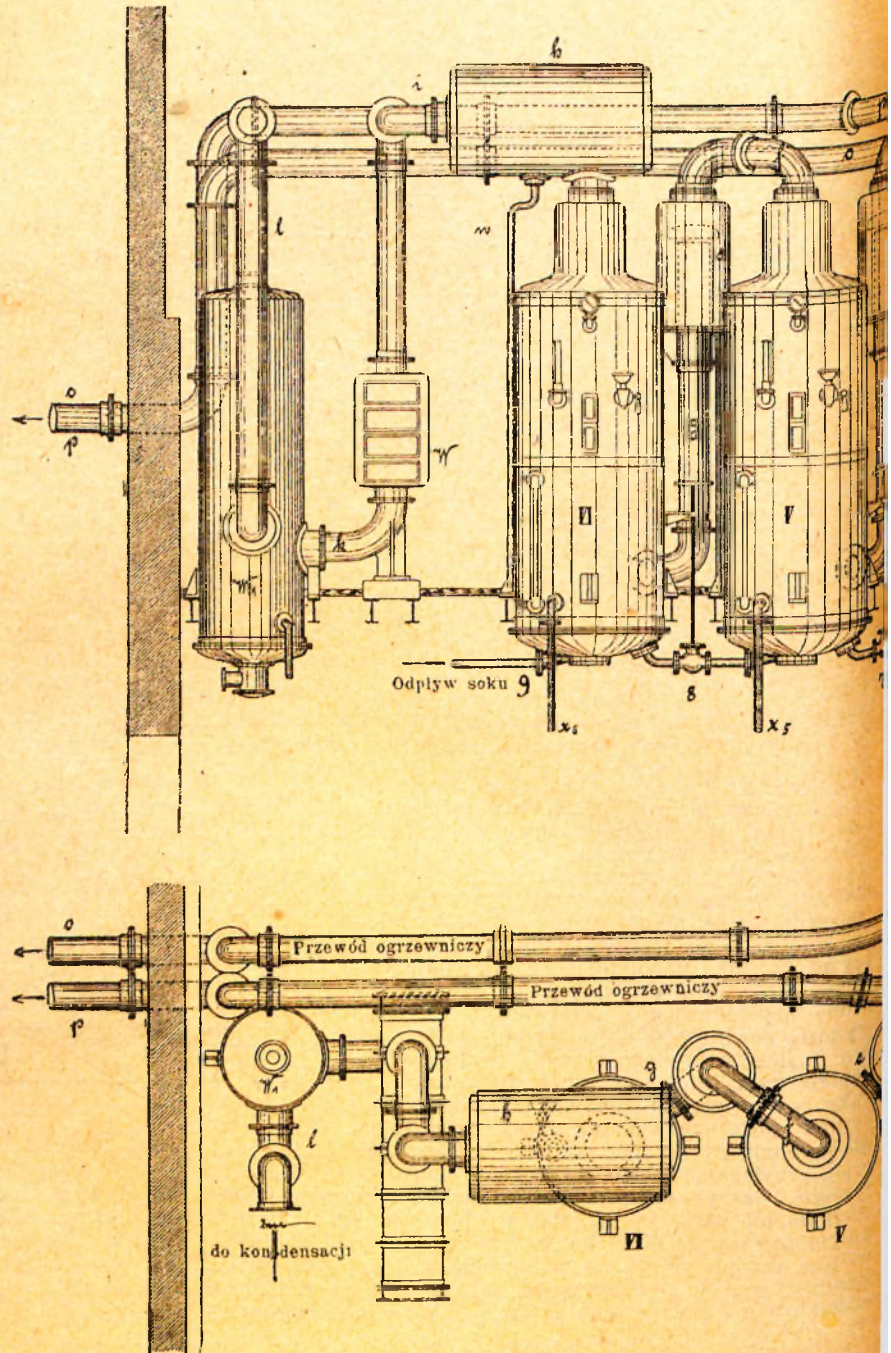
Rafinowanie według *Steffena* odbywa się bez udziału wirówek. W 24 płaskich zbiornikach, zaopatrzonych w dna sitowe przemywa się kolejno cukier przez pokrywanie go zabiałem i następne usunięcie syropu przez odessanie go od dołu. Czysty zabiał przechodzi kolejno przez wszystkie zbiorniki, począwszy od zbiornika, napełnionego cukrem najczystszym. Procedura ta wymaga również cukru grubo krystalicznego. Temperatura otoczenia wynosić powinna 20—22°. Wydajność jest dobra i ilość ostatniego syropu, podlegającego odparowaniu, nie przekracza 10% na wagę cukru surowego. Spółczynnik czystości tego syropu może być wskutek dużej liczby zbiorników obniżony do 70%, czyli do czystości syropu, przylegającego do kryształów cukru surowego. Fabryki cukru surowego białą zwykle nie syropem zabiałowym, lecz pyłem wodnym lub parą. Do zabielania pyłem wodnym służy rozpylacz Körtzinga *cid* (rys. 261), przymocowany do nieruchomego zewnętrznego płaszczu *b* wirówki. Zgęszczone powietrze rozpyla wodę na najdrobniejszą mgłę, która przenika przez warstwę kryształu *z* i wybiela go całkowicie: „zabielanie mgłą wodną”. Otrzymuje się przytem sporo odcieku, ponieważ część kryształów cukrowych rozpuszcza się również.



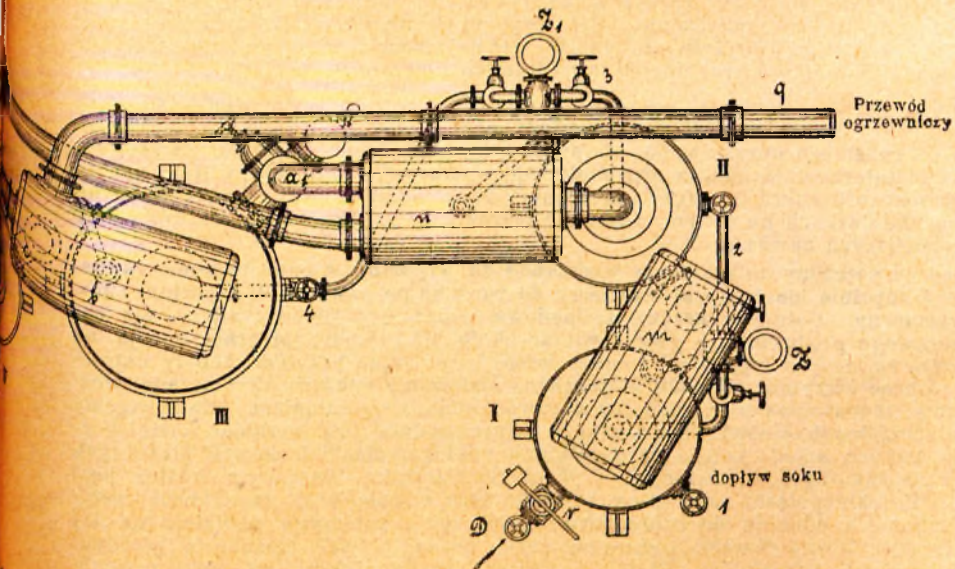
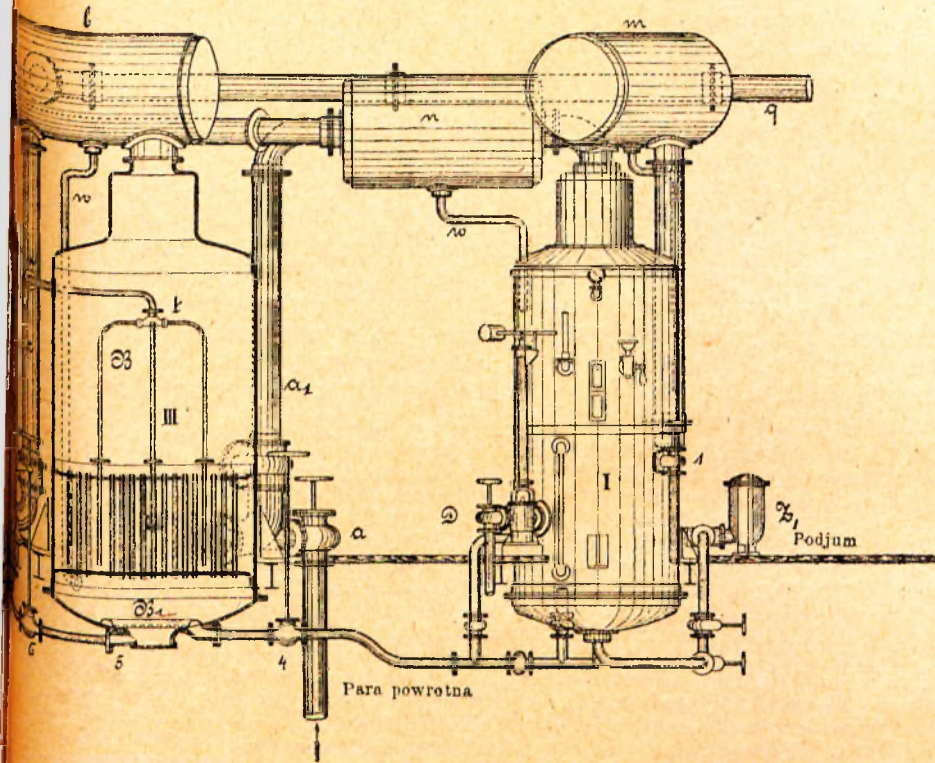
Rys. 261.

Chcąc uniknąć tworzenia się gruzełków, powstających ze zbitych mas kryształu białego, należy utrzymać kryształy w ciągłym ruchu aż do zupełnego wysuszenia. Do celu tego służą tak zw. „granulatory”, walce o podwójnych ścianach, ogrzewane od wewnątrz, obracające się dookoła osi poziomych. Cukier w luźnych białych kryształach nazywa











się *piaskiem* (granulated). Często miele się kryształ biały po wysuszeniu na „puder”. Gatunki te noszą nazwę cukru melisowego.

2. Rafinowanie po uprzednim rozpuszczeniu daje najprzedniejsze gatunki rafinady, rafinadę w głowach i kostkach, i cukier lodowaty (kandys). Cukier surowy bieli się zabiąłem na wirówkach, poczem rozpuszcza w wodzie na syrop o 60 — 70° Bxa. W razie potrzeby oczyszcza się go przez dodanie mleka wapiennego, saturuje dwutlenkiem węgla lub siarki i filtruje przez węgiel kostny.

*Węgiel kostny* stosuje się we wszystkich prawie rafinerjach. Składa się on z 75—80%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 6—10%  $\text{CaCO}_3$ , 1% fosforanu i węglanu magnezowego, 7—10% węgla i nieznacznych ilości innych domieszek. Działanie oczyszczające węgla kostnego polega na adsorbacji substancji barwiących, niecukrów organicznych i soli rozpuszczonych, szczególnie soli wapnia i magnezu; z cukrzanu wapiennego węgiel zatrzymuje wapno. Substancje te wydzielić możemy z węgla drogą przemysłu, lecz proces ten odbywa się bardzo powoli, gdy tymczasem cukier zatrzymany przez węgiel kostny wymywa się wodą z łatwością.

Węgiel kostny w kawałkach wielkości grochu lub orzecha laskowego najpierw się harfuje i przesiewa w celu usunięcia miazgi, poczem napełniamy nim filtry, żelazne walce o wysokości 6—10 m i średnicy do 1 m. Walce te u góry i dołu posiadają dna siatkowe, które pokrywamy serwetami cedzidłowymi. Syropy filtrujemy na gorąco. Filtrów takich posiada każda fabryka dużą ilość. Bateria poszczególna składa się z trzech filtrów; najpierw wprowadzamy parę w celu ogrzania zawartości filtrów, później wpuszczamy syrop, poczem filtr wysładzamy wodą. Gdy filtr 1 przestanie już działać, wyłączamy go i łączymy 2 i 3 z 4 i t. d. Węgiel wyczerpany regenerujemy: traktujemy go przez czas dłuższy kwasem solnym, którego ilość winna być tak wyliczona, by rozpuściła jedynie węglany i fosforany, zaabsorbowane przez węgiel, nie naruszając przytem soli wapiennych, stanowiących składnik węgla w jego stanie pierwotnym, tak zw. „wapna konstytucyjnego”. Wygotowujemy następnie gips i zaabsorbowane niecukry roztworem sody, nie dopuszczając do fermentacji, przemysujemy wodą, suszymy i prażymy w temperaturze umiarkowanej 400—450°. Prażenie odbywa się w grupach pionowych rur żelaznych, których część środkowa znajduje się w ogniu. Zawarty w nich węgiel kostny przesuwany od góry ku dołowi, skąd stopniowo się odbiera po ochłodzeniu. Pył węglowy i węgiel, w którym zawartość pierwiastka węglowego obniżyła się poniżej pewnej normy i który wskutek tego nie nadaje się już do celów filtracyjnych, sprzedaje się fabrykom superfosfatu.

Nowa metoda Soxhleta umożliwia nawet rafinerjom obchodzenie się bez węgla kostnego. Jeżeli kryształ został dokładnie wybielony na wirówkach, wystarcza wówczas do zupełnego oczyszczenia starannie przeprowadzone cedzenie. Zwykłe cedzenie na błotniarkach w danym przypadku nie wystarcza. Rafinerja w Halli nad S. dodaje do roztworu cukru 0,1—0,5% mieszaniny ziemi okrzemkowej z mąką drzewną i cedzi na błotniarkach na zimno. Cedzenie odbywa się szybko i daje roztwór wolny od najdrobniejszych zawiesin.

Ulep oczyszczony gotuje się w warnikach na kryształ; w celu nadania rafinadzie koloru zupełnie białego, wprowadzamy do warnika po związaniu kryształu odrobinę ultramariny. Gotowa cukrzyca rafinadowa winna być nieco rzadszą, niż cukrzyca surowego produktu I, a więc zawierać około 10% wody; przerabiamy ją na głowy, kostki, rafinadę w kryształach i cukier lodowaty, stosując przytem metody najrozmaitsze. Chcąc otrzymać rafinadę w głowach, rozlewamy cukrzycę w blaszane stożkowe formy, zaopatrzone u wierzchołka w otwór, bielimy ją zabiąłem, odwirowujemy syrop na specjalnych wirówkach i saszmy. Najwygodniej jest wyrabiać kostki bezpośrednio; metoda *Adanta* polega na napełnianiu cukrzycą płaskich naczyń blaszanych o bokach prostokątnych, ustawionych w okrągłym zbiorniku blaszanym wzdłuż jego promieni. Po skrzepnięciu całej masy, zbiornik wraz z całą jego zawartością wstawia się z pomocą żorawia do bębna wirówki, wiruje i przemysujemy zabiąłem na tej samej wirówce. Można również wytwarzać płyty, prasując masę, złożoną z pojedynczych wilgotnych kryształów. Płytki wysuszone rozpiłowujemy na laski pryzmatyczne, które z kolei „rębacz” rozbija na kostki.

*Rafinada w kryształach* jest to cukier w postaci wszechstronnie wykształconych dużych kryształów, otrzymywanych przez odpowiednie gotowanie w warniku samym.



*Cukier lodowaty*, otrzymujemy drogą starannej krystalizacji z ulepu rafinadowego, ugotowanego do nitki. Krystalizacja odbywa się w dużych zbiornikach z zawieszonymi w nich nitkami, na których tworzą się pierwsze kryształy, dochodzące następnie do znacznej wielkości. Szczególniej poszukiwany jest cukier lodowaty brunatny z syropów, otrzymywanych przy surowej fabrykacji cukru z trzciny cukrowej; odznacza się on nader przyjemnym smakiem i zapachem. Duże pojedyncze kryształy cukru lodowatego otrzymać można przez „krystalizację w ruchu” w oziębianych krystalizatorach Wulffa-Bocka. Ostatnie syropy rafinerskie idą do handlu jako *melas rafinerski*. Melas ten zawiera znacznie więcej niecukrów, niż melas z fabrykacji surowej; wobec kilkakrotnego gotowania, niepodobna uniknąć zupełnie karmelizacji (ilość ta nie przekracza drobnych ułamków procentu).

Od czasów wojny wiele cukrowni w (Niemczech) wyrabia do spożycia *syrop buraczany*; zwykły sok gęsty oczyszczony 60° Bxa inwertuje się do pewnego stopnia z trochę kwasu  $H_2SO_4$  w 75°, następnie po zubożeniu kwasu mlekiem wapiennym zagęszcza się do 65° Bxa.

Cukier rafinowany jest jednym z najczystszych wytworów wielkiego przemysłu chemicznego. Najlepsze gatunki rafinady w głowach, kostkach lub kryształach pojedynczych zawierają do 99,95% sacharozy, część pozostałości przypada na wodę. Mniej czyste cukry białe zawierają rzadko mniej niż 98% sacharozy, z wyjątkiem cukru melasowego, w którym zawartość rafinozy dochodzi czasem do kilku odsetek.

### Odcukrzanie melasu.

Po kilkakrotnem gotowaniu soku buraczanego i każdorazowem odwirowaniu utworzonego kryształu, spólczynnik czystości ostatniego odcieku spada do 63—60; z odcieku tego — *melasu*, — w którym nagromadziła się znaczna ilość niecukrów, cukier już wykryształizować nie może. Melasu otrzymuje się w cukrowni zwykle 2,2—2,6% na wagę buraków.

Melas jest to gęsty ciemnobrunatny syrop o odczynie alkalicznym o mniej więcej 80° Bxa = 43° Bé; wartość handlową melasu wyznaczają stopnie Bxa, czyli ilość zawartej w nim suchej substancji. Melas z fabrykacji surowej zawiera około 50% cukru, 20% niecukrów organicznych, 10% soli i 20% wody. Zawartość rafinozy w melasie wynosi 0,5—1%; substancja ta przechodzi do cukru, otrzymywanego z melasu i utrudnia jego krystalizację. Melas normalny zawiera również nieznaczne ilości cukru przemienionego. Niecukier organiczny składa się z dekstranu, kwasu mlekowego, szczególnie zaś ze związków azotowych: betainy (kilka procent.) i kwasów aminowych: asparaginowego i glutaminowego, leucyny, izoleucyny, tyrozyny; ogółem około 2% N na wagę melasu. Do melasu przechodzi prawie połowa azotu, zawartego w soku dyfuzyjnym. Z powyższych 16% soli przypada 5% na  $K_2O$ , który z ługów pomelasowych otrzymać możemy zawsze prawie z powrotem. Melasy rafinerskie zawierają około 60% cukru i znacznie mniej soli.

Melas albo odcukrzamy, albo też przefermentowujemy na alkohol. Przed 50-ciu laty przerabiano go wyłącznie prawie w gorzelniach melasowych. Wynaleziono później sposoby odcukrzania melasu i wydobyć z niego cukier jako takiego stało się procedurą zyskowniejszą, niż przerabianie melasu na spirytus. Z początku przeprowadzano odcukrzanie w fabrykach cukru surowego, stosując metody osmozowania i elucji alkoholowej. Od roku 1880 odcukrzanie melasu odbywa się prawie wyłącznie według metody stroncjanowej, z którą metody dawne spólczynniczo nie mogą. Odcukrzanie odbywa się w specjalnych fabrykach, w których cukier, otrzymany z melasu, przerabia się bezpośrednio na cukier biały.

Przed wybuchem wojny europejskiej, wobec niskich cen cukru, zużywano część melasu na paszę dla inwentarza, podniosło to cenę me-



lasu tak dalece, że mogło zachwiać byt zarówno fabryk, odcukrzających melas, jak i gorzelni melasowych. Stosując melas, jako paszę, miesza się go z suszonymi wysłodkami, makuchami, kwiatem słodowym, często z torfem (10—20% torfu, 75—80% melasu) i daje się go krowom mlecznym, wołom opasowym i koniom. Niewielką ilość melasu zużywają również fabryki farb, cykorji i szuwaksu.

*Osmoza*, wynaleziona w r. 1864 przez Dubrunfauta, polega na procesie dializy, który zachodzi pomiędzy melasem i wodą przez oddzielający dwie te substancje papier pergaminowy. Przez błonę tę przechodzą z melasu do wody najpierw sole nieorganiczne, później cukier, zaś niecukry koloidalne zostają przez pergamin zatrzymane. Pergamin jest rozpięty na ramach drewnianych, które zestawiamy, jak w błotniarce, naprzemian ramy melasowe i wodne. Usuwamy tylko sole najłatwiej dyfundujące, mianowicie 60—70% ogólnej zawartości chlorków alkaliów. Z otrzymanego tym sposobem roztworu, którego współczynnik czystości podniósł się o 6—10, przez gotowanie w garnku część cukru wydziela się w postaci kryształów. Ze 100 kg. melasu otrzymuje się np. 17,5 kg. surowego cukru osmowego i melas końcowy, użytkowany jako pasza. Woda osmowa, zawierająca 3—5% soli, nadaje się jako roztwór zbyt rozcieńczony jedynie do zraszania pól.

*Elucja*, pierwsza „chemiczna” metoda odcukrzania melasu, wprowadzona w roku 1870 przez Scheiblera, polegała na przeprowadzaniu cukru w stały cukrzian trójwapniowy. Ponieważ cukrzian ten pod działaniem zimnej wody ulega rozkładowi, Scheibler wylugowywał melas nawapniony 35%-wym alkoholem. Proces ten odbywał się planowo w żelaznych walcach; z pozostałego cukrzianu trójwapniowego otrzymywano cukier przez saturowanie dwutlenkiem węgla. Ługi elucyjne poddawano dystrylacji w celu wydobycia z nich z powrotem alkoholu i po należytem stężeniu stosowano jako nawóz lub wyprażano. Zapomocą metody elucyjnej wydobywano tylko 30—35% ze 100 melasu. Obecnie metodę tę zarzucono zupełnie.

*Separacja*. Jeżeli strącimy cukier z rozcieńczonego roztworu melasu nie trzema cząsteczkami wodorotlenku wapniowego, lecz ośmioma, wówczas osad utworzony z cukrzianu trójwapniowego i nadmiaru wodorotlenku wapniowego, przemyć możemy, jak to wykazał Steffen, zimną wodą, nie rozpuszczając strąconego cukru. Melas rozcieńczamy wodą, aby roztwór zawierał 7% cukru, do ostatniego wprowadzamy małe porcje, starannie przytem mieszając dokładnie wypalone i jak najdrobniej zmielone wapno niegaszone w ilości 100—120% na wagę cukru, znajdującego się w roztworze. Proces odbywa się w „mieszadłach oziębiających”, stojących walcach, zaopatrzonych w rury oziębiające i skrzydła stale mieszające. W mieszadłach tych ciepło, wyzwalane podczas reakcji, zostaje szybko odprowadzane; temperatura nie powinna przekraczać +15°. Najpierw się rozpuszcza tlenek wapnia, poczem stopniowo zaczyna się strącać cukier, jako cukrzian trójwapniowy, tem zupełnie, im drobniejszy był tlenek wapnia i im temperatura była niższa. Cukrzian, zmieszany z nadmiarem wodorotlenku wapniowego, cedzi się na cedziłach prasowych, przemywa i przesyła na stację defekacyjną fabrykacji surowej, na której zastępuje wapno. Metodą tą otrzymać możemy przeszło 40% cukru z melasy o czystości 92—95. Cukier ten zawiera rafinozę.

Ze wszystkich metod „wapniowych”, stosowanych do odcukrzania melasu, metoda powyższa jest najlepszą i bezpośrednio związaną z wyrobem cukru surowego z buraków. Przerób dalszy cukrzianu, zawierającego bardzo duże ilości wapna, przez rozkładanie go wodą i saturowanie dwutlenkiem węgla sam przez się nie opłaca się. Obecnie pracuje się według „metody separacyjnej Steffena” w sposób następujący: po odwirowaniu cukru surowego I, wszystek odciek mieszamy z jak najdrobniej zmielonem palonem wapnem (3% na wagę buraków) w mieszadle oziębiającem, poczem cedzimy przez cedziła prasowe i osad przemywamy. Osadu, będącego trójwapniowym cukrzianem, używamy do defekowania soku buraczanego; jako produkty końcowe mamy jedynie: cukier surowy I i ługi po odcukrzeniu; melasu nie otrzymujemy wcale. Ujemną stroną procesu separacji jest strata zupełna niecukrów melasu wskutek zbyt wielkiego rozcieńczenia ługów końcowych.

*Odcukrzanie zapomocą wodorotlenku strontowego* Wodorotlenek strontu tworzy z sacharozą cukrzian dwustrontowy  $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot 2SrO$ , prawie zupełnie nierozpuszczalny w gorącym roztworze wodorotlenku strontowego. Osad ten strąca się podczas gotowania w postaci drobnych ciężkich kryształków. Zimna woda cukrzian ten rozkłada powoli; cukier przechodzi do roztworu z częścią wodorotlenku strontowego, jako cu-



krzan jednostrontowy  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , SrO, gdy tymczasem prawie połowa wodorotlenku strontowego, trudno rozpuszczalna w zimnej wodzie, wykryształizowuje się z niej w kształcie płytek. Cukrzan jednostrontowy jest też trudno rozpuszczalny w zimnej wodzie, krystalizuje jednak tak powoli, że nie nadaje się do strącania cukru (metoda jednocukrzanowa Scheiblera). W technice znajduje zastosowanie jedynie cukrzan dwustrontowy; metodę tę wynaleźli Maks i Emil Fleischerowie i od roku 1871 stosuje się ją w rafinerji Dessauskiej, specjalnie w tym celu zbudowanej. Później powstały inne fabryki, jak np. Żytyń na Wołyńniu. Jednocześnie dzięki tym fabrykom powstał przemysł strontowy; przedtem preparaty strontowe znajdowały zastosowanie jedynie do wyrobu czerwonych ogni sztucznych.

Tlenek strontu, potrzebny do odcukrzania, otrzymywano dawniej ze *stronejanitu*, węglanu naturalnego (izomorficznego z aragonitem) znajdującego się w Westfalji i na Uralu. Ponieważ ilość jego nie wystarcza, zwrócono się do *celestynu*, siarczanu strontowego,  $SrSO_4$ , tworzącego duże pokłady w Anglii i na Sycylii. Przemieniamy siarczan w węglan, prażąc go z sodą, przyczem odpada siarczan sodowy, lub też prażymy siarczan strontowy z węglem i otrzymujemy tą drogą siarczek strontowy, SrS. Z roztworu wodnego tego siarczku strącamy węglan strontowy dwutlenkiem węgla. Z węglanu strąconego wyrabia się na wilgotno cegiełki, suszy się je i wypraża w temperaturze białego żaru do tlenku strontowego, SrO (w piecu gazowym komorowym Mendheima str. 245). Ponieważ węglan strontowy oddaje swój  $CO_2$  znacznie trudniej niż węglan wapniowy, nie można go więc wypalać ani w piecach wapiennych, ani nawet w piecu Hoffmanowskim. Główna część węglanu, otrzymana podczas procesów fabrykacyjnych, wraca do ruchu i węglanem świeżym uzupełnia się jedynie straty, które wynoszą około 2% na wagę melasu.

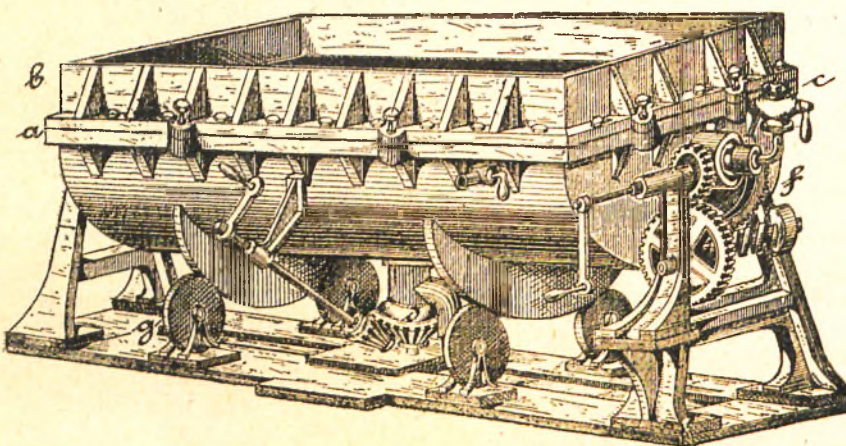
Masę, wyżarzoną w piecu, zawierającą oprócz SrO nieco nierozłożonego węglanu, siarczanu, krzemianu i glinianu, gasimy na wodorotlenek strontowy,  $Sr(OH)_2$ , rozpuszczający się w gorącej wodzie w dużych ilościach. Proces gaszenia odbywa się w żelaznym bębnie zamkniętym, poczem zawartość jego wygotowujemy z wodą i oddzielamy roztwór nasycony na gorąco od osadu na wirówkach przelewowych (Hildesheim); wirowanie odbywa się jako proces ciągły; klarowny płyn przelewa się górą, osad zaś pozostaje w bębnie (bęben jest niedziurkowany). Roztwór, zawierający około 85%  $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$  przechodzi do krystalizatorni i umieszcza w skrzyniach żelaznych, w których wodorotlenek strontowy wykryształizowuje się po oziębieniu. Osad, wzbogacający się coraz bardziej w sole wapniowe, tworzące jako osad lżejszy warstwę górną, po uprzednim zdjęciu warstwy tych soli, wygotowujemy powtórnie z wodą i regenerujemy, siarczan i krzemian strontu przemieniamy w węglan zapomocą sody; węglan powraca do pieca gazowego.

Wodorotlenek strontowy,  $Sr(OH)_2 + 8H_2O$  krystalizuje w płytkach tetragonalnych bardzo trudno rozpuszczalnych w wodzie zimnej; 100 części wody rozpuszcza:

w temp. 100°	--	80,0	części	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$
"	50°	—	5,8	" "
"	20°	—	1,8	" "



*Otrzymywanie cukrzanu.* 100 części melasu rozcieńczamy 3 — 400 częściami wody i mieszamy z mniej więcej 125 częściami wodorotlenku strontowego, poczęści w postaci ługów, tak, by na jeden mol cukru przypadły 3 mole tlenku strontowego. Gotujemy w żelaznych kociach, zaopatrzonych w mieszadła, parą, wprowadzaną bezpośrednio do kociów, aż do zupełnego strącenia się cukrzanu, nierozpuszczalnego w roztworze pozostałym, spuszczaemy całą zawartość kociów na gorąco na „ssawki”, odciągamy ług wraz z niecukrami i przemywamy kilkakrotnie wrzącym ługiem strontowym.



Rys. 262.

Do odciągania i przemywania służą „ssawki” (rys. 262), skrzynie o półokrągłym przekroju prostopadłym, zaopatrzone na poziomie *a* w dno z dziurkowanej grubej blachy żelaznej, pokrytej siatką mosiężną. Siatkę tę pokrywamy mocną tkaniną filtracyjną, której brzożę przytrzymują szczerlnie boki ramy *b*. W przestrzeni, znajdującej się pod ramą cedzidłową znajduje się dziurkowana rura, łącząca się z pompą powietrzną zapomocą kranu *c*. Osad wraz z cieczą spuszczaemy na gorąco na tkaninę cedzącą *i*, łącząc przestrzeń dolną z pompą powietrzną, odciągamy najpierw ciecz mateczną, później zaś, ługi, któremi następnie osad na ssawce przemywamy. Zbieramy osobno brunatny ług mateczny, osobno ługi zabielające; dokonywamy rozdziału tego przez obrót rury odprowadzającej *d*. Dla ułatwienia wyjęcia osadu z ssawki przechylamy ją na bok zapomocą kół zębatach, znajdujących się u *f*, przyczem toczy się ona na rolkach *g*. Do roboty powyższe ssawki są bez porównania dogodniejsze, niż cedzidla prasowe lub wirówki, dzięki dużej swej powierzchni ssącej, łatwo przytem dostępnej.

*Chłodnia.* Przemyty cukrzau umieszczamy w małych skrzynkach żelaznych, ustawionych na wagonikach, pokrywamy go wodą i przewozimy do długich kanałów chłodni, przez które przechodzi stale prąd zimnego powietrza, dostarczany przez silne wentylatory.

Podczas gorących dni letnich obniżamy temperaturę powietrza do pożądanej normy, około 15°, przepuszczając je przez kanały oziębiające, w których rozpylamy wodę. Podczas powolnej wędrówki po kanałach chłodni, trwającej 30 — 40 godzin cukrzau ulega rozkładowi, rozpada się, mianowicie, na roztwór cukrowy, zawierający wodorotlenek strontu i kryształy czystego wodorotlenku strontowego. Jeżeli oziębianie trwa zbyt długo, wówczas razem z wodorotlenkiem strontowym wykrystalizować może i cukrzau jednostrontowy, czemu jednak możemy łatwo zapobiec, przyspieszając proces oziębiania zapomocą maszyn oziębiających.

Produkt, wychodzący z chłodni, wirujemy i saturujemy roztwór cukrowy zapomocą dwutlenku węgla w sposób zwykły. Dwutlenek węgla odciągamy z pieca ko-



morowego, w którym wypala się węglan strontowy. Po saturacji powtórnej cedziny przez cedzidła prasowe i otrzymujemy z jednej strony roztwór cukrowy wolny od wodorotlenku strontowego, który przechodzi do „rafinerji”, z drugiej zaś — węglan strontowy, który wypalamy w gazowych piecach komorowych z powrotem na tlenek strontowy. Na rafinerji przerabiamy roztwór cukru w sposób zwykły, najpierw na stacji wyparnej na sok gęsty, następnie w warnikach — na cukrzyce. Cukrzyce wlewamy i po zabieleniu produktu na wirówkach otrzymujemy cukier biały.

Rafinowany cukier strontowy zawiera zwykle kilka odsetek rafinozy, którą wodorotlenek strontu strąca wraz z sacharozą, cukier ten wskutek tego krystalizuje gorzej i otrzymywanie z niego głów i kostek jest połączone z trudnościami; zwykle przechodzi do handlu pod postacią drobnego kryształu (zresztą czystego) lub rafinady mielonej. Odcieki gotujemy na kryształ; otrzymane przytem cukrzyce „dojrzewają” w mieszadłach. Kryształy cukru ostatnich rzutów mogą zawierać 10 — 15% rafinozy. Część syropów dostaje się do handlu, jako produkt spożywczy „syrop jadalny”. Metodą strontową otrzymać możemy ze 100 cz. melasu 42—45 cz. cukru, więcej, niż zapomocą innych metod odcukrzania.

*Wywar.* Stosując strontową metodę odcukrzania, otrzymujemy nader cenny produkt uboczny, mianowicie *wywar* melasowy. Ługi brunatne odciągnięte od cukrzanu odparowują się w wyparnicach Kestnera (str. 487) i przenosi następnie do krystalizatorni, w której większa część wodorotlenku strontowego wydziela się w postaci kryształów, resztę strącamy  $\text{CO}_2$ , jako węglan. Otrzymany w ten sposób roztwór, niezawierający już ani cukru, ani wodorotlenku strontowego, ma nazwę *wywaru*. Wywar ten zawiera niecukry melasu, przedewszystkiem wszystkie potas i  $\frac{1}{3}$  azotu, zawartego w soku buraczanym. Z 300 kg. melasu otrzymujemy 100 kg. gęstego wywaru o cięż. wł. 1,4, 75% zawartości suchej substancji i 4% N, bogatego w betainę (10 — 15%, kwas glutaminowy, leucynę i bezazotowe kwasy organiczne (15%), przeważnie kwas mlekowy. Wywar wypalano dawniej w otwartych piecach płomiennych na „węgiel wywarowy“, przyczem tracono, oczywiście, wszystkie substancje organiczne; dziś oprócz węgla wywarowego (około 10% na wagę melasu) otrzymujemy z wywaru również cyjanek i amonjak (str. 115 i 161).

*Inne metody cukrzane.* Do odcukrzania melasu nadawałby się bardzo cukrzany jednobarowy,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  BaO, który otrzymuje się przez zadanie roztworu cukrowego wodorotlenkiem barowym. Cukrzany ten jest prawie nierozpuszczalny w roztworze wodorotlenku barowego. Otrzymywanie jednak z powrotem tlenku barowego z węglanu drogą prażenia wymaga temperatury tak wysokiej (str. 119), że zadanie to dotychczas nie zostało rozwiązane w sposób zadowalający. Nie rozpowszechniła się również metoda ołowiawa, polegająca na strąceniu cukrzanu dwuołowiawego,  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$   $2\text{PbO}$  (z powodu trujących własności Pb).

## Cukier z trzciny cukrowej. Cukier kolonialny.

Lit. Krüger, Das Zückerrohr, 1899.

Trzcina cukrowa, *saccharum officinarum*, należy do rodziny traw, na 2—6 m. wysoka i 4—6 cm. gruba pochodzi z Indyj i Chin, uprawia się ją przeważnie w Indiach Wschodnich i Zachodnich, w Ameryce Południowej, na Hawaj, Filipinach i we wszystkich prawie krajach podzwrotnikowych. Europa południowa (Sycylja, Hiszpanja, Kreta) posiadała za czasów panowania Arabów kwitnące plantacje trzciny cukrowej, które, z wyjątkiem nieznacznych pozostałości w Hiszpanji, zniknęły zupełnie. Rynek cukrowy notował w r. 1919/20 następującą produkcję cukru z trzciny cukrowej:



Stany Zjednoczone (Portoriko, Luizjana, nie licząc cukru buraczanego) . . . . .	530000	t
Hawai . . . . .	725000	"
Kuba (produkcja silnie wzrasta) . . . . .	4000000	"
Ameryka Środkowa (Haiti, Meksyk) . . . . .	1070000	"
Ameryka Południowa (Peru, Brazylja, Argentyna) . . . . .	682000	"
Jawa (holenderska) . . . . .	1350000	"
Indje brytańskie . . . . .	2800000	"
Formoza (Japonja, stały wzrost) . . . . .	300000	"
Afryka francuska (wyspa Maurycego, Reunion) . . . . .	105000	"
Australja (Queensland) Egipt, kolonje angielskie . . . . .	720000	"
Hiszpanja (oprócz 120000 t. cukru buraczanego) . . . . .	6000	"
Razem 12 milj.		t

Według innych źródeł liczby te są zbyt wysokie. Nadmienić jednak trzeba, że liczby te nie obejmują soku trzcinowego, idącego na spożycie bezpośrednie i nie objętego statystyką.

Burak cukrowy uszlachetniony zdążył już prześcignąć trzcinę cukrową co do czystości soku i zawartości cukru. Średnia cukrowość trzcin cukrowej wynosiła w r. 1914/15 na Kubie 12,8% cukru. W kierunku uszlachetnienia trzcin cukrowej zrobiono dotychczas bardzo niewiele, chociaż Holendrzy dokładali na Jawie w tym kierunku wszelkich starań. Słynna oddawna trzcina *Chelidona* podlega wielu chorobom, wywołanym przez grzybki i pasorzyty. Wprawdzie, dzięki żywności krajów podwzrostnikowych jeden zbiór trzcin cukrowej równoważy dwukrotny prawie zbiór buraków, wynosi on przeciętnie 100 ctn. metr. a niekiedy nawet 150 ctn. metr. cukru z 1 hektara, lecz liczyć się należy z tem, że trzcina do dojścia do dojrzałości wymaga  $1\frac{1}{4}$ — $1\frac{1}{2}$  roku. Najlepiej urządzone fabryki na Jawie i Kubie (200 fabryk w r. 1917) mogą wprawdzie produkować cukier nieco taniej, niż nasze cukrownie buraczane, wszelkie jednak obawy co do możliwości zabicia przemysłu cukrowniczego buraczanego przez trzcinowy są zupełnie płonne. Kulturalne państwa europejskie rozporządzają wielkimi zasobami inteligencji, środków technicznych i komunikacyjnych i taniego materiału opałowego, których często braknie w krajach podwzrostnikowych; otrzymywanie surowego soku trzcinowego jest połączone z większymi trudnościami, niż otrzymywanie surowego soku buraczanego. Sok ten w wysokiej temperaturze krajów podwzrostnikowych ulega niesłychanie łatwo rozkładowi i zawiera zawsze cukier przemieniony w ilościach, przekraczających często 1%.

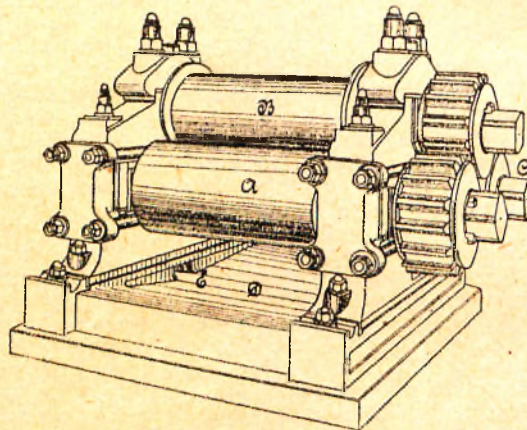
Większość drobnych plantatorów Indyj Wschodnich i Zachodnich otrzymuje z trzcin sok zapomocą wadliwych młynów, które umożliwiają otrzymanie zaledwie 30—40% ogólnej zawartości cukru w trzcinie. W fabrykach większych ilość ta, rzecz prosta, jest większa i dochodzi do 70—80%. Sok z trzcin, odpowiednio pociętej, po usunięciu części uszkodzonych, w których rozpoczął się już proces fermentacyjny, wytłaczany jest natychmiast zapomocą drewnianych, kamiennych lub żelaznych (łanych) walców. Na rys. 263 widzimy spóczesną prasę do trzcin cukrowej, używaną na Jawie. Z trzech walców z żelaza łanego, wałek górny *B* otrzymuje napęd bezpośrednio. Wałek ten wprawia w ruch zapomocą kół zębatach walce *A* i *C*, które poruszają się w kierunkach przeciwnych. Trzcina, wprowadzona między *A* i *B*, przechodzi między dwoma parami walców i wyrzuca się z *BC*. Sok spływa do *DE*. Zwykle tłoczy się kilkakrotnie; tłoczenie potrójne daje 77—80% soku. Wytłoczyny t. zw. „bagassa”, zawierające jeszcze 15—30% ogółu cukru, służą jako opał, często jedyny w danej miejscowości.

Sok mieszamy w otwartych „paniach defekacyjnych” z niewielką ilością wapna, 0,2—0,5% na wagę soku, i doprowadzamy do wrzenia; powyższa ilość wapna



nie wystarcza do nadania sokowi wyraźnego odczynu alkalicznego. Większa ilość wapna wprawdzie odczyn ten z początku nadaje, znika on jednak po zagotowaniu soku wskutek kwasów, powstających jako produkty rozkładu cukru przemienionego, przy czem sok barwi się na kolor ciemnobrunatny. Pienisty osad z powierzchni wrzącego soku usuwamy zapomocą czerpaków; po wyparowaniu do mniej więcej 25° Bó gotowanie przerywamy, czekamy, aż się ciecz odstoi, poczem sok klarowny albo ściągamy do innych małych panwi, w których gotujemy go do „nitki”, lub też, jak to ma miejsce w fabrykach dużych, gotujemy w warkach próżniowych na kryształ. Syrop oddzielamy od kryształu albo sposobem dawnym (ściekanie z głów), albo też na wirówkach.

W niektórych krajach, mianowicie na Jawie, Kubie, w Egipcie, Argentynie, Brazylii i innych, istnieją fabryki, zaopatrzone we wszystkie przyrządy, jakimi rozporządza nasze najlepsze europejskie cukrownie buraczane; posiadają więc cedzidła prasowe, wirówki, wyparnice i t. p. Próbowano również zastosować dyfuzję do trzciny cukrowej, lecz próby się nie powiodły. Z rośliny tej, bogatej w kwas krzemowy, trudno jest otrzymać krajankę, przytem krajanka ta zlega się i po wylugowaniu nie da się zastosować, jako materiał opałowy. Na Jawie otrzymano w latach 1894—1900, przy cukrowości 16 (18)<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, przeciętnie 9,6 — 11<sup>0</sup>/<sub>0</sub> cukru. Z 1 ha w r. 1907—przeciętnie 100 ctn. metr. cukru w 188 fabrykach.



rys. 263.

Wydajność na Kubie wynosiła w roku 1914/15 — 10,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, w Egipcie 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> cukru stałego i 2,4<sup>0</sup>/<sub>0</sub> melasu, na Hawaj 13<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Znaczna ilość cukru z trzciny idzie na spożycie, jako cukier surowy, t. zw. „muskovade” (masse cuite). Produkt ten cieszy się dużym popytem ze względu na swój aromatyczny smak; przeważającą jednak jego ilość przerabiają duże rafinerje angielskie i Stanów Zjednoczonych na cukier biały. Cennym produktem ubocznym jest melas trzciniowy, zawierający obok cukru trzciniowego (sacharozy) dużo cukru przemienionego i substancyj aromatycznych. Melas ten jest poszukiwanym syropem spożywczym. Drogą fermentacji, a następnie dystalacji, otrzymujemy z melasu tego prawdziwy rum i arak.

## Cukier z sorga, palm i klonów.

Przed 30 laty zaprowadzono w Stanach Zjednoczonych tytułem próby uprawę na większą skalę *prosa cukrowego*, *sorghum saccharatum*, *amber cane*, należącego również do rodziny traw. Jednak przerób soku z tej rośliny nastreczył wiele trudności z powodu znacznej zawartości w nim niecukrów i cukru przemienionego, udaje się więc otrzymać z niego małe tylko ilości cukru kryształicznego. Skład cukrzycy wynosił w pewnym przypadku: 53,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> sacharozy, 13,6<sup>0</sup>/<sub>0</sub> cukru przemienionego, 5,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> niecukrów organicznych, 4,7<sup>0</sup>/<sub>0</sub> popiołu i 23,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> wody. Próby zawiodły pomimo znacznych zasiłków, udzielonych przez rząd, i zwrócono się ku uprawie buraków cukrowych; uprawa ta rozwija się coraz pomyślniej.

Z soku *palmi kokosowej* otrzymuje się w Indiach Wschodnich około 140,000 t. cukru. W Bengali istnieją duże plantacje palm kokosowych i innych palm cukrowych. Na plantacjach tych palmy bez wielkich nakładów dają w przeciągu 25 — 30 lat około 37 kg. cukru surowego z jednego drzewa rocznie.

*Klony cukrowe* dostarczać mają w Ameryce północnej i Kanadzie około 15000 t. rocznie cukru stałego i drugie tyle syropu. Na wiosnę z każdego drzewa, które dosięgnąć może wieku 200 lat, odciągają dziennie 10 — 20 litr. soku. Sok zawiera 2 — 3,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> cukru, wyłącznie prawie sacharozy i spożywa się przeważnie w postaci syropu. Zauważyć się daje stopniowy lecz silny zanik lasów klonowych.



*Opodatkowanie.* Cukier jest we wszystkich państwach opodatkowany bardzo wysoko i rodzaj opodatkowania wywarł ogromny wpływ na rozwój przemysłu. W Niemczech istniał od 1841 do 1886 t. zw. *podatek materiałowy*, pobierany od wagi buraków. Podatek ten przyczynił się do uszlachetnienia buraka. Niskie z początku stawki podnoszono stale w miarę rozwoju i utrwalania się przemysłu cukrowniczego; od roku 1870—1886 wynosiły one 1,6 mk. z jednego ctn. metr. buraków; jednocześnie zwracano wpłacony podatek przy wywozie cukru w wysokości 18 mk. za 1 ctn. metr. cukru surowego, czyli że opodatkowaniu podlegał jedynie cukier wewnątrz kraju. Ow zwrót podatku zamienił się wkrótce wobec wzrastającego uszlachetniania buraka w „premję wywozową”. Stosunek podatkowy, 1,6:18 mk. brał za podstawę wydajność 1 kg. cukru z 11,3 kg. buraków; istotna jednak wydajność przeciętna wzrosła w r. 1886/87 do 1:8,1, tak, że premja, płacona przez państwo przemysłowi cukrowniczemu, coraz bardziej pochłaniała zysk czysty z podatku cukrowego. Czysty ten zysk spadł z 60 milionów do 15 milionów marek (1887/88), system więc opodatkowania musiał ulec zmianie.

W ten sposób powstał podatek *fabryczny*, a raczej *konsumcyjny*, który zastąpił dawny podatek materiałowy. Nowy ten podatek pobierano od cukru, wypuszczonego na rynek. Zmiana ta nie powstrzymała na szczęście rozwoju uszlachetniania buraka, jak się tego z początku obawiano. W latach 1896—1903 istniały prawa następujące: za 100 kg. cukru (rafinady), spożytego wewnątrz kraju, płacono 20 mk. podatku. Cukier wywożony jest wolny od podatku i poza tem otrzymuje „premję wywozową” —2,50 mk. za 100 kg. cukru surowego, 3,55 mk. za rafinadę. Premje wywozowe były konieczne, by móc współzawodniczyć na rynku wszechświatowym z innymi państwami, wywożącymi cukier i płaćącymi również premje wywozowe; „kontyngensowanie” cukru (określenie normy produkcji dla każdej cukrowni) miało zapobiegać ew. nadprodukcji. Pomimo tego jednak w r. 1900 powstała ogromna nadprodukcja cukru i wysokie cło wwozowe 40 mk. pozwoliło fabrykantom sprzedawać cukier wewnątrz kraju po cenie bardzo wysokiej, aby wyzbywać się go zagranicą po cenach tem niższych.

Nienormalne te stosunki, istniejące zresztą podówczas i w innych krajach, jak również różniczkowe cła wwozowe Stanów Zjednoczonych, doprowadziły do t. zw. *konwencji brukselskiej*, która weszła w życie w d. 1 października 1903 r. (obecnie już wygasła) i po raz pierwszy zapowiedziała wolno spółzawodnictwo cukru buraczanego z cukrem trzcinowym. Zniesiono wszystkie premje wwozowe, cło wwozowe zaś nie mogło przewyższać więcej niż o 4,8 mk. podatku wewnątrz państwa. Stany Zjednoczone do konwencji nie przystąpiły, Anglja zaś wycofała się z niej w r. 1908.

W Rosji rząd na drodze prawodawczej w r. 1895 unormował produkcję cukru, wyznaczając normy rynku wewnętrznego i ustanawiając ceny maksymalne. Każdej fabryce przyznano 60,000 pudów normy zasadniczej na rynek wewnętrzny, którą następnie zwiększono do 80,000 pudów, a reszta produkcji podlegała repartycji stosownie do potrzeb spożycia wewnętrznego; nadmiar można było wywozić zagranicę lub też doliczać do produkcji roku następnego. Rosja nie wydawała nigdy żadnych premij, lecz nie obciążała akcyzą cukru, wywożonego zagranicę. Do konwencji brukselskiej Rosja przystąpiła w r. 1907. W Polsce cukier płaci podatek konsumcyjny, zmienny wobec wahań waluty; produkcja cukru stopniowo się podnosi, część wywozi się zagranicę wzamian za nawozy sztuczne.



## SKROBIA I CUKIER SKROBIOWY.

Lit: *Saare*. Fabrikation der Kartoffelstärke, 1897. — *Otto-Birnbaum*. Fabrikation der Stärke, des Stärkezuckers, des Dextrins und das Brotbacken, 1886. — *Neumann*. Brotgetreide und Brot, 1914. — *Wichelhaus*, Der Stärkezucker, 1913, *L. Boutroux*, Le pain et la panification, 1897. — *Laurent et Francois*, Meunerie et Féculerie, r. 1911.

Skrobia, mączka skrobiowa, *amylum*, tworzy się w komórkach palisadowych liścia zielonego z CO<sub>2</sub>, wchodzącego doń przy świetle dziennym przez szczeliny dolne; w nocy skrobia przechodzi w rozpuszczalną glikozę i wędruje przez nasadę liścia i lodygę, poczem nagromadza się znów jako skrobia w postaci okrągławych ziarn w nasionach, owocach i kłączach korzeniowych roślin jako „substancja rezerwowa“. W stanie naturalnym (bez uprzedniego oddzielenia od pozostałych substancyj, towarzyszących jej w roślinie) służy jako produkt spożywczy (ziemniaki, zboża), do wyrobu piwa (jęczmień) i okowity (żyto i ziemniaki); stosowanie skrobi do innych celów wymaga uprzedniego wyosobnienia jej w stanie czystym. W Polsce — najważniejszym surowcem, dostarczającym skrobię, są ziemniaki, skrobia ziemniaczana jest najtańsza. W innych państwach używa się do tego celu pszenicy, ryżu i kukurydzy. Pod zwrotnikami — dobywają skrobię z manioku i saga.

D. Królestwo Kongresowe zużywało przed wojną na cele przemysłowe 7,7—8,8% całej swej produkcji ziemniaczanej, w tem:

na gorzelnictwo . . . . .	75 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> <sup>1)</sup>
„ krochmalnictwo . . . . .	13 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ syropiarstwo . . . . .	9 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
„ suszarnictwo . . . . .	3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

W roku 1910 w Królestwie istniało 47 krochmalni i pięć syropiarni.

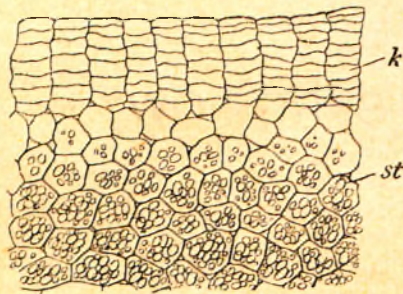
*Skrobia* składa się z mikroskopijnie drobnych ziarn, rozmieszczonych w komórkach roślin. W ziemniaku, którego przekrój podaje rys. 264 ziarna skrobiowe leżą w sposób, umożliwiający im ruch swobodny, natomiast w komórkach ziarn zbożowych są ciasno stłoczone. W ziarnie skrobiowym widać mniej lub więcej wyraźnie budowę warstwową. *Skrobia ziemniaczana*, rys. 265, tworzy ziarna największe, o średnicy od 0,05 do 0,009 mm. Ziarna te są utworzone z warstw rozłożonych dokoła punktu (nie jądra) ekscentrycznego na podobieństwo muszli. Ziarna podwójne napotykać się rzadko. Obok ziarn

<sup>1)</sup> Nie mogliśmy otrzymać danych ścisłych, dotyczących zaborów niemieckiego i austriackiego. Dane dotyczące Królestwa zaczerpnęliśmy z broszury W. Dąbrowskiego i St. Dmochowskiego: Przemysł spirytusowy w Królestwie Polskiem, rok 1918. (Przyp. tłum.).



większych znajdują się i mniejsze, szczególnie w ziemniakach niedojrzałych.

*Skrobia pszenna*, rys. 266, o średnicy 20—30  $\mu$ ; ziarna okrągłe i spłaszczone soczewkowato; uwarstwienie jest mniej wyraźne; poza tem wiele małych ziarn kulistych o średnicach 2—8  $\mu$  (1  $\mu$  = 0.001 mm). Skrobia żytnia i jęczmienna jest podobną do skrobi pszennej.

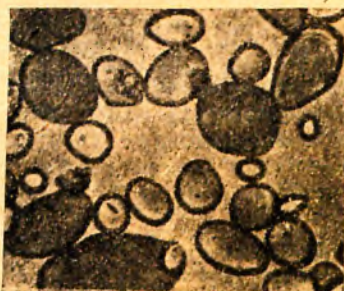


Rys. 264.

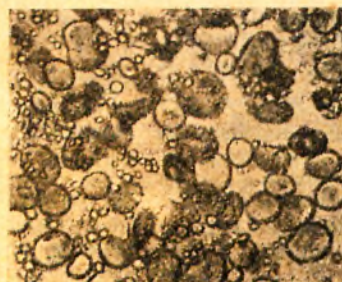
Ziarna *skrobi kukurydzowej* z powodu ciasnego zgrupowania posiadają kształt wielościanów, o średnicy 15—20  $\mu$ , rys. 267 nie wykazują uwarstwień, posiadają natomiast centralne przestrzenie puste i szczeliny. *Skrobia ryżowa*, rys. 268, o średnicy ziarn 3—7  $\mu$ , ziarna o ostrych krawędziach, prawie krystaliczne, tworzą w ziarnie ryżowym jajowate bryły, rozpadające się podczas przerobu na ziarna pojedyncze. Bardzo zbliżoną do skrobi ryżowej jest skrobia owsiana. Rys. 265—268 otrzymano ze zdjęć fotograficznych

o jednakowym stopniu powiększenia.

Ziarno skrobiowe jest prawdopodobnie „sfero-kryształem”, układem kulistym, powstałym na drodze zwykłej krystalizacji i utworzo-



Rys. 265.



Rys. 266.

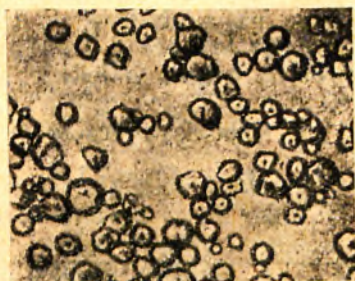
nym z cieniutkich igiełek rozgałęziających się od środka i narastających od zewnątrz; Nägeli nie miał więc słuszności, twierdząc, że nowe warstwy tworzą się od środka. Uwarstwienie powstaje wskutek różnic w zawartości wody i stopnia gęstości.

Skład substancyj, tworzących ziarna skrobiowe, odpowiada wzorowi  $(C_6H_{10}O_5)_n$ ; główną część składową tworzy „granuloza” z domieszką niewielkich ilości „włókna skrobiowego” (celulozy skrobiowej), amylopektyny, amylodekstryny i t. p. Substancje te są wszystkie bardzo do siebie zbliżone i różnią się nieco tylko pod względem rozpuszczalności.

Woda zimna nie działa na nieuszkodzone ziarna skrobiowe; w wodzie gorącej pęcznieją i wkrótce rozklejają się, tworząc przeświecający *kłajster skrobiowy*. Temperatura, w której skrobia ziemniaczana zaczyna się „kłajstrować”, wynosi od 60—65°; dla skrobi zbożowych temperatury te



są nieco wyższe, od 65—80°. Klajstry ze skrobi kukurydzowej i pszennej są bardziej kleiste i mniej przeświecają, niż klajster ze skrobi ziemniaczanej; na zmniejszenie kleistości wpływa ostre suszenie skrobi, zaś w jeszcze wyższym stopniu — domieszka kwasów lub zasad i dłuższe



Rys. 267.



Rys. 268.

gotowanie. Klajster skrobiowy zawiera skrobię w roztworze koloidalnym; przez sączek z bibuły o dużych porach możemy przesączyć nieco klarownego płynu; natomiast sączki ściśle nie przepuszczają tej cieczy wcale.

Jeżeli ogrzejemy klajster pod ciśnieniem 2—3 atm., to otrzymamy ciecz, skręcającą płaszczyznę polaryzacji mocno na prawo,  $[\alpha]_D^{20} =$  około  $+198^\circ$ , i zabarwiająca się po dodaniu jodu na kolor czysto niebieski; z roztworu tego alkohol strąca t. zw. „skrobię rozpuszczalną“ pod postacią bezkształtnego białego proszku, który jednak nie rozpuszcza się całkowicie z powrotem w zimnej wodzie. Dopiero długotrwałe ogrzewanie z wodą pod ciśnieniem 4 atm. i powyżej wytwarza produkty, całkowicie rozpuszczające się w zimnej wodzie wskutek rozpoczynającej się *hydrolizy*, t. j. procesu rozpadania się cząsteczki większej na mniejsze, przyczem następuje jednocześnie przyłączanie wody. Hydroliza klajstru skrobiowego odbywa się bardzo szybko i łatwo pod działaniem rozcieńczonych kwasów i enzymów diastatycznych. Najpierw powstają *dekstryny* o składzie  $(C_6H_{10}O_5)_n$  z wodą chemicznie związaną, np.  $C_{60}H_{102}O_{51}$  ( $n=10$ ), niekrystalizujące i trudne do wydzielenia w stanie czystym. Pierwsze „erytrodekstryny” barwią się pod działaniem jodu na kolor fioletowy i czerwony i są trudno rozpuszczalne w mieszaninach wody z alkoholem; w miarę postępu procesu hydrolizy reakcja jodowa stopniowo zanika (achrodekstryny), rozpuszczalność w roztworach wodnych alkoholu wzrasta, wreszcie tworzy się *maltoza*  $C_{12}H_{22}O_{11}$  jako produkt końcowy działania diastazy (porówn. piwo); maltoza rozkłada się z kolei pod działaniem kwasów na dwie cząsteczki dekstrozy,  $C_6H_{12}O_6$ ; reakcją tą posługujemy się do wyrobu cukru skrobiowego.

*Rozbiór chemiczny.* W celu dowiedzenia się, ile dane ziemniaki lub dane ziarna zboża zawierają skrobi, przeprowadzamy skrobię w glukozę; ten proces scukrzenia przebiega prawie ilościowo, o ile użyjemy kwasu solnego bardzo rozcieńczonego. Wytwarzamy najpierw z danego materiału surowego jak najdrobniejszą miazgę, klajstrujemy ją pod działaniem wody i roztwarzamy skrobię, albo ogrzewając klajster pod ciśnieniem do 3 atm. lub też poddając go dygestji z niewielką ilością wyciągu słodowego. Włóknik surowy (celuloza i t. p.) pozostaje nierozpuszczony i oddzielamy go przez odsączanie. Klarowną ciecz skrobiową scukrzamy następnie według Sachsse'go,



ogrzewając ją z HCl, przyczem, zgodnie z wynikami doświadczeń, 100 części glukozy tworzy się z 92 — 93 części skrobi czystej (teoretycznie z 90 części); glukozę oznaczamy ilościowo zapomocą alkalicznego roztworu soli miedziowej.

### Skrobia ziemniaczana.

Ziemniak, kłącz roślinny *Solanum tuberosum*, sprowadzony w roku 1585 z Ameryki do Anglii przez F. Drake'a, stał się w Europie środkiem spożywczym powszechnie znanym dopiero pod koniec 18 i na początku 19 stulecia. Uprawa jego udaje się nawet na gruntach lekkich, piaszczystych.

Produkcja ziemniaków w Polsce (w trzech zaborach) wynosiła w r. 1912:

d. Królestwo Kongresowe	11,2 milj. t. z 1074 tysięcy ha
d. Galicja	5,4 „ „ „ 506 „ „
Ks. Poznańskie, Prusy Król. i Książ.	9,3 „ „ „ 723 „ „

Razem 25,9 milj. t. z 4014 tysięcy ha

Ziemniaki po wykopaniu tracą stopniowo na wadze; przyczyniają się do tego: z jednej strony — utrata wody, z drugiej — procesy oddychania. Najmniejsze straty wykazują ziemniaki, przechowywane w ciemnych, chłodnych piwnicach i kopcach; w temperaturze poniżej 0° ziemniak marznie i nabiera smaku słodkiego z powodu zwiększenia się ilości cukru, wywołanego przez zmniejszony proces oddychania. Na wiosnę podczas kiełkowania ziemniaki tracą znaczne ilości skrobi; kiełki zawierają substancję trującą, *solaninę*. W skład ziemniaka wchodzi duża ilość wody, średnie wyniki rozbiorów wykazują:

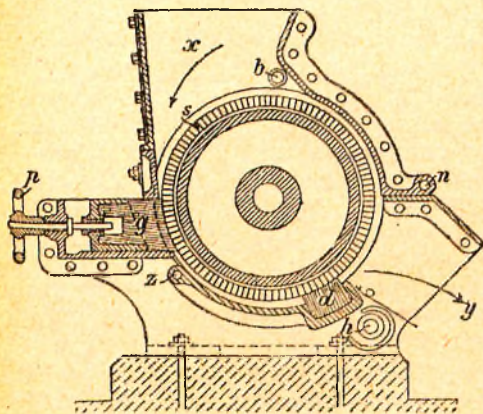
mączki skrobiowej	18,5%
cukru i dekstryn	1,5%
substancyj azotowych	2,0%
włókna surowego (błonnik + pentozany)	0,8%
tłuszczu	0,2%
popiołu, bogatego w potas	1,0%
suchej subst. ogółem:	24,0%

Zawartość skrobi waha się pomiędzy 16 i 22%; część włókna surowego składa się z pentozanów. Ważną rolę odgrywa wielkość ziarn skrobiowych; im są większe, tem więcej otrzymać można skrobi pierwszego gatunku i tem wyższym będzie ten gatunek; ziemniaki niedojrzałe zawierają wiele niewykształconych drobnych ziarn; z ziemniaków chorych wyschłych wydzielenie skrobi bywa utrudnione w wysokim stopniu. Związek niemieckich fabrykantów spirytusu i skrobi stara się w swoich stacjach doświadczalnych uszlachetnić ziemniaki, podobnie jak to już osiągnięto w hodowli buraków cukrowych, dąży mianowicie do zwiększenia w ziemniakach zawartości skrobi. Usiłowania te dały dotychczas wyniki bardzo słabe. Chcąc oznaczyć zawartość skrobi w ziemniakach, oznaczamy ich ciężar właściwy zapomocą wagi ziemniaczanej Reimanna. Zawartość w ziemniaku skrobi, wzgl. sumy węglowodanów znajduje się w przybliżeniu w stosunku prostym do jego ciężaru właściwego. Według tablicy Behrenda i Morgena:

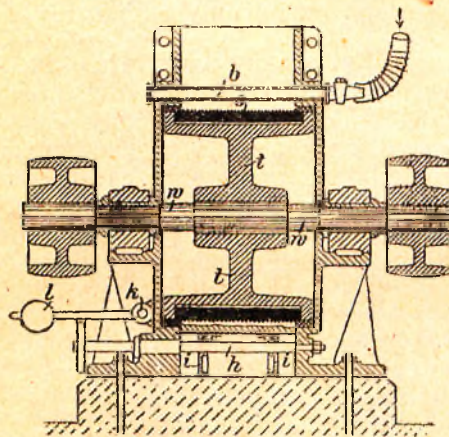
Ciężar właściwy	Zawartość skrobi
1.080	13.9%
1.090	16.0%
1.100	18.2%
1.110	20.3%
1.120	22.5%
1.140	26.7%



*Przerób.* Ziemiaki myjemy w płóczkach (kadziach mieszadłowych), poczem rozcieramy je na miazgę w *maszynach tarkowych*. Maszynę taką, o typie, zbliżonym do pierwotnej maszyny tarkowej buraczanej Thierry'ego, widzimy na rys. 269 i 270. Bęben *t*, z płaszczem gęsto obsadzonym piłami o drobnych zębach *s*, obraca się dokoła osi poziomej *w*, Ziemiaki oplóskane wpadają do leja *x*, obracający się bęben porywa je w kierunku, oznaczonym strzałkami, przyczem drewniane kłocce *g* i *d*, których odległość od bębna możemy regulować dowolnie, przyciskają ziemiaki do pił; z rury *b* wtryskujemy wodę; gotowa miazga wychodzi przy *y*.



Rys. 269.



Rys. 270.

Z miazgi ziemniaczanej, w której większość komórek została otwarta, wmywamy wolne ziarna skrobiowe zapomocą *maszyny szczotkowej*. Pozioma oś, której prostopadle do niej występy są zaopatrzone w szczotki, obraca się w walcu, którego część dolna tworzy gęste sito miedziane. Występy osi przesuwają wchodzącą przez środek miazgę ku krawędzi walca; jednocześnie wtryskuje się do walca wodę, skutkiem czego ziarna skrobiowe przechodzą przez sito pod postacią mleka skrobiowego, pozostałe zaś części komórek zostają wyrzucone poza krawędź walca. Rozdrabniamy je zapomocą specjalnego gniotownika i przepuszczamy raz jeszcze przez szczotki. Części włóknikowe otrzymane po tym powtórnym procesie dołujemy i przeznaczamy na paszę dla inwentarza.

Mleko skrobiowe poddajemy procesowi rafinowania w celu oczyszczenia go od „wody ziemniaczanej” i drobnych pozostałości włóknika. Przepuszczamy mleko najpierw przez obrotowe walce pochyle, utworzone z bardzo drobnych sit, które włóknik zatrzymują, poczem mleko przepływa bardzo powoli przez słabo pochyle „odstojniki przepływowe”, rynny betonowe o szerokości 1–2 m. i długości 10–15 m. Wszystkie większe ziarna skrobiowe zostają w odstojnikach, woda zaś ziemniaczana i nieco lżejszych mniejszych ziarn przechodzi do zbiorników; w zbiornikach tych osadza się po upływie dłuższego przeciągu czasu skrobia pośledniejszego gatunku. Skrobia pierwszego gatunku po powtórnym przejściu przez walce sitowe i odstojniki jest już zupełnie czystą, zawiera jednak w stanie mokrym około 50% wody.

Suszenie jest połączone z pewnymi trudnościami, ponieważ mokre ziarna zaczynają pęcznieć już w temp. 40°. Wirujemy na wirówkach, których bębny wyłożone są materją na tyle cienką, by nie przepuszczała ziarn skrobiowych, do zawartości wody 35–30%, poczem suszymy albo w suszarniach, ogrzewanych parą i należycie wentylowanych w temp. 30°, lub też w przyrządach mechanicznych np. walcach Fehrmanna, w których skrobia znajduje się w ciągłym ruchu, przy jednoczesnym przepływie ciepłego powietrza przez walec. Suszymy tylko do zawartości 17–20% wody, ponieważ tyleż wilgoci zawiera skrobia wysuszona i ozięblona na powietrzu. Gdybyśmy ją wysuszyli więcej, przyciągnęłaby tyle wilgoci z powietrza, że norma powyższa 17–20% wody zostałaby z powrotem osłagnięta.

*Skrobia ziemniaczana* znajduje się w handlu albo w większych kawałkach, w jakich wychodzi z suszarni, lub też w stanie zmielonym



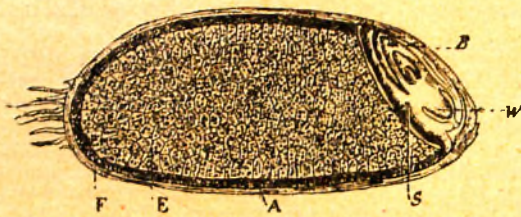
pod postacią proszku, zwanego *mąką ziemniaczaną*. Rozróżniamy dwa gatunki skrobi. Gatunek pierwszy jest biały jak śnieg, zawartość popiołu, tłuszczu i związków azotowych w sumie nie przekracza 0,5%. Dobra robota pozwala osiągnąć wydajność 80 — 90% skrobi, zawartej w ziemniakach. W celu otrzymania sago ziemniaczanego lub krup, zrabiamy mokrą skrobię niewielką ilością roztworu dekstryn, przeciskamy ręką przez sito, nadajemy kształt kulisty w walcu obrotowym długim na 5 m., odsiewamy i suszymy.

Wytłoczyny zawierają około  $\frac{1}{5}$  substancji ziemniaczanej z 10—20% ogółu skrobi (w komórkach nieotwartych), wiele substancji azotowych i włókniaka. Pozostawiamy je w dołach, w których zawartość wody spada z 90% do 70% i zużywamy na paszę albo na mokro lub też po uprzednim wysuszeniu, często zmieszane z makuchami itp. *Woda ziemniaczana*, o dużej zawartości potasu, kwasu fosforowego i azotu (w 100 cz. ziemniaków—0,6K<sub>2</sub>O, 0,2P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0,25 N) albo służy do zraszania łąk, lub też spuszcza się ją do rzek.

*Ziemniaki suszone* i *walcowa mąka ziemniaczana* są to trwałe produkty spożywcze, dobra pasza dla inwentarza i materiał przerabiany w gorzelniach; rozgniatamy i odwadniamy ziemniaki, gotowane na walcach ogrzewanych parą, lub też krajemy ziemniaki surowe na płatki i suszymy je do zawartości 15% wody w bębnach, przez które przechodzi ciepłe powietrze.

### Skrobia pszenna.

Ziarno pszenicy (*Triticum*) składa się z łupiny, części mącznistej i zarodka, jak to wskazuje rys. 271 (przekrój podłużny). Łupina *F* jest utworzoną z dwóch błon, twardej zewnętrznej błony owocowej i wewnętrznej — błony nasiennej.



Rys. 271.

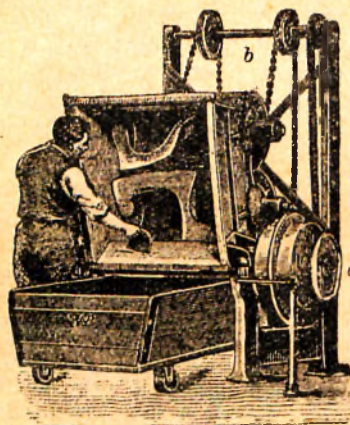
Część mącznista, endosperma *E* składa się przeważnie z bezbarwnych komórek, wypełnionych suchymi ziarnkami skrobi. Zbiorowisko tych komórek jest otoczone wieńcem szarych kańciastych komórek *aleuronowych A*. Pomiedzy komórkami, zarówno w warstwie aleuronowej, jak i w pozostałej mącznistej części ziarna, znajduje się „lep”, w którego skład wchodzi kilka odmian białka. Zarodek, *embryo*, znajdujący się w dolnym końcu ziarna, składa się z kielka korzeniowego, *radicula*, *W*, kielka liściowego *plumula*, *B*, i tarczy *S*.

Ziarno zbóż zawiera znacznie mniej wody niż ziemniak; na jednakowe ilości skrobi przypada w nich więcej substancji azotowych, które wprawdzie warunkują większą ich wartość pokarmową, utrudniają natomiast wydobywanie skrobi zbożowej. Według Königa, skład średni ziarn pszenicy, kukurydzy i ryżu jest następujący.



	pszenica	kukurydza	ryż (bez lupiny)
skrobi (+ cukier i dekstryny)	68,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	67,9 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	75,4 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
włóknika surowego i częściowo pentozanów	2,3 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	2,2 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
związków azotowych	12,0 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	9,6 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	7,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
łuszczów	1,9 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	5,1 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	0,4 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
popiołu	1,8 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	1,5 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	0,3 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
suma substancyj stałych	86,7 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	86,8 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	86,0 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>

Przerób pszenicy na skrobię polegał dawniej na stosowaniu procesów fermentacyjnych według metody *zakwaszania*, (w Halli n. S. i wielu małych fabrykach). Pszenicę ześrutowaną zalewano wodą i pozostawiano czas pewien w spokoju. Następowala wówczas fermentacja kwasowa, tworzenie się kwasu mlekowego, skutkiem czego klej międzykomórkowy stawał się rozpuszczalnym w większym lub mniejszym stopniu, co umożliwiało oddzielanie go od ziarn skrobi drogą wymywania. Ponieważ proces ten pozwala na częściowe tylko zużytkowanie kleju, mianowicie na paszę, wydajność zaś skrobi pozostawia wiele do życzenia, stosuje się obecnie fabrykację *na słodko*, zapoczątkowaną na Węgrzech. Z mąki pszennej, nie śrutu, zaprawionej niewielką ilością wody, wyrabiamy gęste ciasto, które następnie wygniatamy zapomocą wody; tym sposobem wydzielamy wszystką skrobię, tę zawierającą klej skrobię surową później oczyszczamy.



Rys. 272.

Do zagniatania mąki pszennej na ciasto, jak również do wyrobu ciasta na chleb, masła i t.p. stosujemy *maszynę do zagniatania* Wernera i Pfeiderera rys. 272. W skrzyni zagniatacza, zakończonej dwoma pół-walcami, obracają się w kierunkach przeciwnych dwa skrzydła zagniatające o specjalnie skonstruowanej powierzchni; maszyna, zaopatrzona w pokrywę ochraniającą, wprawia się w ruch przez napęd pasowy, przyczem specjalny przyrząd pozwala zmieniać dowolnie kierunek ruchu skrzydeł. W celu opróżnienia skrzyni przewracamy ją zapomocą łańcuchów *b*, jak to wskazuje rysunek. Gęste ciasto, otrzymane tą drogą, rozkładamy następnie na surowe mleko skrobiowe i ciasto klejowe w osobnej kadzi, zaopatrzonej w otwory zapomocą walca żebrowego. Rozkład ten odbywa się przy dopływie wody.

W celu rozłożenia surowego mleka skrobiowego na skrobię czystą i skrobię poślednią, zawierającą klej, wirujemy je w wirówkach o bębnach, nieposiadających otworów, podobnie jak przy otrzymywaniu skrobi ryżowej. Podczas schnięcia mokrych kostek występują w masie skrobiowej rysy, prostopadle do powierzchni, rozchodzące się od punktu środkowego, wskutek czego kostka, podobnie jak słupy bazaltowe, rozpada się na „promienie”. Taka skrobia „promienista” jest bardzo cenioną, jest to bowiem cecha charakterystyczna skrobi zbożowej; mniej wartościowa skrobia ziemniaczana, nawet po dodaniu do niej substancyj klejowych, promieni takich nie tworzy. Skrobią poślednią, obfitującą w klej, albo sprzedaje się wprost do fabryk, wyrabiających makarony i t.p. produkty spożywcze, albo też poddaje się samorzutnemu zakwaszaniu i rozkłada w dalszym ciągu na skrobię czystą i poślednią.

Ze 100 części mąki pszennej otrzymujemy około 60<sup>o</sup>/<sub>o</sub> skrobi pierwszego gatunku, 10<sup>o</sup>/<sub>o</sub>—skrobi klejowej i 10<sup>o</sup>/<sub>o</sub> kleju. Skrobia pierwszego gatunku nie zawiera prawie zupełnie azotu, wysuszona i przechowywana na powietrzu wykazuje około 10<sup>o</sup>/<sub>o</sub> wilgoci. Zużytkowanie kleju jako produktu spożywczego, np. wyrób z niego „proszku białko-



wego” lub „aleuronatu”, nie jest rzeczą łatwą, ponieważ trudno go wysuszyć i łatwo on ulega procesom gnilnym o wstrętnym zapachu. Zwykle pozwalamy masie klejowej gnić w temperaturze 50°, co nadaje jej wybitne własności klejące, walcujemy następnie na cienkie płytki i suszymy. Produkt, drogą tą otrzymany, nosi nazwę wiedeńskiego kleju szewckiego lub kleju białkowego.

Najlepiej kalkuluje się pod względem gospodarczym połączenie fabrykacji skrobi pszennej z piekarnictwem. Zarabiamy mąkę wodą na mleko i następnie wirujemy; otrzymujemy  $\frac{2}{3}$ — $\frac{3}{4}$  skrobi jako takiej, reszta wraz z całą zawartością kleju wrabia się natychmiast w ciasto, przeznaczone na pieczywo.

### Skrobia ryżowa.

Ryż, *Oryza sativa*, odgrywający tak wybitną rolę, jako środek spożywczy w Azji Południowej i Wschodniej, jest rośliną zbożową najbogatszą w skrobię, lecz jednocześnie najtrudniejszą do przerobu z powodu małych rozmiarów ziarn skrobiowych, w dodatku mocno sklejo-nych ze sobą zapomocą substancyj białkowych i śluzu roślinnego (str. 506). Obecnie te substancje rozpuszczamy, rozmięczając ziarna ryżu w bardzo rozcieńczonym ługu sodowym. Do wyrobu skrobi używamy ryżu odpadkowego (ziarna uszkodzone przy zdejmowaniu z nich łuski), dostarczanego przez młyny ryżowe; ze 100 części otrzymujemy 75—80 części skrobi ryżowej. Wartość skrobi ryżowej jest dwa razy wyższą od ziemniaczanej.

Odpadki ryżowe rozmięczamy w kadziach betonowych w 0,3—0,6 procentowym roztworze ługu sodowego, poczem miele się je na mokro, zastępując jak najczęściej zużyty ług świeżym aż do zupełnego rozpadnięcia się większych grudek na pojedyncze ziarna skrobiowe; wówczas miesza się w kadziach mieszadłowych i po osadzeniu się na dnie domieszek cięższych wiruje się mleko skrobiowe na wirówkach; skrobi ryżowej z powodu małych wymiarów jej ziarn nie możemy oczyszczać drogą osadzania i skłócania z wodą. Bębny wirówek nie są dziurkowane, woda pozostaje więc również w wirówce. Surowe mleko skrobiowe wskutek wirowania dzieli się na dwa pierścienie: zewnętrzny utworzony z czystej skrobi i wewnętrzny — ze skrobi zanleczyszczonej częściami zmiażdżonych komórek; w części środkowej wirówki zbiera się wkońcu czysta ciecz, którą, po zatrzymaniu wirówki, spuszcza się. Wyjmujemy z bębna masę stałą, usuwamy z powierzchni jej skrobię nieczystą i wirujemy ponownie. W celu otrzymania czystego koloru białego dodajemy odrobinę ultramaryny.

Przed suszeniem rozcinamy masę, wyjętą z wirówek na kostki, wkładamy w formy żelazne i drogą ssawkowania lub wyciskania usuwamy nadmiar wody (powinno pozostać w skrobi nie więcej jak 45% wody), poczem suszymy w suszarniach bardzo powoli aż do zawartości 12% wody. Gdy zawartość wody w skrobi spadnie do 29%, zeszkrobujemy zewnętrzną żółtawą korę, umieszczamy skrobię w pudełku teksturowym i suszymy dalej, dopóki kostki nie rozpadną się od środka na „promienie”. Wystrzegać się należy rozwoju grzybków, które w obecności związków azotowych, tworzą na masie skrobiowej kolonie, widzialne gołym okiem, i dzięki którym skrobia stać się może zupełnie niezdadną do sprzedaży.

Skrobia ryżowa, podobnie jak i skrobia pszenna znajduje się w handlu pod postacią t. zw. „promieni”, zawiera około 12% wody, nieco substancyj azotowych i sody. Ciecz alkaliczna, odpływająca z wirówki, zawiera związki azotowe ziarna ryżowego w stanie rozpuszczonym. Związki te uległy przytem mniej lub więcej głęboko sięgającym zmianom; strącamy je kwasem siarkowym i używamy trudno schnący ten osad jako paszę dla inwentarza. Ług pozostały jest cennym środkiem do zraszania łąk i pól zasadzonych warzywami. Nie należy ługów tych kierować bezpośrednio do małych rzek, mogą bowiem wyrządzić duże szkody z powodu powstawania procesów gnilnych.



*Skrobia kukurydzowa.* Ziarna kukurydzy otwieramy albo zapomocą alkaliów, lub też podobnie, jak niekiedy ziarna ryżu — kwasem siarkowym. Rozmiękczamy je w wodzie, do której wprowadziliśmy uprzednio  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$ %  $\text{SO}_2$ , mielemy bardzo drobno i wydzielamy skrobię zapomocą wstrząsaczy sitowych, przemywaczy i wirówek. Amerykańska skrobia kukurydzowa posiada w handlu nazwę „maizena”, szkocka zaś — „mondamina”. Jednocześnie otrzymuje się z oleistych zarodków ziarna olej kukurydzowy.

Skrobię z roślin podzwrotnikowych dowożą do Europy od roku 1850 pod nazwą „arrowroot”. Skrobi tej dostarczają korzenie rośliny „Maranta” (Indje Wschodnie i Zachodnie) „Curcuma” (Azja południowa), dochodzące często do wagi kilku kilogramów korzenie krzaka „Mandiok” w Brazylii (skrobia mandiokowa i kassawowa), słodkie, podobne do ziemniaków, bataty brazylijskie, owoce palm bananowych i rdzeń palmy sagowej. Pień palmy sagowej zawiera rdzeń bogaty w mączkę skrobiową, z którego drogą zagniatania z wodą otrzymujemy *skrobię sagową*, będącą ważnym środkiem spożywczym dla krajowców. Okragłe, przezroczyste „sago perłowe” otrzymujemy, wytwarzając ze skrobi wilgotnej ziarna odpowiedniej wielkości zapomocą sita, poczem nadają im kształt okragły i ogrzewają w panwiach, pokrytych tłuszczem (Singapore). Zwykle pod nazwą *sago* znajdują się w handlu produkty, otrzymywane ze skrobi ziemniaczanej, nic nie ustępujące pod względem wartości spożywczej produktom ze skrobi sagowej.

Skrobia znajduje zastosowanie przeważnie z powodu właściwości swej tworzenia pod działaniem gorącej wody klajstru. Używamy jej: 1) do *nadawania sztywności bieliznie*; zastosowano ją po raz pierwszy we Flandrii w r. 1525 do zeszywniania ulubionych podówczas kryz koronkowych. Skrobię skłajstrowaną umieszcza się w cienkiej warstwie na bieliznie, poczem kilka pociągnąć gorącym żelazkiem do prasowania wytwarza z niej błyszczącą powłokę dekstrynową; do tego celu nadaje się bardziej skrobia pszenna niż ziemniaczana, najlepiej zaś droboziarnista skrobia ryżowa, którą można stosować po wymieszaniu z wodą zimną, podczas gdy inne gatunki skrobi wymagają skłajstrowania drogą gotowania; jeszcze silniejszy połysk nadaje bieliznie skrobia, zadana odpowiednią ilością stearyny lub parafiny i boraksu. 2) Pokrywanie *apreturą* i obciążanie nowych tkanin polega na przepojeniu ich klajstrem skrobiowym i następnem ogrzewaniu na gorących walcach. Do tego celu nadają się bardziej klajstry mniej ciągliwe, np. klajster ze skrobi pszennej i skrobia „rozpuszczalna”, przenikają one bowiem głębiej w tkaniny niż klajstry ze skrobi ziemniaczanej lub ryżowej. 3) W *drukarniach tkanin* stosuje się gęste i ciągliwe odmiany klajstrów skrobiowych, jak również i dekstryny jako środki *zagęszczające* do farb; klajstry takie winny być zupełnie wolne zarówno od kwasów jak i alkaliów. 4) Tapicer i introligator używają klajstru jako kleju, wytwarzając go zwykle bezpośrednio z mąki surowej; najlepiej klei klajster pszenny; na „siłę klejenia” wywierają wpływ różne okoliczności: rodzaj ogrzewania i t. p. 5) Przy „klejowaniu” papieru dodaje się klajstru do smoly. 6) Do wyrobu pudru toaletowego używa się najdelikatniejszej skrobi ryżowej, niekiedy zaprawionej mydłem i zapachami. 7) Jako *produkt spożywczy* — do galarek, puddingów, ciast, makaronów i t. p. 8) Do wyrobu cukru skrobiowego i dekstryn używa się w Polsce wyłącznie skrobi ziemniaczanej, w Ameryce — kukurydzowej.

### Cukier skrobiowy.

Gdy Kirchoff przemienił w roku 1811 skrobię w słodki cukier, rozpuszczalny w wodzie, *cukier skrobiowy*, *glukozę*, *dekstrozę*,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , powitano wówczas wynalazek ten z wielkiem uznaniem. Fabryki w Tiefurth i Neuwied natknęły się jednak wkrótce na znaczne trudności; cukier ten krystalizuje źle i jest mniej słodki niż cukier trzcinowy, nie mógł więc współzawodniczyć z krajowym cukrem buraczanym, który wyparł go wkrótce z rynków. Dopiero w roku 1860 rozwinął się skrom-



ny przemysł cukrowy skrobiowy, posiadający znaczenie gospodarcze dla europejskiego rolnictwa, uprawiającego ziemniaki, i amerykańskiego, produkującego kukurydzę. Przemysł ten wobec przemysłu cukrowniczego buraczanego i trzcinowego byłby właściwie zbyt technicznym, gdyby chodziło jedynie o cukier; lecz o wartości technicznej cukru skrobiowego mniej decyduje znajdująca się w nim glukoza niż *dekstryny* w nim zawarte, produkty pośrednie pomiędzy skrobią a cukrem; posiadają one taką samą wartość pokarmową jak cukier, łatwo rozpuszczają się w wodzie, nie krystalizują zupełnie, nie posiadają słodkiego smaku i nie fermentują z drożdżami piwnymi. Gdyby nie zwolniono od opłat akcyzowych cukru skrobiowego, cena jego byłaby wyższą od ceny cukru buraczanego.

Cukier skrobiowy znajduje się w handlu albo pod postacią stałego cukru skrobiowego, lub też jako gęsty syrop ziemniaczany; zarówno pierwszy jak i drugi jest mieszaniną glukozy z dekstrynami; cukier skrobiowy składa się w  $\frac{2}{3}$  z glukozy krystalicznej; w syropie przeważają dekstryny; z dwóch produktów powyższych — największe znaczenie posiada syrop, (porów. piwo); w browarach używamy go zamiast maltozy wówczas, gdy chcemy nadać piwu ekstrakt nieulegający fermentacji; do tego celu stosuje go przeważnie Anglja. W dalszym ciągu syrop ziemniaczany służy do wyrobu karmelków, do czego sacharoza się nie nadaje, szklista bowiem masa otrzymana ze stopienia cukru trzcinowego (sacharoza bezkształtna) po upływie krótkiego przeciągu czasu zaczyna krystalizować. Używamy go następnie jako dodatku do miodu sztucznego i syropów jadalnych, do wyrobów cukierniczych, pierników i pralinek, marmolad i galaret owocowych. Mniejszy stopień słodczy syropu ziemniaczanego jest w wielu przypadkach nie wadą, lecz zaletą. Ustawy wszystkich prawie państw zabraniają zwiększania słodczy przez dodanie sacharyny.

Scukrzamy skrobię, hydrolizując ją, (str. 507) ogrzewając z rozcieńczeniem kwasami, przyczem tworzą się najpierw dekstryny, później dwusacharyd *maltoza* i wreszcie, jako produkt ostateczny rozszczepienia zupełnego cząsteczki skrobiowej—glukoza:  $(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O = nC_6H_{12}O_6$ . Proces scukrzenia przebiega łatwo jedynie w roztworach bardzo rozcieńczonych, nie doprowadzamy go do końca — umyślnie, przytem w roztworach bardziej stężonych tworzą się z glukozy drogą „rewersji” z powrotem produkty kondensacji o charakterze dekstryn t. zw. „glukozyny” związki, nie ulegające hydrolizie pod działaniem enzymów, nadto izomer—izomaltoza, która również nie fermentuje z drożdżami piwnymi. Najenergiczniej hydrolizują kwasy „mocne”, odpowiednio do stężenia zawartego w nich wolnego jonu wodorowego; oznaczając działanie hydrolizujące 1 równoważnika HCl(36,5 g) liczbą 100, otrzymujemy dla 1 równoważnika  $H_2SO_4$ (49 g) około 70, dla  $HNO_3$ (63 g) — 100, dla kwasu winowego (150 g) — 2.5, dla kwasu mrówkowego (46 g) — 1.6. W przemyśle stosuje się kwas siarkowy lub solny, pierwszy wytrąca się później zapomocą  $CaCO_3$  jako siarczan wapniowy, drugi zubożamy przez dodanie  $Na_2CO_3$ , wytwarzając chlorek sodu; ponieważ  $\frac{1}{4}\%$  HCl wystarcza do hydrolizy, przeto tworzący się chlorek sodu nie wpływa na smak syropu. Zarzucono już zupełnie gotowanie w naczyniach otwartych, ogrzewamy obecnie w kotłach zamkniętych pod ciśnieniem 1—2 atm., co wpływa na zwiększenie szybkości scukrzenia i pozwala na zaoszczędzenie kwasu.



*Syrop skrobiowy.* Moką skrobię ziemniaczaną oczyszczamy starannie drogą wielokrotnego przemywania i osadzania, przez co przede wszystkim usuwamy związki azotowe, utrudniające w wysokim stopniu otrzymanie produktu bezbarwnego. Bierzemy na 30 części substancji suchej ogółem 70 części wody i tyle  $H_2SO_4$ , by otrzymać kwas 0,3 procentowy; następnie scukrzamy, (wprowadzając mleko skrobiowe do wrzącej wody zakwaszonej) i po otrzymaniu jednolitego kłajstru ogrzewamy go w autoklawie miedzianym 1 godz. pod ciśnieniem 1 atm., przyczem jedna mniej więcej połowa skrobi przemienia się w glukozę, druga zaś w dekstryny; mieszanina taka nie krystalizuje. O przebiegu procesu hydrolizy poucza nas wynik reakcji jodowej, produkt gotowy nie powinien dawać z jodem żadnego zabarwienia.

Roztwór autoklawowy o mniej więcej 17°Bé (= 30% węglowodanów) zobojętniamy węglanem wapniowym, cedzimy przez cedzidła prasowe, odparowujemy w wanniku próżniowym (podobnie jak cukier trzcinowy) do 32°Bé i cedzimy raz jeszcze przez cedzidła prasowe i następnie przez filtry kostne w celu usunięcia  $CaSO_4$ ; (węgiel kostny str. 496 jest tu nieodzownie potrzebny dla odbarwienia syropu i usunięcia z niego resztek gipsu). Wkońcu zagęszczamy w próżni do gęstości możliwie jak największej, 42 — 44°Bé, przyczem nie powinien syrop ani zabarwić się, ani zmętnieć. W Stanach Zjednoczonych używa się do procesu scukrzania kwasu solnego.

Chcąc otrzymać *cukier skrobiowy stały*, pracujemy w sposób zupełnie analogiczny z tą jedynie różnicą, że ogrzewamy syrop w autoklawie nieco dłużej, tak że produkt zawiera prawie dwa razy więcej glukozy, niż dekstryn. Produkt, zagęszczony w wanniku próżniowym, krystalizuje po dłuższym staniu, tworząc masę mikrokrystaliczną, złożoną z drobnych igiełek wodzianu glukozy  $C_6H_{12}O_6 \cdot H_2O$  i syropu międzykryształowego. Oddzielenie syropu tego od kryształów jest rzeczą niemożliwą. Skład przeciętny produktów jest następujący:

	<i>syrop skrobiowy</i>	<i>cukier skrobiowy</i>
glukozy	40 — 42 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	55 — 60 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
dekstryn	42 — 45 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	25 — 30 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>
wody	15 — 18 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>	15 — 20 <sup>o</sup> / <sub>o</sub>

Pod nazwą „glukozy” rozumieć należy sumę wszystkich cukrów, podlegających fermentacji, a więc oprócz glukozy właściwej również nieco maltozy; dekstryny niefermentujące składają się z dekstryn, tworzących się wskutek rozpadania się cząsteczki skrobiowej, z glukozyn i izomaltozy. Dobry syrop bezbarwny t. zw. „syrop kapilarowy” winien być na tyle stężonym, by prawie nie wypływał z naczynia przewróconego dnem do góry, nie powinien mętnieć podczas przechowywania; ogrzany do 140°, powinien pozostać bezbarwnym. Produkt ogrzany do 140°, tworzący po ostygnięciu szklistą masę, jest właściwą „masą karmelkową” o umiarkowanym stopniu słodczy, często dodają do niego sacharozy.

Czystą *glukozę* (bezwodną) produkuje się w niewielkich ilościach (np. w Niemczech 100 — 400 ctn. metr. rocznie, w Ameryce Północnej istnieje tylko jedna fabryka). Glukoza krystalizuje zwykle z jedną cząsteczką wody, tworząc drobne igiełki, w umiarkowanym cieple — jako bezwodna  $C_6H_{12}O_6$ , w postaci małych ziarn, gdy zakażamy syrop kryształkami bezwodnemi. Tym sposobem możemy roztwór glukozy gotować w wanniku „na ziarno”, które następnie wirujemy, lecz otrzymuje się przytem dużo ciemnych syropów, trudnych do zużytkowania. Smak glukozy jest czysto słodki i odpowiada, mniej więcej,  $\frac{2}{3}$  słodczy cukru trzcinowego, jej skręcalność właściwa  $[\alpha]_D^{20} = + 52,5^{\circ}$ , z drożdżami piwnymi fermentuje łatwo i bezpośrednio, silnie odtlenia alkaliczny roztwór miedzi i tworzy z fenylhydrazyną prawie nierozpuszczalny żółty glukosazon  $C_6H_{10}O_4 (N_2H - C_6H_5)_2$  o punkcie topn. 204°.

*Izomaltoza*,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ , nie fermentuje, jest znaną jedynie pod postacią syropu, posiada skręcalność właściwą, mniej więcej,  $[\alpha]_D^{20} = + 70$ , i tworzy izomaltosazon łatworozpuszczalny.



*Barwik cukrowy* (roztwór karmelu) otrzymujemy w znacznych ilościach ze stałego cukru skrobiowego (str. 515), ogrzewając do 220° jego roztwór wodny alkaliczny (od dodanej sody); w temperaturach wyższych tworzą się produkty rozkładu o smaku gorzkim. Czarno-brunatną masę zlewamy do blaszanych skrzyń i pozwalamy jej skrzepnąć, albo też rozpuszczamy ją w niewielkiej ilości wody. Barwik cukrowy jest ulubioną powszechnie mocną farbą do piwa, wina, octu, sztucznego rumu i kawy sztucznej. Farba rozpuszczalna w cieczach alkoholowych, „farba do rumu”, winna być nieco mocniej paloną, niż zwykła „farba do piwa”.

### Cukier przemieniony; miód; fruktoza.

*Cukrem przemienionym* nazywamy mieszaninę jednakowych ilości cząsteczek glukozy i fruktozy, tworzącą się z cukru trzcinowego podczas procesu inwersji pod działaniem rozcieńczonych kwasów. Prawoskrętność cukru trzcinowego przechodzi przytem w lewoskrętność cukru przemienionego. Mieszaniny glukozy i fruktozy, czyli „cukru gronowego” i „cukru owocowego” znajdują się we wszystkich słodkich sokach roślinnych, zwykle obok pewnych ilości cukru trzcinowego. Winogrona i wiśnie słodkie zawierają cukrów tych najwięcej, przytem są wolne od cukru trzcinowego; stosunek ilościowy glukozy do fruktozy nie jest stały, np. dojrzałe gruszki zawierają przeważnie fruktozę. Nie można wydobyć glukozy lub cukru przemienionego z soków roślinnych w taki sposób, w jaki wydobywamy cukier buraczany, gdyż cukry te są łatwo rozpuszczalne i krystalizują bardzo źle.

*Miód* naturalny, zbierany przez pszczoły z soków kwiatowych, jest mieszaniną glukozy i fruktozy w obecności niewielkich ilości sacharozy i dekstryn. Roztwory wodne tych cukrów, w sokach kwiatowych dość rozcieńczone, zostają w ulu zagęszczone. Oprócz związków powyższych, miód zawiera jeszcze pewne substancje, nadające mu charakterystyczny smak i zapach, pyłek kwiatowy i nieco wolnego kwasu mrówkowego, jako środka konserwującego. Kryształy miodu ziarnistego składają się wyłącznie z czystej glukozy. Jeżeli pszczoły karmić będziemy sacharozą lub cukrem skrobiowym, to cukry te przejdą do miodu bez zmian.

*Cukier przemieniony sztuczny* otrzymujemy, ogrzewając 75—80%-owy roztwór wodny cukru trzcinowego z nadzwyczaj rozcieńczonym kwasem solnym, 0,02—0,05%, lub winowym — 0,2% (cytrynowym lub mrówkowym). Ogrzewamy do 95—100°, poczem zubożamy sodą. Syrop, drogą tą otrzymany, jest gotowym produktem handlowym; jest on stałym, jeżeli zawiera 80% cukru, ciekłym zaś, jeżeli zawartość ta wynosi 75%. Stężania drogą odparowywania należy tu unikać, spowodowałoby to bowiem ściemnienie cukru przemienionego. Sztuczny cukier przemieniony jest najlepszym środkiem do poprawiania własności moszczów winnych, ubogich w cukier; daje podczas fermentacji te same produkty uboczne (o smaku właściwym), co cukier z winogron, różniące się wyraźnie od odpowiednich produktów fermentacji cukru trzcinowego. W dalszym ciągu zastępuje w zupełności miód pszczeli, od którego różni się jedynie brakiem zapachu właściwego; *miód sztuczny*, otrzymany z cukru przemienionego, zawiera podobnie jak i miód naturalny kilka procent cukru trzcinowego, dekstryn i nieco soli kuchennej. Mieszaniny miodu sztucznego z 25% aromatycznego miodu naturalnego niepo-  
prawie odróżnić od miodu naturalnego, natomiast w mieszaninie miodu sztucznego z syropem skrobiowym wykazanie obecności obu składników jest rzeczą łatwą.



Ślady oksymetylofurfurołu, które pochodzą z lewulozy a których brak w miodzie naturalnym, dają z rezorcyną wobec HCl zabarwienie czerwone. *Rafinada ciekła* jest to gęsty syrop z 40% sacharozy, 40% cukru przemienionego i 20% wody; mieszanina 2 cz. sacharozy i 1 cz. cukru przemienionego nie krystalizuje.

Czystą *fruktozę* otrzymujemy z inuliny lewoskrętnej, mączki skrobiowej znajdującej się w roślinach: georginji, cykorji i t. p., drogą ogrzewania jej z rozcieńczonymi kwasami, podobnie jak glukoza otrzymuje się ze skrobi zwykłej. Fruktaza łatwo się rozpuszcza w wodzie, krystalizuje bardzo trudno i posiada smak czysto słodki, słodszy niż smak cukru trzcinowego. Pod działaniem kwasów rozkłada się nadzwyczaj łatwo, tworząc syropy zupełnie nie krystalizujące; skręca płaszczyznę polaryzacji silnie na lewo,  $[\alpha]_{D}^{20} = -(91,90 + 0,111 p)^{\circ}$ . Skiętność ta zależy w wysokim stopniu od temperatury i stężenia roztworu. Fruktaza fermentuje łatwo i bezpośrednio z drożdżami piwnymi i odtlenia silnie alkaliczny roztwór miedziowy. Drogą techniczną otrzymujemy fruktozę z cukru przemienionego zapomocą trudno rozpuszczalnego fruktozanu wapniowego. Racjonalnie prowadzona uprawa georginij (Dahlia, o 12% inuliny) i cykorji mogłaby umożliwić otrzymywanie inuliny i fruktozy na wielką skalę.

*Glukoza i fruktoza* są heksozami, cukrami prostymi, których cząsteczka zawiera sześć atomów węgla. *Sacharozą* (cukier trzcinowy) i *maltozą* są to *bisacharydy*, cukry złożone. Cząsteczka każdego z tych cukrów jest utworzoną z dwóch cząsteczek heksoz, mniej jedna cząsteczka wody (cukier trzcinowy = glukoza + fruktoza - H<sub>2</sub>O; maltoza = glukoza + glukoza - H<sub>2</sub>O). Heksozy są produktami utlenienia alkoholów sześciwartościowych, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>(OH)<sub>6</sub> i nazywają się *aldoheksozami*, gdy zawierają grupę aldehydową COH, *ketoheksozami* zaś, gdy posiadają charakter ketonowy (grupa CO). Posiadają one budowę:

Aldoheksozy, np. glukoza: CH<sub>2</sub>OH. \*CHOH. \*CHOH. \*CHOH. \*CHOH. COH

Ketoheksozy, np. fruktoza: CH<sub>2</sub>OH. \*CHOH. \*CHOH. \*CHOH. CO CH<sub>2</sub>OH

Heksozy zawierają według wzorów powyższych kilka asymetrycznych atomów węgla, oznaczonych przez \*, co warunkuje występowanie każdego z cukrów powyższych w dwóch izomerach przestrzennych różnych pod względem optycznym, posiadają bowiem jednakowo silną lecz kierunkowo przeciwną zdolność skręcania płaszczyzny polaryzacji. E. Fischer otrzymał dużą liczbę izomerów przestrzennych heksoz drogą syntezy, tworząc tym sposobem nową chemję węglowodanów. Udało mu się otrzymać obok dekstrozy zwykłej — drugą dekstrozę, t. zw. „lewą” skręcającą płaszczyznę polaryzacji na lewo równie mocno, jak glukoza zwykła skręca ją na prawo. W celu uniknięcia dość dziwnie brzmiącej nazwy „lewej dekstrozy” lepiej jest nazywać dekstrozę zwykłą i lewoskrętną, d-glukozą i l-glukozą. Ponieważ lewoskrętna lewuloza należy do szeregu prawego, nazwano ją więc d-fruktozą, jej zaś izomer optyczny l-fruktozą.

Poza tem w przyrodzie napotykamy *pentozy*, cukry C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> i ich produkty kondensacji t. zw. *pentozany*, rodzaj gum, przechodzące w pentozy pod działaniem hydrolizującym kwasów. Gdy hydrolizujemy drzewo, ziemniaki i zboże, tworzą się wówczas niewielkie ilości *ksylozy*, C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>, hydroliza gumy arabskiej i kleju wiśniowego daje *arabinozę*. Pentozy te nie fermentują z drożdżami piwnymi, odtleniają płyn Fehlinga i, dystalowane z kwasami, tworzą *furfurol*. *Heptozy*, C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>, *oklozy*, C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O<sub>8</sub>, *nonozy*, C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>, jak również jedna *tetroza*, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, zostały dotychczas otrzymane jedynie drogą syntetyczną (E. Fischer).

<sup>1)</sup> Na podstawie decyzji komisji słownictwa chemicznego przy Polskiem Towarzystwie Chemicznem 1922—1923 w niniejszem opracowaniu „dekstrozę” zastąpiono „glukozą” a „lewulozę” fruktozą. (Przyp. tłum.).

## Substancje słodzące sztuczne.

Od lat mniej więcej 30 znamy szereg substancyj syntetycznych, odznaczających się nadzwyczajną słodyczą. Pod względem składu swego nie mają one nic wspólnego



z cukrami. *Sacharynę*, sulfimid benzoesowy,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle NH$ , otrzymujemy z toluolu. Z toluolu tworzą się pod działaniem tlenochlorku sulfurylu  $SO_2Cl.OH$  w temp.  $0^{\circ}$  chlorki kwasów orto i para toluolosulfonowego,  $C_6H_4(CH_3)SO_2Cl$ , pierwszy z nich jest cieczą, drugi — substancją stałą. Po częściowem usunięciu para-chlorku drogą krystalizacji, przeprowadzamy orto-chlorek w amid zapomocą węglanu amonowego, potem usuwamy całkowicie związek para drogą cząstkowego strącania z roztworu alkalicznego. Nadmanganian utlenia amid w roztworze obojętnym do kwasu o — sulfaminobenzoesowego,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} COOH \\ SO_2.NH_2 \end{smallmatrix} \right\rangle$ , który podczas strącania zapomocą  $HCl$  przechodzi natychmiast w swój bezwodnik wewnętrzny,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} C O \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle NH$ , czyli w sacharynę. Izomeryczny związek para nie tworzy bezwodnika i nie posiada tu żadnej wartości.

Sacharyna krystalizuje z alkoholu w twardych pryzmatach o t. topliw.  $229^{\circ}$ , rozpuszcza się trudno w wodzie (1 : 400) czystej, natomiast łatwo w roztworze wodnym sody, jako sól sodowa,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} C O \\ SO_2 \end{smallmatrix} \right\rangle NNa + 2H_2O$ , „sacharyna rozpuszczalna”, krystalizująca pod postacią blaszek. Sacharyna jest 500 razy słodsza od cukru trzcinowego; słodycz ta jest dość czystą i jedynie po dłuższem używaniu daje się wyczuwać pewien posmak charakterystyczny. Sacharyna nie posiada wcale własności odżywczej i zastępować może cukier jedynie jako używka, lecz nie jako produkt spożywczy. Pszczoły nie spożywają sacharyny wcale. Sacharyna jest używką nieszkodliwą i przechodzi przeważnie bez zmian przez organizm, wydzielając się wraz z moczem. Zastosowanie jej do wyrobu pieczywa, syropów owocowych, konfitur, likierów i piwa doszło stopniowo do rozmiarów groźnych. W roku 1902 istniało w Niemczech 6 fabryk wyrabiających rocznie 2000 ctn. metr. sacharyny, sprzedawanej po 20 mk. to też prawo z r. 1903 zabroniło dodawania jej do środków spożywczych, wykluczyło zupełnie z wolnego obiegu i pozwoliło sprzedawać jedynie aptekom jako środek leczniczy dla diabetyków. Pozwolono istnieć pod dozorem państwowym jednej tylko fabryce, mianowicie, Fahlberga i Liszta, jako wynalazczynie. Te same środki prawne zastosowano wcześniej jeszcze w innych państwach. Wojna światowa dopuściła znów przemijającą sacharynę do handlu.

*Dulcyna*, sucrol, inny środek słodzący, 200 razy słodszy od cukru trzcinowego, jest karbamidem fenetolowym,  $NH_2.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5$  i otrzymuje się przez ogrzewanie mocznika z solą chlorowodorową p-fenetydyny. Dulcyna jest również nieszkodliwą dla organizmu ludzkiego.

### Dekstryny, guma skrobiowa.

Substancje te są bezkształtnymi związkami pośrednimi pomiędzy skrobią a cukrem (str. 507), tworzą z wodą syropy o wybitnych własnościach klejących. Wyrabia się je w dużych ilościach jako środki apretury, środki klejące i t. p., zastępują niemi drogie gumy naturalne, otrzymywane z akacyj podzwrotnikowych, jako to: gumę arabską, gumę senegalową, gumę indyjską i t. p. Nad skrobią posiadają tę wyższość, że nie wymagają uprzedniego gotowania.

Rozróżniamy „dekstryny kwasowe”, lub gumę kwasową i „dekstryny prażone”, czyli gumę prażoną; pierwsze otrzymuje się, zaprawiając lub skraplając surową skrobię kwasem azotowym lub solnym. (np. 0,2 do 0,4 kg. stężonego roztworu wodnego kwasu na 100 kg. skrobi), susząc i ogrzewając następnie w otwartych panwiach w przestrzeni ogrzanej do  $150^{\circ}$ , przyczem kwasy się ulatniają. Do wyrobu dekstryn prażonych kwasu się nie używa, ogrzewamy jedynie skrobię w temp.  $120-180^{\circ}$  w ruchomych bębnach lub w naczyniach stojących, zaopatrzonych w mieszadła. Dno tych naczyń ogrzewamy zapomocą wody przegrzanej, krążącej po szeregu rur.

Dekstryny zwykle, otrzymywane ze skrobi ziemniaczanej, posiadają postać proszku koloru żółtawego o słabym zapachu. Zawierają one



niecو skrobi niezmienionej, nierozpuszczalnej w wodzie. W dekstrynach kwasowych znajduje się również i glukoza. Niektóre zastosowania, np. do farb drukarskich, wymagają zupełnej nieobecności kwasów. Poszukiwane i cenione są dekstryny jasne, łatwo rozpuszczalne. Odbarwia się je zapomocą węgla kostnego, poczem zagęszcza tak dalece, by syrop po ostygnięciu rozpadał się na szkliste kawały, podobnie jak guma arabska (guma kryształowa). Dekstryny ustępują gumie arabskiej pod względem mocy klejącej; papier pokryty niemi wilgotnieje łatwiej podczas pogody dżdżystej.

*Skrobię rozpuszczalną* otrzymuje się przez zadanie skrobi niewielką ilością kwasu np.  $H_2SO_4$ , siarczanem glinu, chlorem, ozonem, i t. p. Strącona jako proszek biały, rozpuszcza się w ciepłej wodzie i daje z roztworem jodu zabarwienie czysto niebieskie. Zależnie od metody pracy, otrzymać możemy roztwory skrobi jako syropy mniej lub więcej gęste, które znajdują zastosowanie w apreturze.

### Celuloza i jedwab sztuczny.

Lit. W. Cichocki, Papiernictwo, 1922. C. F. Cross et J. Bevan, Fabrication du papier (przekład z angielskiego), Puget, La Fabrication du papier, 1911. F. J. G. Beltzer et J. Persoz, „Matières celulosiques”. Kirchner: Papier, Holzschliff, Zellstoff 1910. — Schubert, Cellulosefabrication, 1906. — Christiansen, Ueber Natronzellstoff, 1913. — Heuser, Cellulose, Celluloseester, Celluloid. Muspratt, Ergänzungsband III, 1915. — Schwalbe, Chemie der Cellulose, 1911.

Celuloza (błonnik), główna część składowa błon komórkowych wszystkich roślin, węglowodan najbardziej rozpowszechniony, posiada, podobnie jak i skrobia, wzór empiryczny  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , wysoki ciężar cząsteczkowy i składa się wyłącznie z reszt glukozy. Błona młodych komórek składa się prawie wyłącznie z celulozy, natomiast błona komórek starych w drzewie jest twarda, zdrewniała i zawiera inkrustacje złożone z substancyj ligninowych, hemiceluloz, gumy drzewnej, pentozanów, smół, garbników i innych. W drzewie znaczenie techniczne posiada dotychczas jedynie celuloza, której zawartość w bezwodnej substancji drzewnej wynosi 50—60%.

Oznaczamy celulozę drogą wielokrotnego traktowania rozdrobnionego drzewa chlorem, wodą bromową,  $KClO_3 + HCl(HNO_3)$  i t. p., co wpływa na rozkład i usuwa substancje obce, przyczem jednak i sama celuloza ulega nieco rozkładowi. Clason znalazł w drzewie sosnowem 53% celulozy, 29% ligniny, 10—14% gumy drzewnej i 4% smoły; zdaniem jego, lignina składa się z wysokocząsteczkowych produktów kondensacji alkoholów koniferylowego i oksykoniferylowego, z licznymi grupami oksymetylowymi  $(OCH_3)$  o charakterze ketonowym. „Guma drzewna”, stopniowo rozpuszczająca się we wrzącej wodzie, składa się z ksylozy, manozy, dekstrozy i ich bezwodników, pentozanów i heksozanów (hemiceluloz). Rodzaj i ilość tych substancyj jest różną w różnych gatunkach drzewa, i poglądy na całą tę sprawę wykazują dotychczas dużą rozbieżność.

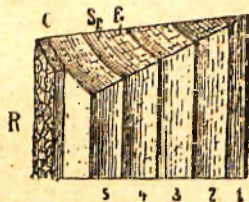
Na rysunku 273 widzimy wycinek z pnia drzewnego, od kory *R* do miąższu środkowego *m*. Warstwy pionowe 1—5 wyrażają przyrosty roczne „pierścienie roczne”, z warstwą drzewną wczesną *Fr* i późniejszą *Sp*. Pomiędzy korą i ostatnim pierścieniem rocznym znajduje się *rdzeń* (cambium) *C*.

Linje kropkowane poziome oznaczają promienie miąższowe. Włókna drzewa są rozłożone równoległe od miąższu.

W stanie czystym celuloza znajduje się w bawelnie, włoskach nasiennych owocu bawelny. Te, wygotowane z ługiem sodowym, tworzą celulozę chemicznie czystą. Włoski są to komórki pojedyncze o długości 20—50 mm, u obu końców zaostrome, wewnątrz puste, z powodu



długości swej nadają się do przędzenia, to też tworzą jeden z najważniejszych surowców przemysłu włókienniczego. Wprawdzie komórki lnu i konopi są również bardzo długie i prąść się dają, są jednak mocno zdrewniałe i należy z nich uprzednio usunąć wszystkie obce inkrustacje. Drewno drzew naszych, buków, sosen składa się z komórek krótkich, nie dłuższych ponad 5 mm., nienadających się więc do



Rys. 273.

celów przędzalniczych nawet po usunięciu z nich inkrustacji obcych, jest natomiast najważniejszym surowcem dla fabrykacji *papiaru*. Dawniej wyrabiano papier wyłącznie ze starych gałganów lnianych i bawełnianych. Obecnie w naszym stuleciu papierem gałgany nie wystarczają już oddawna, szczególnie w obliczu olbrzymiego rozwoju dziennikarstwa; począwszy więc od roku 1840 musiano się uciec do drzewa i słomy, dostarczających do wyrobu papieru „miazgi drzewnej” i „celulozy drzewnej”.

*Miazga drzewna* jest to drewno, mechanicznie rozdrobnione na jak najcieńsze cząstki bez jakiegokolwiek udziału odczynników chemicznych. Polana sosnowe oczyszcza się z kory, rozpilowuje na kawałki o długości 0,5 m. i rozciera na mokro pomiędzy dwoma kamieniami młyńskimi, obracającymi się dokoła osi pionowej. Miazgę przeciskamy przez sita, części grubsze przechodzą powtórnie przez kamienie, poczem wszystko bielimy zapomocą chlorku wapna. Często wystawiają drzewo przed mieleniem na działanie pary wodnej. Miazga drzewna składa się z krótkich drobniutkich wiórek drzewnych, z których otrzymuje się papier nietrwały, żółknie on na powietrzu i świetle i używa się wskutek tego tylko jako tani papier gazetowy i do opakowywania, jednak i do tych celów używa się jedynie po uprzednim dodaniu pewnych ilości „celulozy”.

*Celuloza drzewna*. Chcąc otrzymać lepsze gatunki papieru, należy usunąć z drewna substancje inkrustujące. Do celu tego służą rozmaite chemikalia: ług sodowy, roztwory siarczku sodu, kwaśnego siarczynu wapniowego, w temperaturach wyższych — chlor, kwas azotowy, fenol i t. p. W przemyśle zastosowanie znajdują jedynie trzy pierwsze z substancyj powyżej wymienionych; działając na drzewo ługiem sodowym lub roztworem siarczku sodowego, otrzymujemy „celulozę sodową”, działając zaś kwaśnym siarczynem wapniowym — „celulozę siarczynową”. Proces siarczynowy, wynaleziony i opatentowany przez Tilghmanna w roku 1866, został powołany do życia dopiero po dziesięciu latach, w Niemczech przez Mitscherlicha, w Szwecji zaś przez Eckmanna. Drogą tą otrzymujemy celulozę tanią i dość czystą. Jako surowiec służy zwykle drzewo sosnowe. Drewno drzew liściastych jest zbyt drogie, posiada włókna krótsze. Wynalezienie metody siarczynowej uważać należy za ważne uzupełnienie wynalazku sztuki drukarskiej. Wszecławiatowa produkcja roczna celulozy siarczynowej dochodzi do 4 milionów tonn o wartości 700 milionów marek.

### Celuloza siarczynowa.

Polana sosnowe, oczyszczone z kory, tniemy zapomocą noży obrotowych, działających w kierunku ukośnym, na kawałki wielkości orze-



cha, poczem kawałki te rozgniatamy i rozwiókniamy. Po usunięciu gałęzi poddajemy kawałki drzewa w dużych kotłach ciśnieniowych „warnikach”, pod ciśnieniem kilku atmosfer parogodzinemu działaniu roztworu siarczynu wapniowego z nadmiarem kwasu siarkawego, czyli t. zw. „ługu siarczynowego”. Stosować możemy zarówno parę ostrą jak i powrotną; proces trwa aż do zupełnego rozpuszczenia się inkrustacji i obnażenia włókien komórkowych.

Niektóre fabryki, w celu otrzymania ługu siarczynowego spalają dotychczas jeszcze siarkę, większość ich jednak stosuje według Mitscherlicha prażenie siarczków w piecach pirytowych, podobnie jak to ma miejsce w fabrykach kwasu siarkowego. Gazy, wychodzące z pieca wchodzą od dołu do wież, wysokich na 20—30 metrów i 2 metr. średnicy; wieże te są drewniane, od wewnątrz wysmołowane i napełnione kamieniami wapiennymi, spoczywającymi na mocnych rusztach. Od góry ścieka woda, rozpuszczając dwutlenek siarki i nieco wapna. Fabryki większe posiadają wież takich po 10, a nawet więcej. Można również stosować pochłanianie dwutlenku siarki przez mleko wapienne, znajdujące się w szeregu komór, tarasowato rozmieszczonych. Mleko to spływa w cienkich warstwach w kierunku przeciwnym do kierunku prądu gazu. Powyższy sposób pochłaniania jest dogodniejszy i równomierniejszy od wieżowego, który zależy od pogody. Ług siarczynowy badamy na ciężar właściwy i zawartość w nim kwasu siarkawego (z pomocą roztworu jodu); 1 litr powinien zawierać 30 — 40 g. kwasu siarkawego, przyczem  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  część tej ilości kwasu jest związana z wapnem. Ług siarczynowy zawiera poza tem siarczan wapniowy (zwykle roztwór jest nim nasycony), powstały z kwasu siarkowego, znajdującego się w gazie piecowym lub też utworzonego w wieży drogą utlenienia. Na 1 metr sześć. drzewa zużywa się 1,2 metr. sześć. ługu siarczynowego.

Warniki siarczynowe są dwóch typów: starszego — stojące, lub też nowszego — leżące. Wydajność tych ostatnich jest większa. Zarówno pierwsze jak i drugie są zbudowane z blachy żelaznej i wyłożone wewnątrz ściśle wypalonymi kamieniami. Wykładanie kotłów wewnątrz folją ołowianą, według Mitscherlicha, zarzucono, stwierdzono bowiem, że ołów jest pod względem mechanicznym zbyt nietrwały. Jeżeli oszlifowane kamienie zwiążemy cementem i zaszmarujemy dokładnie fugi kitem ołowianym (100 PbO+12 gliceryny) lub kitem ze szkła wodnego (miał szamotowy z cementem i szkłem wodnym), wówczas kocioł wytrzyma długi szereg warów bez szkody. W przeciwnym razie może łatwo nastąpić wybuch kotła wskutek nagryzienia blachy żelaznej przez ług siarczynowy.

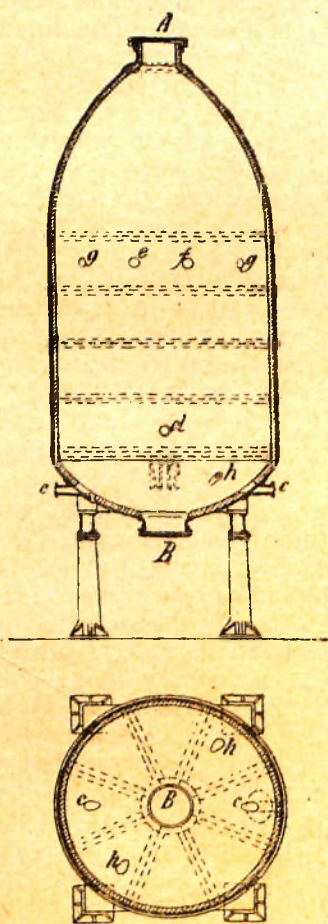
Na rysunkach 274 i 275 widzimy dwa duże, wyłożone wewnątrz kamieniami, warniki siarczynowe firmy E. Berninghaus w Duisburgu. Warnik stojący (rys. 274) wysokości 12,8 m. posiada pojemność użytkową 195 m<sup>3</sup> (dziś do 350 m<sup>3</sup>), pojemność warnika leżącego (rys. 275), długiego na 12 m, wynosi 120 m<sup>3</sup>.

Włazy A i B służą do wprowadzania i wyjmowania substancyj, otwory h i d do wpuszczania i wypuszczania ługu; cc do wprowadzania pary ogrzewalnej, w c umieszcza się manometr, w f — termometr, w g — krany próbne. Ściany wszystkich otworów, podobnie jak i pokrywy włazów są wyłożone ołowiem. W części dolnej wnętrza kotła znajdują się u ścian miedziane rury ogrzewalne.

Zgodnie z przepisem, podanym przez Mitscherlicha, ogrzewamy za pomocą pary powrotnej, przechodzącej przez rury miedziane, do temperatury 115—130° pod ciśnieniem  $2\frac{1}{2}$ —1 atm. Obecność wolnego kwasu



siarkawego zwiększa ciśnienie w większym lub mniejszym stopniu; gotowanie trwa 24—48 godzin. Można również, według *Ritter-Kellnera*, ogrzewać bezpośrednio, wpuszczając parę wprost do ługu, który wskutek tego ulega rozcieńczeniu. W tym przypadku ogrzewać należy w temperaturze 140—150° pod ciśnieniem 4—6 atm. w przeciągu 8—15 godzin. Stosując metodę Mitscherlicha, otrzymujemy więcej celulozy, przytem trwalszej, podczas gdy metoda *Ritter-Kellnera* pozwala pracować szybciej, przyczem otrzymuje się celulozę miększą i mniej wytrzymałą. Często przed wpuszczeniem ługu siarczynowego do warkana poddajemy znajdujące się w niem drzewo uprzedniemu parowaniu, poczem utworzoną brunatną wodę skroploną usuwamy z kotła.



Rys. 274.

O zakończeniu procesu gotowania wnioskujemy, badając próbę ługu siarczynowego, w którym się zawartość  $\text{SO}_2$  zmniejsza. Po ukończonem gotowaniu usuwamy w kotle ciśnienie, prowadząc nadmiar wyzwalającego się jeszcze  $\text{SO}_2$  do wież kondensacyjnych; brunatny ług posiarczynowy spuszczaemy i celulozę w kotle wymywamy ponownie.

Roztwarte kawałki drzewa tworzą luźne złogi włókien celulozy, które z łatwością rozgnieść się dają na miękką masę; inkrustacje uległy rozpuszczeniu. Podziwiać tu należy łatwość, z jaką rozpuszczanie to się odbywa; zdaje się, że przeważająca ilość inkrustacyj łączy się podobnie jak ketony z kwaśnym siarczynem, tworząc substancję, zwaną *lignino-sulfonianem wapnia*, w której  $\text{SO}_2$  nie reaguje z jodem i nie zostaje wydzielonem przez kwas siarkowy. Ług siarczynowy nie działa odtleniająco, zawartość w nim gipsu nie wzrasta podczas gotowania. Sam kwas siarkawy nie roztwiera drzewa należycie, obecność wapna jest potrzebną do wytworzenia soli sulfonowej i zobojętnienia stale obecnego kwasu siarkowego, który w stanie wolnym nadawałby celulozie zabarwienie ciemne.

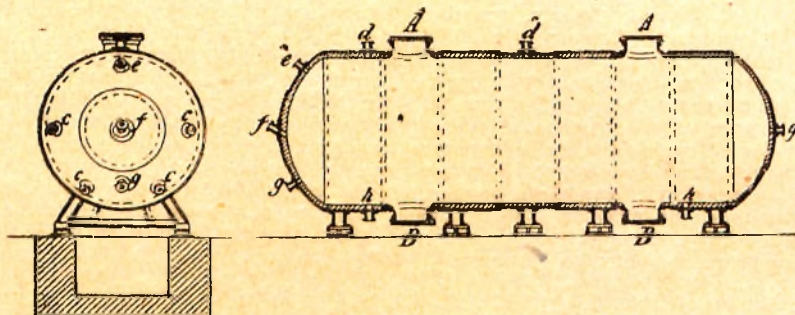
Ług posiarczynowy zawiera poza tem rozmaite cukry: glukozę, utworzoną z celulozy lub hemicelulozy, manozę, niefermentującą ksylozę  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$  z ksyłanu, następnie kwas octowy, kwas garbnikowy, smołę, związki azotowe i t. d. Zużytkowanie tych substancyj jest zadaniem nader ważnem, lecz dotychczas nierozwiązaniem. Dotych-

czas przechodzi prawie okrągło 50% drzewa przerabianego do ługów i tworzy odpadki nader niedogodne; wynosi to około 10 m<sup>3</sup> na 1 t. celulozy, ługi te po zobojętnieniu ich i usunięciu włókien spuszczaemy do rzek. W niektórych fabrykach (Walsum i inne) ług zagęszczają, otrzymując przytem „ług gęsty” mocno kleisty, który próbują zu-



żytkować jako apreturę, klej i t. p., i wreszcie „smołą celulozową”. Obecnie, idąc za przykładem Szwecji, poczęto przerabiać cukry fermentujące, znajdujące się w ługach w ilości  $1-1\frac{1}{2}\%$ , na spirytus (str. 578).

Masa celulozy, wychodząca z warnika, wymaga jeszcze długiego procesu oczyszczania i przemywania. Rozgniatamy ją pomiędzy walcami i rozwiókniamy w holendrach młynowych, usuwamy gruzły i nieroztwarne części drzewa, znajdujące się w masie, zapomocą walców sitowych, wreszcie piasek i brud zapomocą odstojuików. Drobne



Rys. 275.

kawałki drzewa, których ilość, przy umiarkowanem gotowaniu zapomocą pary powrotnej, bywa dość znaczna, wymagają rozdrobnienia ponownego. Dokładnie przemytej papce z celulozy nadajemy wkońcu zapomocą siatek metalowych kształt grubej tektury i suszymy ją na walcach ogrzewanych. W tej postaci przechodzi „półprodukt” do fabryk papieru. Materiał do wyrobu papieru gatunków wyższych ulega, chociaż jest już prawie biały, procesowi *bielenia*. W tym celu zaprawia się celulozę w holendrach bielarskich nader rozcieńczonym roztworem chlorku wapna z dodaniem kwasu lub też bieli się na drodze elektrolitycznej. Tym sposobem resztki ligniny ulegają zupełnemu rozkładowi.

Z  $1\text{ m}^3$  drzewa sosnowego o zawartości  $70\%$  celulozy =  $350\text{ kg}$  otrzymujemy  $140-160\text{ kg}$  celulozy suchej (wysuszonej na powietrzu), czyli  $40-45\%$  na wagę zużytego drzewa. Gotowanie bezpośrednio prowadzi do wydajności mniejszej niż pośrednie. Duży warnik wmiszcza prawie  $80\text{ m}^3$  drzewa i daje rocznie około  $1000\text{ t.}$  celulozy.

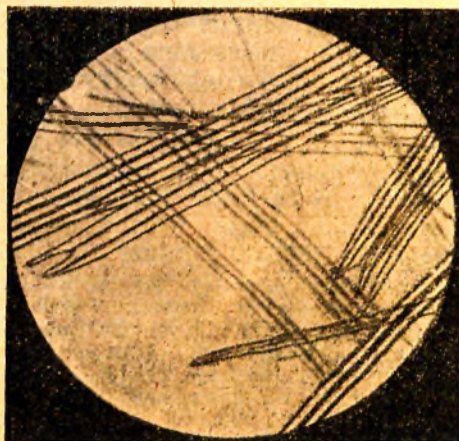
*Celuloza sodowa.* Już od roku 1855 znano roztwieranie słomy zapomocą ługu sodowego; po roku 1871 zaczęto metodę tę stosować i do drzewa. Jednak w Niemczech fabrykują celulozę sodową prawie wyłącznie ze słomy, której wysoka zawartość kwasu krzemowego utrudnia stosowanie procesu siarczynowego. Ług sodowy w temperaturze wysokiej rozpuszcza z łatwością substancje drzewne, przyczem rozkład ich jest tu dalej posunięty, niż przy stosowaniu ługu siarczynowego, liczyć się jednak należy z faktem, że w tych warunkach i samo włókno celulozy ulega silniejszemu rozkładowi, wskutek czego wydajność wynosi zaledwie  $30-35\%$ ; celuloza jest tu miększa i mniej trwała. Słomę pszenną lub żytnią, po uprzednim rozdrobnieniu jej na drobną sieczkę, umieszcza się w stojących żelaznych warniakach o  $5\text{ m.}$  wysokości i  $2\text{ m.}$  średnicy, napaja ługiem sodowym i mocno ugniata, poczem wprowadza się parę ostrą o ciśnieniu  $7-8\text{ atm.}$  w przeclagu  $7\text{ godzin,}$  przyczem warniki, zawieszane na odpowiednich występach bocznych, obracają się powoli dokoła osi poziomych. Na  $1000\text{ kg.}$  słomy zużyć należy  $2,5\text{ m}^3$  ługu sodowego, zawierającego  $150\text{ kg.}$  wodorotlenku sodowego. Po ukończeniu gotowania spuszcza się bardzo ciemno zabarwiony ług, celulozę przemywamy najpierw w samym warniku, a następnie w szeregu innych odpowiednich przyrządów; roztwarta słoma wymaga szczególnie starannego oczyszczenia, usuwającego obce ziele, brud i piasek, ponieważ zaś włókna celu-



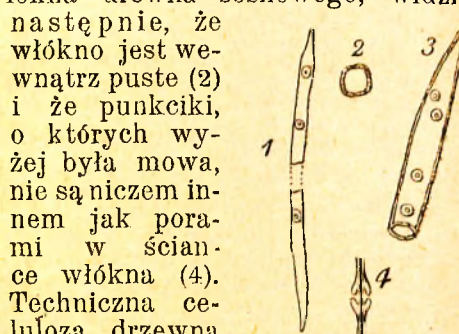
lozowe są bardzo drobne, niezbędnem się tu staje stosowanie bardzo dużych odstojników i przyrządów szlamujących. Chcąc otrzymać celulozę nadającą się do wyrobu papieru wyższego gatunku, należy zawsze celulozę wybielać zapomocą chlorku wapna. Ciemne ługi odpływowe, otrzymywane z procesu sodowego i zawierające znaczne ilości kwasów organicznych, *regenerujemy*, w przeciwnym bowiem razie nie opłacałby się cały proces sodowy. Zagęszczamy ług odpływowy w przyrządach wyparnych próżniowych i wyprażamy w piecach płomiennych; części organiczne substancji drzewnej ulegają spalaniu; popiół wylugowujemy i rozkładamy węglan za pomocą wodorotlenku wapniowego. Straty, wynoszące 10—20%, pokrywamy przez dodanie sody lub siarczanu sodowego.

Podobnie jak ług sodowy, roztwiera drzewo i słomę również i *siarczek sodowy*  $\text{Na}_2\text{S}$ . Większość fabryk stosuje zamiast sody siarczan sodowy, produkt znacznie tańszy (Dahl 1884); celulozę sodową, otrzymaną tą drogą, nazywamy celulozą siarczanową. Podczas wyprażania ługu część siarczanu przechodzi w siarczek,  $\text{Na}_2\text{S}$ , część zaś w węglan; roztwór rozkładamy w tym przypadku zapomocą wodorotlenku wapniowego i otrzymujemy w wyniku ostatecznym roztwór, zawierający mieszaninę siarczanu, siarczku, wodorotlenku sodowego i węglanu; straty uzupełniamy wyłącznie zapomocą siarczanu sodowego. Ujemną stroną procesu powyższego jest wywiązywanie się gazów o przykrym zapachu, zawierających merkaptan i t. p. związki. Szwecja i Stany Zjednoczone wyrabiają duże ilości celulozy siarczanowej z drewna, szczególniej smolistego; stosując metodę siarczanową, osiągamy wydajność przewyższającą wydajność procesu sodowego (zapomocą  $\text{NaOH}$ ).

*Celuloza drzewna*, masa miękka i drobno włóknista, składa się z pojedynczych wydłużonych komórek (rys. 276) podobnych do włókien bawełny, lecz podczas gdy długość włókien bawełny wynosi 20—50 mm, długość włókien celulozy drzewnej nie przekracza 3—5 mm. We włóknach celulozy drewna znajdujemy zawsze resztki struktury, w szczególności widzimy pewne punkciki, otoczone polami, które na fotografiamie rys. 276 występują dość niejasno, które natomiast widzimy wyraźnie na rysunku 277. Rys. 277 przedstawia w rozmaitych stopniach powiększenia (1 i 3) zaostrzone końce włókna drewna sosnowego, widzimy



Rys. 276.



Rys. 277.

następnie, że włókno jest wewnątrz puste (2) i że punkciki, o których wyżej była mowa, nie są niczem innym jak porami w ściance włókna (4). Techniczna celuloza drzewna zawiera zawsze, nawet po do-

kładnem oczyszczeniu, nieco pentozanów i ligniny; jeżeli ilość tych substancyj jest nieco większą co jednak przy dokładnym przeprowadzonym procesie roztwierania nie powinno się zdarzyć, to celuloza taka

daje reakcję floroglucynową, barwi się na kolor purpurowy po zwilżeniu roztworem floroglucyny i stężonym  $\text{HCl}$ , zaś na kolor żółty pod działaniem roztworu chlorowodoru aniliny. Celuloza siarczynowa posiada znacznie większą wytrzymałość, niż sodowa, lecz jednocześnie i kruchość jest największa wówczas, gdy proces roztwierania przy gotowa-



niu parą powrotną odbywał się w temperaturze niskiej a więc przy zachowaniu warunków, w których celuloza ulega jak najmniejszemu rozkładowi.

Zwykła, miękka celuloza sodowa nie jest zbyt wytrzymała, natomiast wytrzymalsza jest celuloza, otrzymana drogą umiarkowanego gotowania z siarczkiem sodowym. Dobre gatunki papieru przeznaczonego do druku i pisania składają się przeważnie z celulozy drzewnej z dodatkiem gałganów; gatunki późniejsze papieru drukarskiego otrzymują domieszkę 50—80% miazgi drzewnej; najtrwalsze odmiany papieru aktowego wyrabia się z czystych włókien lnianych i konopnych.

Jeżeli poddamy słabo gotowaną celulozę siarczynową jak najdrobniejszemu zmieleniu w holendrach, zaopatrzonych w tępe noże, t. zw. „zmieleniu ostatecznemu”, wówczas tworzy się śluzowata masa, z której otrzymujemy mocno przeświecający papier, rodzaj cienkiego pergaminu sztucznego, służącego do zawijania rozmaitych produktów spożywczych, nie przepuszcza bowiem tłuszczów. Jest to obecnie wytwór masowy; niektóre fabryki wyrabiają wyłącznie ten gatunek papieru. Papier ten nie otrzymuje wcale domieszek, najwyżej nieco klejstru skrobiowego i poddajemy go silnemu kalandrowaniu. Chcąc się przekonać, czy dany papier tłuszczów nie przepuszcza, trzyma się go nad zapaloną zapałką; powinny się utworzyć pęcherze.

*Przędza z celulozy.* W sposób zwykły nie możemy otrzymać przędzy z celulozy drzewnej z powodu krótkości jej włókien, możemy jednak cel ten osiągnąć, krając papier celulozowy na długie i wąskie pasma i wytwarzanie z nich nici drogą skręcania. Ponieważ są one dość niewytrzymałe, szczególnie w stanie wilgotnym, przeto pokrywa się papier przed rozcięciem cienką warstwą odpadków bawełnianych lub jutowych i otrzymuje się tym sposobem znacznie wytrzymalszą przędzę „tekstylozową” (Clavier 1910 r.) Zastępuje ona jutę w wyrobach powroźniczych, workach, matach, oponach wagonowych i t. p., nadaje się szczególnie do wyrobu worków przeznaczonych do piasku. Przemysł ten rozwinął się ogromnie podczas wojny wszechświatowej. Zdaje się, że celuloza drzewna, poddana działaniu wiskozy, nadaje się do przędzenia bezpośredniego.

Celuloza ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> jest substancją nader odporną wobec odczynników chemicznych, w szczególności zaś, w przeciwstawieniu do włókna zwierzęcego, nie ulega na zimno rozkładowi pod działaniem rozcieńczonych alkaliów. Najłatwiej działa stężony kwas siarkowy. Jeżeli zanurzymy papier niepokryty klejem na chwil kilka w kwasie siarkowym o 50° Bé i wyciemy następnie kwas dokładnie, to otrzymamy *pergamin roślinny* zbliżony do pergaminu zwierzęcego, papier bardzo drobno-porowaty, dość wytrzymały nawet w stanie mokrym, którego włókna mocno napęczniały i przemieniły się w hydrocelulozę. Papier ten, zależnie od swej grubości, znajduje zastosowanie najrozmaitsze. Gorący, stężony roztwór chlorku cynku wywołuje również pęcznienie włókien i rozpuszcza je. Grube płyty, utworzone z wielu warstw papieru, poddanego działaniu  $ZnCl_2$ , tworzą „włókno wulkanizowane”, materiał, zbliżony do rzemienia podeszwowego, którego miękkość zwiększamy przez dodanie emulsji glicerynowo-tłuszczowej. Z materiału tego wyrabiają uszczelnienia, klapy do pomp, kufry podróżne i t. p.; wadą bardzo poważną jest jego higroskopijność. Dłuższe działanie stężonego  $H_2SO_4$  wywołuje tworzenie się śluzowatego „amyloidu”, który następnie przechodzi



w glukozę (patrz: spirytus z drzewa). Kwasy mineralne rozcieńczone działają na zimno powoli na celulozę, na gorąco zaś — szybko, rozdrobniając włókno przyczem tworzy się hydroceluloza.

Celuloza drzewna (słoma, wióry drzewne), roztwarta zapomocą kwasu solnego lub ługu sodowego, tworzy pokarm dość strawny dla zwierząt roślinożernych. Podczas wojny używano jej często jako paszy dla koni i bydła rogatego.

### Jedwab sztuczny, jedwab z celulozy.

Lit.: *Chaplet et Rousset*, Les soies artificielles. Paryż 1909 i 1910; *Becker*, Die Kunstseide, 1912 r.

Od roku 1890 zaczyna z jedwabiem naturalnym współzawodniczyć jedwab sztuczny; obok 27000 t. jedwabiu naturalnego (wartość 950 milj. marek; w Azji wschodniej 20500 t., w Europie 4200 t.) produkuje się obecnie około 5 — 6000 t. jedwabiu sztucznego (wartość 70 milj. marek) ceny dawne.

Pomimo to fabrykanci przędzy z jedwabiu naturalnego mogą nie obawiać się jeszcze losu plantatorów krapu lub indyga, gdyż jedwab sztuczny ze względu na mniejszą swą wytrzymałość nie zawsze zastępować może jedwab naturalny, popyt zaś na jedwab wykazuje w Europie stały wzrost. Zadanie, polegające na rozpuszczeniu włókna celulozy i wytworzeniu z tego roztworu jednostajnych połyskujących nici, zostało po raz pierwszy rozwiązane przez hr. de Chardonneta zarówno pod względem technicznym jak i gospodarczym. Chardonnet obrał drogę przez dwunitrocelulozę, rozpuszczalną w mieszaninie etero-wo-alkoholowej, t. zw. „bawełnę kolodjonową” i zbudował praktycznie pomyślane przyrządy przedziałnicze, złożone z cienkich rurek, z których wyciskał roztwór kolodjonowy, posiadający gęstość syropu; nitkę kolodjonową, o własnościach wybuchowych, otrzymaną tą drogą, poddawał procesowi odnitrowania, przemieniając ją z powrotem w celulozę (fabryka w Besançon 1891).

*Jedwab kolodjonowy.* Produkt wyjściowy tworzą odpadki bawełniane, które poddają szeregowi operacji wstępnych: gotowaniu z rozcieńczonym ługiem sodowym, bieleniu zapomocą podchlorynu, wreszcie długotwałej merceryzacji stężonym ługiem sodowym, następnie nitrowaniu w temp. 40° w garnkach glinianych (str. 457). Chodzi tu o otrzymanie nitrocelulozy, rozpuszczającej się łatwo w mieszaninie eteru z alkoholem (60 eteru i 40 alkoholu). Zwykła bawełna kolodjonowa (str. ) zbyt trudno się rozpuszcza i do celu powyższego się nie nadaje. Operacje wstępne i proces nitrowania na ciepło powodują częściową hydrolizę cząsteczki celulozy, co czyni ją łatwiej rozpuszczalną, lecz hydrolizę tę należy zatrzymać w stadiach początkowych, w miarę bowiem postępującego zmniejszania się cząsteczki i zwiększania się rozpuszczalności, nitka traci bardzo na wytrzymałości.

Po przemyciu i przewirowaniu wprowadzamy bawełnę kolodjonową, zawierającą około 25% wody, do bębnow obrotowych, w których rozpuszczamy ją w mieszaninie etero-wo-alkoholowej, tworząc gęsty, prawie nieruchliwy syrop o zawartości 20%; syrop ten sączymy kilkakrotnie pod ciśnieniem 40 atm. przez cedzidła bawełniane i z kotła znajdującego się pod takim samym ciśnieniem syrop przechodzi do rurek przedziałnych. Początkowo przedzenie odbywało się w wodzie („przedzenie na mokro”), później — wyłącznie na powietrzu („przedzenie na sucho”); nitka wyciśnięta z rurki i wyciągnięta przez szybko obracającą się szpulkę krzepnie na powietrzu, jeżeli bawełna kolodjonowa zawiera wodę, tak szybko, że może być zwijaną natychmiast. Parujący rozpuszczalnik, zmieszany z dużą ilością powietrza, odciągamy zapomocą pompy, ochładzamy przez kwas siarkowy i w znacznej części otrzymujemy z powrotem. Nitki, zwinięte na szpulkach, poddajemy słabemu odtlenieniu w kąpeli, zawierającej siarczek sodowy (tworzy się przytem tiosiarczan); z kąpeli regenerujemy siarkę, przemrywamy, bielimy podchlorynem i suszymy w stanie napięcia. Fabrykacja cała jest



bardzo niebezpieczną, ze względu na łatwą zapalność materiałów i przytom kosztowną, wskutek czego jedwab kolodjonoowy nie może już współzawodniczyć z jedwabiem miedziowym i wiskożą i wyrób jego przeważnie już zarzucono.

*Jedwab miedziowy (przędza lśniąca).* Opierając się na wynalazkach Pauly'ego, Brounerta, Fremery'ego i Urbana, zaczęto od roku 1900 wytwarzać przędzę z roztworu celulozy w płynie miedziowo-amonjalkalnym, znanym od roku 1857 pod nazwą odczynnika Schweizera. Stężony roztwór wodny amonjaku rozpuszcza w temp. 0° wodorotlenek miedziowy w ilości odpowiadającej ok. 2 g. Cu na 100 cm<sup>3</sup> (w temperaturach wyższych — mniej), tworząc wodorotlenek dwuamino - miedziowy, Cu(NH<sub>3</sub> — OH)<sub>2</sub>, taki płyn może rozpuścić 2—3 g. celulozy jako związek amino - miedziowy; roztwór ten jest zbyt rzadki do celów przędzalniczych, można jednak otrzymać z łatwością roztwór gęstszy, o zawartości 6—8% celulozy, 3% miedzi i mniej niż 10% NH<sub>3</sub>, ugniatając jednocześnie strącony wodorotlenek miedziowy, zawierający węglan i celulozę z mocnym roztworem wodnym amonjaku. Roztwór, otrzymany tą drogą, jest bardzo gęsty, należy go jednak prażyć jak najprędzej, przez dłuższe bowiem stanie, szczególnie w ciepłe i przy dostępie powietrza, staje się rzadszym wskutek utlenienia i zmniejszenia się cząsteczki celulozy.

Sączymy przez cienką tkaninę metalową (cedzidła bawełniane uległyby rozpuszczeniu) i przedziemy z włoskowatych rurek szklanych pod ciśnieniem, nie przekraczającym 2 atmosfer. Jako kąpieli do strącania celulozy używano dawniej kwasu siarkowego 50—60 procentowego, z którego ścięta celuloza, zawierająca wodę, wychodzi pod postacią lśniącej nitki; od lat dziesięciu przędzenie odbywa się w 30-procentowym roztworze ługu sodowego, który strąca najpierw niebieską nitkę związku celulozy z wodorotlenkiem miedziowo-sodowym; nitkę tę zwijamy na szpuli i przemycamy rozcieńczonym kwasem siarkowym; otrzymujemy tym sposobem nitkę celulozową lśniącą i bardzo elastyczną. Z roztworu ługu sodowego prażyć możemy, oprócz zwykłego jedwabiu sztucznego, nitki grubsze podobne do włosia końskiego, t. zw. jedwab „meteorowy” lub „sirjusowy”. Ułatwiający się amonjak i zarówno miedź jak i amonjak, pozostający w roztworach, otrzymuje się z powrotem prawie bez strat.

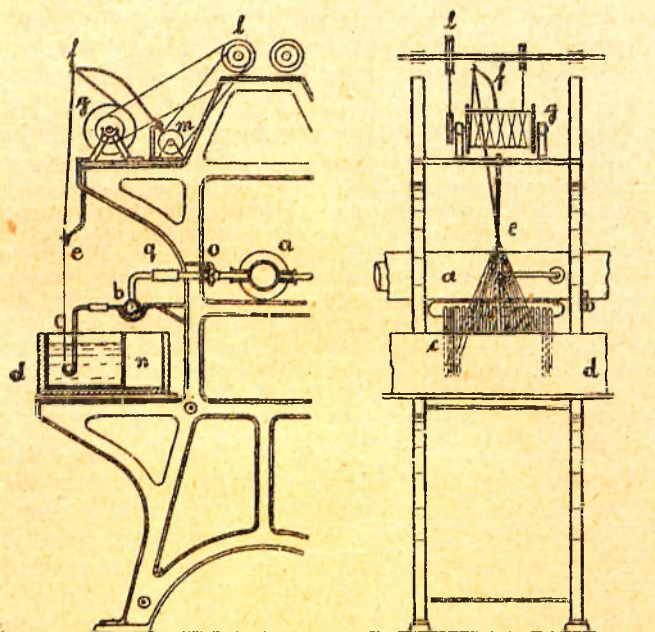
*Jedwab wiskozowy.* Cross, Bevan i Beadle wykryli w roku 1892 nowy związek celulozy o charakterze estrowym, mianowicie, *ksantogenian* [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>(ONa)—OCS<sub>2</sub>Na]<sub>n</sub>, który tworzy po rozpuszczeniu w wodzie ciecz nadzwyczaj gęstą, t. zw. *wiskożę*. Napawamy celulozę, uprzednio wybieloną, 18-toprocentowym roztworem ługu sodowego, wyciskamy i pozostawiamy celulozę sodową kilka dni w spokoju. W przeciągu tego czasu celuloza stopniowo się roztwiera, poczem spulchniamy ją i mieszmamy w obrotowych bębnach żelaznych z siarczkiem węgla, na 1 mol C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>—2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> mola NaOH i 1<sup>1</sup>/<sub>4</sub> mola CS<sub>2</sub>. Po 2—5 godzinach włókna nabierają barwy żółtej i po zagnieceniu w przyrządzie Wernera i Pfleiderera (str. 511) rozpuszczają się klarownie w wodzie, do której dodaje się nieco ługu sodowego; roztwór gotowy cedzimy pod ciśnieniem przez cedzidła bawełniane i oczyszczamy w próżni z zawieszonych w nim pęcherzyków powietrza. Alkohol, mocne roztwory soli i kwas octowy strącają z wiskozy kleisty ksantogenian, kwasy mineralne strącają celulozę, przyczem jednocześnie wyzwala się CS<sub>2</sub> i (H<sub>2</sub>S, tworzący się z domieszkami siarczków i siarkowęglanów. Podczas stania, normalny ksantogenian przechodzi w estry zasadowe, np. [C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>18</sub>(ONa)—OCS<sub>2</sub>Na]<sub>n</sub> pozostające narazie w stanie rozpuszczonym, przyczem odszczepiają się grupy estrowe, później wiskoza się ścina, strąca się galareta celulozy. Ciepło i brak NaOH proces ten przyspiesza. Ksantogeniany zasadowe nadają się lepiej do przędzenia, dają się bowiem wyciągnąć na dłuższą nitkę, dlatego też pozwalamy wiskozie „dojrzewać” w przeciągu kilku dni. Przędzenie w kwasach daje nitki mętne, nitki o wysokim



połysku otrzymujemy z kąpieli roztworów soli z niewielką ilością wolnego  $H_2SO_4$  i różnemi domieszkami. Około roku 1904 pokonano szczególnie duże trudności, z którymi fabrykacja powyższa jest związana i dziś jedwab wiskozowy, który wyrabiać możemy z celulozy drzewnej, jest najtańszą odmianą jedwabiu sztucznego. W Niemczech przeważną ilość jedwabiu wiskozowego wyrabiają największe w kraju tym fabryki jedwabiu sztucznego: „Vereinigte Glanzstoffabriken Elberfeld” w Oberbruch pod Akwizgranem.

U nas przed wojną powstało kilka fabryk sztucznego jedwabiu, obecnie pracuje jedna: w Tomaszowie Mazowieckim metodą Chardonneta i wiskozową.

*Przyrządy przędzalnicze.* Przy obmyślanii przyrządów do przędzenia sztucznego jedwabiu Chardonneta obrał za wzór gruczoły przędzalnicze jedwabnika, jednak z rurek włoskowatych nie można otrzymać nitki równie cienkiej jak nitki jedwabiu



Rys. 278.

naturalnego, a więc o grubości przeciętnej  $0,015 \text{ mm} = 15 \mu$ , gdyż rurki tak cienkie ulegają łatwo zatkaniu, oprócz tego nitki rwą się łatwo i cała robota wymagałaby ciśnienia zbyt wysokich. Przędzenie jedwabiu kolodjonowego odbywa się ze szklanych rurek włoskowatych o średnicy  $0,08 \text{ mm}$  pod ciśnieniem 40 atmosfer; jedwabiu miedziowego z rurek szklanych o średnicy  $0,2 \text{ mm}$  pod ciśnieniem  $1\frac{1}{2}$ —2 atmosfer, wiskozy zaś z małych główek platynowych, zaopatrzonych w 15—30 otworów o średnicy  $0,10 \text{ mm}$ , również pod ciśnieniem  $1\frac{1}{2}$ —2 atmosfer; ciśnienie słabsze, stosowane do stosunkowo rzadkich roztworów miedziowych i wiskozowych wpływa w znacznym stopniu na uproszczenie przyrządu przędzalniczego. Nitki, wchodzące pod ciśnieniem do kąpieli strącającej, wyciąga i nawija walec, znajdujący się w ruchu. Ciągnięcie to wpływa na zmniejszenie średnicy nitki jeszcze w samej rurce włoskowatej tak dalece, że po wyschnięciu grubość jej nie przekracza podwójnej grubości nitki jedwabiu naturalnego, a więc wynosi około  $30 \mu$ . W kąpieli strącającej nitka ścina się natychmiast, dzięki czemu 15—30 nitek pojedynczych możemy zaraz złączyć w jedną, złożoną i zwijać, nie obawiając się ich sklejanja.

Na rys. 278 widzimy przyrząd do przędzenia jedwabiu miedziowego z boku i z przodu. Roztwór przechodzi z głównej rury *a*, oziębianej zapomocą płaszczka



wodnego i biegnącej wzdłuż podwójnego długiego stołu przędzalniczego, do rury bocznej *b*, następnie przez rurki gumowe do szklanych rurek włoskowatych *c* i stamtąd do kąpieli *d*, napełnionej płynem strącającym (tugiem sodowym). Przyrząd *e* zbiera 15—20 nitok pojedynczych w jedną, którą przyrząd *f*, oscylujący w kierunku poziomym, nawija nakrzyż na walec szklany *g*, obracający się z odpowiednią szybkością. Po przemyciu rozcieńczonym kwasem siarkowym, parowaniu, wysuszeniu i t. p. następuje „skręcanie” nitok, to znaczy, że równoległe dotychczas nitki, tworzące nitkę dużą, ulegają skręceniu przez nawijanie na małe szpulki, obracające się pod kątem 90°. Z nitok skręconych tworzymy motki, o długości nitki 1000 m., poczem motki ulegają samorzutnemu rozgatunkowaniu, tworząc partje, wynoszące na wagę 100—200 denierów. 1 denier jest to waga 10.000-metrowej nitki w gramach. Złożona nitka jedwabiu naturalnego zawiera w 1 denierze cztery razy więcej nitok pojedynczych niż złożona nitka jedwabiu sztucznego tej samej wagi, jeżeli stosunek średnic nitok wynosi 1:2. Stosując jednak t. zw. „przedzenie z napięciem”, udało się otrzymać nitki jedwabiu sztucznego cieńsze od nitok jedwabiu naturalnego, o średnicy 10  $\mu$ . Procedura jest następująca: roztwór miedziowy celulozy spływa z szerokich otworów (1 mm) do płynu strącającego bardzo powoli np. do wody, zawierającej 2% ługu sodowego, poczem nitkę taką nawija się w kąpieli, wyciągając ją stopniowo do cienkości odpowiedniej (Bemberg—Barmen).

**Własności.** Nitki jedwabiu sztucznego nie posiadają struktury, przekrój ich jest okrągławy (jedwabiu kolodjonowego— płaski), odznaczają się większym połyskiem i nieco większą sztywnością niż jedwab naturalny, lecz są znacznie słabsze, szczególnie w stanie mokrym; jednak wytrzymałość suchych nitok jedwabiu sztucznego dorównywa prawie wytrzymałości jedwabiu naturalnego, mocno obciążonego. Pod względem chemicznym, jedwab sztuczny, z wyjątkiem jedwabiu octanowego, nie jest niczem innym jak celulozą o cząsteczce zmniejszonej w większym lub mniejszym stopniu, o znacznej zawartości wody higroskopijnej (stąd błędna nazwa „wodzianu celulozy”). Jedwab naturalny rozpuszcza się w ługach gryzących, natomiast jedwabie sztuczne pęcznieją w nich tylko: barwią się one łatwiej, niż celuloza zwykła; barwniki zasadowe łączą się z jedwabiem sztucznym nawet bez udziału zaprawy. Używa się go głównie do wyrobów szmuklerskich i pasmanteryjnych, haftów, na materje meblowe it.p. Stopniowo zaczynamy go stosować w tkalniach jedwabiu naturalnego, do wyrobu tkanin, w których nitkami głównymi są nitki jedwabiu naturalnego lub bawełny. Tak zwany jedwab meteorowy i sirjusowy, zastępujący włosie końskie, jest nader poszukiwany, jak również sztuczna słomka, zabarwiona na najrozmaitsze kolory. Cena sprzedazna jedwabiu sztucznego z 30 marek za 1 kg. (1895 r.) spadła do 15—10 marek w r. 1913.

Nie udało się dotychczas otrzymać dość mocnej przędzy z innych substancyj, ani ze skrobi, chociaż tworzy ona z  $CS_2$  i  $NaOH$  t. zw. „wiskozę skrobiową”, ani ze związków azotowych o bardzo dużej cząsteczce, zbliżonych swym składem do substancji przędzy, wytwarzanej przez jedwabniki.

Wszelchświatowa produkcja jedwabiu sztucznego w r. 1913 wynosiła 5—6000 tonn. Głównymi producentami są Francja, Belgja i Niemcy.

### Masy plastyczne.

Lit: *Collard, Robert et Masschon, Le Celuloid, Paryż, 1911. Bonwitt, Celuloid, 1910/12.—Piest, Celuloid, 1913.*

*Celuloid*, róg z celulozy wynaleziony w roku 1869 przez braci Hyatt (Ameryka Północna) stosuje się do rozmaitych celów, gdy chodzi o zastąpienie kości słoniowej, szyldekretu i bursztynu do wyrobu kul bilardowych, grzebieni, szylków, klawiszy fortepianowych, wyrobów artystycznych, a ostatnimi czasy odgrywa nader wybitną rolę przy wyrobie film fotograficznych. Składa się z 2—3 części bawełny



kolodjonowej i 1 części kamfory. Kamfora w połączeniu z rozpuszczalną nitrocelulozą tworzy przeświecającą szluzowatą masę, która w ciepłe posiada własności plastyczne. Jak najstaranniej oczyszczoną bawełnę w postaci papieru nitrujemy na bawełnę kolodjonową specjalną, zawierającą 10% azotu (str. 460), stabilizujemy ją dokładnie, przemycamy alkoholem na wirówkach, tworzymy masę szluzową przez dodanie alkoholu i kamfory, wygniatamy na walcach, prasujemy na ciepło, tworząc bloki, następnie bloki te heblujemy, wióry suszymy i prasujemy między polerowanymi płytami metalowymi na lśniące płytki.

Róg z celulozy jest elastyczny, plastyczny w ciepłe, posiada piękny połysk i, o ile surowce użyte do jego wyrobu zostały uprzednio jak najdokładniej oczyszczone, jest bezbarwny i w cienkich warstwach przezroczysty jak szkło; posiada słaby zapach kamfory; ugnieciony z barwnikami, daje się łatwo barwić. Jest łatwo palny, spala się szybko, lecz bez wybuchu. Wytrzymuje ogrzanie do 125°, a nawet i powyżej, jeżeli bawełna kolodjonowa, użyta do jego wyrobu, była należyte stabilizowana. Substancje obciążające zmniejszają palność celuloidu w znacznym stopniu. Kamfora, kamfora japońska,  $C_{10}H_{16}O$ , optycznie czynna topi się w 175°. Kamforę syntetyczną otrzymujemy z terpentyny, przeprowadzając ją w chlorek pinenu,  $C_{10}H_{17}Cl$ , jest ona optycznie nieczynna; wynalezienie tej syntezy obniżyło cenę kamfory naturalnej poniżej ceny kamfory syntetycznej. Kamforę zastąpić mogą przy wyrobie celuloidu inne substancje, np. „manol” (anilid etylooctowy) i inne (str. 463). Lakier celuloidowy patrz str. 431. Pegamoidu, wyrabianego z odpadków celuloidowych i oleju rycynowego, używa się przy wyrobie tapet skórzanych i opraw książek.

Octany celulozy. Związki te, wynalezione w roku 1894 przez Crossa i Bevana tworzą się z celulozy pod działaniem bezwodnika kwasu octowego (i kwasu octowego lodowatego) na zimno w obecności katalizatora, najlepiej w obecności niewielkiej ilości stężonego  $H_2SO_4$ , według Ledevera i Bayera & S-ka, w obecności również  $ZnCl_2$  i innych soli obojętnych. Podobnie jak podczas nitrowania tworzy się trójazotan, tak i tu produktem ostatecznym jest trójoctan,  $C_6H_7O_2(OC_2H_3O)_3$ , rozpuszczający się w kwasie octowym lodowatym, jeszcze łatwiej w chloroformie i w  $C_2H_2Cl_4$ , przytem powstaje ciecz o konsystencji syropu, która wyciągać się daje na połyskujące nitki, przezroczyste jak szkło, lub cieniutkie blaszki (filmy), nie nadaje się jednak do wyrobu jedwabiu sztucznego, gdyż jest zbyt droga. Octany zwykłe, (które o ile zostały otrzymane zapomocą  $H_2SO_4$  i siarczanów, zawierają zawsze nieco sulfooctanów) tworzą się, drogą dłuższego ogrzewania z 95% kwasem octowym w temp. 100°, lub też przez traktowanie pierwotnej mieszaniny, w której proces acetylowania się odbywa, z niewielką ilością wody, co pociąga za sobą częściowe zmydlenie, bez zmniejszenia wielkości cząsteczek; bardziej wartościowe są octany celulozy rozpuszczalne w acetonie, które znajdują wielokrotne zastosowanie jako „celit” do wyrobu celonu i lakierów.

Ugniatając celit z rozmaitemi domieszkami, jako to : kamfora, fosforan, trójfenyl, trójacetyna itp., otrzymujemy elastyczną, plastyczną masę t. zw. celon, którego własności fizyczne są zbliżone do własności celuloidu; jest on wprawdzie droższy od ostatniego, posiada jednak tę wyższość nad nim, że nie jest łatwopalny, co zaleca go do wyrobu film kinematograficznych, które dotychczas wyrabiają, szczególnie w Francji i w Ameryce Północnej, wyłącznie z celuloidu. Roztwór celonu znajduje zastosowanie jako lakier celonowy, emalit, pomiędzy innymi, do powlekania płatów aeroplanowych; jest odporny na działanie wody i olejów, zmniejsza tarcie. „Celofanem” nazywamy przezroczyste błonki, otrzymane z wiskozy.

Galalit, róg sztuczny. Kazeina, strącona z mleka, tworzy pod działaniem formaliny powoli masę rogową, połyskującą, daje się ona łatwo barwić, jest twardsza od rogu z celulozy, higroskopijna, odporna na działanie olejów. Formowanie winno się odbywać przed stwardnieniem. Wyrabiają zeń klawisze fortepianowe, guziki, grzebienie i t. p. Zbliżonym do celitu jest t. zw. bakelit, rezinit, produkt kondensacji fenoli i formaliny z alkalkami, w pierwszych swych stadiach powstawania miękkiej i plastycznej, w następnych—okazuje się twardym, jak róg; jest on również dobrym izolatorem. Guma twarda na grzebienie i t. d. por. str. 433, włókno wulkanizowane (str. 525).



## PRZEMYSŁ FERMENTACYJNY.

Literatura: *Oppenheimer*, Die Fermente, 1913. — *P. Lindner*, Mikroskopische Betriebskontrolle in den Gärungsgewerben, 1910. — *Wortmann*, Die Weinbereitung, 1905. — *Thausing*, Bierbrauerei, 1898. — *Moritz und Morris-Windsch*, Brauwissenschaft, 1893. — *Windsch*, Bier, in Ullmanns Enzyklopädie, 1915. — *Hayduck*, Chem. Technologie der Gärungsgewerbe, im Muspratt, Ergänzungsband IV, 1, 1915. — *Delbrück und Foth*, Anleitung zum Brenneibetrieb, 1909. — *Bücheler und Rüdiger*, Das landwirtschaftliche Brenneibetrieb, 1920. — *T. Chrzęszcz*, Gorzelnictwo t. I, 1912, t. II, 1921. Gebethner i Wolff, Warszawa. — *T. Chrzęszcz i J. Sokolowski*, Badania w gorzelnictwie, wyd. II 1913, Warszawa. — *T. Chrzęszcz*, Wina owocowe, 1907, Warszawa. — *W. Syniewski*, Mikrobiologia fermentacyjna, 1910, Lwów. — *Dr. W. Dąbrowski i St. Dmochowski*, Przemysł spirytusowy w Królestwie Polskiem, 1918, Warszawa. — *K. Niklewicz*, Domowa fabrykacja wódek i likierów, 1894, Warszawa. — *F. Turkowski*, Gorzelnictwo, 1910, Warszawa. — *R. Zaloziecki*, Gorzelnictwo według najnowszych postępów, 1895, Lwów. — *L. Rozmanit i S. K. Drewnowski*, O rektyfikacji i filtracji spirytusu, 1891, Warszawa. — *Adam Kasperowski*, O gorzelniach parowych drewnianych, 1828 r. Lwów. — *Adam Kasperowski*, Sposób warzenia piwa parą bez szmelcowania z przyłączeniem do każdej gorzelnii parowej, 1833 r. Lwów. — *Kazimierz Kujawski*, Rady praktyczne dla piwowarów, 1902, Warszawa. — *Pisma periodyczne*, Sprawy gorzelnicze, 1908, 1909, 1910, 1911, 1912, 1913, Warszawa. — *Przemysł gorzelniczy* — 1912/3, 1913/4, Warszawa. — *Kalendarz Piwowarski* r. 1911 i 1912.

Przemysł fermentacyjny, a więc winiarstwo, piwowarstwo i gorzelnictwo pod względem chemicznym i technicznym związane są ściśle z przemysłem węglowodanów. Od najdawniejszych czasów wino wyrabiano z soku winogronowego drogą fermentacji, to znaczy przez rozszczepienie glukozy na alkohol i dwutlenek węgla pod wpływem drożdży, rozwijających się na winogronach. Ten proces biochemiczny odbywa się w piwowarstwie i gorzelnictwie. Jeżeli do tego zostały użyte materiały surowe, zawierające skrobię, fermentację musi poprzedzać scukrzenie skrobi, czego z reguły dokonywa enzym, a mianowicie diastaza, zawarta w słodzie.

### E n z y m y,

nazywane pierwotnie „fermentami” nieukształconymi, spełniają rolę czynników chemicznych w organizmie zwierzęcym i roślinnym. Są to związki organiczne azotowe (nieżywej materji) o znacznej cząsteczce, zbliżone do protein pod względem składu pierwiastkowego. Nie posiadają one żadnej określonej postaci i mają szczególną zdolność wywoływania hydrolizy złożonych substancji organicznych, jako to węglowodanów, białek, tłuszczów i in.; zjawisko to polega na rozszczepieniu tych ciał, po przyłączeniu wody, na prostsze składniki, podobnie jak to można uczynić działaniem kwasów, alkaliów lub wody przegrzanej. Enzymy należy zaliczyć do „katalizatorów”, które przyspieszają hydrolizę, działają również w ilości niewielkiej i nie ulegają widocznym zmianom. Zjawisko odwrotne zeszczenia (kondensacji), pod wpływem enzymów, stwierdzone zostało dotychczas jedynie w niewielu przypadkach, a mianowicie dla lipaz; również np., nie zdołano dotychczas skondensować glukozy działaniem kwasów na fermentującą maltozę.

Enzymy są nadzwyczaj rozpowszechnione w świecie przyrody żywej; znajdujemy je w stanie rozpuszczonym w ślinie, w soku żołądkowym, w trzustce i innych gruczołach, w surowicy krwi i w sokach roślinnych; są one potrzebne organizmowi do rozpuszczania i trawienia pokarmów. Zdolność tworzenia enzymów z substancji białkowych po-



siadają jedynie *żywe* komórki zwierzęce i roślinne; jednakże można enzymy wydzielić z wymienionych powyżej soków, i zachowują one możliwość działania również i poza żywym organizmem; dotychczas nie zdołano otrzymać ich syntetycznie. Rozpuszczają się one w zimnej wodzie, trudno dyfundują, alkohol i siarczan amonu strącają je w postaci białego osadu; rozpuszczają się one również w glicerynie, dając dosyć trwały roztwór, gdy w roztworze wodnym szybko ulegają rozkładowi. Wskutek ogrzania roztworu do 60° ulegają osłabieniu, tracą zaś swą moc całkowicie w temperaturze 80°. Truciznami dla enzymów są sole rtęci, ołowiu, miedzi, cynku, oraz zasady, mocne kwasy, aldehyd mrówkowy i inne antyseptyki.

Najważniejszym i najbardziej znanym enzymem roślinnym jest diastaza, nazywana również amylazą lub amylo maltazą. Ślady tego enzymu znajdują się w ziarnach zboża, natomiast tworzy się on obficie podczas kiełkowania i przenika stopniowo z tarczki do endospermy, rozpuszczając ziarnka skrobi. Diastazę można wydzielić ze słodu zielonego, sporządzając na zimno wyciąg wodny, z którego wytrąca się ją następnie alkoholem lub siarczanem amonowym w stanie mocno zanieczyszczonym jako bezpostaciowy biały osad. Dalsze oczyszczenie preparatu przez parokrotne rozpuszczanie i strącanie lub drogą dializy, prowadzi do otrzymania preparatu o zmiennym składzie; największą moc diastatyczną posiadają preparaty, zawierające 14—16% azotu, a więc tyleż co i białko. „Siłę działania (scukrzającą)” preparatu lub słodu określa się przez oznaczenie roztworem Fehlinga ilości cukru, który można otrzymać w oznaczonych warunkach wskutek hydrolizy skrobi rozpuszczalnej.

Diastaza szybko rozpuszcza skrobię, szczególnie skłajstrowaną i hydrolizuje ją prawie całkowicie na *maltozę*; reakcja przebiega najszybciej w temperaturze 50—60°, powyżej zaś 60° nie dobiega do końca; około 85° diastaza traci swą moc i ścina się częściowo, znosi jednak wyższą temperaturę w stanie suchym. Składa się ona z kilku enzymów, z których jeden rozszczepia skrobię w 50—60° aż do maltozy, drugi zaś w 70—80° tylko do dekstryn; poniżej 50° diastaza działa zbyt powoli. Słód zawiera prócz diastazy również i proteolityczną peptazę, oksydazy, cytazę i inne enzymy.

Wskutek działania każdego z enzymów zachodzą ściśle określone procesy chemiczne; zgodnie z tem odróżniamy:

*Enzymy diastatyczne*, rozpuszczające skrobię a również i celulozę, mianowicie: *diastazę* (amylo maltazę, amylazę) występującą w słodzie i różnych grzybkach; *ptyalinę* w ślinie i w gruczole trzustkowym, przypuszczalnie nieidentyczną w obydwu przypadkach; *cytazę* (celulazę), rozpuszczającą włóknik i występującą w słodzie.

*Enzymy inwertujące* (przemieniające); te rozszczepiają dwu i trójcukrowce, a więc: *inwertaza* z komórek drożdżowych, którą można wyciągnąć wodą z wysuszonych drożdży, daje się wytrącić alkoholem; znajduje się również i w słodzie, hydrolizuje sacharozę na cukier przemieniony, najprędzej w temperaturze 55—60°; przestaje działać w 75°, *Maltaza* (maltoglukaza), spotykana również w licznych drożdżach hodowanych i w słodzie, rozkłada maltozę na 2 mole (glukozy). *Laktoza* (laktoglukaza) z grzybków kefirowych rozkłada laktozę na glukozę i galaktozę.

*Enzymy proteolityczne*, proteazy, rozkładają białka i rozszczepiają rozpuszczalne i nierozpuszczalne białka, albuminę, fibrynę (proteinę) na



mniej złożone i nieścinające się w temperaturze wrzenia albumozy, dalej na dyfundujące powoli peptony i na kwasy aminowe, leucynę, tyrozynę, kwas asparaginowy i in. Do tej grupy należą: *pepsyna* z błony śluzowej żołądka, która rozkłada białko tylko do peptonów i której działanie związane jest z obecnością 0,02 do 0,04% wolnego kwasu solnego; *trypsyna* z gruczoła trzustkowego, która rozkłada białko aż do kwasów aminowych. W sposób podobny działa roślinna *peptaza* ze słodu, najlepiej w temperaturze 50°. Należy tu również zaliczyć enzym *podpuszczkowy* z błony śluzowej żołądka, który strąca parakazeinę z mleka.

*Lipazy* rozszczepiają tłuszcze: lipaza z gruczołu trzustkowego i nasienia rycynowego (str. 435). *Oksydazy* utleniają węglowodany i inne substancje odżywcze na CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>O, występują w drożdżach i w słodzie. *Emulsyna* z gorzkich migdałów i *mirozyna* z nasienia gorzycy rozkładają glukozydy. *Ureaza* z moczu rozszczepia mocznik na CO<sub>2</sub> i NH<sub>3</sub>. Wiele z tych enzymów stosują obecnie na dużą skalę w procesach technicznych.

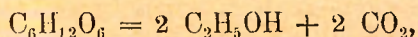
### Fermentacja.

W najogólniejszym pojęciu termin „fermentacja” obejmuje różnorodne rozszczepienia i przemiany związków organicznych i nieorganicznych przy udziale żywych fermentów organizowanych, a mianowicie grzybków i bakteryj; w szczególności nazwę tę nadajemy zjawisku rozszczepienia cukru na alkohol i dwutlenek węgla działaniem grzybków drożdżowych. „Gnicie” i „butwienie” stanowią również zjawiska fermentacji, szerzej rozumianej, gdyż zachodzą przy udziale drobnoustrojów; zwykle mówimy o gniciu, gdy powstają złowonne produkty rozkładu, w szczególności z protein; butwienie ma miejsce wówczas, gdy przy obfitem pochłanianiu tlenu zachodzi utlenienie, aż do bezwonnego produktu końcowych CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O i azotanu. Grzybki, które wywołują fermentację, są to twory roślinne, jednokomórkowe, na niskim stopniu rozwoju, stoją na pograniczu świata zwierzęcego i roślinnego; nie zawierają one chlorofilu i mogą asymilować tylko substancje organiczne.

W przemyśle fermentacyjnym mamy do czynienia a) z grzybkami drożdżowymi, b) bakterjami i c) pleśniakami. We wszystkich trzech rodzajach grzybków składnik czynny stanowią enzymy.

### Fermentacja alkoholowa. Grzybki drożdżowe.

Grzybki drożdżowe, pączkujące, *Saccharomyces*, wzbudzają fermentację alkoholową czyli rozszczepienie cukru na alkohol i dwutlenek węgla podług równania:



przyczem następuje wydzielenie ciepła w ilości około 133 Kal. na 1 kg glukozy. Drożdże prawdziwe łatwo odfermentowują cztery jednocukrowce, heksozy: glukozę, fruktozę, galaktozę i mannozę; większość drożdży odfermentowuje również dwucukrowce, sacharozę i maltozę, jednak dopiero po uprzedniej hydrolizie przez enzymy inwertujące, znajdujące się w drożdżach. Niektóre drożdże, zawierające enzym laktazę, odfermentowują również laktozę. Większość drożdży nie zawiera



enzymów diastatycznych, wobec czego skrobia, dekstryny i celuloza nie ulegają fermentacji; to samo dotyczy pentoz.

Obok alkoholu i dwutlenku węgla podczas fermentacji alkoholowej powstaje z cukru do 5% produktów ubocznych, a mianowicie 2,5 do 3,6% gliceryny, prócz tego trochę glikogenu (skrobi zwierzęcej) i substancji swoistej do budowy nowych komórek drożdżowych. Według badań nowoczesnych fuzle powstają nie z cukru, lecz ze związków azotowych roztworu odżywczego lub komórek drożdżowych. Ze 100 g glukozy otrzymuje się przeciętnie:

48,6%	alkoholu
46,4%	dwutlenku węgla
5,0%	gliceryny i innych produktów ubocznych
100,0	

*Schwann, Cagniard de La Tour i Kützing* w roku 1816 udowodnili, że drożdże są to żywe grzybki, których zarodki znajdują się w moszczu i które rosą i rozmnażają się w moszczu i rozkładają cukier; przez zagotowanie moszczu grzybki zostają zabite i fermentacja ustaje. To samo dotyczy procesów gnicia, butwienia i fermentacji octowej; ani jeden z tych drobnoustrojów nie powstaje drogą „samoródtwa”.

Głębsze ugruntowanie „witalistycznej teorii fermentacji” stanowi zasługę *Pasteura*, który w pracach swych od roku 1857 bezsprzecznie udowodnił, że drobnoustroje, wywołujące fermentację, powstają tylko z żywych komórek; dzięki niemu teoria ta zyskała powszechne uznanie wbrew twierdzeniom w szczególności *Liebiga*, który uważał fermentację za proces mechaniczno-chemiczny. *Pasteur* jednakże mniemał, że fermentacja jest związana z życiem komórki, która asymiluje cukier, wydziela alkohol i CO<sub>2</sub>, jako produkty przemiany materji. W roku 1896 *E. Buchner* zdołał wydzielić z drożdży enzym, wywołujący fermentację, *zymazę*, w sposób następujący: przez rozcieranie drożdży z piaskiem rozerwał komórki, następnie zastosował wysokie ciśnienie 400 atm. i otrzymał sok, który rozszczepiał cukier na alkohol i dwutlenek węgla bez udziału żywych komórek. *Zymaza*, jako substancja niedyfundująca, nie daje się wydzielić z komórek nieuszkodzonych, jest ona mniej trwała, niż zwykłe enzymy i prędko traci swą moc w wyciśniętym soku; jest bardziej trwała w temperaturze 0°. *Toluol* lub *aceton* zabijają komórki żywe, lecz nie niszczą zdolności fermentującej; jednakże zdolność komórek martwych i wydzielonej *zymazy* jest słabsza, niż żyjących komórek. Przebieg chemiczny reakcji nie jest dotychczas znany; do pierwszych produktów przemiany cukru należą aldehyd glicerynowy, CH<sub>2</sub>OH—CHOH—CHO, metyloglioksal, CH<sub>3</sub>—CO—COH i kwas pyrogronowy CH<sub>3</sub>—CO—COOH. Fermentacja cukru dostarcza drożdżom potrzebnej energii życiowej w postaci ciepła rozkładu i jedynie niewielka jej część zostaje pokryta (przy wzroście drożdży) przez ciepło utleniania (oddychania, przyp. tłum.); organizmy zwierzęce czerpią swą energję jedynie z ciepła utleniania, powstającego w tym przypadku w ilości znacznie większej.

*Chemja fermentacji.* Podług badań *Neuberga* (1911/18), jako produkt przejściowy fermentacji alkoholowej powstaje *kwasy pyrogronowy*:  

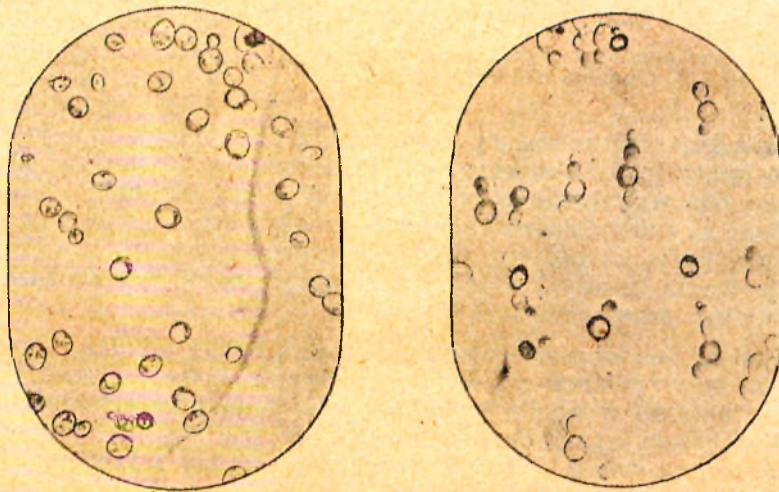
$$C_6H_{12}O_6 + O_2 = 2 CH_3 - CO - COOH + 2 H_2O;$$
 wskutek działania karboksylazy, stanowiącej część enzymu *zymazy*, kwas pyrogronowy rozkłada się podczas fermentacji na aldehyd i CO<sub>2</sub>, przyczem rozkład ten odbywa się prędzej, niż powstawanie kwasu pyrogronowego; następnie aldehyd ulega natychmiastowej redukcji na alkohol kosztem ilości wodoru, równoważnej zużyciu tlenu przez kwas pyrogronowy. Podczas zwykłej fermentacji udaje się stwierdzić obecność zaledwie śladów obydwu produktów przejściowych. Jeżeli jednak związać aldehyd przez dodanie NaHSO<sub>3</sub>, to pozostaje on niezmiennym, i otrzymuje się z jednej połowy cząsteczki cukru aldehyd, z drugiej zaś przez redukcję glicerynę, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>(OH)<sub>3</sub>; fermentacja „alkoholowa” przebiega wówczas jako aldehydowa i glicerynowa:
 
$$C_6H_{12}O_6 = 2CH_3CHO + C_3H_5(OH)_3 + CO_2,$$
 z wydajnością, sięgającą 70%, przy próbach na małą skalę. O przemysłowym zastosowaniu tej fermentacji p. str. 574. Drożdże



piwne, *Saccharomyces cerevisiae*, składają się z pojedynczych komórek jajowatych, około 0,01 mm średnicy podłużnej (Rys. 279 i 280). Komórki mają błonkę (z hemicelulozy) i zawierają dużą ilość ziarnistego białka (zaródź, protoplazma), nukleiny, lecytynę, glikogen, tłuszcz, substancje mineralne (obfitujące w  $P_2O_5$ ) oraz wiele enzymów; w starych komórkach oddziela się klarowna ciecz „wodniczka”, (wakuola) z zawartością charakteru ziarnistego. Drożdże rozmnażają się drogą pączkowania, a więc przez tworzenie bocznych wyrostków,



Rys. 279. Pączkujące drożdże, według Lindner'a (1 : 600)



Rys. 280.

Drożdże w spoczynku.

Drożdże w stanie pączkowania.

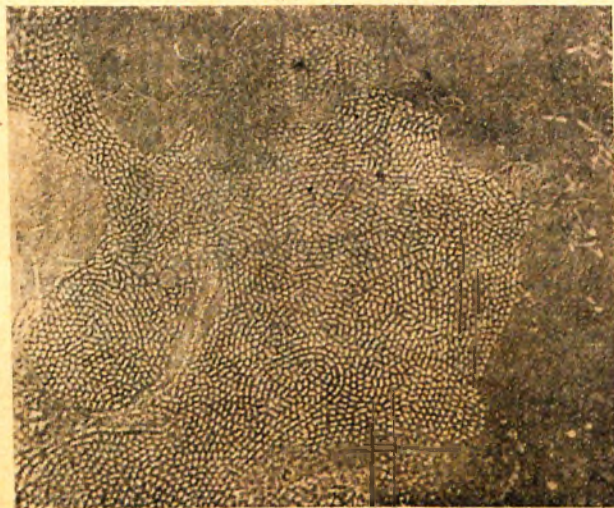
Według negatywów K. Kruisa z Pragi (1 : 600).

które szybko wzrastają i odrywają się następnie od komórki macierzystej; szczegóły procesu, z uwzględnieniem czasu, dokładnie obrazuje rys. 280 (podług Lindnera). Znacznie rzadziej i tylko w warunkach, ściśle określonych, rozmnażają się drożdże przez „zarodniki” (spory);



zawartość komórki rozpada się na dwa do czterech zarodników, które dają początek nowym komórkom drożdżowym.

Drożdże zamierają wskutek ogrzania w wodzie do 75°, jednak znoszą temperaturę + 100° i — 100° w stanie suchym. Fermentacja może się odbywać tylko w 0 — 50°, przyczem optimum rozwoju i fermentacji przypada na 28 — 34°.



Rys. 281.  
Bakterje octowe i kwasu mlekowego.  
Według P. Lindnera z Berlina (1:600).

Drożdże wzbudzają fermentację również i w roztworze czystego cukru, w którym jednak nie rosną; do utworzenia nowej substancji komórkowej konieczne są związki azotowe (kwasy aminowe, amonjak) i sole ( $P_2O_5$ ,  $SO_3$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ ); wybitnej dobroci pożywkę daje sok winogronowy i brzeczka piwna. Wzrost drożdży odbywa się przy udziale procesów utleniania i wymaga tlenu, a więc przewietrzania płynu. Większość ras odfermentowuje całkowicie 20 — 25% - owe roztwory cukru, lecz wzrost drożdży ustaje, gdy zawartość alkoholu sięga 4 — 6%. Doniedawna sądzono, że drożdże nie

mogą rosnąć bez równoczesnej fermentacji; dziś jednak umieją hodować „drożdże mineralne” na cukrze, solach amonowych i innych solach mineralnych bez wytwarzania pokaźniejszej ilości alkoholu. Truciznami dla drożdży są substancje następujące: mocny alkohol, sublimat, aldehyd mrówkowy, kwas karbolowy, kwas fluorowodorowy, chloroform, kwas siarkawy, wolne zasady i inne „antyseptyki”; natomiast drożdże znoszą łatwiej kwasy organiczne i  $H_2SO_4$ .

Gatunek *Saccharomyces* obejmuje wielką liczbę odmian i ras. Przedewszystkiem wyróżniamy drożdże rasowe i dzikie. Drożdże dzikie istnieją w naturze w stanie wolnym i występują jako szkodniki w przemysle fermentacyjnym; drożdże rasowe hoduje się, jako piwowarskie, gorzelnicze i prasowane. Drożdże piwowarskie winny wytwarzać określone substancje smakowe i dobrze osiadać; drożdże gorzelnicze winny posiadać największą siłę fermentacyjną w wyższej temperaturze (30°), drożdże zaś prasowane powinny się wyróżniać wydatną zdolnością rozmnażania i wywiązywać znaczną ilość  $CO_2$ ; tamte stanowią istotne drożdże „fermentacyjne”, drożdże zaś prasowane powinny wykazywać przedewszystkiem wybitną zdolność rozrodczą. Drożdże piwowarskie najczęściej nie nadają się dla gorzelnii i odwrotnie; wśród drożdży piwowarskich rasa „Frohberg” posiada większą zdolność fermentacyjną, niż rasa „Saaz”; ostatnia odfermentowuje w brzeczce tylko maltozę, gdy pierwsza również i prostsze dekstryny. Wyróżniamy dalej drożdże



*górne* i *dolne*; pierwsze rozrastają się szybko w 15 — 30° na większe kolonie pączkujące i wznoszą się ku górze; drożdże *dolne* wzbudzają w 4—10° dolną fermentację o powolnym przebiegu, przyczem pozostają przeważnie w spokoju na dnie kadzi. Berliński Instytut Przemysłu Fermentacyjnego wyhodował wielką liczbę czystych drożdży i zaopatruje przemysł w odpowiednie szczepionki. Analogiczną rolę dla potrzeb przemysłu polskiego spełnia Instytut Przemysłu Fermentacyjnego i Bakterjologii Rolnej w Warszawie.

Siła fermentacyjna drożdży wzrasta lub spada równoległe do zawartości zymazy; obydwie wznoszą się na pożywkach, obfitujących w substancje azotowe, natomiast gdy substancyj azotowych braknie, przeważają enzymy peptonowe (endotryptaza) i następuje samotrąwienie białka; przez forsowne odżywianie można wzmocnić „stan fizjologiczny” osłabionych drożdży.

W nowych warunkach życia, po paru pokoleniach, drożdże mogą uzyskać trwale zmienione cechy tak, jak to się wogóle dzieje w świecie roślinnym i zwierzęcym z powstawaniem nowych odmian; rasa drożdży może się uszlachetnić lub zwyrodnąć. Jeżeli w ciągu kampanji następuje zwyrodnienie lub zanieczyszczenie drożdżami dzikimi lub bakterjami, czego nie daje się uniknąć nawet przy starannem i czystem prowadzeniu pracy i dobrem odżywianiu, wówczas należy drożdże zmienić. Najlepiej powrócić do czystej rasy, którą się hoduje bez przerwy na wyjałowionych pożywkach i która nadaje się ponownie do potrzeb zakładu pod warunkiem prawidłowego postępowania.

### Drożdże winne, *Saccharomyces ellipsoideus*,

odfermentowują sok z winogron, ustępują co do wielkości drożdżom piwnym i posiadają kształt eliptyczny. Żyją one na winogronach. Winiarze otrzymują je z reguły w postaci dzikich drożdży, rozmnażających się samorzutnie w moszczu; jednak są również w użyciu czyste rasy drożdży winnych, „drożdże szlachetne”, dzięki którym można z wielu moszczów, niestety nie ze wszystkich, otrzymać lepsze wino i o delikatniejszym bukacie.

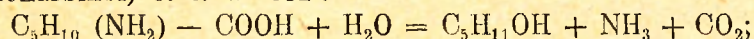
Już *Pasteur* wykrył kilka odmian dzikich drożdży, które wywołują choroby wina i innych napojów, otrzymywanych na drodze fermentacji, *Kces* (1870) starał się ustalić cechy morfologiczne poszczególnych ras, jednak dopiero *Hansen* (1885) wyhodował z komórek pojedynczych prawdziwe „czyste drożdże”, wyróżniające się raczej sposobem działania niż kształtem, i udostępnił czyste drożdże dla praktyki winiarskiej. Wszystkie rasy *S. cerevisiae* i *S. ellipsoideus*, wydzielone dla piwowarstwa, gorzelnictwa i winnictwa, posiadające często wiele bardzo różnych własności, odfermentowują zarówno jednocukrowce, jak i sacharozę i maltozę, lecz nie laktozę. *Saccharomyces Kefir* odfermentowuje również laktozę, gdyż może ją rozszczepić zapomocą własnego enzymu, laktazy. *S. apiculatus*, żyjący na winogronach, odfermentowuje tylko jednocukrowce, gdyż nie zawiera enzymów, inwertazy i maltozy; bardzo mały *S. exiguus* (u drożdży prasowanych) odfermentowuje jednocukrowce i sacharozę, lecz nie maltozę, to też obydwie ostatnie grzybki nie nadają się do gorzelnictwa i piwowarstwa.

*Dzikie drożdże*, do których zaliczamy wymienione ostatnio odmiany, są bardzo rozpowszechnione w świecie roślinnym, na owocach, w glebie, w powietrzu izb fermentacyjnych, w resztkach piwa i wina i w źle oczyszczonych naczyniach fermentacyjnych. Niektóre z nich mogą być użyteczne, inne zaś działają szkodliwie i wywołują bardzo niepożądane choroby; *S. pastorianus* I wywołuje np. gorzknienie piwa; *S. pastorianus* III—zmętnienie piwa. „Drożdże kozuchowe” *S. mycoderma* i in., o wyglądzie jajowatych, przeważnie wydłużonych komórek, tworzą kozuch na powierzchni sfermentowanych cieczy; mogą one odfermentowywać cukier i równocześnie posiadają



zdolność utleniania alkoholu na dwutlenek węgla i wodę, pochłaniając obficie tlen z powietrza. Do „drożdży rozszczepkowych”, rozmnażających się nie przez pączkowanie, a drogą dzielenia, jak bakterje, należy np. *Schizosaccharomyces Pombe* z piwa wyrabianego przez Murzynów z prosa; odfermentowują one prócz cukru również i dekstryny. Znane są wkońcu i prawdziwe pleśniaki i bakterje, które mogą w szczególnych warunkach odfermentowywać cukier; drożdże „kuliste”, *Mucor racemosus* np. które tworzą na powierzchni roztworów odżywczych, zawierających cukier, podobnie do innych pleśniaków, długie rozgałęzione grzybnie, natomiast zanurzone w cieczy wytwarzają przez pączkowanie kuliste komórki i przemieniają cukier częściowo na alkohol i dwutlenek węgla.

*Fuzle*. Potrzebny do budowy zarodki azot drożdże pobierają przeważnie z kwasów aminowych, podług F. Ehrlicha asymilują one amonjak i wydzielają odpowiednie alkohole obok CO<sub>2</sub>. W ten sposób tworzą one z *leucyny* (kwasu aminoizokapronowego) nieczynny *alkohol amyłowy* (izobutylokarbinol) o. t. w. 132°:



z *izoleucyny* — czynny alkohol amyłowy fermentacyjny, o t. w. 128° z *waliny* (kwasu aminoizowalerjanowy) — alkohol izobutyłowy, C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OH, o t. w. 109°, podstawową część składową fuzli ziemniaczanych. Podobnie tyrozyna daje nielotny tyrozol, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>.OH, oraz fenylalanina alkohol fenyletyłowy, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> — OH, o podobnym do róży zapachu i t. d. Również w sposób podobny przy równoczesnym procesie utlenienia powstaje kwas bursztynowy z kwasu glutaminowego, gdy natomiast gliceryna, najważniejszy produkt uboczny fermentacji alkoholowej, powstaje według wszelkiego prawdopodobieństwa z samego cukru. Drożdże, w szczególności zaś określone drożdże winne, przemieniają część alkoholi w estry, co prowadzi, zależnie od rasy drożdży i pożywki, do utworzenia np. niemiłe pachnących fuzli ziemniaczanych, obfitujących w wyższe alkohole, lub do wytworzenia delikatnego bukietu wina, zawierającego wiele estrów.

Powyższa fermentacja „aminokwasowa”, jak dotychczas sądzimy, jest związana z życiem komórki i dla hodowli drożdży jest niezbędna obecność fermentującego cukru, który dostarcza potrzebnej energii oraz składników, które, poza amonjakiem z kwasów aminowych, konieczne są do budowy substancji białkowych drożdży. Dodatek soli amonowych zmniejsza ilość powstających fuzli, natomiast dodatek leucyny, waliny i in. podnosi zawartość fuzli aż do paru odsetków (na 100 części alkoholu etylowego); sposób ten znajduje obecnie zastosowanie techniczne w związku z wysoką ceną wyższych alkoholi.

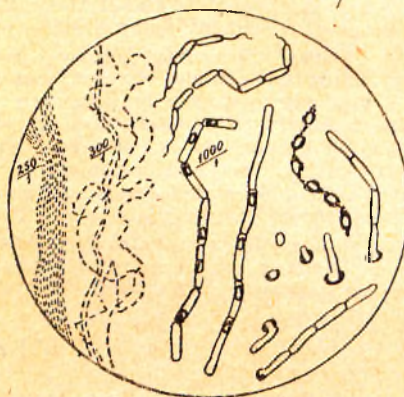
## Bakterje, grzybki rozszczepkowe.

Bakterje, grzybki rozszczepkowe *Schizomycetes*, są to najmniejsze jestestwa żywe, jeszcze widoczne przy 300-krotnem powiększeniu. Są to organizmy jednokomórkowe, kuliste ziarniaki o średnicy 0,001 mm i poniżej, długie lub krótkie pałeczki (*Bacillus*, *Bacterium*), skrętniki (*Spirillum*), nieraz połączone w długie nitki lub wyposażone w delikatne rzęski. Pałeczki „rozszczepiają” się zapomocą ścianki poprzecznej na dwie nowe pałeczki, ziarniaki na dwie półkule. Wiele gatunków bakteryj posiada zdolność przekształcania się w formę trwałą, t. zw. zarodnik (spora), nacechowany znaczną odpornością na gorąco, zimno, brak pokarmu, oraz trucizny; z zarodnika przez kiełkowanie powstaje pierwotna komórka. Na rys. 282 widzimy w kilku powiększeniach krótkie pałeczki bakteryj siennych, które wywołują specyficzną febrę, oraz ich rozmnażanie się przez zarodniki.

Grzybki rozszczepkowe znajdujemy wszędzie na powierzchni kuli ziemskiej w jeszcze większej obfitości, niż drożdże, zarówno w glebie.



jak w wodzie i powietrzu; wskutek niewielkich rozmiarów przenoszą się one z łatwością wraz z kurzem w powietrzu i opanowują wszelkie martwe organizmy, które stają się pożywieniem bakteryj, same gnią, i butwieją, oddając swe składniki nieorganicznej przyrodzie. Bakterje cholery, tyfusu, dyfterytu i wszelkie chorobotwórcze wytwarzają jednocześnie silne trucizny. Bakterje potrzebują pożywki organicznej i mineralnej, wymagają przeważnie tlenu, niektóre rozwijają się zarówno bez tlenu jak i w jego obecności i wywołują różne rodzaje fermentacji; w zasadzie każda odmiana wywołuje odpowiedniego rodzaju proces chemiczny. Hodowla może spowodować zmianę własności, podobnie jak w drożdżach, może np. osłabić własności trujące bakteryj chorobotwórczych lub je wzmocnić, co znajduje zastosowanie w „szczepieniu”. Bakterje są wrażliwe na środki antyseptyczne; giną one w prądzie pary o 100°, prędzej zaś jeszcze w prądzie pary przegrzanej.



Rys. 282. Bakterje sienne.

*Fermentacja octowa.* Utlenienie alkoholu na kwas octowy:  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 = \text{CH}_3-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$ , odbywa się przy udziale różnego rodzaju bakteryj octowych, np. *Bacterium aceti* (Rys. 283). Rozcieńczone roztwory z zawartością nie wyżej 10% alkoholu, z pożywką azotową i mineralną, np. piwo i wino, pokrywają się kożuszkami, stanowiącym zbiornikiem bakteryj octowych.

Występują one w postaci krótkich pałeczek, podobnych do ziarniaków, długich od 0.01 do 0.003 mm, ułożonych w łańcuszki; rozwijają się one najlepiej w 30° i potrzebują nieodrocznie tlenu. W praktyce fermentacyjnej występują one wszędzie, gdzie ma dostęp zbyt obfity dopływ powietrza, i znajdują zastosowanie techniczne w fabrykacji octu winnego.

*Fermentacja mlekowa.* Liczne bardzo bakterje kwasu mlekowego, np. *Bacillus acidificans* (Rys. 281—283) posiadają zdolność rozszczipiania cukru na kwas mlekowy:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ . Powodują one kwaśnienie mleka, znajdują się na wymionach krowich, owocach, ziarnach zbożowych, słodzie, dostają się do brzezki piwnej i zacierów zbożowych, w których szybko się rozmnażają, jeżeli ciepłota jest dostateczna (optimum 40—45°) i zakwaszają zacier; najłatwiej otrzymać czystą hodowlę w temp. 50°, w której trudno rozwijają się inne grzybki rozszczipkowe. Więcej niż 1% kwasu mlekowego hamuje ich dalszy rozwój; przez dodanie zaś węgla wapnia osiąga się zamianę wszystkiego cukru na kwas mlekowy. Hodowle bakteryj mlekowych w zacierach gorzelnicznych tworzą pałeczki podłużne, często ułożone parami, jak to wskazuje rysunek. Dzięki bakterje mlekowe, w postaci przeważnie krótkich pałeczek, kwaszą mleko, chleb w kwaśnym zaczynie, zacier pszenny, wysłodki buraczane, wysłodziny, breje i zaprawy garbarskie z otrąb, kwaszone ogórki, kapustę, przeważnie przy równoczesnym udziale innych bakteryj, szczególnie zaś niepożądanych bakteryj kwasu masłowego; stosują je w czystej hodowli drożdży (patrz str. 575) i do fabrykacji kwasu mlekowego (str. 588).



Rys. 283.



Podczas fermentacji masłowej następuje przemiana kwasu mlekowego, prawdopodobnie zaś i bezpośrednio cukru oraz innych węglowodanów, na normalny kwas masłowy z wydzielaniem  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$ :  $2\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 = \text{C}_3\text{H}_7\text{COOH} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ . Dość liczne bakterje masłowe, np. *Bacillus butyricus* znajdują się na owocach, biorą udział w kwaśnieniu wyśrodków buraczanych, wyśrodków i wywaru; te bakterje znajdują się w dojrzewającym serze, posiadają zdolność rozpuszczania celulozy (*B. amylobacter*) i występują czynnie w gniciu ziemniaków na wilgoci oraz przy moczeniu lnu i konopi. W przemyśle fermentacyjnym bakterje masłowe występują jako szkodniki.

Podczas fermentacji śluzowej powstaje z cukru dekstran (guma fermentacyjna) oraz przez odtlenienie również mannit,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ . *Leuconostoc mesenteroides* występuje niekiedy w sokach buraczanych i w ciągu niewielu godzin tworzy obfite masy śluzu wskutek pęcznienia błon komórkowych. Bakterje gleby, których nie brak w żadnej glebie, np. nitrifikujące utleniają sole amonowe na kwas azotowy, przy czym bakterje azotynowe utleniają do azotynów, azotanowe zaś do azotanów, w obecności związków zasadowych (węglanów), które wiążą kwasy; z drugiej strony istnieją bakterje, które redukują azotany i tworzą znowu wolny azot.

W korzeniach motylkowych osiedlają się t. zw. bakterje gruzelkowe, str. 170. Pewne odmiany grzybków rozszczepkowych znajdują zastosowanie w garbarstwie, inne w mleczarstwie, w fermentacji tytoniu, w oczyszczaniu biochemicznym ścieków i t. d.

## Pleśniaki.

Tworzą one grzybnię właściwą, która powstaje jako splot rozgałęzionych nitok wielokomórkowych (t. zw. strzępeków grzybni). Pleśniaki rozmnażają się, tworząc specjalne komórki rozrodcze, t. zw. zarodniki, z których na drodze kiełkowania powstaje grzybnia właściwa. Występują one często na roztworach cukru, owocach, wilgotnym zbożu, produktach spożywczych i wilgotnych ścianach, tworząc białe, zielone lub szare naloty; rozwijają się dobrze w miejscach wilgotnych i zacienionych, nie występują zaś w miejscach przewiewnych i słonecznych. Pleśniaki wywołują zarówno procesy utlenienia jak i rozszczepienia. Jako takie są one przeważnie nieszkodliwe dla przemysłu fermentacyjnego, występowanie ich jednak wskazuje na niezachowanie czystości przerobu; niektóre z nich zdołano uczynić użytecznymi.

Do bardzo rozpowszechnionych pleśniaków należą pędzlak pospolity *Penicillium glaucum*, kropidlak żółty, *Aspergillus glaucus*, oraz kropidlak czarny, *Aspergillus niger*; utleniają one cukier, wytwarzają też kwas szczawioowy oraz inne kwasy organiczne, oraz mogą hydrolizować również skrobię i proteiny dzięki swym enzymom.

Dwa rodzaje *Citromyces* przemieniają cukier aż do 50% w kwas cytrynowy w obecności  $\text{CaCO}_3$  (Wehmer), co znajduje zastosowanie techniczne. — *Aspergillus Oryzae* (Japonja) i *Mucor (Amylomyces) Rouxii* (Chiny) są to pleśniaki hodowane oddawna na ryżu w Azji wschodniej; wydzielają one enzym, podobny do diastazy i znajdują zastosowanie, jak u nas sólód, w fabrykacji piwa ryżowego (Saké) oraz araku.

## Wino.

Wino jest to napój, przygotowany drogą fermentacji alkoholowej soku winogronowego. Fermentacja soku winogronowego odbywa się bez szczególnych zabiegów i nie wymaga tak kłopotliwych czynności i złożonych przyrządów, jak wyrób piwa i spirytusu; gatunek winorośli, własności gleby, położenie i warunki atmosferyczne mają znacznie większy wpływ na jakość wina, niż sam przerób soku winogronowego. Hodowla winorośli, *Vitis vinifera*, sięga zamierzchłych czasów; rośnie ona dziko w Europie, Azji i Ameryce, najlepiej udaje się w ciep-



lejszych krajach umiarkowanej strefy, w południowej Francji, we Włoszech i Hiszpanji; w okresie dojrzwania wymaga ona obfitej operacji słonecznej dla wytworzenia cukru, oraz gleby, bogatej w związki potasowe i fosforowe. W wytwórczości wina najwyższą stała przed wojną Francja, produkująca przeciętnie 50 milj. hl (1875—88 milj.) wartości ponad 1 miliard fr.; dalej szły Włochy, Hiszpanja, Austro-Węgry i Niemcy; ostatnie otrzymywały 3 milj. hl = 120000 ha o wartości około 100 milj. mk.

Wielkie szkody przyczyniła uprawie winorośli we Francji i Węgrzech filoksera, *Phylloxera vastatrix*, zawleczona z Ameryki i bardzo zębna dla europejskiej odmiany krzewu winnego. Niemcy walczą z nią bardzo energicznie. Z reguły ulegają zniszczeniu winnice zarażone, za co właściciele otrzymują odszkodowanie; krzewy ulegają spaleni, gleba zaś zostaje polana olejem skalnym, mydłem krezolowem i t. p. w celu zabicia szkodnika. W miejscowościach nawiedzonych przez filokserę wprowadzają odporną na filokserę winorośl amerykańską, uszlachetnioną szczepami krajowemi. Do szkodników winorośli należą również: *Oidium Tuckeri* i *Peronospora viticola* (mączak fałszywy), grzybki, które się niszczy przez skrapianie mlekiem miedziowo-wapiennem i przez siarkowanie.

*Winogrono*, tworzy jagody zgrupowane w kiści, w jagodzie zaś wyróżniamy skórkę, sok i pestki. Sok stanowi 94—97% ciężaru jagody i zawiera 10—30%, zwykle 15—20% cukru, glukozy i fruktozy, wcale zaś nie zawiera sacharozy, która nie może się utrzymać w soku obfitującym w kwasy; mamy tu dalej kwas winowy, przeważnie w postaci kwaśnej soli potasowej, oraz kwas jabłkowy, często również niewielkie ilości substancyj „bukietowych”, całkowicie gotowych.

Skórki i trzonki obfitują w kwas garbnikowy, charakterystyczną barwę zawiadczają jagody barwnikom, umieszczonym w skórce. W końcu sierpnia twarde i bardzo kwaśne jagody stają się słodkie i miękkie; zawartość kwasów zmniejsza się lub zostają one związane, zawartość cukru wzrasta; winobranie następuje w chwili największej zawartości cukru w końcu października lub początku listopada. Bardzo pożądaną jest pleśń winogronowa, grzybek „szlachetnego gnicia”, która niszczy wprawdzie pewną ilość cukru, ale wytwarza cenną substancję bukietową, szczególnie na gatunku Riesling w prowincji Nadreńskiej. Do lepszych gatunków wina wybiera się nieuszkodzone jagody, gdyż na uszkodzonych osiadają niepożądane grzybki.

*Moszcz*. Rozgniatanie jagód czyli sporządzanie zacieru dokonywają zapomocą drewnianych mieszadeł lub szczególnych młynów; na wino białe moszcz się poprostu wytłacza. Sporządzając wino czerwone, usuwa się tylko trzonki przez obranie jagód, skórki zaś pozostawia się na okres fermentacji w moszczu, aby barwnik i garbnik przeszły do wina; niebieskie (czerwone) jagody, wytłoczone przed fermentacją, dają białe wino. Z winogron otrzymuje się 60—90% moszczu; najlepsze są pierwsze porcje ściekającego soku. Pozostałość stanowią wytłoczyny.

*Fermentacja*. Moszcz, pozostawiony samemu sobie, zaczyna po paru godzinach fermentować wskutek rozwoju drożdży, które znajdują się na jagodach i trzonkach i rozmnażają się szybko w moszczu.

W krajach południowych przebiega przeważnie fermentacja górna, w temperaturze 15—30°; nad Renem zaś — dolna, w piwnicach i temp. 10—12°. Im wyższą mamy temperaturę, tem gwałtowniej przebiega fermentacja; najodpowiedniejsze jest umiarkowane ciepło. Drożdże stanowią różne rasy *Saccaromyces ellipsoideus*, z pośród których przewagę osiągają przedewszystkiem odmiany, odporne na działanie kwasów i alkoholu. Od lat dwudziestu hodują czyste kultury szlachetnych drożdży winnych (np. w Geisenheim), jednakże dotychczas nie zna-



łazły one szerszego zastosowania, aczkolwiek wpływają dodatnio na bukiet wina.

Fermentacja główna trwa 3 do 14 dni, w dużych beczkach zamkniętych, ale niezaszpuntowanych; obfity dostęp powietrza sprzyja powstawaniu kwasu octowego. Nawpół odfermentowane wino idzie nad Renem do spożycia w dość znacznych ilościach w początku listopada; również i moszcz znajduje chętnych spożywców; są to jednak napoje nietrwałe i nie nadają się do przewozu. Po ukończeniu pierwszej burzliwej fermentacji, związanej z obfitem wydzielaniem kwasu węglowego, następuje cicha fermentacja wtórna o przebiegu spokojnym, trwa ona mniej więcej do nowego roku; w tym okresie powstaje na dnie beczki osad, złożony z drożdży i kamienia winnego; ostatni wykrystalizowuje stopniowo i w miarę przyrostu alkoholu.

*Leżakowanie i dojrzewanie.* Po sklarowaniu młodego wina ściągają je do dużych beczek dębowych i pozostawiają po zaszpuntowaniu w chłodnych piwnicach. Takie wino nie nadaje się jeszcze do picia; podczas „leżakowania” odbywa się w niem szereg ważnych przemian, spowodowanych utlenianiem, wino „dojrzewa”. Tlen przenika do wnętrza przez porowate ściany drewnianej beczki i jednocześnie ciecz, szczególnie zaś alkohol, wyparowuje nazewnątrz; wina ubywa i powstaje nad cieczą warstwa powietrza, której rozmiary należy utrzymać w wąskich granicach przez następne dolewanie wina (w obawie rozwoju grzybków rozszczepkowych); naczynia nieprzepuszczalne z cementu lub szkła nie nadają się do leżakowania wina. W tym okresie kształtuje się smak wina. Na „bukiet”, kwiat wina, który przedewszystkiem decyduje o jego wartości, składają się: a) substancje smakowe, zawarte w samych winogronach (muszkata, malwazja, riesling), b) powstające wskutek „szlachetnego” gnicia (riesling) oraz c) powstające z ubocznych produktów fermentacji (fuzle winne). Różnego rodzaju alkohole i kwasy tworzą estry, poszczególne zaś substancje smakowe łączą się ze sobą. Po pewnym okresie czasu wino osiąga najwyższy stopień dobroci, następnie zaś starzeje się i traci pod względem smaku. Zawartość estrów wzrasta, alkoholu zaś zmniejsza się; bardzo stare wino nabiera smaku oleistego, kwaśnego, przypominającego wytwory apteczne.

Podczas leżakowania powstaje ponownie osad drożdży i substancyj białkowych, który należy usunąć przed zlaniem wina do butelek; dojrzałe wino butelkowe powinno być i pozostawać klarownem. W celu przyspieszenia dojrzewania wina ściągają się je parokrotnie do innych beczek i przewietrza; dodaje się również środki klarujące, jako to: karuk, żelatynę, białko, ziemię hiszpańską lub gips.

*Choroby wina* wywołane są przeważnie przez bakterje lub dzikie drożdże, które sprowadzają kwaśnienie, gorzknienie, lepkość, pleśnienie i inne wady wina. Chorobę można usunąć w początku przez obniżenie temperatury, wywołanie ponownej fermentacji po dodaniu cukru i czystych drożdży lub przez odciążenie wina do wysiarkowanych beczek. Siarkowanie przez spalenie siarki w beczce lub wypłókanie roztworem kwaśnego siarczynu jest powszechnie stosowane i dopuszczalne. Nie są natomiast dozwolone takie antyseptyki jak kwas salicylowy lub borowy. Pasteur, który pierwszy odkrył, że przyczyną choroby wina są szczególne grzybki, wprowadził t. zw. „pasteryzowanie”; polega ono na ogrzaniu wina do 60°, co zabija lub osłabia szkodliwe grzybki, i daje się z łatwością zastosować do wina w butelkach; wyższa temperatura odbija się na smaku. Dodanie alkoholu podnosi również trwałość wina.

*Ulepszanie wina.* Wina naturalne otoczone są szczególną opieką prawa; w Niemczech prawo z r. 1909 daje jeszcze większą ochronę, niż przepisy dawniejsze. Wysokie gatunki win sporządzane są bez żadnych domieszek, które wprawny kiper rozpoznaje narówni z gatunkiem i wiekiem znacznie lepiej, niż chemik analityk. Dla niższych jednak gatunków win stosują często sztuczne zaprawy, co w pewnych granicach jest prawnie dopuszczalne; zabiegi piwniczne podlegają w Niemczech kontroli władz gminnych. Nazwa wina odpowiadać winna pochodzeniu geograficznemu. Mieszanie różnych gatunków jest dopuszczalne w ograniczonym zakresie, otrzymane zaś wino mieszane powinno mieć nazwę przeważającego składnika. Nie wolno natomiast sprzedawać win sztucznie poprawianych za naturalne; podrabianie wina jest zakazane.

Słaby moszcz, zawierający niewiele cukru i dużo kwasu, można wydatnie polepszyć przez dodanie cukru i obniżenie kwasowości. Moszcze



z Rieslingu, z tej samej winnicy, lecz z czterech lat kolejnych zawierały np. w 100 g.:

1877	14,5 g	cukru i 1,4 g	kwasu, obliczonego jako winowy
1878	16,3 g	„ 0,7 g	„
1879	10,5 g	„ 2,1 g	„
1880	18,7	„ 1,0	„

Jeżeli do moszczu z r. 1879 dodamy cukru i wody w stosunku:

na 100 g moszczu, zawier.	10,5 g	cukru i 2,1 g	kwasu
29 g cukru	„	29,0 g	„ — g
i 81 g wody	„	—	„ — g
otrzymamy 210 g moszczu	„	39,5 g	„ i 2,1 g
czyli w 100 g	„	18,7 g	„ i 1,0 g

będzie on identyczny z moszczem r. 1880 pod względem zawartości cukru i kwasu. Przez dodanie wody rozcieńczamy jednak pozostały ekstrakt naturalny, co pogarsza smak wina; z drugiej strony podczas fermentacji cukru powstają nowe substancje smakowe, inne przy sacharozie, inne zaś przy glukozie lub cukrze przemienionym. Prawo winne niemieckie dopuszcza, przy zachowaniu jawności, dodawanie technicznie czystej sacharozy, glukozy lub cukru przemienionego, lecz nie syropu, zawierającego dekstryny, dodatek wody ma wynosić do  $\frac{1}{5}$  ogólnej ilości cieczy.

Dopuszczalne jest częściowe odkwaszanie węglanem wapnia podług Chaptala; dodawać alkoholu nie wolno. Eksportowe wina południowe, portwein, sherry, madera, oddawierendawna alkoholizują, aż do zawartości ponad 20% alkoholu, dla dodania im trwałości; tego rodzaju wina wolno sprzedawać przy zachowaniu nazwy rzeczywistej. Południowe gatunki drożdży odfermentowują całkowicie nawet 30—35%-owe moszcze, jednak wina o zawartości ponad 17% alkoholu zawsze są alkoholizowane.

We Francji sporządzają według Petiot znaczne ilości taniego wina do codziennego użytku z wycłoczyn winogronowych. Pozostałe po głównej fermentacji wycłoczyny zalewa się wodą z cukrem i poddaje ponownej fermentacji; otrzymuje się w ten sposób „wycłoczynowe” wina drugiego, a nawet i następnych rzędów, o niewielkiej zawartości ekstraktu i kamienia winnego, które może jednak zawierać dużo substancyj bukietowych. Nie jest dozwolone, chyba do własnego użytku, dodawanie rodzynek, syropu moszczowego, soków owocowych, zapraw bukietowych, barwników, gliceryny, sacharyny, kwasu winowego, dekstryny oraz wszelkich szkodliwych dla zdrowia substancyj. W Niemczech przepisy krajowe stosują się i do przywozowych win zagranicznych.

*Wina słodkie*, deserowe, likierowe i lecznicze są to przeważnie wyroby sztuczne, nieraz o istotnie dużej wartości, lecz często również o podejrzanym składzie. Tokay otrzymują, pozostawiając winogrona, które same przez się zawierają dużo cukru, na krzewie aż do obeschnięcia, lub susząc je po zerwaniu na słomie, dzięki czemu część cukru nie może sfermentować. Wino rodzynkowe sporządzają na rodzynkach; w młodzi i xeresie zachowują niesfermentowany cukier przez dodanie zagełszczonego przez odparowanie syropu moszczowego lub sacharozy do młodego wina. Ten sam wynik można osiągnąć, przerywając fermentację przez dodanie alkoholu (portwein). Większość tanich gatunków słodkich win są to poprostu wyroby sztuczne. Do win leczniczych zaliczamy np. wina wermutowe, chinowe, pepsynowe i in.

*Szampańskie wina*, musujące, jest to szlachetny produkt sztuczny, zawierający cukier i naturalny ściśniony kwas węglowy. Pierwotnie



wyrabiano je, od połowy 18-go wieku, tylko we Francji, w prowincji Champagne (Reims i Epernay), obecnie zaś wszędzie produkują „oryginalne” wino szampańskie. Aby otrzymać produkt o zawsze jednakowej jakości, mieszają w dużych beczkach różne gatunki wyrobionego młodego wina (Claret) z czerwonych i białych winogron; właściwe dobranie tych win stanowi podstawowy moment fabrykacji; następnie dodaje się 2% czystej sacharozy oraz czystych drożdży, zlewa do butelek z grubego szkła, zakorkowuje i poddaje ponownej fermentacji w butelkach, pozostawiając na przeciąg dwóch lat w piwnicy. Podczas tej fermentacji powstaje dwutlenek węgla, który pozostaje w winie szampańskim, podnosząc ciśnienie do 5—6 atmosfer; straty wskutek pęknięcia butelek dochodzą do 2—4% przy dobrym gatunku szkła.

Po ukończeniu fermentacji należy usunąć drożdże. W tym celu butelki ustawia się dnem do góry w przyrządzie do wstrząsania i zbija drożdże nad korkiem. Następnie oziębione butelki otwiera się na krótką chwilkę dla usunięcia osadu (degorzowanie), i dodaje określoną ilość likieru, sporządzonego z najlepszego konjaku („la grande Champagne”) i roztworu cukru (dozowanie). Natychmiast należy zakorkować butelkę nowym korkiem, zawiązać i złożyć jeszcze raz na kilka tygodni do piwnicy. Dodany ostatnio cukier nie może już sfermentować wobec braku drożdży. Związany z substancjami ekstraktowymi dwutlenek węgla powinien wydobywać się z wina musującego wolno drobnymi perlkami; wino powinno być zupełnie klarowne; zawartość cukru bywa bardzo rozmaita; przy małej zawartości cukru wino nazywają „suchem”, sec.

Tańsze wina musujące, „nieoryginalne”, sporządzają przez nasycanie dwutlenkiem węgla pod ciśnieniem białych win, doprawionych likierem, co wywołuje często późniejsze zmętnienie. Dodatek gotowego dwutlenku węgla powinien być zadeklarowany.

W roku 1903 produkcja win musujących we Francji wynosiła 35 milionów butelek, w roku zaś 1912 w Niemczech 13,4 milionów, w roku 1913 przywieziono do Niemiec 1 milion, wywieziono zaś 1,5 miliona butelek.

## Skład wina. Analiza chemiczna.

(Przepisy Rady Związkowej Szwajcarskiej z 25 czerwca 1896).

*Alkohol.* Czyste wina naturalne zawierają 7—12%, rzadziej ponad 15% alkoholu; południowe wina eksportowe do 20—24%. Oznaczenie alkoholu odbywa się przez dystylację; do 50 cm<sup>3</sup> wina dodaje się 25 cm<sup>3</sup> wody, oddystylowuje 50 cm<sup>3</sup> i oznacza alkohol piknometrem.

Ilość *ekstraktu*, t. j. sumarycznej suchej pozostałości wynosi w winach naturalnych 1,8—2,5%, rzadko zaś do 1,6%; oznaczenie wykonywa się przez odparowanie lub piknometrycznie po wypędzeniu alkoholu. Zawartość *cukru* w zwykłych winach nie przekracza ułamka odsetka, wynosi zaś więcej w winach słodkich w postaci cukru przemienionego; ilościowe oznaczenie wykonywa się zapomocą alkalicznego roztworu soli miedziowej. Syrop ziemniaczany, zawierający prawoskrętne dekstryny, wykrywa się polarymetrycznie po odfermentowaniu; *wolne kwasy*, w ilości 0,4—1% wina, liczone jako kwas winowy, oznacza się miareczkowo; *kwasy lotne*, 0,1—0,2% jako kwas octowy—przez dystylację; ogólną ilość kwasu winowego oznacza się przez strącenie octanem potasowym i alkoholem. *Barwniki sztuczne* w czerwonym winie wykrywa się przez zabarwienie przędzy wełnianej w obojętnym i kwaśnym roztworze, a również przez wytrząsanie z eterem lub alkoholem amyłowym. Twardziej wykryć barwnik jagód czarnych oraz inne barwniki naturalne, bardzo podobne do mało jeszcze zbadanego barwnika z winogron t. zw. „oenocyjaniny”.

Skład fuzli winnych ulega znacznym wahaniom zależnie od rodzaju moszczu oraz przebiegu fermentacji i leżakowania. W prawdziwym konjaku, który stanowi odpęd gronowego wina, znajdujemy te same związki bardziej zagęszczone. Ze 100 l starego konjaku zebrano następujące lotne oleje fuzlowe:

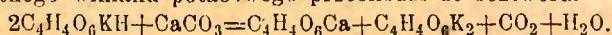
alkohol butylowy normalny	219 g.	octan etylu	35 g.
alkohole amyłowe	84 g.	acetal	35 g.
alkohol propylowy normalny	40 g.	estry kwasów homol.	7 g.
aldehyd octowy	3 g.	zasady aminowe	4 g.
alkohol heksylowy i heptyłowy	2 g.		



W innych fuzlach winnych przeważa alkohol amyłowy; charakterystyczną jest wysoka zawartość estrów. Fuzle winne otrzymuje się przez dystalację odfermentowanych wytłoczyn, jako t. zw. „olejek gronowy” lub „konjakowy”; przyrządzają je również sztucznie na zaprawę do wódek (por. str. 586).

*Wina owocowe i jagodowe.* Wino wyrabiają przedewszystkiem z soku winogronowego, który zawiera stosunkowo najwięcej cukru. Można jednak wyrabiać trwale wina również i z owoców i jagód, dodając do 20% cukru do soku i poddając fermentacji na czystych drożdżach. W północnej Francji i południowych Niemczech wyrabiają pokaźne ilości wina jabłkowego, — jablecznika — t. zw. cidre'u, we Francji np. 10 — 20 milionów hl rocznie; w Anglii produkują dużo wina porzeczkowego i agrestowego. W krajach podzwrotnikowych wszędzie spożywają dużo *wina palmowego* wyrabianego z soku palm cukrowych, — Japończycy zdawien dawna wyrabiają z ryżu *saké*, napój podobny do wina; skrobię ryżową scukrzają bez siodu, zapomocą wyhodowanego na ryżu pleśniaka, *Aspergillus Oryzae* (str. 540), otrzymany zacier zawiera pewną ilość kwasu mlekowego; poddają go fermentacji przy pomocy szczególnej kultury grzybków i drożdży, nazywanej *Moto*. Saké zawiera 10—15% alkoholu i niewiele ekstraktu, wcale zaś nie zawiera dwutlenku węgla.—Z mocnej i zakwaszonej brzezki piwnej wyrabiają „wino maltonowe” o dużej zawartości alkoholu, przez fermentację na drożdżach z krajów południowych.

*Kwas winowy* stanowi dużej wartości produkt uboczny winnictwa. Kwas winowy  $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$  i jego sole, kamień winny i emetyk, używają jako zaprawy w farbiarstwie. Produkty surowe są to *surowy kamień winny*, powstający przy odstaniu się wina w beczkach w postaci twardej brunatnej skorupy i złożonej z kwaśnego winianu potasowego i obojętnego winianu wapnia, oraz w jeszcze większej mierze błotnisty osad z dna beczek, użytych do fermentacji, t. zw. „drożdże winne”, zawierające drożdże i sole kwasu winowego z 20—30% kwasu winowego. Kamień winny zobojętnia się, gotując go z wodą i odszlamowaną kredą; połowa kwasu winowego, związanego z potasem, zostaje strącona jako winian wapnia, druga zaś połowa w postaci obojętnego winianu potasowego przechodzi do roztworu:



Z otrzymanego roztworu wytrąca się również nierozpuszczalny winian wapnia przez zadanie chlorkiem wapnia. Drożdże winne wyjąława się parą przy 110°, zobojętnia chlorkiem wapnia i mlekiem wapiennem, wkońcu zaś przemywa cały otrzymany osad przez dekantację. Winian wapnia rozkłada się kwasem siarkowym, odszcząca roztwór od gipsu i drożdży w prasie do filtrowania i odparowuje w wyłożonych ołowiem aparatach próżniowych; wykrystalizowuje wówczas surowy kwas winowy, który odbarwiają węglem kostnym i przekrystalizowują. Fabrykacja jest trudna potączone z dużymi stratami wskutek znacznej rozpuszczalności kwasu winowego. (Lit.: Rasch, Fabrikation der Weinsäure, 1897).

## P i w o.

Piwo jest to napój, przygotowany ze siodu i chmielu; zawiera ono alkohol, ekstrakt, dwutlenek węgla i znajduje się w stanie fermentacji nawet w chwili spożywania. Od wina i wódkii różni się piwo bardzo małą zawartością alkoholu i dużą zawartością pożywnych składników ekstraktu, wobec czego należy je uważać raczej za napój odżywczy, niż za zwykłą używkę. Piwowarstwo stało się w ostatnich dziesięciu latach wielkim przemysłem i przeniosło się do miast; można jednak zaliczyć je do przemysłu chemiczno - rolniczego, ponieważ związane jest z produktami rolnictwa, jęczmieniem i chmielem, a odpadki, wysłodziny i drożdże zużytkowuje się jako paszę dla bydła.

Piwo wyrabiają od wielu tysięcy lat. Egipcjanie z epoki przed piramidami wstawiali do grobów chleb i piwo, jako ofiary dla zmarłych; otrzymywali je w sposób stosowany i dziś przez tubylców, gotując zboże uprzednio poddane kiełkowaniu z kwaśnem ciastem; po odfermentowaniu oddzielali plyn od osadu przez odcedzenie. Starożytni Germanie sporządzali piwo na kwaśnem cieście; zawierało ono dużo kwasu mlekowego. Przez całe średniowiecze warzono piwo z brzezki tylko



zapomocą górnej fermentacji, bez chłodzenia lodem, w zakładach, postawionych technicznie dość wysoko i przypominających dzisiejsze małe browary rolnicze. W wieku XII zaczęto dodawać do piwa chmielu, w czasie późniejszym w Anglii zastosowano ponowne użytkowanie drożdży, powstających podczas fermentacji. Bawarowie i Czesi po trzydziestoletniej wojnie zaczęli wyrabiać piwo dolnej fermentacji, fermentujące w niskiej temperaturze przy chłodzeniu lodem i daleko trwalsze dzięki zaprawieniu chmielem. Piwo dolnej fermentacji w niedługim czasie wyparło piwo górnej fermentacji; tylko Anglja wciąż jeszcze wyrabia piwo górnej fermentacji, dodając jednak chmielu. W Niemczech wyrób piwa dolnej fermentacji dozwolony jest tylko ze słodu jęczmiennego, chmielu, drożdży i wody; do piwa górnej fermentacji używają słodu z pszenicy i innego rodzaju zesłodowanego i niezesłodowanego zboża, a także cukru i syropu ziemniaczanego jako surogatu słodu.

Zjawiska chemiczne w procesie warzenia piwa mają przeważnie charakter biochemiczny. Produkcja piwa opiera się na starych sposobach doświadczalnych, pogłębianych i ulepszonych przez badania w takich zakładach naukowych jak: Weihenstephan, Mödling-Wiedeń, Karlsberg-Kopenhagan i Piwowarski Instytut doświadczalno-naukowy w Berlinie (Delbrück). Znaczne postępy zrobiono w dziedzinie chemii enzymów słodu i drożdży, jednak nie osiągnięto dotychczas teoretycznego wyjaśnienia procesu powstawania piwa. „Warzenie piwa i pieczenie ciasta pozostają wciąż procesami empirycznymi i nie zawsze się udają”.

Produkcja i spożycie piwa w ważniejszych krajach przedstawia się jak następuje (wzrost spożycia na głowę w Anglii, Niemczech i Bawarii od roku 1898—1900 uległ zatrzymaniu wskutek akcji przeciwalkoholowej i wzrostu podatków. Największe spożycie, w latach 1898—1900, podano w nawiasach).

	Produkcja	Spożycie na głowę
Stany Zjednoczone, 1912/13	73,0 milj. hl	około 73 l
Niemcy, 1913/14	69,2 " "	" 102 l (118 l)
(w 1800: 6—8 mil. hl)		
Anglja i Irlandja, 1912/13	60,7 " "	" 126 l (140 l)
Austro - Węgry, 1912	24,7 " "	" 44 l
Francja, 1913	16,1 " "	" 36 l
Belgja, 1913	16,0 " "	" 210 l
Rosja, 1911	11,0 " "	" 6 l
Włochy, 1912/13	0,76 " "	" 2 l
b. Król. Kongresowe 1913	1,48 " "	" 12 l

Produkcję światową oceniają na 300 milj. hl.

Zjednoczenie Niemiec nie spowodowało ujednostajnienia stosunków w dziedzinie wyrobu i spożycia piwa na terenie Rzeszy; okrąg północny różni się od południowego bardzo wybitnie i w roku 1913/4 przypada na:

	Produkcja	Spożycie na głowę
Północny okrąg	40,9 milj. hl	80 l (97 l)
Bawarja	19,1 " "	232 l (247 l)

Z piw, wyprodukowanych w północnych Niemczech w 3800 browarach, 90% było dolnej fermentacji; z piw bawarskich 99%. Wywóz jest dość znaczny, 667000 hl i 584000 podwójnych centnarów butelek, przy 454000 hl wwozu. Bawarja wywozi 2,76 mil. hl, przeważnie do północnych Niemiec. Podatek od piwa podniesiono w Niemczech Północnych od roku 1906 o 4 marki od jednego podwójnego centnara sruowanego słodu; od roku 1909 całe Niemcy obciążono podatkiem 14 do 20 marek, co wynosi przeciętnie 3,3 marki od 1 hl piwa; na głowę obliczają podatek od piwa rocznie w Niemczech Północnych 2,7 marek, w Bawarii 7,4.

Podatek od piwa wzrósł dla całych Niemiec z 95,6 milj. w roku 1905 do 232 milj. w roku 1913. Wartość gotowego do spożycia piwa wynosiła miliard marek. Z surowców zużyły browary północno-niemieckie 1½ milj. tonn jęczmienia wartości 250 milj. marek. Zbiór jęczmienia wynosił 3 — 3½ milj. tonn (z 1,6 milj. ha). Wwożą tyleż, z czego otrzymują 150000 tonn słodu. Chmiel uprawiają w Niemczech na



27700 ha, zbierając 10—20000 tonn. Przywóz jego wynosi 6—8000 t, wywóz 3—5000 t. Spożywane piwo oceniano na 40 milj. marek, wystodziny i kielki słodowe, które powracają do rolnictwa jako pasza, na 40 milj. marek.

Największe browary posiadają Anglja i Stany Zjednoczone; Guinness & Co w Dublinie przy 120 milj. marek kapitału produkuje rocznie  $3\frac{1}{2}$  milj. hl piwa; Bass & Co w Burtonie nad Trentą, gdzie znajdują się 32 wielkie browary,  $2\frac{1}{2}$  milj. hl. Największym browarem stałego ładu Europy jest Schultheiss w Berlinie z produkcją 1,5 milj. hl.

Piwowarstwo rozpada się na trzy działy:

1. Przygotowanie sładu, t. j. kielkowanie jęczmienia i suszenie;
2. Przygotowanie brzezki, mianowicie:
  - a) zacieranie, t. j. mieszanie sładu ześrutowanego z wodą i scukrzaniem; b) gotowanie brzezki i zaprawianie chmielem; c) ochładzanie;
3. Fermentacja i przechowywanie piwa.

Słód produkują zwykle nie w browarach, lecz w specjalnych fabrykach sładu, t. zw. „słodowniach”.

### Przygotowanie sładu.

Słód jest to zboże poddane kielkowaniu, z którego pod wpływem enzymów ciepła woda rozpuszcza węglowodany i związki azotowe. Po skończonym kielkowaniu słód, przeznaczony do wyrobu piwa, suszy się.

*Surowce.* W piwowarstwie używa się przeważnie jęczmienia; pszenica i żyto przeznaczone są do wypieku chleba, owies zaś nie jest odpowiedni. Jęczmień na słód powinien być, w odróżnieniu od zwykłego jęczmienia na paszę (poznaje się go, barwiąc eozyną), ciężki, cienkołuski, o dużej zawartości skrobi, lecz małej azotu (bogaty w azot daje mętne piwo), a przedewszystkiem powinien posiadać wysoką zdolność kielkowania, sięgającą 95% w świeżem ziarnie, nieco zaś mniejszą w starem. Aby zbadać zdolność kielkowania, zwilża się pewną liczbę ziarn, kładzie na kilka dni na wilgotnym piasku w przyrządzie do kielkowania w temp. 15° i liczy się niekiełkujące ziarna. Jęczmień zawiera około 68,2% (55 — 72%) skrobi i rozpuszczalnych węglowodanów, 4,4% celulozy i pentozanów, 9,7% (7—15%) białka (protein), 2,0% tłuszczu, 2,5% popiołu (bogatego w  $P_2O_5$  i  $K_2O$ ) i 13% wody; por. str. 511.

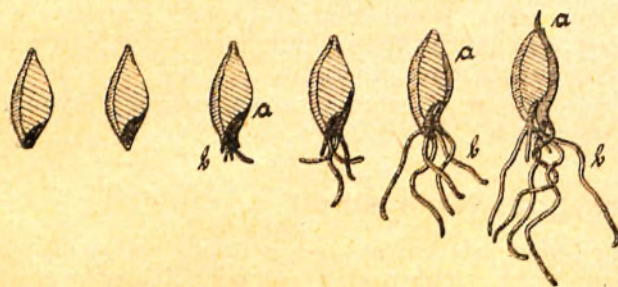
Z reguły używa się w piwowarstwie tylko zesłodowanego jęczmienia, ponieważ jednak słód jest bardzo bogaty w diastazę, może więc dodatkowo scukrzyć znaczne ilości skrobi z surowego ziarna; dzięki temu wyrabiają np. w Stanach Zjednoczonych szczególny rodzaj piwa z dodatkiem niesłodowanej kukurydzy, jednak jest ono mniej smaczne i trwałe. Inne surogaty sładu są to: cukier trzcinowy i cukier ziemniaczany, używane przeważnie w Ameryce i w Anglji; w Niemczech zaś tylko do wyrobu piwa górnej fermentacji. Całkowicie fermentujący czysty cukier zwiększa tylko zawartość alkoholu, gdy cukier ziemniaczany zwiększa także ilość ekstraktu wskutek obecności niefermentujących dekstryn.

W północno-niemieckim okręgu piwowarskim zużyto do wyrobu 40,9 milj. hl piwa w roku 1913/14:

7396000	podwójnych centnar. sładu jęczmiennego (wyłącznie do piwa dolnej fermentacji)
65800	” ” innego sładu, przeważnie pszennego
96300	” ” cukru trzcinowego
37800	” ” karmelu, cukru ziemniaczanego i t. p.



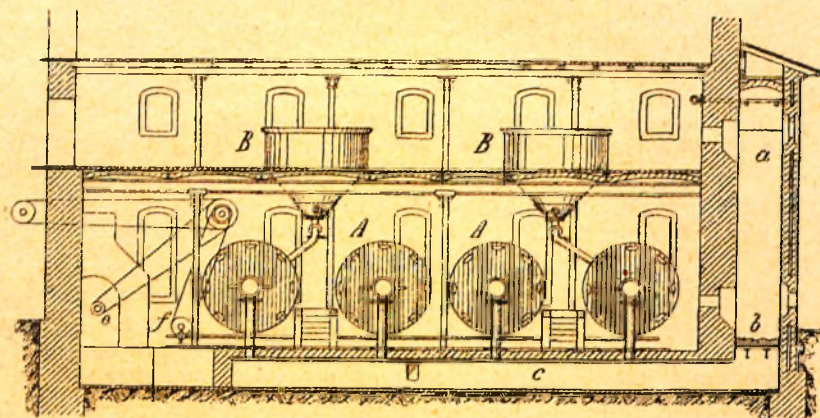
*Teorja słodowania.* Gdy ziarno zbożowe wchłonie dostateczną ilość wody, to zarodek zaczyna w temp. 10—20° rosnać, por. rys. 271 str. 510. Wkrótce powstaje diastaza i przenika z tarczek, osłaniających listki zarodka, do wnętrza ziarna, seukrzając i rozpuszczając skrobię, zużywaną jako pokarm przez rosnący zarodek; powstaje wówczas prócz maltozy trochę sacharozy przeważnie w zarodku, gdzie część tejże, zdaje się, przechodzi znowu w skrobię. Zarodki rosące w roztworze cukru nie wydzielają wcale diastazy. Dalej powstaje peptaza i inne enzymy proteolityczne, hydrolizujące już w czasie kiełkowania przeważną ilość białka na peptony, amidy kwasów (w szczególności asparaginę)



Rys. 284.

i kwasy aminowe. Tłuszcze zostają zmydlone działaniem „lipaz”. Kiełkujące ziarno oddycha i utlenia część substancji na dwutlenek węgla i wodę za pośrednictwem oksydaz, przyczem wydziela się ciepło. Przez pierwsze dni kiełkowania większa część skrobi nie ulega przemianie, cyta-

za jednak rozpuszcza otaczającą ziarna skrobi powłokę celulozy, przez co ziarno „otwiera się” i diastaza może w temp. 60° z łatwością dzia-



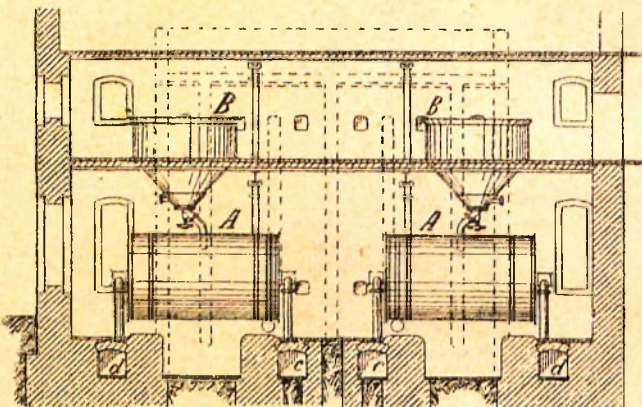
Rys. 285.

łać na skrobię, przechodzącą do roztworu. Jak wskazuje rys. 284, listki zarodka *a*) rosą wewnątrz ziarna pod łuską, gdy tymczasem korzonki *b*) natychmiast wychodzą nazewnątrz. (W ziarnach żyta listki wyrastają z boku jednocześnie z korzonkiem). Po upływie 7—9 dni, gdy listek dosięgnie  $\frac{3}{4}$ , a korzonek 1— $1\frac{1}{2}$  długości ziarna (5 stopień rysunku), proces kiełkowania należy przerwać; w tym momencie ilość wytworzonych enzymów jest już dosyć znaczna; przy dalszym wzroście siodu zwiększyłaby się ilość enzymów, lecz jednocześnie ule-



głaby zniszczeniu zbyt wielka ilość skrobi. Piwowar pracuje „z krótkim sładem”, gorzelnik zaś stara się osiągnąć, odpowiadający ostatniemu stopniowi rysunku, „długi sład”. Niska temperatura sprzyja otrzymaniu dobrego gatunku sładów piwnego o dostatecznej zawartości enzymów. Słabo kwaśna reakcja ziarn (kwaśne fosforany i kwas mlekowy) wzrasta podczas kiełkowania.

*Praktyka sładownia.* Jęczmień oczyszcza się na sitach cylindrycznych, przebiera i przemywa z pyłu, kamyków oraz obcych i uszkodzonych ziarn. Przemycanie jest konieczne dla usunięcia zarodków pleśni. Dalej następuje moczenie jęczmienia w specjalnych kadziach (cylindrach żelaznych, zwężonych ku dołowi) w ciągu 2—3 dni aż do rozmiękczenia. Przeznaczoną do moczenia wodę, o temp 10—15°, należy kilkakrotnie zmieniać i przewietrzać (zmiekczenie wodnopowietrzne). Jęczmień zyskuje przytem na wadze 50%; traci jednak nieco substancji wskutek oddychania. Świeżo odsączony jęczmień przenoszą na klepisko sładowe z asfaltu lub płyt kamiennych, w czystym i dobrze przewietrzanym pomieszczeniu o temp. 8—10°. Jęczmień usypuje się warstwą na wysokość 30 cm; po upływie dwóch dni rozpoczyna się kiełkowanie, jęczmień zaczyna puszczać, przyczem zagrzewa się tak, że należy go „przerabiać” i odpowiednio do stopnia zagrzania rogarznić na cieńsze warstwy. Najlepiej sprzyja kiełkowaniu temperatura około 20°, lepiej jednakże utrzymywać ją około 15°, sprawdzając zapomocą wetkniętych termometrów; powyżej 35° i poniżej 5° kiełkowanie ustaje; otrzymanie dobrego sładów podczas gorącej pory letniej jest niemożliwe. W celu dostarczenia koniecznego do oddychania tlenu i usunięcia dwutlenku węgla należy sładownię przewietrzać, bacząc jednak na utrzymanie dostatecznej wilgotności. Normalny czas kiełkowania trwa 7—9 dni. Produkt nosi nazwę zielonego sładów i zawiera 50% wody.



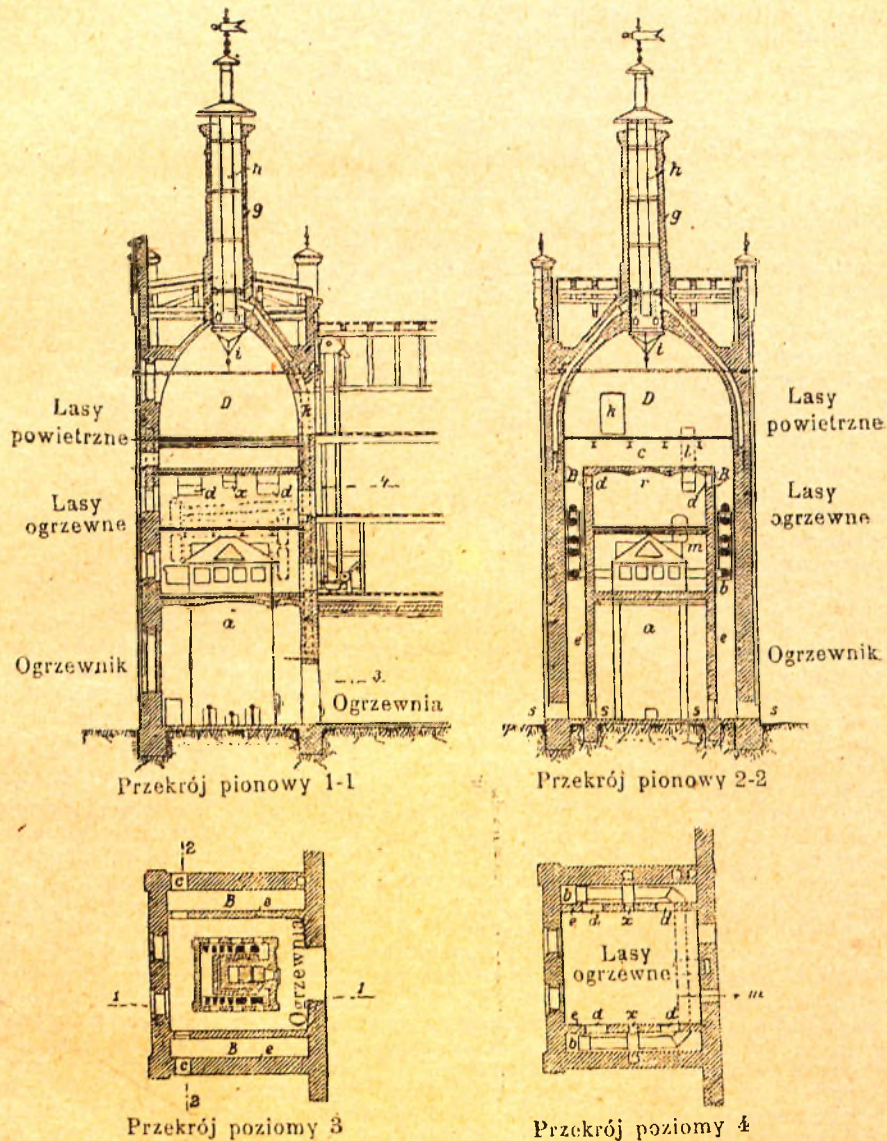
Rys. 286.

W dużych fabrykach zamiast klepisk sładowych stosują sładownie „pneumatyczne”, umożliwiające wyrób sładów nawet i w lecie i wymagające mniej miejsca i pracy. Na rys. 285 i 286 mamy taką pneumatyczną „sładownię bębnową” według Thausinga w przekroju poprzecznym i podłużnym. Z kadzi do moczenia B namoczony jęczmień przechodzi do 8 bębnow A, obracających się bardzo wolno. Posiadają one podwójny płaszcz z wewnętrzną częścią dziurkowaną; z jednego boku znajduje się komora powietrzna, połączona z przestrzenią między płaszczami, osłonięta jest dziurkowaną rurą. Wentylator c wciąga świeże powietrze z zewnątrz przez wieżę ab, zwilżaną w sposób ciągły zapomocą rozpylaczy i in.; otrzymane w ten sposób czyste powietrze, nasycone wilgocią i o temp. bliskiej 10° przechodzi dalej przez kanały ce, otwory płaszczu i przez rosnący sład, gdy zepsute powietrze uchodzi przez otwory w rurze na osi i kanały d do wentylatora. W kilkakrotnie zmienianych sładowniach skrzyniowych według Saladina sład leży w warstwach grubości 0,6 m, w skrzyniach o wymiarach np. 2×4 m, otwartych u góry, mających otwory w ścianach i dnie, przez które wciąga się wilgotne i czyste powietrze. Sład miesza się starannie ręcznie lub mechanicznie.

*Suszenie.* Wsuszenie sładów prowadzi do przerwania procesu kiełkowania. Sład, suszony na powietrzu w temp. 20°, zawiera dużo diastazy, jest łatwo rozpuszczalny, nadaje się wybornie do pracy w gorzelnii, ale otrzymane z niego piwo byłoby mało smaczne i nietrwałe. W browarach używają zawsze sładów, suszonego przez ogrzanie do temp.



50—100°, przyczem powstaje z wody, węglowodanów i związków azotowych szczególny aromat palonego słoðu, karmel, barwnik i inne produkty, nieulegające fermentacji; słoðu suszony w wysokiej temperaturze



Rys. 287.

posiada w przeciwieństwie do słoðu zielonego i do surowego ziarna, od którego różni się nieco mikroskopowo, zapach aromatyczny i nadaje piwu przyjemny smak i trwałość. Ilość enzymów podczas suszenia zmniejsza się znacznie.

Własności piwa zależą w pierwszym rzędzie od sposobu, temperatury i czasu suszenia słoðu. Do wyrobu jasnego i słabego piwa, jak np. czeskie lub północno-niemieckie, należy suszyć słoðu w niskiej tem-



peraturze przy dużym dopływie powietrza tak, żeby woda szybko ulatniała się oraz węglowodany zachowały zdolność fermentacji i mało się zwęglily. Do wyrobu piwa ciemnego i bogatego w ekstrakt, jak bawarskie, konieczna jest wysoka temperatura, gruba warstwa słodu i ograniczony dopływ powietrza tak, aby woda przed ulotnieniem się mogła wytworzyć szczególne produkty „palenia”. Duża zawartość cukru w mocno wyrośniętym słodzie daje barwę ciemniejszą. Słód, wysuszony zbyt prędko, staje się szklisty i ulega skłajstrowaniu. Traci przytem zbyt wiele siły enzymatycznej i daje brzeczkę źle fermentującą. Do zupełnie ciemnych piw, jak angielski porter, dodają karmelu lub, jako farby, słodu, mocniej upalonego na brunatno, względnie czarno w ruchomych bębnach na wolnym ogniu.

Do suszenia słodu służy komora, ogrzewana gorącym powietrzem z dwiema poziomymi przegrodami z siatki żelaznej, na które nasypują zielony słód w warstwach w wysokości 10—20 cm. W dawnych suszarniach dymnych suszono słód bezpośrednio gazami spalania; przejmował on jednak zapach dymu i dziś używają ogólnie suszarnie z zastosowaniem gorącego powietrza, rys. 287. W dolnej części znajdują się przyrządy ogrzewające (kaloryfery) *a*; powstające w palenisku gazy spalania przechodzą najpierw przez stojące, następnie zaś przez leżące żelazne rury *b* i uchodzą nazewnątrz przez kanał w murze i żelazną rurę *h*. Dołem przez *ss* wchodzi czyste powietrze: część przechodzi koło stojących rur, ogrzewa się i wychodzi przez *m*, przepływając przez dolną część suszarni; druga część powietrza ogrzewa się, przechodząc koło leżących rur i przeciąga przez górną siatkę. Nasycone wilgocią powietrze uchodzi nazewnątrz przez kanał *dB*, kłapę *i* oraz komin *g*, otaczający rurę *h*.

Słód wrzuca się przez drzwiczki *k* na górną siatkę i tutaj podsusza; następnie przez kanał *l* przesypuje się go na dolną siatkę. Na obydwóch przegrodach działają samoczynne przyrządy mieszające. Do wyrobu jasnego słabego piwa temperatura na dolnej siatce winna wynosić około 60°, kłapa zaś pozostaje otwarta; słód na ciemne piwo o pełnym smaku suszą w grubych warstwach, przy ograniczonym dostępie powietrza. W suszarni, podanej na rysunku 287, temperatura i szybkość wysychania reguluje się w obu częściach oddzielnie i niezależnie; najczęściej jednak obydwie siatki suszarni znajdują się w jednej komorze, powietrze przepływa przez nie jednym ciągiem i nie działają one niezależnie. Suszenie trwa około dwóch dni.

Podczas suszenia większa część kielków opada przez siatkę i zbiera się na dole w miejscu *m*; aby uniknąć zapalania się kielków, umieszcza się tam pochyły daszek, po którym kielki staczają się nazewnątrz. Resztę kielków po skończeniu suszenia usuwa się w specjalnych przyrządach zapomocą szczotek i przesiewania, gdyż psują one smak piwa.

100 części jęczmienia z 86% suchej substancji tracą:

podczas moczenia wskutek rozpuszczenia	1,3%
kielkowania przez ulatnianie się	5,2% (do 10%)
na kielki i korzonki	4%
razem straty	10,5%

100 części suszonego na powietrzu jęczmienia dają 75,5 (do 70) części bezwodnego suchego słodu; bogaty w azot jęczmień daje straty większe. Podczas przechowywania słód naciąga kilka procent wilgoci. Kupny suszony słód zawiera około 75% rozpuszczalnego ekstraktu; w prawidłowych analizach technicznych ilość ekstraktu oznacza się przez wylugowanie zmielonego słodu określoną ilością wody o temp. 60—65° i określenie gęstości cukromierzem.

### Przygotowanie brzeczeki.

a) *Zacieranie*. Pod nazwą zacierania rozumieją mieszanie ześrutowanego słodu z wodą i przemianę jego składników w produkty rozpuszczalne. Rozdrobniony słód traktuje się przez czas dłuższy gorącą wodą; natychmiast przechodzą do roztworu małe ilości maltozy, sacharozy i cukru przemienionego oraz związki azotowe (peptony i kwasy aminowe); natomiast rozpuszczenie skrobi, stanowiącej główną masę



ziarn słodcu, zachodzi stopniowo pod działaniem enzymu słodcu, diastazy; jednocześnie peptaza wywołuje dalszą hydrolizę związków azotowych.

Hydroliza skrobi przez diastazę daje, jako końcowy produkt dwucukrowiec, maltozę,  $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$ , łatwo rozpuszczalną w wodzie, o słabo słodkim smaku, krystalizującą z jedną cząsteczką wody w postaci drobnych igiełek; w całym przemyśle fermentacyjnym, przerabiającym materiały mączne, a mianowicie w browarach i gorzelniach, otrzymuje się ją nie jako czysty cukier, lecz w roztworze. Maltoza fermentuje łatwo i całkowicie pod wpływem zwykłych drożdży piwnych, silnie skręca na prawo płaszczyznę światła spolaryzowanego,  $[\alpha]_D^{20} = +137^\circ$ , silnie redukuje roztwór Fehlinga, słabiej jednak od glukozy oraz tworzy z fenylohydrazyną żółty osazon.

W warunkach pomyślnych, a mianowicie w temp. 60—70° (por. str. 532), 80% skrobi przemienia się w maltozę; 20% pozostaje w zacierze w postaci dekstryn, które jednak po usunięciu maltozy, np. przez fermentację, hydrolizują się również na maltozę. Powyżej 70° diastaza traci składnik scukrzający i pozostają czynne tylko enzymy, rozpuszczające skrobię na dekstryny. W gorzelnictwie, ale nie w piwowarstwie, chodzi o to, aby wszystką skrobię zamienić na ulegający fermentacji cukier. Natomiast w browarach zacier przyrządzają w ten sposób, aby otrzymać większą ilość niefermentujących dekstryn, nadających piwu jako ekstrakt wartość odżywczą. Zarówno przez suszenie, jak również przez scukrzenie w wysokiej temperaturze 70° do 75° osiąga się niezupełną hydrolizę tak, że średnio powstaje tylko 60% zdolnych do fermentacji węglowodanów.

Dekstryny są to substancje bezpostaciowe, przypuszczalnie podobne do produktów, otrzymywanych przez hydrolizę skrobi pod wpływem kwasów; odpowiadają ogólnemu wzorowi  $(C_6H_{10}O_5)_n \cdot H_2O$  z wodą, związaną chemicznie, nie mają słodkiego smaku i z reguły nie fermentują; tylko stojące najbliżej maltozy, np. maltodekstryna  $\gamma$ , fermentują częściowo pod wpływem drożdży rasy Froberg. Podczas hydrolizy zmniejsza się ciężar cząsteczkowy dekstryn, jak również i zdolności optyczne, gdy tymczasem zdolność redukcji i rozpuszczalność w mieszaninie alkoholu z wodą wzrasta. Przez kilkakrotne strącania cząstkowe wydzielono niektóre indywidua, np.:

	Skręcanie płasz. polaryzacji $[\alpha]_D$	Zdolność redukcji (Maltoza = 100)
Rozpuszczalna skrobia, $(C_6H_{10}O_5)_n$	około + 198°	około 0
Amylodekstryna $(C_6H_{10}O_5)_{14}H_2O = C_{84}H_{142}O_{71}$	" + 187°	" 9
Maltodekstryna $\alpha (C_6H_{10}O_5)_6 \cdot H_2O = C_{36}H_{62}O_{31}$	" + 180°	" 33
Maltodekstryna $\gamma$	" + 176°	" 60
Maltoza $(C_6H_{10}O_5)_2H_2O = C_{12}H_{22}O_{11}$	" + 137°	" 100

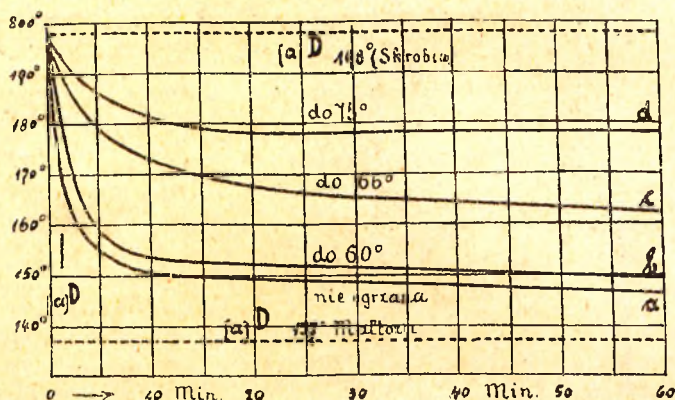
Wyobraźmy sobie cząsteczkę skrobi, jako zamknięty łańcuch, według schematu:

\*)— $C_6H_{10}O_4-O-C_6H_{10}O_4-O-C_6H_{10}O_4-O-C_6H_{10}O_4-O \dots -C_6H_{10}O_4-O-$  \*) z zamknięciem łańcucha przy \*\*) , a więc  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , gdzie  $n$  bardzo wielkie; wskutek hydrolizy odłączają się przez połączenie z wodą początkowo dłuższe, później krótsze człony, np. maltodekstryna  $\alpha H-O-C_6H_{10}O_4-O-C_6H_{10}O_4 \dots O-C_6H_{10}O_4-OH$  z 6 grupami  $C_6H_{10}O_4$ , t. j.,  $(C_6H_{10}O_4)_6OH_2$  albo  $C_{36}H_{62}O_{31}$ , i jako produkt końcowy maltoza  $HO-C_6H_{10}O_4-O-C_6H_{10}O_4OH$ , t. j.,  $C_{12}H_{22}O_{11}$ . Wysoce złożone dekstryny redukują nieznacznie roztwór Fehlinga, skrobia zaś wcale; z fenylohydrazyną nie dają osazonu. W różnych temperaturach tworzy diastaza przypuszczalnie różne dekstryny oraz produkty reakcji powrotnych, podobne do kwaśnych dekstryn. O przebiegu hydrolizy rozstrzyga temperatura; w temperaturze 75° i powyżej powstaje bardzo mało cukru, a przeważnie tylko złożone dekstryny. Rys. 288 przedstawia, według Moritza, cztery krzywe przebiegu hydrolizy skrobi w ciągu 60 minut, w związku ze zmniejszającą się zdolnością optyczną. W przypadku krzywej  $\alpha$  użyty jako diastaza



wyciąg słodowy sporządzono na zimno; krzywe zaś *b*, *c* i *d* wyobrażają scukrzenie wyciągiem, ogrzany uprzednio do 60°, 66° i 75°. W przypadku *a* osiągnięto po upływie 60 minut zdolność skręcania +198°, w przypadku *d* tylko +178°, najsilniejsze działanie diastazy zachodzi w ciągu pierwszych kilku minut.

Scukrzanie skrobi musi być poprzedzone przez skłajstrowanie jej, co następuje łatwiej u słodu, niż u surowego ziarna. Z cukrów zdolnych do fermentacji powstaje obok maltozy zwykle trochę glukozy, fruktozy i sacharozy, z nieulegających fermentacji nieco ksylozy  $C_5H_{10}O_5$ , pochodzącej z pentozanów włóknika; izomaltoza (str. 515) wcale nie powstaje.



Rys. 288.

Nierozpuszczające się podczas zacierania części słodu, zwane wysłodzinami, oddziela się od brzezki przez sączenie. Rozpuścić całą skrobię i związki azotowe jest bardzo trudno.

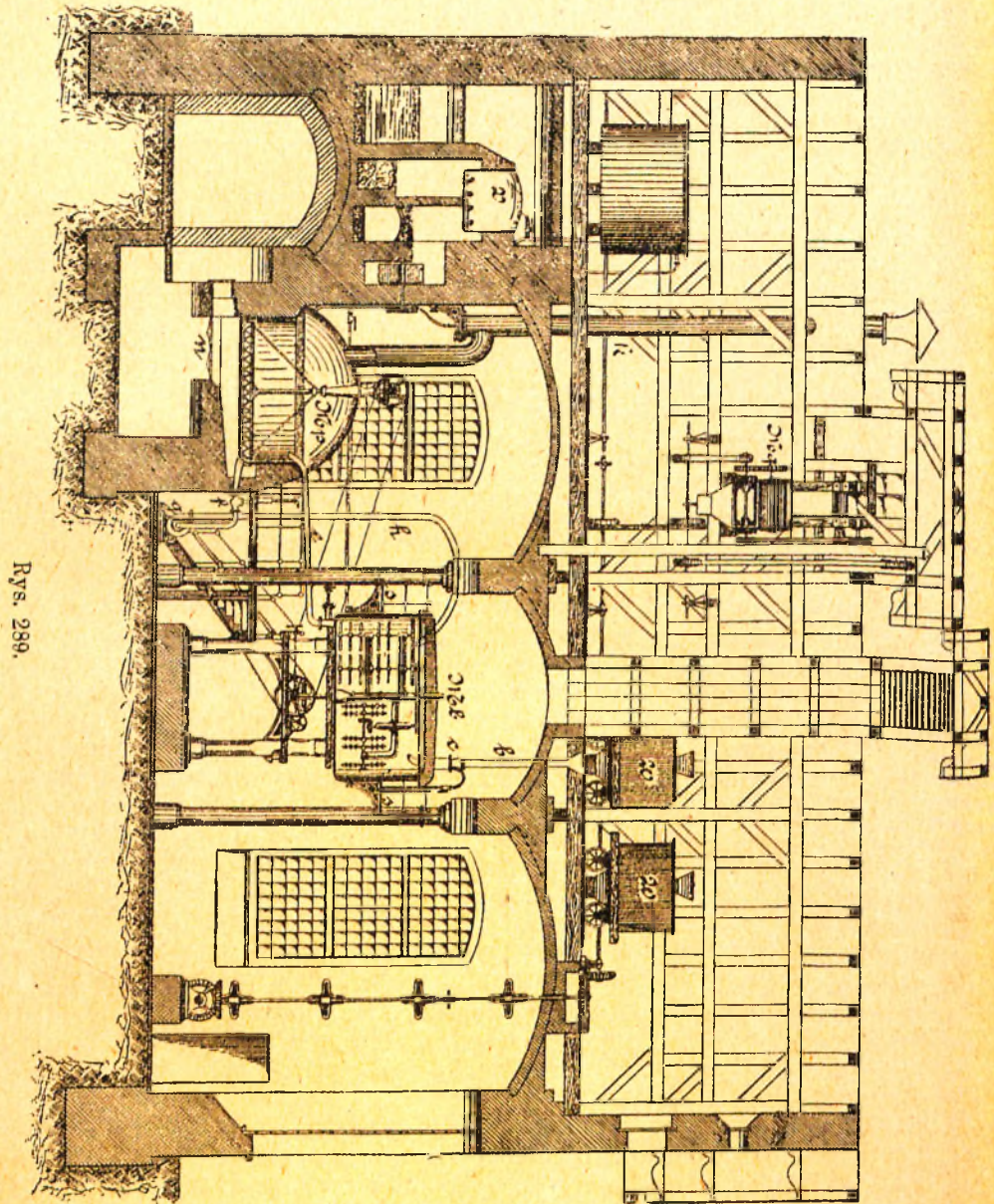
Według dawnych już doświadczeń angielskich piwowarów rodzaj wody ma wybitny wpływ na proces zacierania i fermentacji, na kontynencie zaś przed 10 laty uważano za odpowiednią każdą wodę, zdatną do picia. Dziś wiadomo, że zarówno enzymy jak i drożdże wymagają dla wydatnego działania słabo kwaśnej reakcji i że tego rodzaju brzezka jest jaśniejszą, lepiej ustaje się i lepiej daje się zaprawiać chmielem, niż ciemna i obojętna. Zawarte w wodzie węglany, a mianowicie  $MgCO_3$  i nieco  $Na_2CO_3$ , wpływają ujemnie na proces warzenia piwa, zubożniając kwaśne fosforany alkaliczne i wolne kwasy organiczne (kwas mlekowy), znajdujące się w słodzie; podobnie działa węglan wapnia, aczkolwiek z  $NaH_2PO_4$  i mleczanem może wytworzyć nierozpuszczalny fosforan wapnia i wolny kwas mlekowy. Gips zwiększa reakcję kwaśną: wapno, strąca się jako fosforan i usuwa z wysłodzinami, uwalnia się zaś kwas siarkowy, względnie kwaśny fosforan.

Tem się poniekąd objaśnia, że londyńskie wody kredowe nadają się wybornie do wyrobu portera i stoutu, lecz nie są odpowiednie do piwa jasnego. Ale, przeciwnie zaś wody Burtonu i Dortmundu, bogate w gips i węglany, dają dobre jasne piwo. Na wodach monachijskich, prawie wolnych od gipsu i zawierających węglany, wyrabiają ciemne piwo, najlepsze zaś jasne piwo, mocno zaprawiane chmielem, na miękkich wodach Pilzna. Poza tem woda dla browarów, podobnie jak woda do picia, powinna zawierać mało bakteryj i innych substancyj organicznych.

*Praktyka zacierania.* Słód, pozbawiony kielków, rozdrabnia się na gładkich z lanego żelaza walcach „gniotownika”; rozgniatanie i rozrywanie słodu jest bardziej celowe niż mielenie, później łuski łatwiej się oddzielają podczas sączenia. Zacierają dwoma sposobami: przez gotowanie i zalewanie. *Sposób gotowania* stosują najczęściej w Bawarii,



Czechach, Wiedniu i północnych Niemczech. Gnieciony sład zalewa się w kadzi niewielką ilością zimnej wody i przez dodanie gotującej wody ogrzewa do 35°. Trzecią część zacieru wybierają, jako pierwszy „gęsty



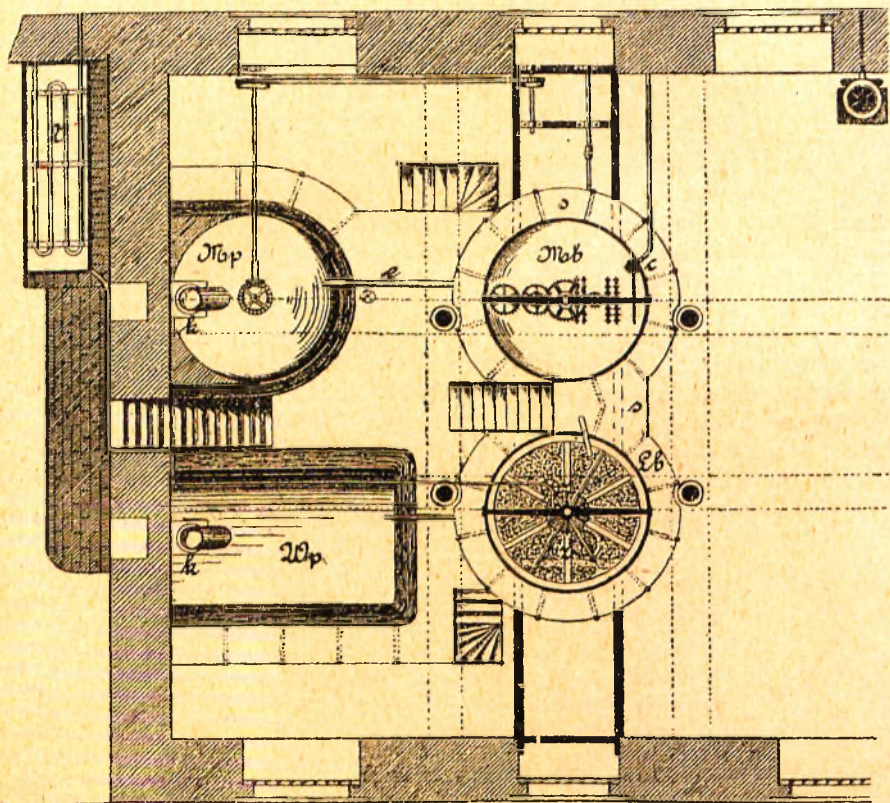
Rys. 289.

zacier”, ogrzewają w panwi do wrzenia i po półgodzinnem gotowaniu wlewają z powrotem do kadzi, przez co temperatura podnosi się do 50°. Po gruntownem zmieszaniu znowu trzecią część zacieru, jako drugi „gęsty zacier”, przelewają do panwi, gotują i z powrotem wlewają do kadzi, wskutek czego temperatura dochodzi do 60°; nakoniec po dobrem ustaniu się gotują w panwiach ciekłą część zacieru jako trzeci „zacier



prawdziwy” i wlewają znowu do kadzi tak, że końcowa temperatura zacieru dochodzi do 60—70°. Potem przelewa się zacier do kadzi osadowej (do klarowania), gdzie pozostawia się go w stanie gorącym jeszcze w ciągu godziny aż do ukończenia procesu scukrzania.

Gdy idzie o rozpuszczanie składników zacieru sposób gotowania nie jest słuszny i nadto zużywa wiele opału; jednak powtarzające się gotowanie przeszkadza zbyt daleko idącemu scukrzaniu i nadaje piwu specyficzny charakter i smak. W niektórych browarach skracają trzykrotne zacieranie do dwukrotnego, mianowicie przy wyrobie piwa „bokowego” i innych specjalnych piw. W Anglii stosują *metodę zalewania*. Ześrutowany sód zalewają w kadziach wodą o temperaturze 75°, przyczem temperatura spada do 70—65°, klarują po jakimś czasie



Rys. 290.

w tej samej kadzi i wylugowują jeszcze dwukrotnie wodą o temperaturze 75—80°. Przy użyciu surowego ziarna, jęczmienia, kukurydzy lub ryżu, paruje się je najpierw pod ciśnieniem i po odpowiednim ochłodzeniu dodaje na początku zacierania do sόδu. Powyższe metody zacierania dążą do jednego celu, a mianowicie zupełnego rozpuszczenia składników sόδu; wyniki jednak nie są jednakowe pod względem stosunku ilościowego węglowodanów fermentujących i niefermentujących.

Przyrządy do zacierania i gotowania brzezki znajdują się w warzelni; rysunek 289 i 290 wyobrażają przyrządy, używane do gotowania. Sód, ześrutowany w *gniotowniku Mq*, wędruje z wózków *W*, przez rurę *b* i przedzaciernię *c* wrzuca się



do kadzi *Mb*; w przedzacierni *c* (niekoniecznie potrzebnej) na spadający ześrutowany sód wpryskuje się wodę, aby uniknąć strat wskutek rozkurzu. W żelaznej kadzi zaciernej o pojemności do 80000 hl (Riebeck w Lipsku), otoczonej chodnikiem *s*, znajduje się mieszadło, złożone z poziomych i pionowych ramion.

Panwia *Mp*, zaopatrzona w pokrywą z rurą odprowadzającą parę, posiada na dnie mieszadło łańcuchowe, zapobiegające przypalaniu się zacieru. Ogrzewa się ją, jak na rysunku, zapomocą bezpośredniego paleniska, dzisiaj prawie zawsze parą puszczaną pomiędzy podwójne dna (browar parowy). Rura *e* służy do przelewania zacieru z kadzi do panwi; rura *f*, pompa *g* i rura *k* sprowadzają go z powrotem do kadzi. Po ukończeniu procesu scukrzania, zacier wprowadza się do kadzi *Lb*, przeznaczonej do klarowania; jest ona zaopatrzona w umieszczone ponad dnem sito miedziane z otworem okrągłym lub podłużnym, na którym osiadają wysłodziny, tworząc warstwę sącząca. Wysłodziny przemywa się dwa do trzech razy wodą, natryskiwaną z rozpylacza w postaci obracającej się poziomo rury, przytem wstrząsa się je zapomocą szczególnego szarpacza *Z*. Kadzie zacierne i osadowa otwarte na ry-sunkach, dzisiaj zawsze się przykrywa.

Przy sposobie zalewania używają w Anglii zamiast trzech przyrządów: kadzi zaciernej, panwi i kadzi osadowej, tylko kotta, w którym odbywa się zacieranie, ogrzewanie i sączenie. Celowo bywa sączyć zacier przez prasę do filtrowania, gdyż wtenczas sód może być drobno zmielony w specjalnych młynkach i przez to lepiej wyzyskany; zastosowanie prasy do filtrowania zamiast dawniejszych kadzi osadowych stanowi istotny postęp w piwowarstwie.

b) *Gotowanie i chmielenie brzezki.* Klarowna brzezka oraz woda z przemywania wysłodzin spływa do obszernej i przykrytej panwi *Wp*, wykonanej z blachy żelaznej nitowanej, gdzie odbywa się gotowanie i zaprawianie brzezki chmielem. Gotowanie ma na celu wyjąłowanie brzezki, zniszczenie enzymów i strącenie niezhydrolizowanego białka. Jednocześnie dodaje się chmielu, który uprawiano w Bawarii i Czechach już w wieku IX-ym, zaś od XII wieku ogólnie używano do wyrobu piwa; to też dzisiaj za prawdziwe piwo uważany jest tylko napój przygotowany ze „słodu i chmielu”. Po zaprawieniu chmielem piwo staje się znacznie trwalsze i daje się długo przechowywać (leżak); jednocześnie nabiera ono delikatnego aromatu i gorzkawego smaku; niezaprawiane chmielem ciemne i słodkie piwa szybko psują się i zupełnie inaczej smakują.



Rys. 291.

Produkcja chmielu na kuli ziemskiej wynosi 0,8—1 mil. podwójnych centnarów rocznie, z czego wypada po 20% na Niemcy, d. Austrię, Anglię i Stany Zjednoczone; najlepszy chmiel uprawiają w Czechach (Saaz) i w Bawarii. Zbiory i ceny ulegają dużym wahanom; w kwietniu 1909 podwójny centnar kosztował od 60 do 100 marek; w październiku tegoż roku od 40—450 mk. Przy cenie 200 mk. za podwójny cent. dodawanie 0,5 kg na 1 hl piwa podwyższa cenę hl o jedną markę.

Chmiel składa się z żeńskich kwiatków szyszek *Humulus Lupulus*, rys. 291, u podstawy listka szyszki znajduje się mączka chmielowa albo lupulina w żółtych lepkich ziarnkach, które zczasem twardnieją; stanowią one 10—15% chmielu. Mączka ta składa się z żywic o charakterze kwasowym (kwas chmielowy gorzki, kwas lupulinowy), rozpuszczających się łatwo w eterze, częściowo w eterze naftowym i bardzo trudno w wodzie i rozróżnianych jako żywice  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ ; pierwsze dwie „miękkie żywice” zawierają substancje konserwujące i gorzkie, trujące dla bakterij i w większej ilości powstrzymujące fermentację. Delikatny aromat pochodzi od lotnego olejku chmielowego, zawartego w ilości 0,2 do 0,8% w dobrym chmielu i składającego się z terpenów  $C_{10}H_{16}$ , różnych estrów, waleralu  $C_4H_9-CHO$  i innych. Waleral przechodzi zczasem w kwas walerjanowy, którym czuć stary chmiel. Wartość ma również kwas garbnikowy zawarty w listkach chmielu, gdyż przyspiesza znacznie osadzanie substancyj białkowych, a tem samem i klarowanie piwa.

Chmiel podczas przechowywania traci aromat; przez suszenie, siarkowanie, prasowanie i pakowanie do hermetycznych skrzyń cynkowych lub worków, a przede-wszystkiem przez przechowywanie w miejscu chłodnem zapobiega się utracie aromatu.

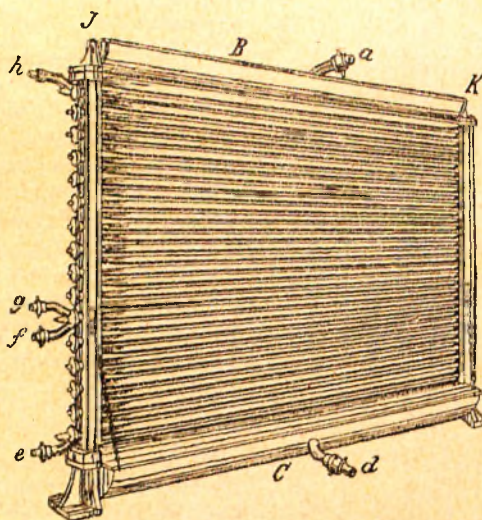


Do wyrobu jednego hl. piwa używa się 0,15 do 0,85 kg chmielu; do piwa, przeznaczonego do natychmiastowego spożycia i do słodkiego piwa „bokowego” tylko 0,15 kg, do piwa „monachijskiego” 0,2—0,3, do lepszych gatunków czeskiego 0,4—0,6 kg. Angielskie piwo eksportowe, porter i „ale”, zawierają 1—1,5 kg chmielu na 1 hl. Chmiel dodaje się podczas gotowania brzezki w panwiach; gotuje się 1—2 godzin bez chmielu i  $\frac{1}{2}$  do 1 godziny z chmielem; ażeby stracić jak najmniej aromatu, używa się niekiedy ekstraktu chmielowego, który dodaje się po ukończeniu gotowania brzezki; aromat ekstraktu jest jednak słabszy, a kropelki konserwującej żywicy oddaje chmiel tylko podczas gotowania. Do angielskich piw dodają często przed zlaniem do beczek chmielu z dobrym aromatem.

Gotowanie brzezki jest ukończone, gdy dobrze się ona „łamie” w próbnym naczyniu szklanym, t. j. gdy mętne ciała białkowe opadają szybko na dno, a gorąca brzezka staje się klarowna i jasna. Przelewa się ją wtedy z panwi przez filtry, aby zatrzymać listki chmielu, do chłodni.

c) *Chłodzenie brzezki.* Po gotowaniu brzezkę studzi się do temperatury fermentacji, dla górnej fermentacji do 5°, dla dolnej do 12°—15°. Jednocześnie należy brzezkę nasycić powietrzem, w przeciwnym bowiem przypadku źle fermentuje. Ważną rzeczą jest, aby temperaturę 50°—20°, w której łatwo rozmnażają się grzybki rozszczepkowe, przekroczyć możliwie szybko. Zwykle studzą do temperatury 50° w kadzi do chłodzenia, gdzie opada osad, powstały podczas gotowania; zlewają klarowną ciecz z osadu, sączą przez prasy do filtrowania i ochładzają szybko do temperatury fermentacji na płaskich chłodnikach ociekowych. W niektórych browarach ustawiają chłodniki ociekowe (z blachy falcowanej) w zamkniętym miejscu, do którego wdmuchują filtrowane (wyjałowione) powietrze.

Kadzie do chłodzenia są to wielkie płaskie naczynia z blachy żelaznej, ustawione w wyżej położonych i dobrze przewietrzanych częściach browaru. Rys. 292 przedstawia płaski chłodnik ociekowy według F. H. Meyera z Hanoweru. Brzezkę doprowadza się z kadzi przez *a* i rozdziela na szereg strumieni w poziomej rurze z wieloma otworami *B*; ściekająca po obu stronach chłodnika brzezka zbiera się w rynnie *C*. Chłodnik właściwy składa się z dużej liczby leżących rur miedzianych, silnie spłaszczonych, o przekroju w kształcie serca, w celu powiększenia powierzchni; końce schodzą się w pionowych komorach *J* i *K*. Wewnątrz rur przepływa woda, a mianowicie w górnej części zimna woda studzienna wchodzi przez *g* i uchodzi przez *h*; w dolnej zaś części przez *e* do *f* przepływa woda, ochłodzona w przyrządach oziębiających do temp. +1. Wnętrze rur oczyszcza się przez boczne kapy. Takie chłodniki przy użyciu dostatecznej ilości wody oziębiającej są bardzo wydajne i wyparły inne systemy.



Rys. 292.

*Skład brzezki.* Moc brzezki mierzy się cukromierzem Ballinga-Brixa, który wskazuje procentową zawartość roztworów czystego cukru, w przybliżeniu zaś zawartość ekstraktu w brzezce w temperaturze 17,5°. Moc brzezki zależy od ilości ekstraktu w słodzie i od ilości zużytej wody. Brzezki do wyrobu lekkiego piwa zawierają około 10‰, do wyrobu bawarskiego zwykle 12—14‰, do piwa „bock” i „salwator” 16—18‰; w niektórych angielskich piwach w brzezce bywa jeszcze więcej ekstraktu.



Najczęściej jeden metryczny centnar siodu daje 5—6 hl brzezki. Próbka brzezki z browaru Weihenstephan miała:

Ciężar właściwy	1,056
Procentów Ballinga	13,70
Maltozy (cukrów liczonych, jako maltoza)	8,88
Niemaltozy (z różnicy)	4,82
Substancij azotowych	0,83
Popiołu	0,234 z 0,084 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Maltoza : niemaltozy	1:0,54.

„Maltoza” obejmuje w zestawieniu wszystkie związki redukujące alkaliczny roztwór miedzi, obliczone przytem według zdolności redukującej maltozy; w rzeczywistości znaczna część zdolności redukującej należy do niefermentujących dekstryn, a także do cukru trzcinowego, przemienionego i pentoz. Niestety, nie znamy jeszcze sposobu oddzielnego oznaczenia każdego z rodzajów cukru i dekstryn. Najlepiej określić stopień zdolności fermentowania zapomocą próbnej fermentacji, przychem jednak różne rodzaje drożdży nie odfermentowują jednakowo. Stosunek „maltozy”, pojmowanej jak powyżej, do niemaltozy waha się od 1:1 do 1:0,3. Związki azotu, przeważnie peptony i amidy (asparagina), mają przedewszystkiem znaczenie, jako pokarm dla drożdży.

Słodziny, pozostające po sklarowaniu brzezki, stanowią cenną paszę dla krów i świń. Jeśli nie można zużyć ich natychmiast, co zdarza się najczęściej, to suszą je w specjalnych suszarniach, w obrębie lub poza browarami, nadając im przez to dostateczną trwałość. Wysuszone wysłodziny zawierają około 15% wody, 40% nieazotowego ekstraktu i nierozpuszczonej skrobi, 20% surowego białka, 15% włókniaka, 6% tłuszczu i 4% popiołu. Ze 100 kg siodu otrzymuje się około 33 kg suszonych wysłodzin.

## Fermentacja.

Do ostudzonej brzezki dodaje się drożdży, poczem zależnie od temperatury i ilości drożdży, szybciej lub wolniej następuje fermentacja. Najpierw maltoza rozszczepia się na glukozę pod wpływem maltazy, enzymu zawartego w drożdżach; glukoza natychmiast zamienia się na alkohol i dwutlenek węgla. Rozróżnia się główną i wtórną fermentację. Pierwsza odbywa się w otwartych kadziach w budynku fermentacyjnym, druga zaś podczas „leżenia” w beczkach w piwnicy. W browarach, prowadzących dolną fermentację, utrzymują temperaturę od 5° do 8° i usuwają ciepło fermentacji przez doprowadzanie wody z przyrządów chłodzących; browary górnej fermentacji ustawiają temperaturę na 15° i dochodzą do temp. 22° i wyżej.

Przebieg fermentacji zależy od bardzo wielu czynników, nie zupełnie jeszcze opanowanych. Maltoza, podobnie jak sacharoza i cukier przemieniony, fermentuje łatwo pod wpływem wszystkich drożdży piwnych, jednak w niskiej temperaturze dolnej fermentacji pozostają niewielkie ilości niesfermentowane; na odfermentowanie prócz niskiej temp. wpływa jeszcze silne wysuszenie siodu oraz zawartość chmielu. Wyższa temperatura i dobre przewietrzanie brzezki wpływają dodatnio na sprawność drożdży. Duża ilość drożdży przyspiesza fermentację, jednakże stopień odfermentowania, pomijając wpływ scukrzenia, zależy przede wszystkim od gatunku drożdży; rasy, wywołujące silną fermentację, jak „Frohberg”, stosowane w browarach dolnej fermentacji, odfermentowują całą ilość cukru, a również część prostszych dekstryn. Główna fermentacja musi przebiegać tak, aby pewna część cukru pozostała w brzezce dla fermentacji wtórnej. Gdzie zaś trudno jest to osiągnąć,



jak np. w Anglii przy prowadzeniu fermentacji w wyższej temperaturze, do młodego piwa dodają trochę cukru lub wyciągu słodowego.

Browary wszędzie pracują na drożdżach czystych, najbardziej odpowiednich dla danego gatunku piwa i rozmnażanych w specjalnych przyrządach do czystej hodowli drożdży (str. 537); w ten sposób hoduje Riebeck w Lipsku cztery gatunki drożdży: do piwa jasnego słabiej, silniej fermentującego, do ciemnego i do piwa specjalnego. Od czasu do czasu odnawia się używane drożdże świeżą szczepionką, poza tem jednak używa się je podczas przerobu wielokrotnie. Podczas każdej fermentacji początkowa ilość drożdży rozmnaża się 3—5-io krotnie, przy wysokiej zaś wartości odżywczej brzezki i niskiej temperaturze fermentacji większa część drożdży, po wykonaniu pracy, pozostaje nadal zdolną do fermentacji i rozmnażania się, dzięki czemu można je użyć bezpośrednio do świeżej brzezki. Jeśli pomagać działaniu „naturalnej” hodowli przez usuwanie najpierwej opadających martwych komórek oraz lekkich, najdłużej pozostających w zawieszeniu, a również przez powstrzymanie rozwoju dzikich ras, można wówczas dłuższy czas prowadzić przerób na niezmiennym wysiewie, zarówno przy fermentacji górnej, jak i dolnej. Świeży wysiew czystej hodowli fermentuje początkowo źle i przystosowuje się do warunków przerobu dopiero po kilku pokoleniach. W zimnej wodzie można przechowywać drożdże bez szkody w ciągu 24 godzin.

Odkąd zastosowano wszędzie przyrządy oziębiające, proces fermentacji nie wymaga, jak dawniej, pomieszczeń w podziemnych piwnicach (str. 33). Dzięki sztucznemu chłodzeniu browary mogą wyrabiać piwo o jednakowo dobrej jakości zarówno zimą, jak latem. Naczynia do fermentacji są to otwarte kadzie o pojemności 30—300 hl, najczęściej z drzewa dębowego, ostatnio również z emaljowanego żelaza lub glinu; ustawiają je na wysokości metra nad podłogą, co umożliwia łatwe utrzymanie czystości i odpływ CO<sub>2</sub>; otwory w ścianach piwnicy u dołu wyprowadzają go nazewnątrz. W Anglii i Ameryce zajęto się zużytkowaniem tych wielkich ilości dwutlenku węgla; przed sprężeniem oczyszcza się go od obcych ciał o nieprzyjemnym zapachu. Ponad kadziami biegnie rura, doprowadzająca brzezke, dołem zaś rura odprowadzająca młode piwo. Do chłodzenia brzezki podczas fermentacji służą zawieszony w kadziach chłodniki w kształcie płyt o podwójnych ścianach z poblanej miedzi, przez które przepływa słodka woda oziębiona do temp. + 5° w przyrządach chłodzących.

Fermentację rozpoczyna się przez „nastawienie”, t. j. dodanie 1/2 litra gęstej brei drożdżowej na jeden hl brzezki. Po upływie 12—20 godzin zjawiają się pierwsze pęcherzyki CO<sub>2</sub>, a po 24 godzinach tworzy się cienka warstwa piany; (piwo „wzeszło”). Piana ma wygląd falisty, tworząc „niskie krezy”, które po dwóch, trzech dniach szybko rosną, wytwarzając „wysokie krezy”. Następnie piana stopniowo opada i pojawiają się na niej plamy żywicy, wydzielonej z chmielu; po 10—12 dniach główna fermentacja jest skończona i drożdże przeważnie opadają na dno. Przebieg fermentacji śledzą przez badanie przesączonej brzezki zapomocą cukromierza, który wskazuje bezpośrednio „pozorną” zawartość ekstraktu (w przykładzie poniższym wynosi ona 6,0); „rzeczywista” zawartość ekstraktu znajduje się również zapomocą cukromierza po uprzednim odpędzeniu alkoholu i dopełnieniu wodą do pierwotnej wagi, w naszym przykładzie 7,0; ubytek ekstraktu wynosi więc: 13,7 — 7,0 = 6,7%. Stosunek ekstraktu odfermentowanego do ilości pierwotnej stanowi t. zw. „stopień odfermentowania”

w omawianym przykładzie  $\frac{6,7}{13,7} \times 100 = 49$ .

Badanie brzezki z browaru Weihestephan w różnych okresach fermentacji dało wyniki następujące (por. str. 558):

	brzezka	4-ty dzień („wysokie krezy”)	8-my dzień (opadanie piany)	12-ty dzień (przy ściąganiu)
Ciężar właściwy	1,056	1,045	1,028	1,025
Procenty Ballinga	13,7°	11,5°	6,7°	6,0°
Rzeczywista ilość ekstraktu	—	—	7,6	7,0
Alkohol	0	—	2,95	3,25
Maltoza	8,88	6,09	3,34	2,19
Substancje białkowe	0,83	0,75	0,66	0,60



Popiół	0,234	0,230	0,222	0,220
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,084	0,082	0,079	0,078
Maltoza : niemaltozy	1:0,54	—	1:1,27	1:2,10
Stopień odfermentowania	—	—	44,5	49,0

*Górna fermentacja*, którą wyjątkowo można stosować w Anglii dzięki chłodniejszej porze letniej, trwa tam około 8 dni; fermentację prowadzą w dużych, drewnianych skrzyniach w temperaturze 15°—20° z zastosowaniem węzownic oziębiających. W małych wiejskich browarach piwo fermentują bez chłodzenia w ciągu 2—3 dni. Ponieważ górne drożdże nie opadają całkowicie, stosunkowo duże ich ilości przechodzą do beczek, w których przechowują piwo.

Leżak pozostawia się w piwnicach w ciągu 2—3 miesięcy, piwo zaś „szynkowe” 3—6 tygodni; w ciągu tego czasu maltoza i fermentujące dekstryny ulegają w dalszym ciągu i stopniowo t. zw. *wtórnej fermentacji*, która przebiega tem szybciej, im wcześniej zlano młode piwo do beczek, t. j. im więcej przedostało się doń zawieszonych drożdży, oraz im wyższą jest temperatura. Zbyt powolną wtórną fermentację można przyspieszyć przez dodanie młodego piwa, zawierającego dużo drożdży lub cukru. Podczas wtórnej fermentacji powstają również substancje smakowe; młode piwo nie jest smaczne. Piwnice do przechowywania winny posiadać dla piwa dolnej fermentacji temperaturę 0°—3°; piwo górnej fermentacji wymaga mniej chłodnych pomieszczeń. Beczki dębowe do „leżakowania” mają pojemność 10—100 hl; otwory pozostawia się początkowo niezabite, aby umożliwić uchodzenie dwutlenku węgla. Beczki, w przeciwieństwie do porowatych beczek do wina, winny być szczelne dla gazu; w tym celu wylewa się je wewnątrz smołą piwowarską, mieszaniną kalafonji i ciężkich olejów żywicznych, dająca się ugniatć w rękę i topiąca się w temp. ok. 50°. Browar o produkcji rocznej 100000 hl zużywa, przy trzymiesięcznym czasie leżakowania, około 1000 beczek o pojemności 25—50 hl i w cenie 750 marek. Dzisiaj wprowadzają stopniowo zamiast drewnianych wielkie emaljowane beczki stalowe, o pojemności 1—4 tysięcy hl; w przeciwieństwie do beczek drewnianych nie wymagają one corocznej naprawy.

Dojrzałe piwo ściągają się węzami do mniejszych beczek zapomocą ciśnienia przez dobre filtry. Beczki szczelnie zabijają, dzięki czemu pozostałe drożdże zwiększają zawartość kwasu węglowego ponad 0,4% i wytwarzają niewielkie ciśnienie. Niezbędne jest umiętne obchodzenie się z piwem poza browarem. Przesyłka podczas gorącego lata może zepsuć najlepsze piwo w ciągu krótkiego czasu; dlatego też wagony do przewożenia piwa mają podwójne ściany i chłodzone są lodem. W nieszczelnych beczkach piwo szybko wietrzeje wskutek utraty kwasu węglowego i pochłaniania tlenu; powietrze w krótkim czasie nadaje piwu przykry smak; dlatego też trzymają piwo przy wyszynku pod sprężonym kwasem węglowym.

Prawie połowę produkcji browary wypuszczają nie w beczkach, lecz w butelkach dla użytku domowego, co odbija się dodatnio na spożyciu piwa i na produkcji szkła. Piwo w butelkach traci jednak nieco na dobrym smaku, szczególnie pod wpływem światła; w każdym razie butelki winny być ze szkła brunatnego, nie przepuszczającego chemicznie czynnych promieni świetlnych (str. 233). — Piwo na wywóz zamorski poddają pasteryzacji przez ogrzanie w butelkach na kąpeli wodnej w ciągu 1/2 — 1 godziny do temp. 50° — 60°. Od zakażenia chronią niekiedy piwo, dodając antyseptyków jak kwas salicylowy, borowy i sacharyna, które jednak są zbyt szkodliwe i przez prawo przeważnie wzbronione; naturalne metody piwowarstwa a mianowicie silne gotowanie, silna fermentacja, mocne chmielenie (porter i „ale”) i obecność niewielkiej ilości wolnego kwasu dostatecznie chronią piwo od chorób, z wyłączeniem piwa, przeznaczonego na wywóz do krajów podzwrotnikowych.

*Suszone drożdże.* Niewielka część drożdży odpadkowych z browarów zostaje zużyta w piekarstwie; są one jednak mniej odpowiednie od drożdży prasowanych, jako drożdże dolnej fermentacji oraz z powodu zawartości substancyj gorzkich z chmielu. Natomiast wysuszone drożdże stanowią doskonałą paszę dla trzody, bydła rogatego i koni; z tego względu browary niemieckie, mogące wyprodukować rocznie 15—20000 t. suszonych drożdży, wszędzie zakładają suszarnie drożdży. Stosują je również jako pokarm dla ludzi po odgoryczeniu sodą, mianowicie jako dodatek do zup, jarzyn i innych ubogich w azot pokarmów; 1 kg. suszonych drożdży zawiera 44% białka, 8% tłuszczu, 28% substancyj niebiałkowych i 12% mineralnych, co odpowiada pod względem wartości odżywczej 2 1/2 kg. świeżego mięsa, (por. str. 577).



## P i w o

zawdzięcza właściwości podniecające alkoholowi, odświeżające bezwodnikowi węglowemu, aromat chmielowi i produktom, powstałym podczas suszenia słodu, własności zaś odżywcze — ekstraktowi; zbiór tych wielu cennych własności tłumaczy wielkie spożycie tego artykułu. Piwo prócz wody zawiera alkohol, dwutlenek węgla, dekstryny, nieco maltozy, substancje azotowe (peptony i aminy), popiół z dużą zawartością kwaśnego fosforanu potasu, trochę gliceryny (0,2% — 0,3%) i kwasu bursztynowego, normalne produkty uboczne fermentacji, kwas mlekowy i ślady kwasu octowego; zawartość alkoholu, niezależnie od barwy piwa, wynosi: 2,5—8% dla lekkich piw, 3,5—4,5% dla średnich.

Piwo, zawierające mało CO<sub>2</sub> i nie będące już w stanie fermentacji, nazywają „odstałem” lub „jałowem”; piwo o wysokiej zawartości alkoholu nazywa się „mocnym”, o niskiej natomiast „słabym” albo „cienkim”. Słabe piwo zawiera jednocześnie mało ekstraktu, gdy tymczasem mocne zawiera więcej ekstraktu i nazywa się „ciężkim” lub „pełnym”. Produkty ekstraktu zatrzymują CO<sub>2</sub> i wywołują trwałą i drobnopierlistą pianę. Jasne, zupełnie klarowne i niezbyt mocne piwo nazywają „winnem”. Mocno zaprawione chmielem jest „gorzkie”, słabo zaś lub niezawierające chmielu — „słodkie”. Piwo eksportowe warzą z mocniejszej brzoeczki, 13—15%<sub>0</sub>-ej, oraz mocniej chmielowej, niż przy wyrobie leżaku i piwa „szynkowego”. Z niezwykle mocnej brzoeczki (16—18%<sub>0</sub> ekstraktu) warzą „podwójne” piwo „bokowe”, salwator lub marcowe, które zawierają dużo nieodfermentowanego cukru i niewiele chmielu, wskutek czego muszą być szybko spożywane. Zwykle angielskie piwo górnej fermentacji „Mild Ale” jest jasne i lekkie, jednak mocno zaprawione chmielem; jasne, jeszcze mocniej chmielone, „Pale Ale”, zawiera dużo alkoholu; „Porter” i „Stout” są to ciemne, bardzo ciężkie piwa; ostatnie zawiera bardzo dużo ekstraktu i przyrządza się na mocno przyrumienionym słodzie.

Zawartość ekstraktu w brzoeczce macierzystej, z której pochodzi dane piwo, odpowiada w przybliżeniu sumie: zawartość ekstraktu w piwie + 2,1 × alkohol; wzór ten nie uwzględnia straty alkoholu wskutek ulatniania podczas fermentacji w otwartych kadziach. Liczba „maltozy” odpowiada zdolności redukującej roztworu Fehlinga

Skład kilku gatunków piwa (gramów w 100 cm<sup>3</sup>)

	Zawartość ekstraktu w brzoeczce	Alkohol	Kwasy lotne (kwas octowy)	Zawartość ekstraktu	Stopień odfermentowania	Skład ekstraktu					
						Maltoza	Dekstryny	Substancje azotowe	Kwasowość (kw. mlekowy)	Popiół	Gliceryna i t. p. (z różnicy)
Piwo monachijskie Spaten na eksport (1887)	14,71	3,94	0,010	6,72	54,3	2,06	3,28	0,41	0,17	0,21	0,60
Piwo berlińskie „Königstädt” (1887) jasne	12,90	4,19	0,009	5,28	59,1	1,38	—	0,37	0,14	0,19	0,24
to samo ciemne	15,23	3,94	0,027	7,73	49,2	1,68	—	0,40	0,15	0,23	0,21
Piwo norymberskie ciemne (1901)	12,64	3,51	—	6,09	52,9	—	—	—	1,19	0,21	—
Piwo wiedeńskie (1887, Simmering)	10,39	2,91	0,004	4,41	57,6	1,11	2,45	0,31	0,12	0,18	0,26
Piwo pilzeńskie (prawdziwe 1900)	12,08	3,49	—	5,09	57,7	1,34	2,29	0,38	0,24	0,21	0,21
Piwo monachijskie „Salwator” (Kindl)	19,56	4,78	—	10,67	45,4	3,23	5,31	0,65	0,15	0,29	0,10
Piwo „Ale” (Edynburg)	15,35	5,70	—	4,50	70,7	0,48	3,86	0,53	0,18	—	—
Piwo „Strong Ale” (Bass)	24,94	7,88	—	10,76	58,9	—	—	—	—	—	—
Białe piwo berlińskie (1888)	9,62	2,82	—	4,21	58,2	0,92	2,10	0,32	0,23	0,12	—



## Specjalne piwa górnej fermentacji.

Piwa *słodkie, półciemne* oraz *pszenne* warzą ze słoju jęczmiennego lub pszennego bez chmielu, z dodaniem niezesłodowanego ziarna lub bez niego. Przeznacza się je do spożycia w stanie bardzo żywej wtórnej fermentacji, piana się one bardzo i są mało trwałe. Ciemne piwo *Broyhan* (Hanower) słabo odfermentowane i mało zaprawione chmielem, wyrabiają ze słoju jęczmiennego i pszennego. Białe *berlińskie* piwo warzą z 1 części słoju jęczmiennego i 3 części słoju pszennego; na 100 części słoju dodają 0,6—0,8 części chmielu; brzeczkę o gęstości 8 — 10° Bal. poddają fermentacji pod wpływem górnych drożdży bez uprzedniego gotowania; wtórna fermentacja odbywa się w butelkach lub kamiennych naczyniach, wobec czego piwo silnie się pieni; zawiera ono dużo wolnego kwasu mlekowego, jest mętne wskutek obecności drożdży i bardzo jasne. Piwo „*Graetzer*” (Grodzisk w woj. poznańskim), górnej fermentacji, wyrabiają ze słoju pszennego; sód ten suszą w dymnych suszarniach, opalanych drzewem dębowym, przez co piwo ma smak przydymiony. Lipskie piwo *Gose* (Döllnitz'kie) odbywa wtórna fermentację w otwartych butelkach o wysokich szyjkach, ustawionych dla ciepłoty w mierzwie końskiej; jest ono bardzo jasne, mętne, zawiera dużo kwasu mlekowego i dużo osadu z drożdży.

Brunświckie piwo *Mumme* i bremeńskie piwo „morskie” są to mocne ciemne wyciągi słodowe o zawartości 40—60% ekstraktu.

*Miód* otrzymują przez fermentację miodu pszczelnego na drożdżach, wyhodowanych na wyciągu słodowym; wyrabiają go w Polsce i Rosji.

*Kwas*, bardzo słaby napój rosyjski narodowy, przygotowują środkami domowemi ze słoju żytniego, mąki, chleba, cukru i drożdży. Dawne piwa belgijskie *Lambic*, *Faro*, *Mars* oraz gęste, jak syrop, gdańskie piwo *Jopen* otrzymuje się z brzezki zbożowej przez własną naturalną fermentację bez dodania drożdży. *Pombe*, piwo z prosa, wyrabiane przez Murzynów we wschodniej Afryce, fermentuje pod wpływem *Saccharomyces Pombe*, (str. 538).

Nowoczesne piwa „bez alkoholu” są to wyciągi ze słoju, zaprawione chmielem i nasycone CO<sub>2</sub>, i powinny się właściwie nazywać „brzeczką”; niekiedy poddają je słabej fermentacji i wtedy zawierają one nieco alkoholu.

## Alkohol. Spirytus.

Alkohol etylowy, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, wrze w temp. 78,3° pod ciśnieniem 760 mm; ciężar wł. d 15°/15° wynosi 0,79425; roztwarza się w wodzie w każdym stosunku, zapala się z łatwością i pali płomieniem nieświecącym.

W starożytności znano wino i piwo, lecz nie alkohol; wiadomem jedynie było, że podczas gotowania wina ulatniał się składnik lekki, palny i upajający, natomiast poznano go w stanie rozwodnionym dopiero od czasu wynalezienia dystalacji w 3—8 wieku po Nar. Chr. Nazywano go *aqua ardens*, następnie *aqua vitae*, przypisując mu wysoką wartość, jako lekarstwu na wszelkie dolegliwości, później zaś *spiritus vini*; pozostałość po odpędzeniu spirytusu z wina nazywano „*phlegma*”, skąd powstało metaforyczne określenie charakteru flegmatycznego, pozbawionego ożywienia, ducha, po łacinie spiritus. Nazwę „*alkohol*” zawdzięczamy alchemikowi arabskiemu. Od początku wieków średnich pędzono wódkę ze zboża w licznych miejscowościach i spożywano ją w pokaźnej ilości. Wysiłki, skierowane do oddzielenia spirytusu od wody przez parokrotną dystalację, trwały w ciągu nieledwie tysiąca lat; cel ten został osiągnięty dopiero w r. 1796 przez dystalację nad wyprażonym potażem lub wapnem, które wiążą ostatnie 5% wody, niedające się oddzielić przez zwykłą dystalację. Nazwa „alkohol” zo-



stała zachowana dla absolutnego alkoholu, „spirytus” dla wysokoprocentowego, „wódka” zaś dla przeznaczonego do picia.

Przeważna ilość alkoholu tak dawniej, jak i obecnie idzie do spożycia w postaci odpędzonej bezpośrednio wódki lub jako nalewki, likiery i dodatek do wina. Dzięki spadkowi ceny spożycie alkoholu tak znacznie wzrosło, że społeczeństwa i państwa dążą do ograniczenia spożycia, wprowadzając na jego miejsce piwo, kawę i mleko. Wódki, zawierające 20—50% alkoholu, działają trująco na system nerwowy, podobnie jak opjum i mocny tytoń; pierwotnie występuje tu działanie pobudzające, wkrótce jednak przyzwyczajenie staje się tak silnem, że trudno się bez nich obejść, co prowadzi wkońcu do zrujnowania systemu nerwowego, jeżeli człowiek nie zwalczy nałogu przy pomocy dużego wysiłku woli. Alkohol wysokoprocentowy działa prócz tego trująco, jako środek silnie odwadniający. Natomiast rozcieńczony alkohol w postaci piwa i wina nie może być uważany za szkodliwy dla zdrowia, przy zachowaniu umiarkowania w spożyciu. Według niezupełnie ścisłych obliczeń, spożycie roczne alkoholu na głowę ludności w postaci piwa, wina i wódek wynosi w litrach alkoholu absolutnego (średnia z lat 1905—1910; dla wódek średnia 1909—1913):

w postaci	piwa	wina	wódek	ogółem
w Niemczech	4,4 l	0,54 l	3,1 l	8,0 l
„ Austro-Węgrzech	1,8 „	2,5 „	3,8 „	8,1 „
„ Francji	1,5 „	18,8 „	4,8 „	25,1 „
„ Anglii	7,5 „	0,2 „	1,9 „	9,6 „
„ Belgji	8,8 „	0,6 „	2,0 „	11,4 „
„ Danji	3,7 „	—	4,4 „	8,1 „
„ Szwecji	2,3 „	—	3,5 (1830:27 l)	5,8 „
„ Rosji	0,2 „	—	4,0 l	4,2 „
„ Stan. Zjed. Amer. b. Królestwie Polskiem (średnia 1908—1910 r.)	3,8 „	0,3 „	2,8 „ 1,9 „	6,9 „

W Niemczech spożycie wódek wyniosło na głowę rocznie: w latach 1897—1902 4,2 l, 1902—1907 3,9 l, 1908—1913 3,1 l, w ostatnich zaś latach poniżej 3,0 l alkoholu absolutnego.

Alkohol znajduje rozległe zastosowanie do celów przemysłowych, a mianowicie: w gospodarstwie domowym jako spirytus do palenia, do lamp spirytusowo-żarowych, do silników, do fabrykacji octu (ocet z fermentacji), eteru, lakierów i farb, wyrobów perfumeryjnych, barwników ze smoły pogazowej, prochu strzelniczego, celulozoidu i innych preparatów chemicznych, jako materiał wyjściowy lub jako rozpuszczalnik; od r. 1900 zużycie alkoholu do celów przemysłowych wzrosło z 1,3 do 2,6 l na głowę rocznie. W przyrodzie spotykamy alkohol w niewielkich ilościach w postaci estrów w niektórych olejkach eterycznych. Można go otrzymać w drodze syntezy z pierwiastków, wychodząc z acetyleny  $C_2H_2$ , który wytwarzają do tego celu z węgliku wapnia; produkcja alkoholu z drzewnika (celulozy drzewnej) wyszła już również z okresu prób.



Otrzymywanie alkoholu na wielką skalę odbywa się dotychczas wyłącznie z cukru drogą fermentacji, a mianowicie bezpośrednio z soku roślin, zawierających cukier lub znacznie taniej ze skrobi ziemniaków i zbóż, którą uprzednio należy scukrzyć. Sposoby prowadzenia gorzelnii bywają bardzo różnorodne, zależnie od materiałów surowych i celu fabrykacji; ponadto wybitny wpływ wywiera wszędzie sposób opodatkowania, przeważnie bardzo wysokiego.

Przedewszystkiem wymienimy liczne małe i bardzo małe gorzelnie rolnicze, które pędzą wódkę tylko do własnego użytku domowego; na południu, gdzie na jesieni poddają fermentacji własnego zbioru owoce, wiśnie, śliwki i winogrona zapomocą drożdży, dziko rosnących na owocach, z odfermentowanych zaś zacierów owocowych oddystylowują wiśniówkę, śliwownicę i koniak. Większe zakłady również wyrabiają tego rodzaju wódki z owoców pestkowych i jagód, w szczególności jeżeli chodzi o koniak prawdziwy (pierwotnie wyrabiany w Cognac-Charente) z fermentacji winogron, bardzo ceniony dzięki uszlachetnianiu się bukietu wskutek starzenia. „Wódka francuska” jest to odpęd wytłocznin winogronowych; gorsze gatunki koniaku wyrabiają ze spirytusu i olejków koniakowych, otrzymywanych z wytłocznin winogronowych. Odpędy owoców pestkowych (śliwownica z krajów naddunajskich) zawierają pewną ilość olejku migdałowego i kwasu pruskiego. W kantonie Grisons w Szwajcarii pędzą szczególną gorzką wódkę z żółtej gencjany, zawierającej fruktozę; prawdziwy rum wyrabiają na Jamajce i Kubie z cukru trzcinny cukrowej przez dziką fermentację; podobnie wyrabiają prawdziwy arak na Jawie z soku trzcinny i palm.

W Europie pędzą wódkę przeważnie ze zboża, a mianowicie z żyta, pszenicy i słodu jęczmiennego; otrzymuje się w ten sposób t. zw. wódkę zbożową, wyrabianą w małych i dużych gorzelniach zbożowych; szczególny smak tej wódki zależy od obecności bogatych w estry fuzli zbożowych, które często wzmacniają przez dystylację nad anyżem (anyżówka), lub jałowcem (jałowcówka). Aromat i barwa wódki zbożowej, wyrabianej w Anglii i Ameryce, t. zw. „whisky”, pochodzą z przechowywania w opalonych beczkach dębowych w przeciągu kilku lat, co uszlachetnia również i substancje bukietowe. Zwykle wódki zawierają 20—30% alkoholu <sup>1)</sup>, mocne zaś, jako to koniak, rum, whisky 40—50%, wyjątkowo 60%. Surowy spirytus ziemniaczany i melasowy nie nadaje się do picia.

Najważniejszą rolę w przemyśle fermentacyjnym odgrywają zakłady, w których pędzą nie bezpośrednio wódkę, a spirytus wysokoprocentowy, mianowicie najpierw spirytus surowy 80—90%-owy z ziemniaków, kukurydzy, buraków cukrowych, melasu i in., z którego następnie dystylują 96%-owy spirytus oczyszczony w rektyfikacjach, połączonych z gorzelniami lub pracujących niezależnie.

Przed stu laty w Niemczech pędzono wódkę przeważnie z żyta, jednakże oddawna już ziemniaki stały się surowcem podstawowym, jako materiał bez zarzutu, umożliwiający otrzymanie z gleby, nawet piaszczystej, znacznie więcej węglowodanów, niż w postaci żyta. Cztery

<sup>1)</sup> W Polsce trunki, zawierające poniżej 45% alkoholu, uważane są za „slabe”.



piąte produkcji spirytusu np. w Niemczech, szczególnie zaś w prowincjach wschodnich, pochodzą z przerobu ziemniaków.<sup>1)</sup> Gorzelnie ziemniaczane odgrywają poważną rolę w gospodarstwie rolnem, gdyż przerób ziemniaków własnego zbioru na spirytus w małych gorzelniach rolniczych, stanowiąc raczej uboczny dział pracy w miesiącach zimowych, daje jednocześnie cenną paszę dla bydła w postaci produktu odpadkowego, t. zw. wywaru. Wszystkie odżywcze składniki ziemniaków, z wyjątkiem węglowodanów, powstających kosztem atmosfery, przechodzą do wywaru, dzięki czemu zastosowanie go jako paszy umożliwia utrzymanie znacznie większej obory, niż przy użyciu wysłodków buraczanych. Prócz tego tą drogą daje się otrzymać znacznie więcej cennego nawozu i oddać glebie wszystkie jej składniki mineralne i azotowe (por. str. 468).

Obok licznych niewielkich gorzelnii „rolniczych”, które w myśl niemieckiego prawa akcyzowego przerabiają jedynie zboże lub kartofle, wypasają wywar we własnych gospodarstwach i zużywają otrzymany nawóz na własnych polach, istnieją wielkie gorzelnie „przemysłowe” w okręgach miejskich; pozostały z przerobu wywar idzie w tym wypadku na sprzedaż, surowce zaś, np. kukurydza, muszą być przeważnie otrzymane z zewnątrz. Wielkie gorzelnie kukurydzowe na Węgrzech wypasają wywar we własnych oborach (do 2000 sztuk bydła w jednej gorzelnii), lecz nawóz sprzedają rolnikom lub fabrykom sztucznych nawozów. Straty, wynikające z takiego prowadzenia przedsiębiorstwa, muszą być w tych wypadkach wyrównane doskonałością techniczną i większą skalą przedsiębiorstwa.

Drożdżownie, których głównym wyrobem są drożdże, należą częściowo do typu gorzelnii „rolniczych”, częściowo zaś do „przemysłowych”, gorzelnie zaś „melasowe” pracują wyłącznie, jako przemysłowe.

We Francji uprawa ziemniaków odbywa się na znacznie mniejszą skalę, niż we wschodnich prowincjach Niemiec; to też obok nielicznych gorzelnii ziemniaczanych i trochę liczniejszych zbożowych, przeważają bardzo znacznie gorzelnie, przerabiające buraki cukrowe, a więc zarówno sok z buraków, jak i bogaty w cukier melas buraczany. Przerób soku z buraków i melasu do dziś dnia kalkuluje się w Niemczech znacznie gorzej, niż ziemniaków i zboża, wskutek systemu akcyzy, opartego na objętości zacierów i wymagającego pracy na gęstych zacierach. Wyrób wódek z wina i owoców stanowi we Francji również poważną gałąź gorzelnictwa.

W Rosji pędzono dawniej spirytus prawie wyłącznie z żyta, lecz od szeregu lat gorzelnie przerzucają się na tańsze ziemniaki; podobnie i na Węgrzech ziemniaki znajdują coraz szersze zastosowanie obok kukurydzy. W Anglii przerabiają pszenicę, jęczmień i ryż, w Stanach Zjedn. A. P. przedewszystkiem kukurydzę. W krajach podzwrotnikowych poważny surowiec stanowią *bataty*, rodzaj słodkich ziemniaków, zawierających obok skrobi kilka %-ów cukru, jeszcze bardziej zaś trzcina cukrowa, melas trzciniowy, palma cukrowa i ryż, z których pędzą rum, arak i inne napoje.

<sup>1)</sup> To samo dotyczy Polski.



Produkcja spirytusu w Niemczech w roku 1913/14 wyniosła 3,844,000 hl (100%), z czego

3,110,000	hl	otrzymano z ziemniaków w około 5540 gorzelniach przeważnie	rolniczych
249,200	"	" ze zboża w 7200 rolniczych i 490	przemysłowych go-
307,400	"	" w 271 " i 194	gorzelniach
151,500	"	" z melasu w 54 gorzelniach melasowych	przemysłowych
25,800	"	" z owoców, wina, drożdży i in. w ok. 40000 podłączonych	drożdżowniach
			dystylarniach

Ogółem 3,844000 hl w około 53500 zakładach.

Surowych materiałów zużyto ilości następujące: 2,600,000 t ziemniaków, 320,000 t zboża (żyta, kukurydzy, jęczmienia) oraz 57,800 t melasu; prócz tego w 40,000 małych podręcznych dystalarniach, rozrzuconych przeważnie w Alzacji i Lotaryngji, Badeniu, Wierttembergu i Bawarji, przerobiono 327,000 hl owoców i jagód, 176,000 hl wyciöczyn i drożdży winnych, 48,000 hl wina i 81,000 hl odpadków browarnianych. Zużycie alkoholu do celów spożywczych wyniosło 1,871,000 hl czyli 2,8 l na głowę (średnia z lat 1908/13 3,1 l), do celów zaś przemysłowych 1,725,000 hl czyli 2,6 l na głowę; wywóz i przywóz (rum, koniak) prawie się równoważyły. Z całego zużycia do celów przemysłowych największa część przypada na spirytus do palenia w gospodarstwach domowych, następnie zaś na t. zw. spirytus „stały”, stanowiący stały roztwór niewielkiej ilości mydła w spirytusie, używany przy wzlotach; zastosowanie do silników i oświetlenia żarowego opłaca się nieszczególnie, wskutek wysokiej ceny i niskiego ciepła spalania (5500 Kal.); do przerobu na ocet poszło 151,400 hl 100%-go spirytusu.

Produkcja Francji w ok. 3000 gorzelniach przemysłowych wyniosła w r. 1912/13

1,836,000	hl (100%)	z przerobu buraków cukrowych
580,400	"	" melasu
437,200	"	" materiałów skrobiowych
105,000	"	" wina
270,500	"	" owoców, wyciöczyn, win owocowych i in.;

ostatnia pozycja dotyczy spirytusu przerobionego w 200—300.000 domowych dystalarniach rolniczych. Ogólna produkcja wyniosła 3,229,100 hl (100%). Wielkie różnice między przemysłem gorzelnicznym francuskim a niemieckim wynikają przede wszystkim z różnic systemu akcyzy.

W Rosji w roku 1912/13 wyrobiono 5,580,000 hl, w połowie z ziemniaków i w połowie ze zboża; w Austro-Węgrzech w roku 1912/13 2,909,000 hl przede wszystkim z kukurydzy i melasu; w Anglii w roku 1913 1,219,000 hl ze zboża; w Stanach Z. A. P w roku 1912/13 3,659,000 hl przeważnie z kukurydzy.

Produkcję spirytusu na ziemiach Rzeczypospolitej Polskiej w roku 1909/10 podaje tabela następująca (według dr. W. Dąbrowskiego i S. Dmochowskiego. Przemysł spirytusowy w Królestwie Polskiem. Warszawa 1918).

	Królestwo Kongresowe	Galicja	Księstwo Poznańskie	Razem	Litwa (historycz.)	Podole i Wołyń
Produkcja spirytusu w mlljon. hl o mocy 100°	0,7288	0,7303	0,5067	1,9658	0,6795	0,5719
Ilość gorzeln rolniczych	469	847	557	1873	612	253
Ilość gorzeln przemysłowych i mieszanych	29	10	1	40	30	47
Ogółem gorzeln	498	857	558	1913	642	300



Zużycie materiałów surowych wynosiło w b. Królestwie Kongresowem w r. 1909/10:

ziemniaków	tonn	552,400
jęczmienia	"	23,850
żyta	"	852
kukurydzy	"	761
melasu	"	5,741
innych materiałów	"	351

## Opodatkowanie spirytusu.

Wszystkie państwa nakładają wysokie podatki na spirytus, szczególnie na przeznaczony do picia; z reguły podatki te wielokrotnie przewyższają koszty przerobu. Do roku 1909 obowiązywał w Niemczech dla większości gorzelni, rolniczych w szczególności, podatek, oparty na pojemności kadzi fermentacyjnych; wskutek tego pracowano na gęstych zacierach o 22°—25° Brix'a i nie było możliwe całkowite wyzyskanie materiałów surowych; fermentację łącznie z napełnianiem i opróżnianiem kadzi prowadzono w ciągu trzech dób. Podatek od objętości zacieru oraz stosowany w gorzelniach przemysłowych podatek od produkcji wynosiły 15—20 mk. na 1 hl spirytusu. Do tego dochodzi niewielki podatek „za pędzenie spirytusu” oraz od roku 1887, jako najważniejszy, podatek „spożywczy” wynoszący 50, wzg. 70 mk; niższą stopę stosowano do ustalonego kontyngentu, wyższą zaś do przewyżki ponad kontyngent.

Prawo akcyzowe z r. 1909 i 1912 zniosło podatek od objętości zacieru, dzięki czemu przemysł gorzelniczy uzyskał znacznie większą swobodę ruchu. Podatek „spożywczy” został podwyższony do 125 mk., wzmiankowana zaś różnica 20 mk. uchylona; dla przedsiębiorstw małych i południowo-niemieckich stopę podatkową obniżono do 11 mk. Stopniowany podatek „przemysłowy” zostaje przeważnie zwrócony przemysłowi w postaci premii od denaturowanego spirytusu. Najwyższe podatki płać duże i melasowe gorzelnie. Dla każdej gorzelni corocznie ustalona zostaje wysokość produkcji, z której od roku 1912/13 jedna trzecia winna być zdenaturowana.

Spirytus, przeznaczony do celów przemysłowych, dla octowni i na wywóz, nie opłaca akcyzy; dla odróżnienia go od spirytusu do picia, winien on być zdenaturowany przed wypuszczeniem na rynek przez dodanie domieszek, czyniących go niezdatnym do spożycia. Pospolity środek denaturujący, np. do spirytusu do palenia, stanowi mieszanina 2% objęt. surowego spirytusu drzewnego + 1/2% objęt. zasad pirydynowych, lub też mieszanina benzolu z benzyną; spirytus, przeznaczony na ocet, denaturują kwasem octowym, do fabrykacji eteru i kolloidjum — 10%-ami eteru lub kamfory, do wyrobu lakierów — 1/2% em terpentyny. — Cło wwozowe od wódek i likierów wynosi 275—300 mk. od 100 kg. Czysty dochód z akcyzy wynosił w Niemczech w roku 1912/13 226 milj. mk. Koszt wyrobu 1 hl spirytusu 100%-ego wynosił około 30 mk., cena sprzedażna w „centrali” mk. 54 w roku 1912/13, dla całkowicie zaś opodatkowanego rektyfikatu mk. 180—190 za hl. Czysty dochód skarbu rosyjskiego z eksploatacji monopolu wódczanego na terenie b. Królestwa Kongresowego wynosił w latach 1910 i 1911 rb. 32,622,000 rocznie.

## Alkoholometria.

Procentową zawartość spirytusu w mieszaninach wodnych wyrażano dawniej w procentach objętościowych podług Trallesa; udoskonalony przez Brix'a spirytusomierz Trallesa wskazuje liczbę cm sześć. alkoholu absolutnego, zawartego w 100 cm. sześć. cieczy o temp. 15<sup>5</sup>/<sub>9</sub> C = 28° F. Od roku 1888 wprowadzono w Niemczech spirytusomierz „wagowy”, wskazujący zawartość alkoholu absolutnego w gramach w temp. normalnej 15° C. Z oznaczenia „pozornej” zawartości alkoholu, dokonanego w dowolnej temperaturze, oblicza się przy pomocy właściwych tabel „prawdziwą” zawartość w 15° C. Jednostką sprzedażną stanowi hektolitr alkoholu absolutnego o temp. 15<sup>5</sup>/<sub>9</sub> C; przeliczenia ciężaru na tę jednostkę dokonywają przy pomocy odpowiednich tabel. Wyznaczenie danych liczbowych do tabel alkoholometrycznych wymagało kłopotliwej pracy doświadczałnej, wskutek zmniejszania się objętości przy mieszaniu alkoholu z wodą.



TABELA PORÓWNAWCZA  
gęstości i zawartości %owej roztworów alkoholu (w skrócie).

Cięż. wł. d 15 <sup>o</sup> /15 <sup>o</sup>	Zawartość alkoholu			Cięż. wł. d. 15 <sup>o</sup> /15 <sup>o</sup>	Zawartość alkoholu		
	w %-ach wagonow.	w %-ach objęt.	w gramach w 100 cm. <sup>3</sup>		w %-ach wagonow.	w %-ach objęt.	w gramach w 100 cm. <sup>3</sup>
1,000	0,00	0,00	0,00	0,966	24,37	29,64	23,52
0,999	0,53	0,67	0,53	5	25,09	30,49	24,19
8	1,06	1,34	1,06	4	25,81	31,32	24,85
7	1,61	2,02	1,60	3	26,51	32,14	25,50
6	2,17	2,72	2,16	2	27,19	32,93	26,13
5	2,73	3,42	2,72	1	27,86	33,71	26,75
4	3,31	4,14	3,29	0	28,52	34,47	27,36
3	3,90	4,88	3,87				
2	4,51	5,63	4,47	0,819	91,50	94,85	74,87
1	5,13	6,40	5,08	8	91,87	94,61	75,08
0	5,76	7,18	5,70	7	92,23	94,87	75,29
0,989	6,41	7,99	6,34	6	92,59	95,13	75,49
8	7,08	8,81	6,99	5	92,96	95,38	75,69
7	7,77	9,66	7,66	4	93,31	95,63	75,89
6	8,48	10,52	8,35	3	93,67	95,88	76,09
5	9,20	11,41	9,06	2	94,03	96,13	76,29
4	9,94	12,32	9,78	1	94,38	96,37	76,48
3	10,71	13,25	10,52	0	94,73	96,61	76,67
2	11,48	14,20	11,27	0,809	95,08	96,85	76,86
1	12,28	15,16	12,03	8	95,43	97,08	77,04
0	13,09	16,14	12,81	7	95,77	97,31	77,22
0,979	13,90	17,14	13,60	6	96,11	97,54	77,40
8	14,73	18,14	14,39	5	96,46	97,76	77,58
7	15,56	19,14	15,19	4	96,79	97,99	77,76
6	16,40	20,15	15,99	3	97,13	98,20	77,93
5	17,23	21,16	16,79	2	97,47	98,42	78,10
4	18,07	22,16	17,58	1	97,80	98,63	78,27
3	18,89	23,14	18,37	0	98,13	98,84	78,44
2	19,71	24,12	19,14	0,799	98,46	99,05	78,61
1	20,52	25,08	19,91	8	98,79	99,26	78,77
0	21,32	26,03	20,66	7	99,11	99,46	78,93
0,969	22,10	26,96	21,40	6	99,44	99,66	79,08
8	22,87	27,87	22,12	5	99,76	99,86	79,24
7	23,63	28,76	22,82	0,79425	100,00	100,00	79,36

### Gorzelnie ziemniaczane.

W gorzelniach ziemniaczanych wyrabiają wszędzie wysokoprocentową surówkę (surowy spirytus), poddawaną następnie oczyszczeniu w rektyfikacjach; surówka ziemniaczana nie nadaje się do celów spo-



żywych. Gorzelnie zbożowe, w szczególności wielkie węgierskie i amerykańskie gorzelnie kukurydzowe, często pędzą również spirytus wysokoprocentowy, jednakże z reguły wyrabiają one raczej wódkę o niższej zawartości alkoholu. Gorzelnie rolnicze pracują tylko podczas miesięcy zimowych, do maja. W każdym razie, w przeciwieństwie do browarów, możliwie całkowite wyzyskanie materiału węglowodanowego w kierunku przemiany na alkohol, stanowi istotne zadanie gorzelni.

Praca gorzelni ziemniaczanej rozpada się na pięć czynności:

- a) przygotowanie słodu;
- b) sporządzanie zacieru, a więc parowanie ziemniaków i scukrzanie skrobi zapomocą słodu;
- c) fermentacja wraz z hodowlą drożdży;
- d) dystylacja;
- e) oczyszczanie spirytusu w rektyfikacji.

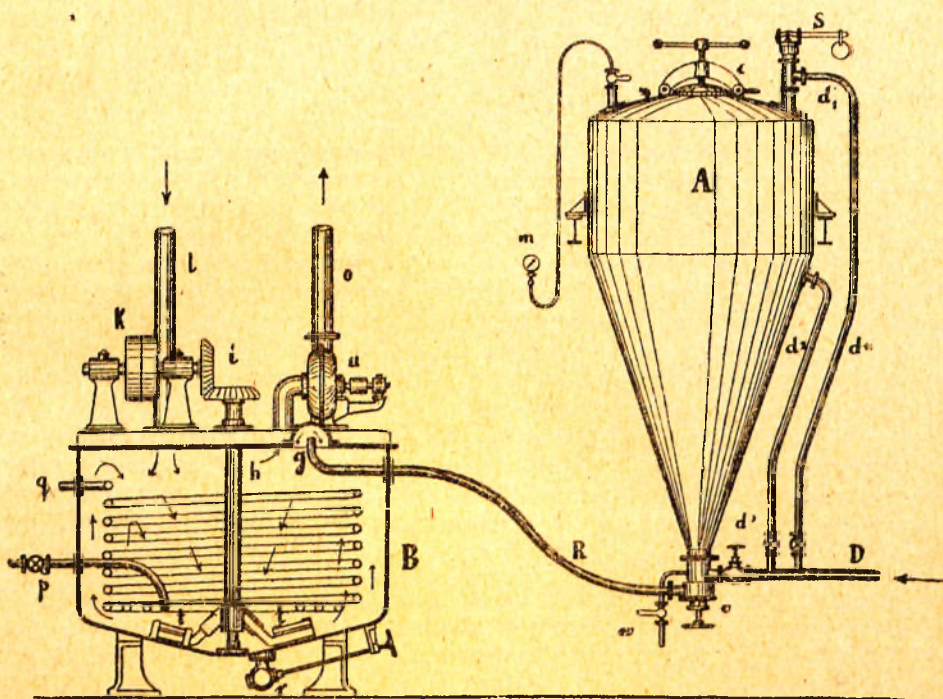
*Przygotowanie słodu.* W przeciwieństwie do browarów, używających z reguły jako materiału surowego tylko słodu i to słodu suszonego, z którego skrobi powstaje cukier i dekstryny brzezki piwnej, gorzelnie pracują z niewielką ilością słodu; w gorzelni stanowi on materiał pomocniczy i służy, jako źródło diastazy do scukrzania skrobi z ziemniaków, oraz jako pożywka dla drożdży; z reguły gorzelnie używają słód zielony, gdyż suszenie częściowo niszczy własności enzymów; słód suszony bywa niekiedy używany do wyhodowania drożdży. Na 100 kg ziemniaków potrzeba 4 kg jęczmienia = 5—6 kg słodu zielonego, z czego 3,5 kg idzie do scukrzania zacieru ziemniaczanego, 2 kg zaś jako pożywka dla drożdży. Każda gorzelnia posiada własną słodownię, która dostarcza świeżego słodu zielonego w ciągu całej kampanji; małe gorzelnie rolnicze zadowolają się słodownią klepiskową, wielkie zaś gorzelnie przemysłowe posiadają przeważnie słodownie bębnowe lub skrzynekowe (str. 549).

Do wyrobu słodu gorzelniczego nie używają drogich gatunków jęczmienia piwowarskiego o małej zawartości azotu, co by się nie opłacało, a zwykłego jęczmienia pastewnego, o dużej zawartości azotu, tento wydaje więcej diastazy; dalsze powiększenie zawartości diastazy osiąga się przez przedłużenie okresu wzrostu słodu. Zamiast „krótkiego słodu”, gorzelnik przygotowuje „długi” słód, w którym listek zarodkowy w ciągu 10—14 dni kiełkowania przebija koniuszek ziarna i osiąga nazewną długość  $\frac{1}{2}$  —  $1\frac{1}{2}$  cm (p. str. 548). Dłuższy okres wzrostu sprowadza istotnie stratę znacznej ilości skrobi (15 — 20%) wskutek utlenienia oraz wydaje więcej krótkiego niż długiego słodu, ostatni zaś posiada  $1\frac{1}{2}$  raza większą siłę diastatyczną, dzięki czemu można oszczędzić pokaźną ilość jęczmienia. Przeznaczony do użycia zielony słód miela w młynkach specjalnych i rozrabiają z wodą.

*Przygotowanie zacieru.* Polega ono na scukrzeniu skrobi ziemniaczanej czyli przemianie w maltozę pod działaniem diastazy słodu; scukrzanie musi być poprzedzone skłajstrowaniem oraz rozpuszczeniem skrobi. Dawniej rozgotowywano wymyte ziemniaki w otwartych beczkach zapomocą pary; w r. 1870 *Hollefreund* zastosował po raz pierwszy gotowanie w kotłach pod ciśnieniem w temp. 120—130°, wkrótce potem zaczęto powszechnie używać bardziej doskonałego parnika *Henze'go*.



Gdy dawniej do 5% skrobi pozostawało w stanie nierozpuszczonym, obecnie w parnikach Henze'go strata nie dosięga 1%. Skrobia zamienia się podczas parowania na t. zw. „skrobię rozpuszczalną”, która pozostaje w stanie rozpuszczonym nawet po ostygnięciu i dopiero po upływie dłuższego czasu powraca częściowo do stanu nierozpuszczalnego. Powyżej 130° powstają dekstryny i cukier, przy ciśnieniu zaś od 3 at. wzwyż = 148° węglowodany ulegają wzrastającemu rozkładowi.



Rys. 293.

Rys. 293 wyobraża współczesny parnik Henze'go wraz z kadzią zacierną; jest to kocioł parowy, ustawiony pionowo, o 2—10 m<sup>3</sup> objętości, zwężony stożkowato ku dołowi dla ułatwienia wydmuchiwania zawartości. Przez otwór *c* wsypuje się ziemniaki; rury *d*<sub>1</sub>, *d*<sub>2</sub>, *d*<sub>3</sub> rozprawdzają przegrzaną parę z przewodu *D* do różnych miejsc parnika; wentyl *v* jest połączony z rurą wydmuchową *R*. Pozostałe części stanowią: manometr *m*, kłapa bezpieczeństwa *s*, kran powietrzny oraz kran *w* do wypuszczania pierwszej wody kondensacyjnej (niezbędny przy parowaniu ziemniaków niskoprocentowych). W pierwszych chwilach parowania kran powietrzny oraz kran do wody kondensacyjnej pozostają otwarte; gdy ciśnienie wzrośnie do 2—3 atm, utrzymuje się je w ciągu niedługiego czasu, następnie zaś wydmuchuje zawartość parnika, otwierając wentyl *v*. Szczególną zaletę parnika Henze'go stanowi możliwość niestosowania używanych dawniej przyrządów do rozdrabniania ziemniaków.



gdyż tutaj miazga ziemniaczana zostaje dostatecznie rozdrobniona podczas wydmuchiwania przez wąską szczelinę wentyla stożkowego. Zanieczyszczenia stałe (kamyki) zostają zatrzymane przed rusztem, wstawionym w rurze wydmuchowej.

W gorzelniach rolniczych dodają często do zacieru ziemniaczanego pewną ilość przywózowej kukurydzy, aby podnieść gęstość zacieru i powiększyć wartość odżywczą wywaru. Rozpuszczenie kukurydzy wymaga więcej zachodu; parowanie najczęściej całych ziaren odbywa się w parniku Henze'go przy 3 atm i z dodatkiem niewielkiej ilości wody, przyczem konieczne trzeba mieszać zapomocą prądu pary, dopływającej po stycznej, lub przez użycie mieszadeł w kotłach poziomych. Wydmuchuje się zapomocą wzmocnionego ciśnienia przez dołączoną do przewodu wydmuchowego stożkową ostro-gwintowaną rurę, t. zw. „rozdrabniacz stożkowy”.

*Kadz zacierana* (rys. 293 B) składa się z miski żelaznej lanej, pokryw, mieszadła, chłodnicy, węzownicy i dwóch rur odprowadzających. Do kadzi zaciernej wlewa się przedewszystkiem sód, rozrobiony z wodą, następnie zaś zawartość parnika; rura wydmuchowa doprowadza miazgę ziemniaczaną pod kapsel *g*, jednocześnie zaś wentylator *u* tłoczy zimne powietrze przez rurę *l* i wypędza nasycone parą gorące powietrze przez rurę *o*, dzięki czemu zacier zostaje szybko ostudzony; jeżeli chłodzenie powietrzne nie wystarcza, puszcza się prąd zimnej wody przez *p* do chłodnika z węzownicy. Mocne mieszadło (koła pasowe *k*, trybowe *i*, oś *h*) ze skrzydłami *t* utrzymuje w ruchu i miesza zacier. Początkowa temperatura w kadzi zaciernej nie powinna przekraczać 55°, później zaś 60—62° C, gdyż inaczej słabnie diastaza. Scukrzanie odbywa się w temp. 60° w ciągu 1/2—1 godziny przy ciągłym mieszanii; chłodzenie w tym czasie nie jest potrzebne; zacier staje się rzadszy i nabiera słodkiego smaku. W najlepszym razie 4/5 skrobi przechodzą w maltozę, powyżej zaś 60° mniej (str. 551); reszta skrobi pozostaje w zacierze w postaci dekstryn i ulega scukrzeniu dopiero podczas fermentacji, po odfermentowaniu maltozy, dzięki „wtórnemu” działaniu diastazy. Należy zauważyć, że diastaza trwalej się przechowuje w zacierze, niż w czystej wodzie. Ostatnią czynność stanowi chłodzenie zacieru do temperatury fermentacji, t. j. 17—20°.

*Fermentacja.* Gotowy do fermentacji zacier ziemniaczany nieprzeznaczony ma gęstość ok. 20° Brix'a; wadę gęstszych zacierów, stosowanych dawniej w Niemczech, stanowi zbyt gwałtowny przebieg fermentacji, pienienie i mocne parowanie alkoholu; bardziej rozcieńczone zacierzy podnoszą koszt przerobu i dają wywary o niższej wartości odżywczej. Kadzie fermentacyjne są to kufy dębowe o pojemności 30—60 hl; obecnie stosują również zamknięte kadzie żelazne, zaopatrzone w płóeczki dla uchodzącego bezwodnika węglowego, dzięki czemu można znacznie zmniejszyć straty alkoholu przez parowanie i zebrać CO<sub>2</sub>. Podczas fermentacji konieczne jest chłodzenie, gdyż ciepło fermentacji mogłoby podnieść temp. 20-procentowego roztworu cukru nieledwie o 35°. We wszystkich gorzelniach prowadzą fermentację „górną” w temp. 20—30° i w ciągu 3 dni. W miarę zanikania cukru ulegają przemianie w cukier pozostałe w zacierze dekstryny pod działaniem diastazy; wskutek tego nie można gotować zacieru przed fermentacją.

W gorzelniach przygotowują nową hodowlę drożdzy dla każdego zacieru, gdyż wysoka temperatura fermentacji znacznie je osłabia. Póki gorzelnictwo było tylko drobnym przemysłem, gorzelnie zaopatrywały się w drożdże w browarach; oddawna jednak hodują one same drożdże gorzelnicze górnej fermentacji, lepiej przystosowane do wysokiej zawartości cukru i alkoholu, wolnych kwasów i wysokiej temperatury fermentacji. Gorzelnicy wynaleźli czysto empirycznie doskonałą „naturalną” metodę czystej hodowli, poddając stężony zacier drożdżowy przedewszystkiem fermentacji mlecznej w temp. 50°, poczem dodaje się „matkę” drożdżowa po ochłodzeniu do 15—20°. Zakwaszenie w wysokiej temperaturze powstrzymuje rozwój szkodliwych bakteryj i dzikich drożdży; przekonano się na tej drodze, że z mieszaniny drożdży gorzelnicznych i piwnych, przeprowadzonych trzy, wzg. czterokrotnie przez kwaśny zacier o wysokiej zawartości alkoholu, pozostają tylko drożdże gorzelnicze, drożdże zaś piwne całkowicie zanikają.



*Hodowlę drożdży* prowadzi się w gorzelnii równoległe do głównego przerobu. W tym celu przyrządza się gęstszy przycierek o 21–23° Bł ze słodkiego zacieru ziemniaczanego z dodatkiem zielonego siodu. Po scukrzeniu w temp. 65°, ochładza się do 50–55°, wstawiając chłodnicę, wysiewa czystą szczepionkę bakterij kwasu mlekowego i utrzymuje tę temperaturę w ciągu 24 godzin, co wystarcza do wytworzenia 0,8–1% wolnego kwasu mlekowego. Ponieważ zachowanie wymienionych warunków jest często dość kłopotliwe, nieraz przeto zakwaszają przycierek gotowym kwasem mlekowym lub według Büchlera taką ilością kwasu siarkowego, która pozostawia w stanie wolnym tylko kwasy organiczne; wolny kwas siarkowy działa niekorzystnie na drożdże. Zakwaszenie przy pomocy bakterij wydaje się racjonalniejszem. Zakwaszony przycierek drożdżowy należy ostudzić do 20°, poczem, jeżeli to początek kampanji dodaje się porcję czystych drożdży rasy XII lub II Instytutu Berlińskiego<sup>1)</sup>, lub „matkę” własnej hodowli. Gdy nastąpi 4–6-okrotne rozmnożenie drożdży, — „drożdże dojrzeją”, - i  $\frac{2}{3}$  cukru zostaną odfermentowane, odbiera się  $\frac{1}{8}$  na „matkę” dla następnej hodowli, resztę zaś dodają do głównego zacieru ziemniaczanego. Przy starannej robocie drożdże nie ulegają zanieczyszczeniu w ciągu całych miesięcy; w razie osłabienia drożdży powraca się do szczepionki czystej rasy.

*Zacier główny*, słodki zacier ziemniaczany, ustawia się przeważnie na 17–20° C, a więc na temperaturę wyższą, niż to ma miejsce przy piwie górnej fermentacji; dzięki temu drożdże zaczynają szybko rosnać, nie pozwalając rozwinąć się innym drobnoustrojom, i okres fermentacji skraca się do 2–2 $\frac{1}{2}$  dni. Po 20–24 godzinach fermentacja główna jest w pełnym biegu, zacier mocno pieni się i zagrzewa, czemu przeciwdziałają przez chłodzenie; aby uniknąć strat wskutek wykipienia zacieru, wypełniają kadzie do  $\frac{9}{10}$ , pozostawiając  $\frac{1}{10}$  na przyrost objętości. Celem jest dolewanie części zacieru dopiero w drugim dniu fermentacji. Temperatura nie powinna przekraczać 28–30°, w przeciwnym razie powstaje dużo produktów ubocznych i wyparowuje sporo alkoholu. Na trzeci dzień, podczas fermentacji końcowej, odfermentowuje również maltoza, świeżo powstała z dekstryn.

*Wydajność.* Z całkowitej ilości skrobi, zawartej w materjale surowym, pozostaje w stanie nierozpuszczonym 0,5–1%, z węglowodanów rozpuszczonych nie odfermentowuje 2–3%. Uboczne produkty fermentacji, a więc kwas mlekowy, kwas octowy, gliceryna, glikogen i substancja samych drożdży, dają do 6% strat. Wkońcu część alkoholu ulatnia się. 100 kg czystej suchej skrobi podług równania:  $C_6H_{10}O_5 + H_2O = 2C_2H_5OH + 2CO_2$  powinnyby dać teoretycznie 71,6 l alkoholu; w rzeczywistości otrzymuje się w dobrze prowadzonych gorzelniach ok. 65 l, co odpowiada 10% strat. Przy gęstych zacierach, stosowanych dawniej, dokładne wyzyskanie skrobi było bardziej utrudnione i straty były większe; można je zmniejszyć przez użycie kadzi fermentacyjnych z pokrywami oraz inne techniczne ulepszenia przerobu. Wydatek bezwodnika węglowego wynosi 46 kg=24 m<sup>3</sup> ze 100 kg skrobi; przeważnie nie jest on zbierany, gdyż trudno daje się oczyścić od substancyj obcych o nieprzyjemnym zapachu (por. str. 558).

<sup>1)</sup> W Polsce wszelkie niezbędne szczepionki dostarcza gorzelniom Instytut Przemysłu Fermentacyjnego przy Muzeum Przemysłu i Rolnictwa w Warszawie.



### PLAN PRZEROBU GORZELNI ZIEMNIACZANEJ.

Ziemiaki (100 kg)  
(20% skrobi); parowanie w parniku  
Henze'go; wydychanie

Jęczmień (4,0 kg) przerobiony na  
słód zielony („długi”), 5—6 kg

Scukrzenie zacieru ziemniaczanego  
(słodkiego) z 3,5 kg zielonego siodu  
w temp. 60° w kadzi zaciernej

3,5 kg siodu zielonego  
8—10% głównego  
zacieru słodkiego

Słód zielony (2,0 kg) z 8—10% głów-  
nego zacieru scukrza się w 65° na  
przycierek drożdżowy

zakwaszenie w temp. 50°

nastawienie na 20° i fermentacja  
z matką drożdżową

chłodzenie do 20°

odebranie ( $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{10}$ ) drożdży na mat-  
kę dla następnego zacieru  
drożdżowego

drożdże ( $\frac{4}{5}$ — $\frac{9}{10}$ )  
do zacieru głów-  
nego

ustawienie fermentacji głównej  
z drożdżami

zacier odfermentowany

bezwodnik węglowy  
9 kg = 4,6 m<sup>3</sup>

dystylacja

spirytus  
13,0 l (100%)

Wywar  
150 l z zawartością 8 kg  
substancji suchej.



## Gorzelnie zbożowe.

W Niemczech ok. 15% produkcji alkoholu przypada na przerób zboża, w jednej połowie w połączeniu z jednoczesną produkcją drożdży, w drugiej bez niej. Otrzymywany spirytus zbożowy idzie przeważnie do wyrobu wódek. Zboże, przeważnie żyto, śrutują i bez uprzedniego parowania w aparatach Henze'go, które nadaje nieprzyjemny smak, scukrzają w otwartych kadziach zaciernych w obecności małej ilości kwasu siarkowego i z 15% żytniego lub jęczmiennego siodu krótkiego lub suszonego. Otrzymany zacier, zawierający ok. 16% cukru, poddają fermentacji trzydobowej, w temp. 20—30°, na drożdżach, hodowanych równolegle i w sposób ciągły. W podobny sposób wyrabiają w Ameryce „whisky” z zacierów zbożowych (kukurydzowych i żytnich), potraktowanych pewną ilością sklarowanego wywaru.

Wielkie gorzelnie kukurydzowe na Węgrzech i w Ameryce północnej, wyrabiające spirytus wysokoprocentowy, rozpuszczają ziarno kukurydzowe w parnikach Henze'go i prowadzą na zacierze kukurydzowym również i hodowlę drożdży; 14- do 16-procentowy zacier po scukrzeniu poddają fermentacji półtoradobowej w otwartych lub zamkniętych kadziach o pojemności 300 hl. Gorzelnia kukurydzowa w Aradzie (na Węgrzech) wyrabia dziennie 300 hl spirytusu (100%-owego) w postaci surówki, oczyszczonej następnie na miejscu na czysty spirytus. Otrzymywany wywar spożytkowują na paszę dla 2000 rasowych wołów, nawóz zaś idzie na sprzedaż.

*Pędzenie sposobem „amyló”.* Ten nowy sposób wyrobu spirytusu z kukurydzy polega na wyzyskaniu zdolności scukrzania skrobi przez pleśniaki wschodnio-azjatyckie *Aspergillus Oryzac*, *Mucor Rouzii* i inne odmiany *Amylomyces*. Wydzielają one enzymy, scukrzające skrobię podobnie do diastazy, i następnie częściowo odfermentowują zacier; w Azji Wschodniej służą one od dawien dawna w połączeniu z drożdżami do przyrządzania piwa ryżowego (str. 540) i araku. W niektórych francuskich, belgijskich i węgierskich gorzelniach parują kukurydzą w parnikach Henze'go, rozpuszczają skrobię w zacierkach, dodając 1% siodu jęczmiennego, rozcieńczają do 16—18° B. w zamkniętych kadziach żelaznych o pojemności 1000 hl. i wyjąławiają przez zagłotowanie. Po ostudzeniu do 38° dodają czystą hodowlę *Amylomyces* i przewietrzają prądem wyjąławionego powietrza. Grzybek rozrasta się szybko i sprządza scukrzenie zacieru, następnie zaś wywołuje powolną fermentację cukru; w celu przyspieszenia fermentacji dodają małą ilość czystych drożdży. Całkowity przerób trwa pięć dni i okazuje dobrą wydajność.

*Fermentacja glicerynowa i acetonowa.* Przy zwykłej fermentacji drożdżowej otrzymuje się ze 100 części cukru 2½—3½ części gliceryny, jako produktu ubocznego. W specjalnych warunkach zdolano podnieść wydajność gliceryny do 10—20%, otrzymując, jak zwykle, alkohol, jako produkt podstawowy; dzięki wysokiej wartości gliceryny sposób ten może się dobrze opłacać. W ostatnich zaś latach odkryto inną bardzo interesującą odmianę fermentacji cukru pod wpływem grzybka *Bacillus macerans*; scukrzony zacier ziemniaczany, zaprawiony znaczną ilością pożywki azotowej, jako to wysłodzin piwnych lub wyciągu drożdżowego, poddaje się działaniu tego grzybka w ciągu paru dni w temp. 40°; w wyniku procesu powstaje obok 2—3 części alkoholu i część acetonu, znajdującego liczne zastosowania, jako rozpuszczalnik oraz jako produkt wyjściowy do wyrobu sztucznego kauczuku.

## Gorzelnie melasowe.

Melas buraczany stanowi stosunkowo trudniej fermentujący surowiec wskutek niedostatecznej zawartości substancji azotowych i soli fosforowych, koniecznych dla odżywienia drożdży, oraz wskutek obecności bakterij i szkodliwych kwasów tłuszczowych.

W gorzelniach melasowych, mających przeważnie charakter wielkich zakładów przemysłowych (w Niemczech wszyskiego 54, w b. Kongresówce



5 1909/10), rozcieńczają melas dwukrotną do trzechkrotnej ilością na wagę wody, zakwaszają kwasem siarkowym lub solnym i gotują pewien czas dla zabicia bakterji i wytrącenia lub odpędzenia szkodliwych dla fermentacji domieszek; następnie ochładzają zacier do temp. fermentacji.

Gęstość zacieru powinna wynosić 13° Bé, co odpowiada 15 — 18% cukru; przy większym stężeniu zacier gorzej fermentuje. Podczas gotowania z kwasem następuje zamiana cukru trzcinowego na przemieniony, co zresztą nie ma tu szczególnego znaczenia, wobec możliwości dokonania tej przemiany przez drożdże, zawierające inwertynę.

Do fermentacji używa się mieszaniny paru czystych ras drożdży, wyhodowanych oddzielnie na przycierkach z suchego siodu, melasu i soli odżywczych. W celu przystosowania drożdży do gorszych warunków odżywczych, dodaje się pierwotnie przycierkę drożdży do części zacieru melasowego, ustawionego na 30°C; następnie doprowadza się stopniowo dalsze porcje melasu i wkońcu odfermentowuje cały zacier w ciągu 3 dni w wlekkich kadziach. Kraul i Wilkening w Hanowerze prowadzą fermentację w przykrytych kadziach żelaznych o pojemności 400 hl, ochładzanych zzewnątrz strumieniem wody; bezwodnik węglowy uchodzi specjalną rurą i może być z łatwością zebrany. Wadliwe przygotowanie zacieru utrudnia osiągnięcie dobrego odfermentowania. Zacier odfermentowany, poddany dystalacji w aparatach automatycznych, np. Guillaume'a, daje bezpośrednio czysty spirytus oraz oddzielone fuzle.

Wywar melasowy nie nadaje się na paszę; podobnie jak wywar otrzymany przy odcukrzaniu metodą stroncjanową (str. 498), zawiera on dużo soli potasowych i znajduje zastosowanie, jako nawóz sztuczny, po zmieszaniu z mułem torfowym lub po odparowaniu w aparatach próżniowych (Kestnera) i następnem wyprażeniu na „węgiel wywarowy” melasowy (str. 115). Wskutek zobojętniania melasu kwasami mineralnymi wywar ten zawiera mniej węglanów, niż melas z odcukrzania.

### Drożdźownie.

Przy wypieku chleba razowego (i dość często pyłowego) piekarze używają dla spulchnienia ciasta „zakwasu”, będącego mieszaniną drożdży i bakterji kwasu mlekowego; do chleba białego i ciasta używają natomiast czystych drożdży, które rozkładają niewielkie ilości cukru, zawartego w mące, na alkohol i dwutlenek węgla; drożdże stanowią tu źródło CO<sub>2</sub> (oraz substancji smakowych). Używane dawniej drożdże piwne mniej są odpowiednie, jako drożdże dolnej fermentacji oraz wskutek gorzkiego smaku, pochodzącego z chmielu, to też od stu lat zastąpiono je specjalnie wyrabianymi *drożdżami prasowanymi* górnej fermentacji. Drożdźownie przerabiają przeważnie zboże (kukurydzę, zielony sód jęczmienny) obok kielków słodowych i melasu; są to przeważnie zakłady niewielkie, chociaż niektóre zaliczyć należy do typu największych gorzelni. Główny produkt wytwórczości stanowią drożdże, produkty zaś uboczne tworzą alkohol oraz znaczne ilości wywaru, zużywanego na paszę dla bydła w stanie świeżym lub suchym. Produkcja niemiecka wyniosła w r. 1913/14 w 271 drożdźowniach rolniczych i 194 przemysłowych 463000 ctn. metr. drożdży prasowanych i 307400 hl. alkoholu (100%); wywóz drożdży wyniósł w r. 1912 17100 ctn. podw. po Mk. 79. Niektóre fabryki (Helbing-Wandsbeck) wyrabiają dziennie do 200 ctn. metr.

W d. Królestwie Kongresowem w r. 1914 funkcjonowało 6 drożdźowni, produkujących rocznie przeciętnie 23370 ctn. metrycznych drożdży prasowanych oraz 14760 hl. spirytusu, przy zużyciu materiału surowego (żyta, kukurydzy, jęczmienia, kwiatu słodowego i krochmalu) w ogólnej ilości ok. 10000 tonn. Produkcja krajowa pokrywała zapotrzebowanie rynku wewnętrznego, a nawet dawała możliwość wywozu ok. 100 tonn nadwyżki.



Istnieją dwa sposoby wyrobu drożdży prasowanych: dawny „wiedeński”, stosowany we Francji prawie wyłącznie, oraz t. zw. „brzezkowy”, którego cechą istotną stanowi przewietrzanie zacierów podczas fermentacji. Przerób sposobem wiedeńskim podobny jest do pracy w gorzelniach zbożowych. Zacier 12%-owy przyrządza się w otwartych kadziach ze zboża ześrutowanego ze słodem i odpowiednią ilością wody, scukrzając w temp. 63—65°; po mocnym zakwaszeniu w temp. 50—55° dodaje się drożdży, których czystą hodowlę prowadzi się równolegle (patrz str. 572), i odfermentowuje. Gdy drożdże „dojrzeją”, kiedy więc powstanie nowe pokolenie, poczem przestanie się rozmnażać wskutek wzrostu stężenia alkoholu, (ale zacier zawiera jeszcze nieodfermentowany cukier), wtedy zbiera się wznoszące się ku powierzchni cieczy drożdże, precedza je przez gęste sita z gazy jedwabnej, aby oddzielić od wysłodzin, przemywa zimną wodą i prasuje w prasach do filtrowania. Część drożdży nie wypływa i pozostaje w zacierze, który fermentuje dalej. Po ukończeniu fermentacji odpędza się alkohol w aparacie dystylacyjnym. Wydajność ze 100 kg. zboża wynosi 12—14 kg drożdży prasowanych oraz 28—30 l. spirytusu (100%).

W Niemczech powyżej 60% drożdźni, w szczególności wszystkie wielkie zakłady, prowadzą przerób metodą „brzezkową” (z przewietrzaniem). Podczas fermentacji przepuszcza się powietrze, gdyż tlen sprzyja wybitnie wzrostowi drożdży i powstrzymuje wytwarzanie alkoholu; prócz tego przed dodaniem drożdży przefiltrowuje się zacier na klarowną „brzezkę”, dzięki czemu można wydobyć całą ilość drożdży, i rozcieńcza ją do 3—5°, a nawet 2° Bl. W takiej rozcieńczonej i słabo kwaśnej brzezcze, bogatej w azot i mocno przewietrzanej, rozwijają się drożdże o wybitnej zdolności rozrodczej, które zużywają cały zapas pożywienia na wytworzenie nowych komórek, natomiast cukru odfermentowują niewiele i mało wytwarzają alkoholu. Poważną wadę mocnego przewietrzania stanowi powstawanie drożdży kożuchowych (str. 537), które nie mają żadnej wartości; przeciwdziała się temu przez odnawianie „matki”, a mianowicie co kilka pokoleń wyhodowuje się świeże drożdże z szczepionki czystej rasy, rozmnożonej na słabo przewietrzanej brzezcze. Ze 100 kg materiału surowego (zboża i in.) otrzymuje się 20 kg. drożdży prasowanych obok 20 l alkoholu; metoda Braascha daje nawet 35 kg. drożdży i 12—10 l alkoholu (100%).

Paruje się np. 40 kg. kukurydzy przy 2—3 atm i scukrza z ześrutowanym słodem zielonym, otrzymanym z 45 kg-ów jęczmienia, w temp. 62—65° C, dodając 15 kg kielków słodowych i ustawiając na 12° Bl; często dodają do zacieru pewną ilość melasu. Po zakwaszeniu bakterjami kwasu mlekowego w t. 55°, aż do zawartości 0,5% kwasu, wyjaławia się zacier przez zagrzanie ponowne do 65° i precedza do czystej kadzi. Kielki słodowe zawierają pokąźną ilość amidów i kwasów aminowych, które wybitnie sprzyjają wzrostowi drożdży. Brzezkę o pierwotnej gęstości 10° Bl. ochładza się, rozcieńcza w kadzi fermentacyjnej wodą z przemywania wysłodzin do 3—4° Bl. i dodaje jeszcze w ciągu przesączania znaczną ilość drożdży, do 6 kg. na 100 kg materiału zacierowego. Wkońcu ustawia się temperaturę na 20° C, doprowadza silny strumień powietrza i zapomocą chłodnicy utrzymuje temp. 25°—30°. Cała ilość pożywienia wyczerpuje się i wzrost drożdży kończy się po 10—12 godzinach, wzgl. 15—24 godzinach w niższej temperaturze. Po odwirowaniu odprasowuje się breję drożdżową możliwie do sucha w prasach do filtrowania. Z klarownej cieczy, zawierającej poniżej 1% alkoholu (traci go się dużo wskutek ulatniania), odpędza się alkohol w zwykłych aparatach. Przy wysokiej wydajności drożdży otrzymuje się spirytus o przykrym smaku, nienadający się do spożycia. Niektóre fabryki nie odpędzają wcale alkoholu. Dużą wartość natomiast mają wysłodziny jako pasza dla bydła.

Drożdże, gotowe do sprzedaży, zawierają ok. 75% wody i mają wygląd masy swoiście kruchej; w szczelnem opakowaniu można je prze-



chować w chłodnej piwnicy w przeciągu 2 do 3 tygodni, na powietrzu zaś i w ciepłe prędko ulegają gniciu.

Dodatek mąki ziemniaczanej, jako domieszki obciążającej, często dawniej stosowany, został w Niemczech prawem wzbroniony. O wartości drożdży sądzą na zasadzie „siły pędu”, którą mierzy się ilością bezwodnika węglowego, wytworzonego w ciągu jednostki czasu z roztworu cukru; dzisiejsze drożdże przewietrzane ustępują pod tym względem dawniejszym „wiedeńskim”, drożdże zaś kożuchowe nie posiadają prawie żadnej „siły pędu”.

### Drożdże mineralne.

W ostatnich czasach zdołano rozwiązać oddawna badane zagadnienie uniezależnienia wzrostu drożdży od fermentacji i wytwarzania nowych komórek drożdżowych z cukru i innych substancyj odżywczych: istnieją mianowicie drożdże, które mogą pobierać niezbędny azot w postaci amonjaku. Ze 100 kg cukru (melasu) i 52 kg soli odżywczych, jak siarczan amonu,  $K_2O$ ,  $P_2O_5$ ,  $MgO$  i in. sporządza się rozcieńczoną 1—1½%ową brzeczkę, dodaje drożdży rasy świeżo odkrytej i posiadającej wybitną zdolność rozrodczą, i przewietrza obfitym strumieniem powietrza w wielkich kadziach w temp. 25—30°. Powstaje 270 kg świeżych drożdży (po odprasowaniu) z 25% suchej substancji i bez alkoholu; drożdże te sprzedają w stanie suchym, z zawartością 50% lekko strawnego białka, jako drożdże odżywcze lub *drożdże mineralne* stwierdzono, że stanowią one środek odżywczy dla ludzi, zastępujący mięso. Ten nowy gatunek drożdży posiada więc zdolność, nieznaną w żadnych innych istotach żyjących, budowania cennych substancyj białkowych z cukru, amonjaku i soli mineralnych. Podczas wojny światowej zbudowano wielkie fabryki dla wyzyskania tej gałęzi przemysłu, mającej poważne widoki rozwojowe; niewielka w danej chwili wytwórczość ich tłumaczy się brakiem cukru. Biorąc na 100 kg cukru tylko 37,5 kg soli z  $NH_3$  włącznie, otrzymuje się do 160 kg drożdży prasowanych, nadających się w zupełności do celów piekarskich.

Inny rodzaj drożdży „odżywczych” i „pastewnych” znalazł już oddawna zastosowanie jako pokarm dla ludzi i zwierząt, a mianowicie wysuszone drożdże piwne z browarów; około 50 suszarni drożdży wyrabia je w coraz większych ilościach (por. str. 561). Drożdże odpadkowe z gorzeń, zawarte w wywarze, oddawna znalazły cenne zastosowanie, jako pasza dla bydła (str. 586).

### Spirytus z drzewa.

Teorja i praktyka poświęcają obecnie dużo wysiłków badaniom wyrobu spirytusu z drzewa. Jako materiał do otrzymania cukru i alkoholu brany jest pod uwagę tylko drzewnik, stanowiący 50—60% suchej substancji drzewa. Częsteczka drzewnika zbudowana jest, podobnie jak u skrobi, z resztek dekstrozy, lecz w inny sposób, niż częsteczka skrobi; skrobię można z łatwością hydrolizować zapomocą rozcieńczonych kwasów, otrzymując najpierw maltozę, następnie zaś ilościową wydajność glukozy; hydroliza drzewnika odbywa się znacznie trudniej i przez izomeryczny dwucukrowiec—cellobiozę. W obecności rozcieńczonych kwasów drzewnik wydaje w temp. 100° niewielką ilość glukozy, powyżej zaś 120° rozpuszcza się istotnie całkowicie, lecz glukoza ulega rozkładowi na kwas lewulinowy, kwas mrówkowy i substancje huminowe. Najlepszą wydajność fermentującego cukru, sięgającą 45% ilościowej, otrzymuje się przez dwugodzinne ogrzewanie drzewnika z ½% owym kwasem siarkowym pod ciśnieniem 8 at (175°).

Natomiast nieledwie ilościowo przebiega scukrzenie z kwasami stężonemi. Kwas siarkowy 65—70%-owy rozpuszcza celulozę na zimno, dając roztwór przezroczysty i niezabarwiony; rozcieńczając wodą aż do



zawartości 1—2%  $H_2SO_4$  i podgrzewając krótki czas do 110°, otrzymuje się do 95% wydajności teoretycznej glukozy z powstałych pierwotnie estrów kwasu siarkowego i glukozy. Scukrzanie stężonym kwasem siarkowym nie może mieć praktycznego zastosowania, jako zbyt kosztowne; można jedynie pracować z zupełnie rozcieńczonymi kwasami, siarkowym lub solnym, otrzymując 45—40% cukru, po przefermentowaniu zaś 15—18% alkoholu (100%).

W wielu miejscowościach można mieć drzewo w postaci trocin do dyspozycji prawie darmo; ze 100 części suchej substancji otrzymuje się 15—20% fermentującego cukru, z niego zaś 6—8% alkoholu (100%-owego). W Stanach Zjednoczonych uruchomiono kilka przedsiębiorstw tego rodzaju; trociny drzewne rozpuszcza się, zaprawiając je niewielką ilością rozcieńzonego kwasu siarkowego, otrzymaną masę wylugowuje, zobojętnia ługami wapnem i odfermentowuje z przycierkiem drożdżowym; przedsiębiorstwa te jednakże nie ziszczyły pokładanych nadziei. W czasach pokojowych spirytus z drzewa nie wytrzymuje dotychczas konkurencji ze spirytusem z materiałów skrobiowych.

Stosunkowo więcej widoków powodzenia ma wyrób spirytusu z ługów odpadkowych, otrzymywanych przy fabrykacji drzewnika metodą siarczynową (p. str. 521). Przy rozpuszczaniu drzewa kwaśnym siarczynem wapnia otrzymuje się na 1 t drzewnika 10 m<sup>3</sup> ługów odpadkowych, zawierających 1% fermentującego cukru. Przy sprzyjających warunkach opodatkowania rozpoczęto w Szwecji przerabiać te olbrzymie ilości ługów przez zobojętnienie  $CaCO_3$ , fermentację na drożdżach i destylację; 1 m<sup>3</sup> wydaje 5—6 l spirytusu (100%), zawierającego alkohol metylowy, aceton i in. domieszki lotne, nadającego się jednakże do celów technicznych jako spirytus denaturowany. W r. 1913 trzy fabryki szwedzkie wyrobiły 20000 hl tego spirytusu „siarczynowego”. Niemcy mogą wyprodukować rocznie 300000 hl i rozpoczęły podczas wojny fabrykację w kilku wielkich zakładach.

Lit. *Hägglund*, Die Hydrolyse der Cellulose und des Holzes, 1915; Die Sulfitablauge und ihre Verarbeitung auf Alkohol, 1915.

*Spirytus mineralny*. Wyrób spirytusu z acetyleny rozpoczęła z powodzeniem wielka fabryka w Lonza-Visp (Szwajcaria). Otrzymywany z węgliku wapnia acetylen zostaje przedewszystkiem przemieniony w aldehyd wedl. str. 406, który następnie redukuje się elektrolitycznie na alkohol. Z 2 kg węgliku wapnia można otrzymać 1 kg alkoholu (100%).

*Fermentacja glicerynowa i aldehydowa*. Na krótko przed wojną zdołano przez dodanie do zacieru obojętnego siarczynu sodu,  $Na_2SO_3$  (nie kwaśnego siarczynu, który jest trucizną dla drożdży) w ten sposób poprowadzić fermentację cukru na drożdżach, że ten rozpada się w połowie na glicerynę i w drugiej na aldehyd. Wydajność wynosi 20—25% gliceryny i 10—15% aldehydu ze 100 cz. cukru przy pracy na dużą skalę. Podług Connsteina i Lüdecke nastawia się 12%-owy roztwór cukru z wielką ilością drożdży oraz siarczynu i soli odżywczych, fermentuje trzy dni i destyluje odfermentowany zacier, dodając węglanu wapnia dla uwolnienia związanego aldehydu. Odpęd stanowi alkohol wraz z aldehydem i daje przez rektyfikację czysty aldehyd, zdolny do wyrobu kwasu octowego (p. str. 406); w wywarze pozostaje surowa gliceryna w ilości 60—65% wraz z dużą ilością soli; oczyszczenie gliceryny odbywa się przez odpędzenie z parą wodną (p. str. 443).

Według tej metody kilka wielkich fabryk wyrabiało podczas wojny glicerynę do materiałów wybuchowych, gdyż dostępne ilości tłuszczu nie wystarczały do tych celów.

## Dystylacja.

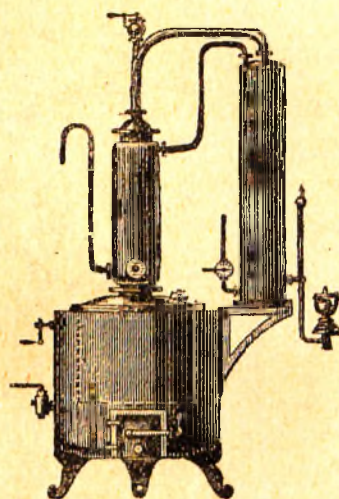
Wydzielenie alkoholu z odfermentowanego zacieru oparte jest na jego lotności, a również na różnym stopniu lotności alkoholu (78,3°), wody i olejów fuzlowych. Dystylacja jest stosunkowo łatwa, gdy chodzi o pędzenie wódki z wina, lub zacierów owocowych, jagodowych



i zbożowych, gdyż w tym przypadku nie potrzeba zbyt daleko posuwać oddzielenia alkoholu od wody i fuzli; wódki zawierają 20 do 50% alkoholu i zawdzięczają swój specyficzny aromat i smak właśnie obecności fuzli.

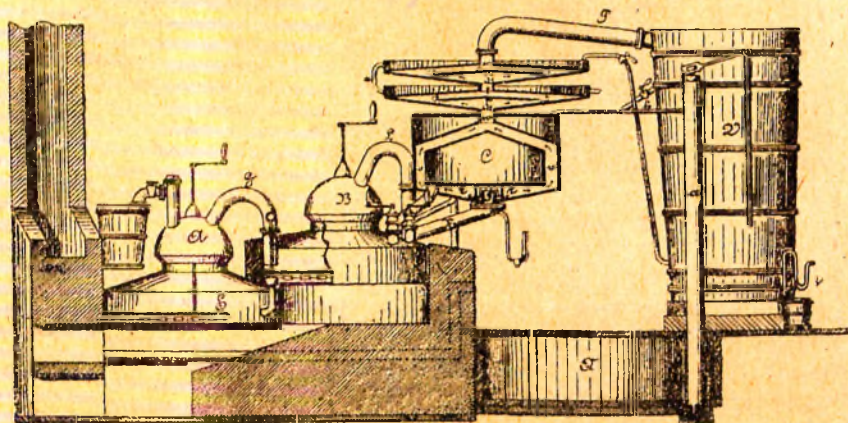
Do odpędzania wódek służy przyrząd, złożony z kociołka, helmu, węzownicy i odbieralnika. Rys. 294 wyobraża przenośny „aparat do rumu” tego typu; posiada on dodatkowo na kotle niewielką kolumnę wzmacniającą, w której ulega częściowemu skropleniu i wzmocnieniu wznosząca się para słabego spirytusu; kolumnę tę ochładza uchodząca z węzownicy (chłodnicy) woda. Kocioł jest umieszczony nad paleniskiem do węgla. Pierwsze odpędy zawierają stosunkowo najwięcej alkoholu; w miarę posuwania się dystalacji otrzymuje się coraz bardziej rozcieńczone odpędy. Po odpędzeniu  $\frac{1}{3}$  do  $\frac{1}{2}$  zacieru pozostały wywar nie zawiera już alkoholu.

Dla oddzielenia alkoholu od wody podaje się go wielokrotnej dystalacji czyli t. zw. rektyfikacji. Z 1000 l. zacieru o zawartości 10% objętościowych alkoholu można w pierwszych 400 l odpędić cały alkohol i otrzymać w ten sposób np.:



Rys. 294.

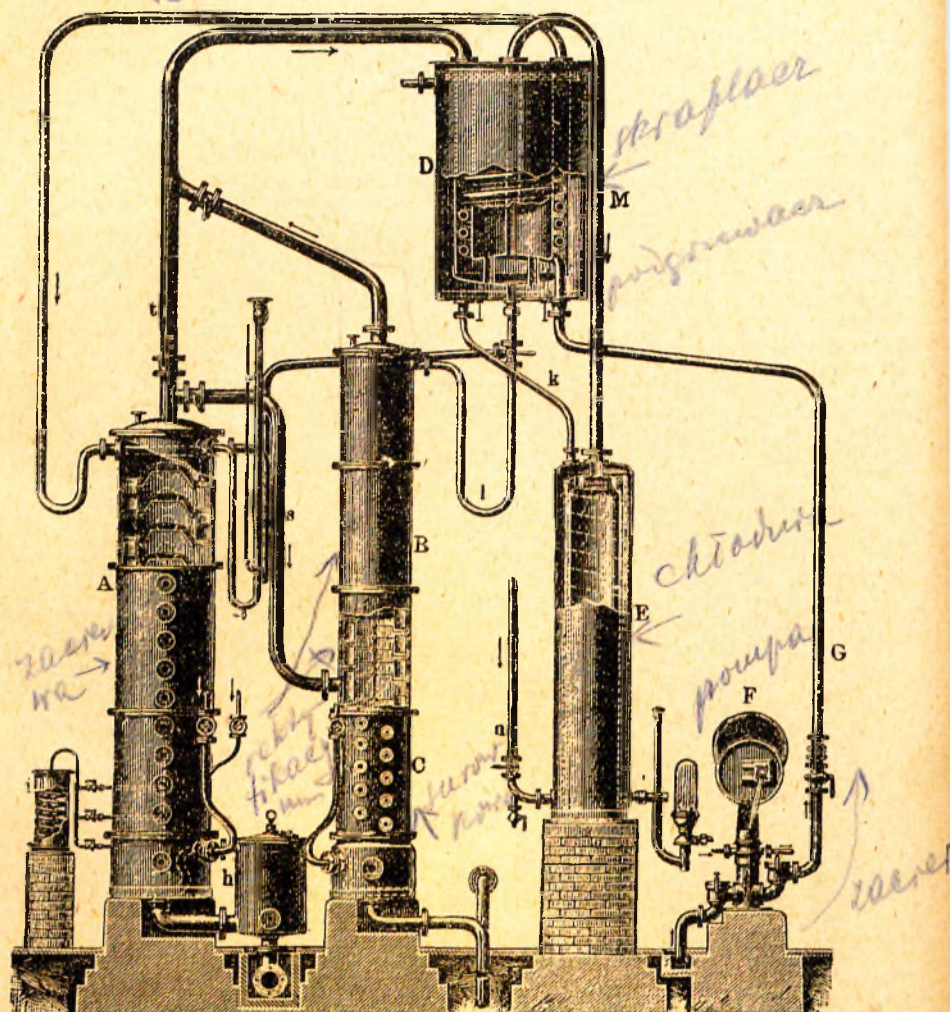
przy 1-ej dystalacji	400 l odpędu	o 25%	objęt. alkoholu
" 2-ej	200 "	" 50%	" "
" 3-ej	140 "	" 71,4%	" "
" 4-ej	125 "	" 80%	" "



Rys. 295.

Ostatecznie można osiągnąć zawartość 97% objęt., co odpowiada 95,3% wagowych; ostatnie 4,7% wag. wody można usunąć tylko przez dodanie odczynników, wiążących wodę, jako to wapna palonego, bezwodnego potażu lub przez dystalację w próżni. We współczesnym wielkim przemyśle gorzelnicznym od chwili wynalezienia ogrzewanych parą kolumn





Rys. 296.

rektyfikacyjnych stosujemy tak zwaną dystalację ciągłą. Para wodna zagrzewa z łatwością alkohol do wrzenia, gdyż ciepło parowania wody wynosi w  $100^{\circ}$  537 Kal., alkoholu zaś w  $78^{\circ}$  209 Kal.; ciepło właściwe alkoholu wynosi 0,615.

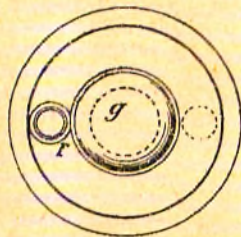
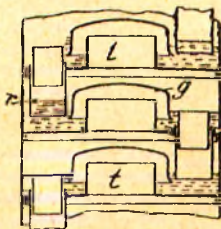
Od roku 1817 jedne z pierwszych aparatów do „złożonej dystalacji” budował Pistorius (rys. 295). Obydwa kotły *A* i *B* oraz podgrzewacz *C* ustawione są na różnych i coraz wyższych poziomach; zaczer pompuje się ze zbiornika *S* przez *a* do podgrzewacza *C*, skąd perjodycznie wprowadza się go do kotła *B*, następnie zaś do *A*. z kotła *A* usuwa się niezawierający już alkoholu wywar. Kocioł *A* stoi bezpośrednio na ogniu, kocioł *B* zaś jest ogrzewany gazami spalinowemi oraz parą wody i alkoholu, uchodzącą z *A* przez *G*; para alkoholu zagęszczona w *B* i podgrzewaczu *C* ulega skropleniu w chłodniku *v*.

Pierwszy aparat dystalacyjny o działaniu *nieprzerwanem* wynalazł Cellier-Blumenthal i Derosne (1817) do dystalacji wina, a nie zacieru;

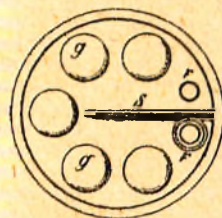
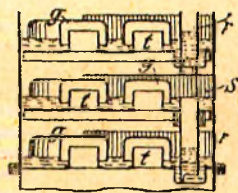


później zbudowali *Coffey* w Anglii (1832), *Savalle* we Francji (1805) i w ostatnich czasach *Heckman* w Berlinie, *Ilges*, *Guillaume* i in. aparaty kolumnowe, w których gęstsze lub rzadsze zacieru poddaje się bez przerwy wielkiej liczbie kolejnych dystylacji, prowadzących w wyniku do całkowitego odpędzenia spirytusu i wzbogacenia odpędu w alkohol. Podobne kolumny dystylacyjne są obecnie używane we wszystkich dziedzinach przemysłu, gdy chodzi o rozdzielenie kilku substancyj lotnych, a więc przy przerobie olejów smoły pogazowej, benzolu, benzyny, spirytusu drzewnego, kwasu octowego, amonjaku i in.; chemiczne metody oddzielania stały się przez to zbędne.

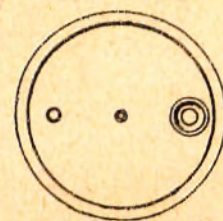
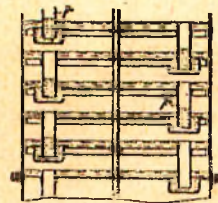
Rys. 296 podaje współczesny aparat dystylacyjny do surowego spirytusu (F. H. Meyera z Hannoveru), cały wykonany z miedzi i obliczony na pędzenie 500 do 10000 litrów zacieru na godzinę. Składa się on z kolumny zacierowej *A*, rektyfikacyjnej czyli spirytusowej *B*, surówkowej *C*, zagęszczacza czyli skraplacza *D*, chłodnika *E* oraz kilku ważnych przyrządów dodatkowych. Zapomocą pompy *F* zacier odfermentowany wznosi się przez rurę *G* do podgrzewacza *D*, tu ogrzewa go gorąca para spirytusu i następnie przecieka on przez rurę *r* do górnej komory kolumny zacierowej, stamtąd zaś ścieka stopniowo na dół. Kolumnę zacierową dzieli ścianki poprzeczne na szereg komór, połączonych ze sobą otwartymi u góry i u dołu rurkami przeciekowymi, których dolne końce zanurzone są w cieczy. Rurki te umieszczone są obok pionowej ściany kolumny. Zacier ścieka temi rurkami zygzakowato



Rys. 297.



Rys. 298.



Rys. 299.

na dół, wypełniając dolne części komór do pewnej wysokości. W najniższej komorze dopływająca z dołu para wodna, a mianowicie para powrotna z maszyn lub kotła, swobodnie puszczona, zagrzewa zacier do wrzenia; powstające pary alkoholu i wody przedostają się przez krótkie rury, umieszczone w środku dna komór i przykryte dzwonkami („Prellkapsel”), przez warstwy zacieru do góry, ogrzewając zacier do wrzenia; stopniowo para dostaje się aż do najwyższej komory, zabierając spirytus

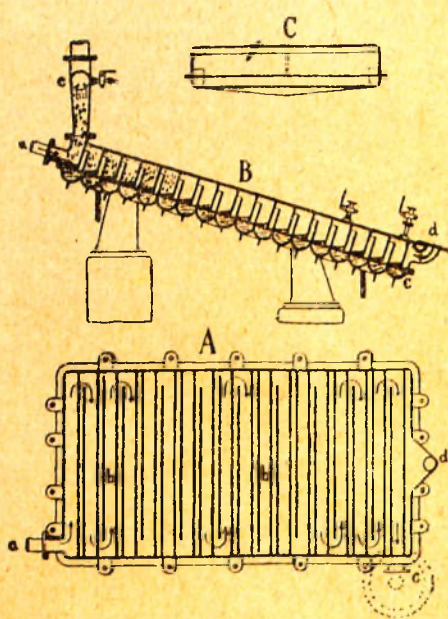


i ulegając stopniowemu wzmocnieniu. Rys. 297 podaje taką przegrodę skrzynkową dla gęstych zacierów z szerokim dzwonem *g* i rurą środkową *t*, stanowiącą istotną część składową prawie wszystkich kolumn dystylacyjnych i występującą w postaci pierwotnej już w aparacie Pistoriusa; *r* są to rury przeciekowe.

Nie zawierający alkoholu zacier, t. zw. „wywar” uchodzi stale dołem, przez regulator *h*; jest to przyrząd z pływakiem, podnoszonym przez dopływający wywar i otwierającym wówczas klapę wyciekową. Kolumna zacierowa ma za zadanie w pierwszym rzędzie całkowite oddzielenie alkoholu, następnie zaś koncentrację pary spirytusu; do sprawdzania dokładności odpędzania służy przyrząd *i*; jest to niewielka węzownica, do której doprowadza się parę z dolnych komór; przy prawidłowej pracy powinna się w niej skraplać tylko czysta woda.

Para spirytusu wędruje z *A* przez rurę *s* do kolumny spirytusowej *B*, którą można wyłączyć, kierując parę bezpośrednio do skraplacza *D*. Kolumna spirytusowa posiada, podobnie jak zacierowa, przegrody skrzynkowe (rys. 298). Dla rzadszej cieczy umieszcza się je w większej liczbie na każdym poziomie, przyczem średnica bywa mniejsza podobnie jak i średnica rur przeciekowych *r*; są również w użyciu przegrody sitkowe podług rys. 299. Na każdej przegrodzie zbiera się parocentymetrowa warstwa ściekającej surówki i sływa następnie na dół przez rury przeciekowe; przegrody sitkowe pracują mniej pewnie, niż skrzynkowe, i w razie zatamowania dopływu pary płyn może przeciekać przez sitka. Wkońcu niskoprocetowa surówka sływa do kolumny *C*, gdzie zostaje wypędzona reszta alkoholu, poczem woda z pewną zawartością fuzli uchodzi nazewnątrz. Jeżeli kolumna spirytusowa umieszczona jest nie obok zacierowej (jak na rys. 296) lecz na niej, co często się zdarza i taniej kosztuje, ale wymaga budynku odpowiedniej wysokości, wówczas otrzymywany spirytus surowy zawiera więcej fuzli.

Skraplacz lub zagęszczacz *D* służy jako „podgrzewacz” zacieru i zwraca część surówki do kolumny spirytusowej, regulując jej pracę; składa się on z naczynia zewnętrznego i cylindra wewnętrznego o podwójnych ścianach; w ostatnim znajduje się węzownica, przez którą przepływa zacier. Uchodząca z chłodnicy *E* przez rurę *k* ciepła woda przechodzi przez naczynie zewnętrzne i częściowo skrapla idącą w kierunku odwrotnym parę w płaszczu cylindra wewnętrznego; taki sam efekt daje tło-



Rys. 301.

czony przez węzownicę zacier. Skroplona surówka sływa z powrotem do kolumny spirytusowej przez rurę *l*, bardziej zaś wzmocniona para spirytusu udaje się przez rurę *M* do chłodnicy *E* i tu ostatecznie daje gotowy odpęd po skropleniu. Chłodnice bywają rurkowe, cylindrowe lub węzowe; woda, doprowadzana z dołu do chłodnicy rurą *n*, winna być jak najzimniejsza; wypływa ona przez *k* w stanie ciepłym i wchodzi z dołu do podgrzewacza *D*.



Rys. 300.

Skroplony spirytus wypływa w *o* przez naczynie, umieszczone pod szklanym kloszem, w którym znajduje się spirytusomierz do wskazywania mocy odpędu. Ustawiona do góry rura *o* odprowadza nieskroplone gazy. Do pracy ciągłej niezbędnym jest jeszcze regulator pary: zwykle urządzony on bywa w ten sposób, że para wywiera ciśnienie na słup wody, który, wznosząc się, podnosi pływak i zamyka połączony z nim wentyl (patrz. rys. 302 p. str. 585).



Jeżeli rury przeciekowe w kolumnie zacierowej nie są dość szerokie, mogą one ulec zatkaniam przez zbyt gęsty zacier. Dlatego też *Ilges* przepuszcza zacier nieprzerwanym prądem przez talerze, wyobrażone na rys. 300 a i b; otwierają się one naprzemian nazewnątrż lub nawewnątrż, odgięte ku dołowi i spiralnie żebrowane na dolnej powierzchni. Przegrzana para dopływa z dołu, miesza się doskonale z zacierem i wprowadza go w ruch wirowy dzięki żeberkom talerzy. Aparat *Ilgesa* wykonywają cały z lanego żelaza, które zachowuje się dość odpornie wobec kwasów zacieru.— *Guillaume* wprowadził ukosnie ustawioną kolumnę, rys. 301, w celu zmniejszenia ciśnienia pary przegrzanej. Zacier spływa z góry od *a* przez szerokie komory kolumny *b* (patrz przekrój *A*) wzdłuż długiej węzowatej drogi i wycieka pozbawiony spirytusu w miejscu *c*; para wodna wchodzi przez *d*, przepływa przez każdą komorę z góry na dół wzdłuż ścian poprzecznych i nasycona spirytusem uchodzi przez *e*. Sposób działania jest tu podobny do kolumny skrzynkowej.

Stopień wzmacniania się mieszanin wodno-spirytusowych w aparatach kolumnowych ilustruje tablica Gröning-Sorel-Hausbranda:

Zawartość alkoholu we wrzającej cieczy	Temp. wrzenia	Zawartość alkoholu w parze	Stopień wzrostu mocy.
o/o wag.	100° C	o/o wag.	—
5	95,1	33,5	6,70
10	91,3	48,6	4,86
20	87,0	60,1	3,00
30	84,7	68,4	2,11
40	83,0	66,9	1,67
50	81,9	70,3	1,41
60	81,0	74,6	1,24
70	80,2	79,4	1,13
80	79,5	84,8	1,06
90	78,7	91,0	1,01
94	78,3	94,6	1,006

Wzrost mocy postępuje z początku pośpiesznie, następnie zaś coraz powolniej, co uwidocznia ostatnia kolumna tablicy. 20%-owy spirytus daje np. parę o mocy 60,1% i stopień wzrostu mocy wynosi 3,0; natomiast spirytus 80%-owy — parę o 84,8% i wzrost mocy spada do 1,06; wzmacnianie dochodzi nieledwie kresu, gdy ciecz ma 94%, para zaś 94,6%. Spirytus 10%-owy dał na 10-ej od dołu przegrodzie parę o mocy 86,7%, na 30-ej, zaś na 40-ej i 46-ej przegrodzie parę o zawartości 92,3%, 93,6% i 94,6%. Na każdej przegrodzie powinna utrzymywać się warstwa wrzającej cieczy, aby ciecz mogła dokładnie się mieszać ze wznoszącą się parą, co łatwiej następuje na przegrodach skrzynkowych, niż sitkowych; najłatwiej ustala się równowaga między cieczą i parą w kolumnie Kubierschky'ego, str. 111, dzięki rozpyleniu spadającej cieczy. Najważniejsze zadanie skraplacza stanowi zasilanie przegród cieczą; przez prawidłowe ochładzanie skraplacza z łatwością można osiągnąć i utrzymać *niezbędny spadek temperatury* w kolumnie dla każdego rodzaju mieszaniny cieczy. Znaczne wzmocnienie przez „deflegmację” w skraplaczu zachodzi tylko przy dystylacji niskoprocentowych mieszanin.

Nie wszystkie mieszaniny cieczy, mieszających się w każdym stosunku, można tak dokładnie oddzielić zapomocą rektyfikacji, jak spirytus i wodę. Z mieszaniny np. kwasu azotowego (T. w. 86°) i wielkiej ilości wody odpędza się naprzód woda, póki temperatura nie dojdzie do 123°; od tego momentu dystyluje pod ciśnieniem 760 mm. mieszanina o stałym składzie 68% kwasu i 32% wody. Określonego stosunku mieszanina dwusiarczku węgla i alkoholu metylowego wrze i dystyluje łącznie w stałej temperaturze 43—44°. Znane są mieszaniny, które wrą wyżej, inne zaś niżej od każdego ze składników. Dla wszelkich mieszanin spirytusu i wody punkty wrzenia nie wykraczają poza temperatury wrzenia wody z jednej i absolutnego alkoholu z drugiej strony. Rzeczą o wiele trudniejszą jest usunięcie fuzli z surowego spirytusu.



### Rafinowanie surówki.

Gorzelnie ziemniaczane wyrabiają „surówkę” o zawartości 80 do 90% alkoholu, zawiera ona jeszcze „fuzle”, lotne produkty uboczne fermentacji. Fuzle spirytusu ziemniaczanego różnią się od fuzli winnych (str. 544); zawierają one przedewszystkiem alkohol amyłowy nieczysty (t. w. 132°), a również alkohol amyłowy lewoskrętny (t. w. 128°), alkohol izobutyłowy (t. w. 109°), propylowy normalny (t. w. 97°), aldehyd (t. w. 21°), furfurol (t. w. 162°), acetal (t. w. 104°) oraz niewiele estrów. Z 1 kg. fuzli ziemniaczanych wydzielono np. 68% alkoholu amyłowego, 24% izobutyłowego i 7% norm. propylowego. W spirytusie melasowym znajduje się sporo kwasu mrówkowego, aldehydu i zasad aminowych. Największą ilość fuzli, aż do 0,6 g. na 100 alkoholu, zawierają wódki zbożowe; fuzle te składają się przeważnie z alkoholu amyłowego i izobutyłowego, ale podobnie do fuzli z wina, koniaku i win owocowych zawierają więcej estrów kwasów tłuszczowych, które nadają tym napojom cenny aromat. O powstawaniu fuzli patrz str. 538.

Czysty spirytus, przeznaczony do handlu i stosowany jako dodatek do win, likierów, wyrobów perfumeryjnych i wielu celów chemicznych, nie może zawierać fuzli, musimy więc go oczyścić, co dokonywa się przeważnie w specjalnych fabrykach oczyszczania spirytusu (rektyfikacjach); dla odróżnienia od surowego nazywamy go „oczyszczonym” lub „rektyfikowanym”. Dokładnych i prostych sposobów oznaczenia wartości surówki dla rektyfikacji niestety brak nam; wartość ta zależy w znacznie większej mierze od jakości, niż od ilości fuzli.

Ilość fuzli oznacza się według Röse'go w sposób następujący: 100 cm<sup>3</sup> spirytusu, rozcieńczonego ściśle do 30% objętość, wstrząsa się z 20 cm<sup>3</sup> chloroformu w temp. 15°; jeśli spirytus nie zawiera fuzli, wówczas objętość chloroformu wzrasta np. do 21,64 cm<sup>3</sup>; liczba ta nie jest stałą dla różnych gatunków chloroformu; jeśli natomiast spirytus zawiera 0,1% alkoholu amyłowego, to objętość wzrasta do 21,79 cm<sup>3</sup>, wogóle zaś o 0,15 cm<sup>3</sup> dla każdej 0,1%-wej zawartości fuzli. Metoda ta nie jest dokładną wobec różnorodności fuzli.

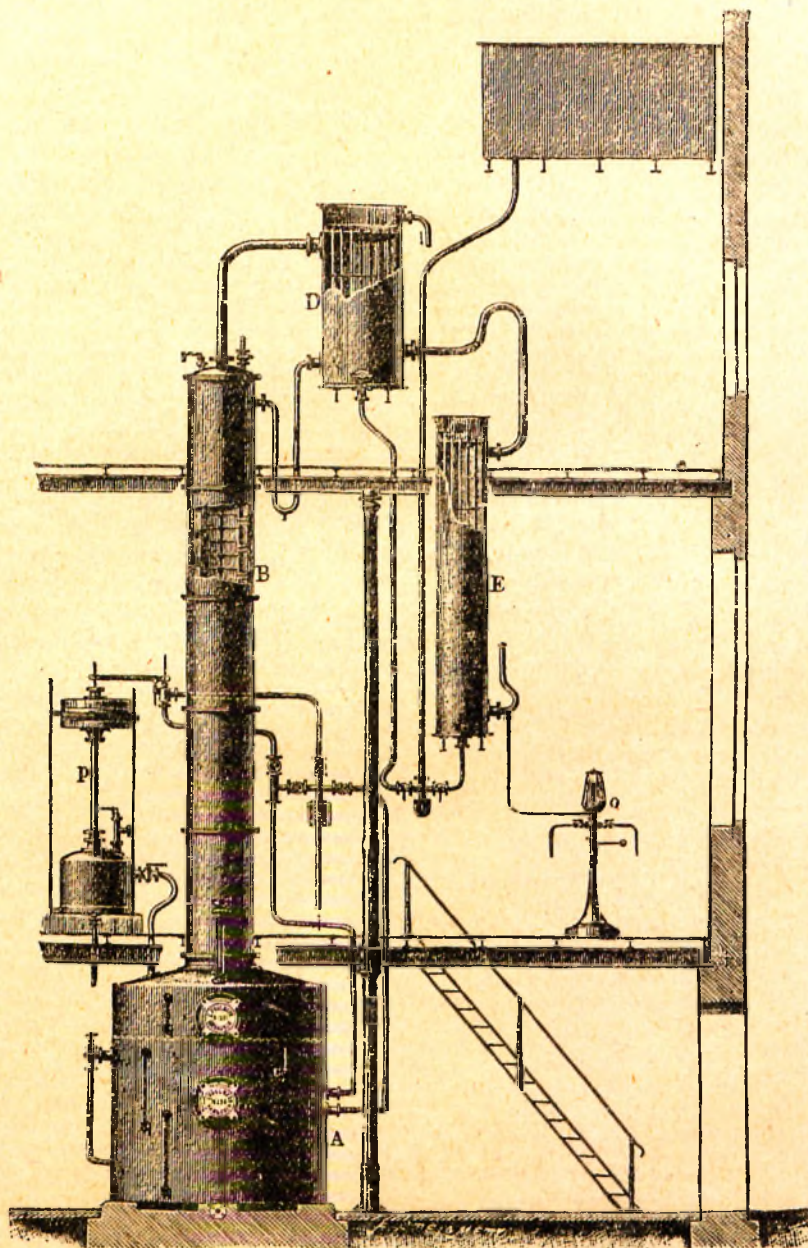
Do usunięcia fuzli nadaje się bardzo dobrze świeżo wyprażony węgiel drzewny. Działa on przedewszystkiem utleniająco zapomocą zagęszczonego w porach tlenu, który utlenia alkohole na kwasy, a również aldehydy; kwasy dają estry. Część estrów zostaje pochłonięta przez węgiel, reszta jednakże pozostaje w spirytusie, wobec czego filtrowanie przez węgiel uszlachetnia istotnie smak i zapach spirytusu, lecz całkowicie nie usuwa fuzli. Cylindry żelazne na 10 m wysokie wypełnia się kawałkami węgla drzewnego i przez nie przepuszcza spirytus, rozcieńczony do 50%, pokolei przez kilka cylindrów; później wypędza się parą resztki spirytusu z cylindrów i ożywia węgiel przez wyprażenie w piecach.

Większa część fabryk nie stosuje ani sączenia przez węgiel, ani żadnych innych chemicznych środków oczyszczania. Wystarczy tu w zupełności dobrze poprowadzona *rektyfikacja* sama przez się; pozwala ona otrzymać trochę mniej, lecz równie czystego spirytusu I-go gatunku, oraz pewną ilość II-go gatunku, na który popyt zawsze jest dostateczny. Przefracjonowaniu spirytusu znacznie sprzyja rozcieńczenie surówki do 40—50%. Część fuzli, a mianowicie aldehyd, przechodzi w odpędzie początkowym, pozostała zaś i główna część w odpędzie końcowym. Jednocześnie moc spirytusu podnosi się z 94 na 95% wagowych.

Do oczyszczania służą aparaty rektyfikacyjne wysokie na 15 m, złożone z dużego kotła, najczęściej żelaznego, ustawionej na nim mie-



dzianej kolumny rektyfikacyjnej, skraplacza, chłodnicy oraz aparatów dodatkowych (rys. 302). Ten sposób oczyszczania prowadzi się z przer-



Rys. 302.

wami; każdy nabój kotła dystyluje się oddzielnie i wolno; poszczególne odpędy zbiera się oddzielnie, w końcu zaś usuwa się pozostałość i cały aparat gruntownie oczyszcza. Z 100000 l. surowego spi-



rytusu ziemniaczanego, rozcieńczonego do 45% objęt., otrzymuje się np. 45000 l. alkoholu 100%-owego, a mianowicie:

4000 l odpędu początkowego o mocy 95% objęt.	=	3800 l (100%)
3000 „ spirytusu II-go gatunku „ 96,2 „	=	2886 „ „
87000 „ „ I-go „ „ 96,4 „	=	35668 „ „
500 „ „ II-go „ „ 96 „	=	480 „ „
Odpęd końcowy razem z fuzlami i wodą fuzlową około		1440 „ „
Straty		726 „ „

Razem 45000 l (100%)

Ilges zbudował *automatyczny* aparat rektyfikacyjny, z którego przy ciągłej pracy otrzymuje się bezpośrednio czysty spirytus z odfermentowanego zacieru. Z niskoprocenowego zacieru, w którym fuzle pozostają częściowo w stanie nierozpuszczonym, dystalują one obficie od pierwszej chwili, z surowego zaś spirytusu o wysokiej mocy, w którym rozpuszczają się klarownie, dopiero wkońcu. Z tego powodu Ilges usuwa z dolnej części kolumny spirytusowej B (p. str. 581) surówkę o zawartości np. 15—20% alkoholu i ochładza ją w naczyniu dodatkowym; następnie oddziela się fuzle, które odprowadzamy jednym ciągiem. Fuzle z odpędu początkowego (aldehyd) oddystylowuje się w trzeciej kolumnie, wszystkie zaś czynności odbywają się w jednym ciągu.

Spirytus przechowuje się w wielkich żelaznych zbiornikach (tank), jak do nafty, zaopatrzonych w krany wpustowe i wypustowe; przewóz odbywa się w szczelnie zamkniętych cysternach, napełnianych i opróżnianych zapomocą węzów kauczukowych. Bezczi drewniane wylewa się żelatyną, aby spirytus pozostawał w nich bezbarwnym.

*Produkty uboczne.* Wywar zbożowy i ziemniaczany, zawierający wszystkie nietłne składniki zacieru, stanowi wysokiej wartości paszę dla krów, opasów i trzody; wiąże on nierozłącznie gorzelnie z przemysłem rolnym, należy więc koniecznie otrzymywać wywar o dużej sile odżywczej. Najcenniejszym jest wywar z gorzelnii zbożowych; duża wartość odżywcza wynika z zawartości drożdży, dzięki którym większa część azotu amidowego z nieodfermentowanego zacieru przemienia się w cenniejszy azot białkowy. Przy niskich cenach spirytusu może być nawet bardziej dogodnym nie odfermentowywać wszystkich węglowodanów, aby podnieść wartość wywaru. Dla uniknięcia skwaśnienia i zepsucia, co następuje bardzo prędko, wywar spasa się natychmiast w gorącym jeszcze stanie, w pobliskich oborach. Świeży wywar ma np. skład następujący:

	ziemniaczany	żytni	kukurydzowy
Woda	94,3%	92,2%	91,3%
Białko	1,2%	1,7%	2,0%
Tłuszcz	0,1%	0,4%	0,9%
Ekstrakt bezazotowy	3,1%	4,6%	4,5%
Włóknik	0,6%	0,7%	0,8%
Sole	0,7%	0,4%	0,5%
	100,0%	100,0%	100,0%

Wskutek wysokiej zawartości wody niezbędnym jest przy spasanii wywarem dodawać stałej paszy uzupełniającej. Gorzelnie przemysłowe, nie połączone z gospodarstwem rolnym, odparowują wywar, aby go utrwalić i uczynić łatwym do przewozu; traci on jednak wówczas na wartości odżywczej. Zagęszczony wywar zbożowy zawiera np.: 25% białka, 35% ekstraktu bezazotowego, 11% włóknika i 6% tłuszczu.

*Fuzle* uważano dawniej za produkt prawie bez wartości, obecnie zaś są one bardzo poszukiwane. W 1900 roku osiągnano za 100 kg. fuzli 50 marek, w roku 1912/13 — 400 marek. Od chwili, gdy



stwierdzono, że fuzle powstają z kwasów aminowych (str. 538), znajduje zastosowanie t. zw. „fermentacja aminokwasowa”, dzięki której można podnieść wydajność fuzli z 0,5% do wyżej niż 5% (na 100 alkoholu). Poszczególne alkohole oddziela się zapomocą frakcjonowanej dystylacji i następnie przerabia na estry kwasu octowego, masłowego, walerjanowego i in.; w przeciwieństwie do nieprzyjemnego zapachu wolnych kwasów i alkoholi, estry te wyróżniają się szczególnie przyjemnym zapachem. Znajdują one zastosowanie przedewszystkiem do wyrobu sztucznych estrów owocowych, galaret owocowych, likierów i esencji.

### Kwas octowy ze spirytusu.

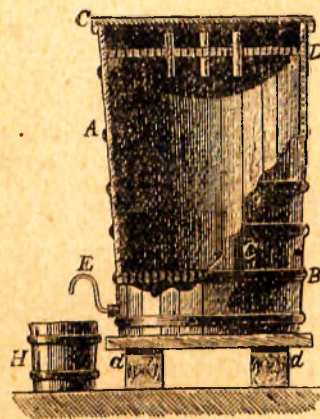
Lit. *Bersch*, Essigsäurefabrikation. 1907. — *Rothenbach*, Organismen des Gärungsessigs, 1907. — *Wüstenfeld*, Essigfabrikation, *Muspratt*, Ergb. IV, 1915.

„Ocet winny”, krócej „ocet”, jest to 4—10-procentowy niedystylowany kwas octowy, otrzymywany przez utlenienie spirytusu, który stanowił dawniej jedyne źródło kwasu octowego. Utlenianie odbywa się za pośrednictwem bakterij kwasu octowego, *Bacterium aceti* i in. (str. 536), z których niejedne można otrzymać w postaci czystych hodowli. Jako materiału surowego używają wina, piwa, zacierów zbożowych i spirytusu; czysty roztwór wodny alkoholu nie nadaje się do tego celu, gdyż bakterje octowe, podobnie do wszystkich organizmów, potrzebują do swego wzrostu substancyj azotowych i soli mineralnych. Ocet winny używa się przedewszystkiem do spożycia, lecz również i do innych celów, np. do wyrobu bieli ołowianej; z drugiej strony jako artykuł spożywczy znajduje się również w handlu czysty 80%-owy kwas octowy z drzewa t. zw. „esencja octowa” (str. 405). W Niemczech czynnych jest do 1000 małych fabryk octu, które zużyły w r. 1913/14 151400 hl alkoholu (100%).

W r. 1911 w d. Królestwie Kongresowem w 57 fabrykach octu przerobiono ogółem 5900 hl spirytusu 100%-owego i otrzymano 5.466.000 kg octu.

Do wyrobu octu winnego metodą orleańską używają we Francji beczek o pojemności 2—4 hl, z dziurkowanym górnym dnem dla dopływu powietrza; beczki te ustawia się w komorach octowych o temperaturze 20—25°, zalewa z początku gorącym octem i napełnia następnie 10 l wina, dodając czystej hodowli grzybków octowych. Wkrótce powstaje na powierzchni płynu „matka octowa”, która rozrasta się i utlenia bardzo prędko; ciężki kwas octowy opada na dno, świeży zaś spirytus wznosi się ku powierzchni. Po ośmiu dniach dodaje się dalsze 10 l wina, i tak dalej aż do połowy beczki; wówczas odciąga się 1/3 gotowego octu, dodaje ponownie wina i t. d. — W Niemczech rzadko już tylko wyrabiają dawny ocet słodowy ze zboża w t. zw. „browarach octowych”; w Anglii natomiast jest to sposób i nadal przeważnie praktykowany wskutek wysokiej ceny spirytusu. Słód ze zbożem przyciera się na 18—20° Bl., odfermentowuje, przesącza, miesza z octem, zlewa do beczek, używanych przy sposobie orleańskim, i zakwasza czystą hodowlą.

Do *pośpiesznej fabrykacji octu*, wynalezionej w roku 1823 przez Schützenbacha, używają w Niemczech szczególnych kadzi drewnianych (rys. 303) o średnicy 1—2 m i wysokości 2—3 m, zaopatrzonych u góry i u dołu w dna dziurkowane D i B. Przeszeń wewnętrzna A wypełniona jest strużynami bukowymi, na których grzybek



Rys. 303.



dobrze się trzyma. Do górnej części nalewa się przeznaczony do fermentacji rozcieńczony spirytus, do którego dodaje się z początku szczepionkę grzybką; przez dno *D* spływa on powoli do *A* po umieszczonych w otworach krótkich sznureczkach, obracających się krzyżykach lub innym automatycznym urządzeniu. Używany do fermentacji roztwór składa się z 6—10-procentowego alkoholu, do którego dodaje się 20% gotowego octu oraz piwa i wyciągu słodowego, jako pożywki. Powietrze, niezbędne do procesu utlenienia, dopływa przez otwory *C* oraz przez kilka rurek szklanych, wstawionych w dnie *D*; rozgrzana beczka ssie powietrze na podobieństwo miechu. Kadzie ustawia się w komorze octowej, ogrzanej do 20—25° C; temperaturę w kadziach sprawdza się zapomocą termometru i trzyma stałe na 25—35°, regulując dopływem powietrza i roztworu.

Gotowy ocet wypływa z dolnej części kadzi lewarkiem *E*; powinien on zawierać jeszcze kilka dziesiątych procentu alkoholu, gdyż grzybek utlenia również i kwas octowy, gdy alkohol całkowicie zostanie zużyty. Zwykły ocet z pośpiesznych octowni zawiera 4—6%, ocet zaś winny 6—10% kwasu octowego; mocniejszy alkohol osłabia, względnie zabija grzybki octowe. Można jednak przyrządzić „podwójny” i „potrójny” ocet, o zawartości do 12%, przez zmieszanie „pojedynczego” octu ze świeżą ilością spirytusu i przerobienie w dalszych kadziach wytwórczych (system wytwórczy „podwójny” i „potrójny”). Wydajność wynosi 80% teoretycznej wskutek okazałych strat alkoholu i kwasu octowego przez parowanie.

Często zdarzają się, szczególnie w porze letniej, przerwy w produkcji, wywołane chorobą grzybków, „węgorzami” octowymi lub przyczynami niewiadomymi. Ocet spirytusowy zawsze zawiera nieco ekstraktu, pochodzącego przeważnie z zacieru zbożowego; ocet z wina cenią dzięki szczególnemu aromatu. Do zaprawy octu używają estragonu, kopru, kminku i in.; często zabarwiają go na czerwono i utrwalają przez zagrzenie. Wypadki zafalszowania octu kwasem siarkowym nie należą do rzadkich.

### Fermentacja mleczna.

Już dawno stwierdzono, że kwas mlekowy czyli  $\alpha$ -oksypropionowy,  $\text{CH}_3\text{—CHOH—COOH}$ , powstaje z różnego rodzaju cukrów wskutek działania bakterij kwasu mlekowego (str. 536); od roku 1900 wyrabiają go na dużą skalę, jako „kwas mlekowy techniczny” (Ingelheim, Flörsheim). Ze scukrzonej wyciągiem słodowym skrobi przyrządza się 10—20% roztwór, dodaje  $\text{CaCO}_3$ , wyjaławia przez zagotowanie i fermentuje w 50° na czystych hodowlach bakterij; podczas fermentacji  $\text{CO}_2$  wywiązuje się obficie z  $\text{CaCO}_3$ . Cała ciecz przemienia się wkońcu w gęstą breję mleczanu wapnia, który po odprasowaniu rozkłada się kwasem siarkowym; roztwór, oddzielony od gipsu, odparowujemy, poczem idzie on najczęściej do sprzedaży w postaci bronzowawego płynu, o zawartości 40—80% kwasu i z pewną domieszką laktydu; rzadziej oczyszczają go odbarwiają przez dystalację w próżni.

Bakterje kwasu mlekowego hoduje się w czystych kulturach; do każdej fermentacji dodaje się świeżą szczepionkę bakterij. Wskutek wysokiej temperatury fermentacji niełatwo utrzymać kadzie w czystości, w szczególności zaś uchronić się od bakterij masłowych. W kadziach o pojemności 30—100 hl jedna fermentacja trwa 1 do 2 tygodni; wydajność wynosi prawie 75% teoretycznej. Kwas techniczny nie powinien zawierać dekstryn, kwasu masłowego i żelaza; z reguły składa się on przede wszystkim z nieczynnego (*d+l*) kwasu mlekowego; niektóre rasy wytwarzają więcej kwasu *d* lub *l*. Prócz wolnego kwasu na rynku znajduje się również kwaśna sól potasowa „Laktolin” oraz sól antymonowo-potasowa, „antymonin”. Wytwórczość Niemiec wynosi powyżej 1000 t; 1 kg kwasu 50%-owego kosztuje około 40 fen. Kwasu mlekowego używają w coraz większych ilościach zamiast winowego, jako zaprawy farbiarskiej; stosują go również w garbarstwie i do czystych hodowli drożdży w gorzelnictwie.



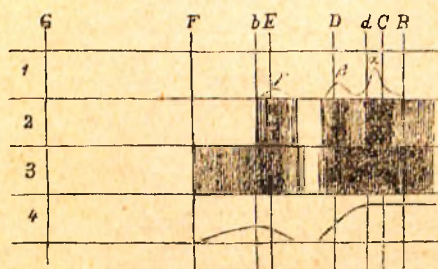
## BARWNIKI.

Barwnikami są ciała, które odbijają lub przepuszczają tylko część promieni światła białego, pozostałą zaś pochłaniają. Barwa może być światłem prostym lub złożonym; barwa niebieska indyga składa się z promieni niebieskich i czerwonych; barwa siarczanu amino-miedziowego z niebieskich i fioletowych; czerwone szkło miedziane przepuszcza tylko promienie czerwone; ciała o innych barwach w przezroczu tego szkła wydają się czarnymi. W świetle żółtem świecy, zielonem Auera i niebieskawem lukowem większość barwników inaczej jest zabarwiona, niż w białym świetle słonecznym, zbudowano jednak lampę lukową z filtrem świetlnym (szkło niebieskawo-zielone), która barwy oddaje tak, jak światło słoneczne. Często barwy odbite i przepuszczone są inne; fuksyna, jako czerwony proszek, drobno-krystaliczna, czy rozpuszczona przepuszcza barwę czerwoną, gdy duże kryształy i zwięzłe masy odbijają barwę zieloną, jako „barwę powierzchni”. Niektóre barwniki, jak eozylna, posiadają w roztworze fluorescencję, która się również przenosi na tkaninę zabarwioną, mianowicie na tkaninę jedwabną. Subtelne proszki są zabarwione jaśniej, gdyż odbijają dużo białego światła. Do badania barwników posiłkujemy się między innymi widmem.

Rys. 304 pokazuje widmo pochłaniania szkła kobaltowego według Vogela, kolumna 2—widmo szkła jasnego, kolumna 3—ciemnozabarwionego; kolumny 1 i 4 przedstawiają widma graficznie, co do położenia i siły światła. Linje prostopadłe *G, F, b, E*, it.d. są to ciemne linje widma słonecznego.

Rozróżniamy barwniki do farbowania i druku materiałów włókienniczych, do skór, do druku papieru i tapet, do farb pokojowych, lakowych i pokostowych, do drukarni i litografji, do mydła i świec, do szkła i porcelany. Do farbowania materiałów włókienniczych stosuje się

przeważnie barwniki organiczne, w wodzie rozpuszczalne lub też wciela się je we włókna w postaci ich rozpuszczalnych składników; do mydła i świec najodpowiedniejszymi są barwniki organiczne, rozpuszczalne w spirytusie. Farbami malarskimi i ściennymi są zasadniczo albo nierozpuszczalne farby mineralne, jak tlenek żelazowy, biel ołowiana, albo substancje organiczne, jak laka karminowa; noszą one nazwę farb olejnych, gdy są roztarte z olejem lnianym, — wodnych albo klejowych, gdy są roztarte z wodą lub wodą klejową. Farby malarskie



Rys. 304.



są farbami kryjącymi, gdy kryją tło; gdy tło ma przeświecać, pociągamy je „farbami lazurowymi”, które są niekiedy roztworami barwników, barwnikami soków. Do szkła i porcelany służą niektóre metale ciężkie i krzemiany metaliczne. Ze względu na pochodzenie rozróżniamy barwniki mineralne i organiczne, jak również naturalne i sztuczne; sztuczne barwniki organiczne noszą także nazwę „barwników smołowych”, gdyż otrzymuje się je wszystkie bez wyjątku ze smoły pogazowej.

Ważną jest *trwałość barwników*. Wiele barwników mineralnych, również wiele barwników organicznych czasów najnowszych jest trwałych na działanie światła i na powietrzu; dobre farby do włókien winny być również trwałe przy praniu, odporne na wodę, kwasy i mydła; farby do wełny winny być trwałe przy folowaniu, to znaczy winny nie zmieniać się pod działaniem mydła i roztworu sody podczas folowania. Bardzo trwałymi farbami do włókien są: indygo, alizaryna i nowe farby kadziowe i chromowe; są one daleko więcej warte, niż mało trwałe na światło, lecz piękne barwniki rozaniliny i eozyny. Niektóre farby mineralne są trujące, tak np. wszystkie ołowiane i miedziane, a szczególnie zawierające arsen; stosowanie tych farb do środków spożywczych i do zabawek dziecięcych jest wzbronione.

### Barwniki mineralne.

Lit. *Gentile* — *Buntrock*, Farbenfabrikation (Mineral — und Lackfarben), 1909. — *Zerr und Rübenkamp*, Farbenfabrikation 1909 — *Munkert*, Die Normalfarben 1905. *Rübenkamp*, Handbuch der Farbenfabrikation 1922.

### B i a ł e.

*Biel ołowiana*. Najważniejszą bielą do farb ściennych i malarstwa olejnego i najważniejszym barwnikiem ziemnym jest biel ołowiana, zasadowy węglan ołowiu, do którego otrzymywania zużywają 20% światowej produkcji ołowiu. Biel ołowianą stosujemy tylko jako farbę olejną; kryje ona i trzyma się przepysznie, ściśle łączy się z olejem i jest dosyć odporna na działanie powietrza. Niestety w przestrzeniach zamieszkałych ciemnieje od siarkowodoru, (tworząc PbS) i jest szkodliwa dla zdrowia z przyczyny swoich własności trujących. W handlu spotykamy biel ołowianą pod nazwami: „biel łupkowa (szyfrowa)”, „kremzeńska”, „perłowa”, „kolońska”, „magdeburška” i t. d., niekiedy zafalszowaną szpatem ciężkim, kredą, gipsem lub iłem. Otrzymujemy ją na *sucho*, sposobem starym holenderskim lub niemieckim i to są sposoby najlepsze, dają one wytwór silnie zasadowy o zawartości 10,5% — 12,5% CO<sub>2</sub>, skład jej odpowiada 2 PbCO<sub>3</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub>. Sposoby otrzymywania bieli na *mokro* dają biel ołowianą bogatszą w dwutlenek węgla o co najmniej mniejszej sile krycia. Ołów używany winien być najczystszy ołowiem miękkim.

*Sposób holenderski*. Zwijamy luźno blachy ołowiane i na czopach wstawiamy do naczyń glinianych z octem; garnki stoją luźnie przykryte w gnoju końskim lub wylugowanej korze garbarskiej. Oct wolno paruje i tworzy octan ołowiu, który pod działaniem dwutlenku węgla, wydzielonego z gnoju, zamienia się na zasadowy węglan ołowiu; wydzielony wolny kwas octowy tworzy świeży octan i t. d. Po wielu miesiącach blachy ołowiane pokrywają się grubą skorupą bieli ołowianej. Holandia, Anglja i Północna Ameryka szeroko stosują ten sposób.

Według najbardziej używanego sposobu komorowego niemieckiego (od r. 1850) zawieszamy dachówkowo w dużych komorach na listwach drewnianych cienkie blachy



ołowiane. Do komór tych wprowadzamy z zewnątrz pary octu przez ogrzewanie słabego octu w baniach miedzianych, a dwutlenek węgla ze spalonego koksu. Po 6—8 tygodniach, w temp. 60°, blachy ołowiane są strawione i spód komór pokryty jest wilgotną delikatną bielą ołowianą. Przy niedostatecznej ilości wody, przy niewłaściwym stosunku kwasu octowego i dwutlenku węgla lub w za wysokiej temperaturze tworzy się wytwór ziarnisty i żółty.

Holenderską jak również i niemiecką biel ołowianą należy wypławić; kawałeczki ołowiu pozostają, a octan ołowiu rozpuszcza się; po odstaniu się bieli suszymy ją i rozcieramy w oleju lnianym.

Fabryka Kijewski, Scholtze i S-ka na Solcu w swoim czasie robiła biel ołowianą sposobem niemieckim, wydając biel ołowianą trzech gatunków: № 1 — czysta, № 2 — z 25%  $\text{BaSO}_4$  i № 3 — z 50%  $\text{BaSO}_4$ .

Przy otrzymywaniu bieli ołowianej wszystkie roboty należy wykonywać, unikając pyłu i jego wdychania (wentylatory, gąbki ustne, respiratory). Nadzór na tem jest zadaniem policji przemysłowej (u nas sprawa ta jeszcze nie jest ulegulowana).

*Sposoby mokre* prowadzą znacznie prędzej do celu. Według *sposobu francuskiego* rozpuszczamy gletę ołowianą w kwasie octowym do zasadowego octanu ołowiu (rozpuszcza się 3 równoważniki lub więcej  $\text{PbO}$  w 1 równoważniku kwasu) i wpuszczamy  $\text{CO}_2$  do klarownego roztworu; obojętny octan ołowiu pozostaje w roztworze, gdy większa część  $\text{PbO}$  osadza się jako węglan. Sączymy, w przesączu rozpuszczamy znowu gletę i ponownie osadzamy dwutlenkiem węgla. — Według wielu sposobów *amerykańskich* rozpylamy stopiony ołów przegrzaną parą, od czasu do czasu pokrapiamy kwasem octowym i przedmuchiemy gazami spalania; lub przedmuchiemy pył ołowiany wodą i powietrzem początkowo do wodorotlenku ołowiu, a ten gazami spalania (ogniowemi) na zasadowy węglan ołowiu.

*Biel cynkowa*, złożona z tlenku cynku, otrzymywana od kilku dziesiątków lat w coraz większej ilości, nie jest trującą, nie ciemnieje od  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\text{ZnS}$  jest biały), jako farba olejna dobrze kryje; chętnie stosują ją w malarstwie pokojowym, mniej w zewnętrznym; wymaga oleju więcej od bieli ołowianej, schnie wolniej i jest droższa. W mieszaninie przyspiesza blednienie niektórych farb, jak żółci chromowej, czerwieni alizarynowej i innych. Biel cynkową otrzymujemy, dystylując prażonkę z blendy cynkowej ( $\text{ZnO}$ ) z koksem, spalając wychodzące pary cynkowe i łapiąc pył utleniony w komorach blaszanych (patrz „Cynk”); lub też z surowego cynku, spalając pary i łapiąc je w worki komorowe; najpierw opada najgrubsza biel, dalej — coraz delikatniejsza. Bieli cynkowej ani mleć, ani też pławić nie trzeba. Służy ona do druku papieru i tapet i do barwienia towarów kauczukowych. Biel cynkową z surowego cynku wytwarzało Towarzystwo Sosnowickie.

*Litopon* — ważny wytwór nowoczesny, jest mieszaniną siarczku cynku z siarczanem baru, jest tańszy od bieli. Litopon jako farba olejna kryje i trzyma się słabiej od bieli ołowianej i cynkowej; w słońcu siwieje, w ciemności bieleje z powrotem. W malarstwie pokojowym zazwyczaj podłoże dajemy z litoponu, a potem pociągamy bielą ołowianą lub cynkową. Do otrzymania litoponu chlorujemy wypalone iskrzyki zawierające cynk, prażąc je wraz z solą kuchenną ( $\text{NaCl}$ ) w piecach muflowych. Otrzymany produkt ługujemy, z roztworu cynku strącamy chlorkiem wapna  $\text{Fe}$  i  $\text{Mn}$ , a pyłem cynkowym  $\text{Pb}$  i  $\text{Cd}$ ; z drugiej strony żarzymy biały szpat ciężki z węglem i wytworzony siarczek baru dodajemy wraz z  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  do roztworu soli cynkowej. Powstały osad wypalamy w muflach i gasimy wodą, by zwiększyć siłę krycia i miejemy na mokro. Wartość litoponu zależna jest od zmiennej ilości siarczku cynku; najlepsze marki („czerwona pieczęć”) zawierają około 30%  $\text{ZnS}$ , gorsze — większy nadmiar siarczanu baru.

*Biel barytowa, blanc fixe, biel stała* jest osadzonym siarczanem baru. Jako barwa olejna mało odpowiednia, wiele jej się używa jako farby wodnej do tapet i różnobarwnego papieru, przytem jest ona bardzo tania. Naturalny szpat ciężki pomimo subtelnego zmielenia wcale nie kryje.



*Kreda*,  $\text{CaCO}_3$ , w przyrodzie bardzo rozpowszechniona, oczyszczają ją pławieniem, wtedy występuje jako kreda pławiona, wapno wiedeńskie z „dolomitu”, biel marmurowa i służy jako farba wodna; jako farba olejna kryje słabo. Jako białe barwniki służą również szpat wapienny i gips.

Niemcy w 30 fabrykach produkowały rocznie 33000 tonn bieli ołowianej, wartości 15 milj. mk.; większość tych fabryk znajduje się w prowincjach Nadreńskich. Wywóz w 1913 r. wynosił 10400 t bieli ołowianej (4,8 milj. mk.), 11800 t bieli cynkowej (przeważnie ze Śląska Górnego) (6,9 milj. mk.) i 14400 t litoponu (3,2 milj. mk.). Produkcja Stanów Zjednoczonych wynosiła 150,000 t bieli ołowianej, 68000 t bieli cynkowej i 15000 tonn litoponu.

### Czerwone i czerwono-brunatne.

*Cynober*  $\text{HgS}$ . Cynober ceniony już w starożytności pod nazwą *Cinnabaris*, znajdujemy w naturze (cynober górski), wytwarzamy też sztucznie, jako piękną płomienną czerwień.  $\text{HgS}$  osadzony drogą mokrą jest czarny i bezkształtny; otrzymujemy go w postaci krystalicznej o barwie czerwonej a) na drodze suchej (Idria, Chiny), mieszając równoważne ilości rtęci i siarki w bębnach mieszadłowych i sublimując brunatno czarną mieszaninę z retort z żelaza lanego; naprzód sublimuje siarka, następnie czerwony cynober włóknisto krystaliczny, który rafinujemy, wygotowując go z roztworem potażu. b) na drodze mokrej: 300 Hg i 114 S dokładnie rozcieramy i ogrzewamy w temp.  $50^\circ$  dłuższy czas z 75 KOH i 400 wody; w kilka godzin czarny  $\text{HgS}$  zamienia się na odmianę czerwoną. Cena cynobru (w 1913 — 5 Mk. za 1 kg) waha się bardzo, zależnie od piękności barwy.

*Minja*,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  cynober ołowiany, minium starożytnych jest bardziej pomarańczowo-czerwony i mniej płomienny od cynobru, jednak daleko tańszy i ceniony za swą siłę krycia i trwałość. Minję otrzymujemy przez ostrożne ogrzewanie żółtego proszku tlenku ołowiu (z *massicot*, nie z krystalicznej glejty), np. z odpadków tlenków ołowiu przy fabrykacji azotynu, ogrzewając je w temp.  $300 - 350^\circ$ . Żywo zabarwiona *minja pomarańczowa*, czerwień paryska, powstaje przy ostrożnym ogrzewaniu bieli ołowianej. Minja służy jako farba olejna przepysznie kryjąca, mianowicie do żelaza przeciw rdzewieniu, do kitów i do szkła topliwego.

*Czerwień żelazna*,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Tlenek żelaza i wodorotlenek znajdujemy w naturze pod rozmaitemi postaciami, z gliną zmieszany, jako żółty, brunatny i czerwony *ugier* (ochra), kreda czerwona, lubryka, krwawnica, czerwień magdeburska, minja żelazna, czerwień polerownicza, czerwony bolus, np. w miejscowościach: Regensburg, Passawa, we Francji, we Włoszech, skąd sprowadzana bywa jako „Terra di Sienna”, w Polsce (w południowo-zachodniej części, na granicy Śląska Górnego, wzdłuż północnego stoku gór Świętokrzyskich).—Wiele z tych ugrów wypalamy, przez co produkt staje się zwężlejszy i ciemniejszy. „Terra di Sienna” służy do laserunku drzewa; przy jej zastosowaniu piękne słoje drzewa przebijają się przez powłokę brunatną.

*Sztuczna czerwień żelazna* (czerwień angielska *caput mortuum*) otrzymuje się w licznych fabrykach Anglii i Niemiec (Linden—Hanower) z wypalków pirytowych; służy jako tania wodna, klejowa lub olejna farba do pociągania żelaza, drzewa, okrętów i t. d., kryje zawsze dobrze. Zależnie od temperatury żarzenia i subtelności mialu otrzymuje się różne odcienia od pomarańczowego do fioletowego; odcień fioletowy otrzymuje się łatwo przez żarzenie z  $\text{NaCl}$ .



*Siarka złocista*,  $Sb_2S_3$ , osadzona z soli Schlippe'go  $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$ , kwasem siarkowym, służy do barwienia i jednocześnie do wulkanizowania kauczuku.

*Czerwień chromowa*, patrz *Żółcień chromowa*.

## Ż ó ł t e.

*Żółcień chromowa*,  $PbCrO_4$ , obojętny chromian ołowiu, powstaje z roztworu dwuchromianu potasu przez strącenie octanem, azotanem lub siarczanem ołowiu (odpadkiem z farbiarni), również chlorkiem ołowiu lub bielą ołowianą. Zależnie od temperatury i składu roztworu otrzymuje się różne odcienie tego wysoko cenionego płomiennie-żółtego barwnika od barwy siarkowo-żółtej do pomarańczowo-żółtej. Używa się żółcieni w malarstwie ściennym i artystycznym do papieru barwnego, do druku tapet i książek, do druku materiałów włókienniczych. Czysty żółty barwnik żółcieni z dodatkiem siarczanu ołowiu, z błękitem pruskim daje czystą zielen (zielen jedwabną).

*Czerwień chromowa*, cynober chromowy, oranż chromowy, jest krystalicznym zasadowym chromianem ołowiu,  $PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$ , który otrzymujemy w temperaturze wrzenia przez dodanie stężonego ługu sodowego lub mleka wapiennego przy strącaniu żółcieni.

*Żółcień kadmowa*,  $CdS$ , jest to cytrynowo-żółty lub pomarańczowo-czerwony drogi barwnik do malarstwa olejnego lub wodnego i mydeł toaletowych;  $H_2S$  nie czerni go, jak żółć chromową.

*Żółcień neapolitańska*, żółcień antymonowa, jest antymonianem ołowiu. *Złoto żydowskie* (Mustivgold),  $SnS_2$ , otrzymujemy przez ogrzanie opitek cynowych z rtęcią, siarką i chlorkiem amonu; chlorek amonu i siarczek rtęci uchodzą, a złoto malarskie pozostaje w łuskach żółto-złoty, metalicznie błyszczących. Używamy go do pseudo złocenia i do bronzowania. Do podobnego celu służą metalicznie błyszczące farby brązowe, wprowadzone do handlu przez miasta: Fürth i Norymbergę; odpadki z kuźni metalowych rozcieramy z olejem, ogrzewamy w panwiach żelaznych i otrzymujemy przy tem rozmaite „barwy nalotowe”: żółta, czerwoną, brunatną i fioletową.

## Niebieskie i zielone.

Najważniejsze niebieskie farby mineralne: *ultramarynę*, *błękit pruski* i *smaltę*, omówiliśmy już poprzednio (str 177, 163 i 233). Jako „błękit kobaltowy” stosuje się również tlenek glinowo-kobaltawy.

*Farby miedziane*. W przyrodzie znajdujemy *azuryt*, lazur miedziany, błękit górski,  $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ , i zielony *malachit*, zielen górski,  $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ , — obydwie zasadowe węglany miedzi (u nas w Miedzianej Górze i Miedziance—Kieleckie). Barwniki te otrzymujemy, mieląc i wypławiając najczystsze kawałki, jako klejową i wodną farbę do malarstwa pokojowego. Węglany, otrzymane sztucznie, przez strącenie noszą nazwę „zieleni brunszwickiej”.

*Niebieski grynszpan*, octan miedzi, otrzymują we Francji, układając warstwami blachy miedziane w skwaśnialych wycieczkach winnych; blachy obmywają wodą, wtedy obojętny octan miedzi rozpuszcza się, a pozostaje zielona zasadowa sól (porównaj str. 405). Najpiękniejszą farbą miedzianą jest płomienna „zielen szweinfurcka” octan i arsenin miedzi,  $Cu(CH_3COO)_2 + Cu_3As_2O_6$ ; powstaje, gdy mieszamy siarczan miedzi i arsenin sodu we wrzącym roztworze, zakwaszamy i pozostawiamy na pewien czas w spokoju. Ten piękny szmaragdowo-zielony barwnik



nieczuły na światło i powietrze, jest jednak bardzo trujący, w Niemczech — zabroniony, wytwarza się go jednak na wywóz.

Od stu lat wytwarzają różne wodorotlenki, jako *blekit bremeński* i *zielen bremeńską*. Wstawiają blachy miedziane na kilka miesięcy do roztworu siarczanu miedzi i soli kuchennej; wytwarza się osad tlenochloru miedzi; ten myjemy, polewamy małą ilością kwasu solnego, tak że tylko część się rozpuszcza i przesycaamy ługiem sodowym. W pewnych warunkach powstaje piękny jasnoniebieski, bardzo pulchny wodorotlenek miedzi, różny od zwykłego t. zw. *blekit bremeński*. Jest to cenna farba wodna i klejowa, trwała na wapno; blekit bremeński rozarty olejem staje się zielony, tworząc „*zielen bremeńską*”, jako farby olejnej używa się go na kulisy i do ram okiennych.

*Zielen chromowa*. Wodorotlenek chromowy świecąco-zielonej barwy jest *zielenią Guigneta*, otrzymuje się przez umiarkowane żarzenie dwuchromianu potasu z krystalicznym kwasem borowym i następnie wygotowanie w wodzie. Wytwór żarzenia, matowo-zielony boran chromu, zostaje rozłożony hydrolitycznie wodą na przepysznie zielony wodorotlenek  $2\text{Cr}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ , w którym zmienna zawartość kwasu borowego nie ma znaczenia. Tę piękną zielen można otrzymać również wolną od kwasu borowego, żarząc chromian amonu z kwasem borowym i następnie wygotowując; otrzymać ją można także ogrzewaniem do  $250^\circ$  strąconego wodorotlenku chromowego  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ . Zielen Guigneta jest bardzo trwała i służy do druku banknotów i papieru, również jako przeświecająca farba malarska.

Czysty *tlenek chromu*,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , otrzymujemy, żarząc dwuchromian potasu z siarką i wylugowując; sam przez się mało piękny daje jednak w szkle i polewach porcelanowych piękną żółtawą zielen (str. 232).

Starożytny *blekit pompejański* (egipski) jest krzemianem wapnia i miedzi. *Zielen werońska* (ziemia zielona) jest to ilowaty krzemian żelazowy.

## Brunatne i czarne.

*Tlenki manganu* zarówno czyste jako też z mieszane z tlenkiem żelazowym, posiadają odcienia brunatne. Naturalnym ziemnym barwnikiem brunatnym jest *umbra turecka*, *sycylijska* i *cypryjska*, mieszanina wodorotlenku glinu, żelaza i manganu.

Sztuczny *brunat manganowy*, bister,  $\text{Mn}_2\text{O}_4$ , otrzymuje się działaniem roztworu chlorku wapna na strącony węgiel manganawy. „*Kolońska umbra*”, stosowana do farb wodnych i olejnych, jest również preparatem manganowym. *Kaselska umbra*, kaselski brunat, jest węglem brunatnym, bogatym w humus.

*Czerń*. Naturalny *grafit* służy jako czerń piecowa i do pociągania żelaza. Tuzsze, czerń drukarska, litograficzna, czerń do lakierów i t. p. składają się z *sadzy*, nadzwyczaj subtelnie rozdrobnionego węgla, str. 382, również z czerni kości słoniowej, węgla kostnego i t. p. Sadze z gliną zmieszane dają *siwień łupkową* (Schlefergrau); *siwień cynkowa* (cynkgrau) jest zmieloną blendą cynkową.

W Polsce istnieje kilka fabryk farb mineralnych w Warszawie, Pruszkowie, Kaliszu (ultramaryna), Grodzisku, Będzinie i t. d.

## Naturalne barwniki organiczne.

Lit.: *H. Rupe*, Die Chemie der natürlichen Farbstoffe, 1909.

Organicznych barwników roślinnych i zwierzęcych używano do celów farbiarskich od setek lat, niektórych z nich od lat tysięcy. Zastosowanie ich w farbiarstwie zmniejszyło się znacznie od lat 50, t.j. od czasu wynalezienia sztucznych barwników organicznych, pewne znaczenie zachowały dotąd kampezs i katechu. Przewyżka przywozu nad wywozem wynosiła dla Niemiec:

	w r. 1890		w r. 1913	
kampezs	52890 t.	wart. 8,6 milj. mk.	9 00 t.	wart. 1,1 milj. mk.
inne drzewa barw.	10000 „	1,2 „ „	1540 „	0,2 „ „
katechu	7350 „	3,8 „ „	3600 „	1,7 „ „
wyciągi z drzewa barw.	4690 „	3,8 „ „	3080 „	2,1 „ „
prócz tego w roku 1913	600 „	krapu i kwercytronu	64 „	koszenili i t. p.



## B ł ę k i t n e.

*Indygo naturalne* patrz str. 619.

*Drzewo błękitne, kampsz* — twardziel *Haematoxylon campechianum*, drzewa rosnącego w środkowej Ameryce, koloru brunatno-czerwonego o zapachu fiołków. Drzewo zawiera hematoksylinę  $C_{16}H_{14}O_6$ , substancję bezbarwną o charakterze hydrochinonu, łatwo utleniającą się na *hemateinę*  $C_{16}H_{12}O_6$ , która rozpuszcza się w alkaliach, zabarwiając roztwór na kolor ciemno-niebieskoczerwony i daje osady: z solami glinu niebieskofioletowe, z solami miedzi — niebieskie, z żelazowemi i chromowemi — czarne, mające charakter lak. Do farbowania używa się drzewa raszpłowanego, które wskutek skrapiania wodą i szufłowania uległo łagodnemu procesowi fermentacji i utlenienia, lub ekstraktów, otrzymywanych przez wyparowanie wyciągów wodnych w próżni; obok hematoksyliny zawierają one pewną ilość hemateiny.

Włókno w zależności od zaprawy, która została użyta, zabarwia się różnie.

## Czerwone.

*Krap*, patrz barwniki antracenowe str. 616.

*Drzewo czerwone czyli brazylijskie* — drzewo różnych gatunków Caesalp rosnących w Brazylii, zawiera bezbarwną brazylinę  $C_{16}H_{14}O_5$ , chemicznie bliską spokrewnioną z hematoksyliną, rozpuszczalną w alkaliach z czerwonym odcieniem; na powietrzu utlenia się ona na brazyleinę  $C_{16}H_{12}O_5$ , tworzącą z solami glinowemi — niebieskavo-czerwoną, z chromowemi — szarobrunatną lakę. Podobnie farbuje *drzewo sandałowe* (gaban, camwood), otrzymywane z drzewa sandałowego w Indiach Wschodnich, zawierającego santalinę  $C_{15}H_{14}O_5$ .

*Barwniki z porostów*. Porosty z wybrzeży morza Śródziemnego i wysp Kanaryjskich, np. *Rocella tinctoria*, *Lecanora tartarea*, dostarczają barwnika orseliny. Kwas erytrynowy  $C_{20}H_{22}O_{10}$ , zawarty w pomienionych porostach, daje z zasadami produkty rozszczepienia: erytryt  $C_4H_6(OH)_4$  i kwas orselinowy  $C_6H_2(CH_3)(OH)_2COOH$ , dalej orcyne  $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ ; amonjak i powietrze przemieniają orcyne powoli na orceinę  $C_{28}H_{24}N_2O_7$ , barwiącą włókno na kolor fioletowy. W kadzi z mieszadłem poddaje się porosty przez kilka tygodni działaniu amonjaku i powietrza; otrzymane ciasto wystawia się bezpośrednio na sprzedaż lub też przez wygotowanie w próżni wytwarza się wyciąg znany w handlu pod nazwą karminu z orseliny (Pourpre français). Barwnik rozpuszcza się w alkaliach z fioletowym odcieniem; kwasy zmieniają barwę na czerwoną; z ziemiemi alkalicznemi i metalami ciężkiemi tworzy on zabarwione laki. Orselina znajdowała dawniej szerokie zastosowanie w farbiarstwie, dziś używa się jej w ograniczonym zakresie; zastąpiły ją przeważnie barwniki azowe, w szczególności karmin azowy.

*Lakmus*. Te same porosty, wystawione na działanie powietrza z potażem i amonjakiem, w nieco odmiennych warunkach wytwarzają lakmus, substancję kwasową czerwono zabarwioną, która z alkaliemi daje niebieskie sole; nie znajduje on zastosowania w farbiarstwie.

*Persio* jest preparatem podobnym do orseliny: otrzymuje się go z porostów szkockich.

*Saflor*, suszone płatki kwiatu *Carthamus tinctoria*, pokrzywy farbiarskiej, zawiera kartaminę  $C_{14}H_{16}O_7$ , barwiącą na kolor różowy; jest on bardzo wrażliwy na światło, dawniej używano go do farbowania jedwabiu.

*Karolyna*  $C_{10}H_{16}$  — żółto-czerwony barwnik marchwi (co godnem jest uwagi — barwny węglowodór) bywa używany do barwienia masła i sera.

*Alkana*, korzeń *Alcanna tinctoria*, zawiera alkaninę  $C_{13}N_{14}O_4$ , barwiącą na różowo; używa się jej do farbowania olejów tłuszczowych, maści, pokostów, świec, wyciągów do farbowania włosów i t. d., gdyż rozpuszcza się w pomienionych substancjach i jest odporna na światło.



*Koszenila*, barwnik ze świata zwierzęcego, był dawniej bardzo ceniony, jako barwnik do farbowania wełny; same Niemcy zużyły go w r. 1872—5800 centnarów metrycznych; w ostatnich czasach zużycie spadło do 600 centnarów metrycznych rocznie; znajduje się ona we wszy tarczowej (czerwcu) *Coccus cacti* (Meksyk), zawierającej około 10% kwasu karminowego  $C_{12}H_{22}O_{13}$ . Do farbowania używa się sproszkowanego wysuszonego owadu, który oddaje wodzie rozpuszczalne w niej czerwone substancje; w związku z chlorkiem cynowym tworzą one wspaniałą szkarłat na wełnę. Substancja znana w handlu pod nazwą *karminu*, jest nierozpuszczalnym w wodzie, lecz rozpuszczalnym w amonjaku związkciem barwników koszenili, zawiera wapno, tlenek glinowy i substancje azotowe; ze względu na jaskrawy odcień ceni się ją bardzo w malarstwie, używa do bielideł i farbowania wyrobów cukierniczych.

Inny gatunek czerwca — *Coccus lacca* (Indje Wschodnie) wywołuje przez swe ukłucie wydzielenie żywicy (Stocklack), z której przez ekstrakcję roztworami sody otrzymuje się barwnik Lac-dye, bardzo podobny do karminu. Pozostała żywica stanowi szelak.

*Purpura* starożytnych narodów pochodziła z soku różnego rodzaju ślimaków z wybrzeża morza Śródziemnego: pierwotnie bezbarwny sok ten stopniowo zabarwia się na powietrzu na fioletowo-czerwony kolor. Według nowszych badań barwnik ten jest identyczny z dwubromoindygiem.

## Ż ó ł t e.

*Żółte drzewo* — drzewo brazylijskie, z *Morus (Maclura) tinctoria*, zawiera morynę  $C_{15}H_{10}O_7$ , obok niebarwiącej macluryny  $C_{13}H_{10}O_6$ ; pierwsza z tych substancyj tworzy z tlenkiem glinowym żółtą lakę, używaną do farbowania wełny.

*Kwercytron* — żółty proszek z kory *Quercus tinctoria*, rosnącej w Ameryce Północnej, zawiera kwercytrynę  $C_{21}H_{22}O_{12}$ , która pod działaniem rozcieńczonych kwasów rozszczepia się na izodulcyt  $C_6H_{14}O_6$  i żółtą kwercytrynę, flawinę  $C_{15}H_{10}O_7$  (izomeryczną z moryną). Kwercytryna i kwercetyna tworzą z tlenkiem glinu i cyny żółte laki, używane do farbowania wełny i druku bawełny.

*Jagody szakłaku, żółte jagody* zawierają ksantoramninę, rozkładającą się pod działaniem kwasów na izodulcyt i żółtą ramnetynę  $C_{16}H_{12}O_7$ ; ostatnia przy stąpieniu ze żrącym potażem daje kwas protokatechowy  $C_6H_3(OH)_2COOH$ ; dzięki dwóm grupom wodorotlenowym w położeniu orto ma on własność utrwalać się na zaprawach. Obecnie zastąpiły je sztuczne żółcienie alizarynowe.

*Wau, żółte ziele*, pochodzi z *Reseda luteola*, zawiera luteolinę  $C_{15}H_{10}O_6$ ; z solami glinu trwale barwi jedwab.

*Kurkuma, żółty korzeń*, korzeń *Curcuma longa*, rosnącej w Azji południowej, zawiera kurkuminę  $C_{21}H_{20}O_6$ , barwi bawełnę dość trwale bez zapraw; używany bywa również na wełnę, do olejów, masła i wosku.

*Orlean* — ciasto z miąższu *Bixa orellana*, zawiera barwiącą na pomarańczowo biksynę  $C_{28}H_{34}O_6$ , o własnościach podobnych do kurkumy.

*Żółty szafran*, z rośliny tejże nazwy, używany bywa do masła i przetworów cukierniczych.

*Korzeń lukrecji* z berberyną  $C_{20}H_{17}NO_4$  — jedyny naturalny barwnik o własnościach słabo zasadowych, używany bywa do barwienia jedwabiu i skóry.

*Żółcień indyjska*, purée z Indyj Wschodnich — sól magnezowa kwasu euksantynowego, ceniona w malarstwie jako bardzo trwała farba.

*Katechu, cachou, catch* — odparowany wyciąg z różnych gatunków akacyj Indyj Wschodnich, bezkształtna brunatna masa, zawiera przeważnie bezkształtny kwas katechu-garbnikowy obok bezbarwnych krystalicznych lgielek katechiny  $C_{15}H_{14}O_6$ ; ostatnia daje przy przetapianiu z potażem żrącym kwas protokatechowy i florogluconę. Składniki katechu tworzą barwniki dopiero przy utlenianiu; z dwuchromianem potasu powstaje np. bardzo piękny brunatny barwnik na bawełnę, z tlenkiem żelaza czerni do farbowania jedwabiu, szeroko stosowana w farbiarstwie.

*Chlorofil, zieleń roślinna*, składa się z kilku barwników o wysokim ciężarze cząsteczkowym, wyciąga się ją alkoholem z zielonych liści; zawiera prócz  $C, H, O$ , także N i Mg. Służy do farbowania na zielono likierów i olejów; jest odporny na światło.



## Sztuczne barwniki organiczne

ze smoły węgla kamiennego.

Liter: *Nietzki*, Chemie der organischen Farbstoffe 1906 r., v. *Georgievics*, Lehrbuch der Farbenchemie 1921 r., *Schultz*, Farbstofftabellen 1920 r., *Muspratt*, Dopeln. III., Zwischenprodukte und Farbstoffe 1915. *Bucherer*, Lehrbuch der Färbereichemie 1914. *Fierz-David*, Operationen der Farbenchemie, 1922.

Historja barwników smołowych datuje się od badań nad smołą węglową, dokonanych w r. 1834 przez Rungego, który odkrył w niej fenol i anilinę. Anilinę, wydzieloną po raz pierwszy w r. 1826 z produktów suchej dystylacji indyga, otrzymano następnie w piątym dziesięcioleciu z benzolu, znajdującego się w smole węglowej, według metody, stosowanej jeszcze obecnie. Dzięki badaniom A. W. Hoffmana (1843—45) stała się ona jednym z najlepiej znanych związków chemicznych.

*Anilina* przy utlenieniu daje fioletowo-czerwone zabarwienie; w r. 1856 *Perkin* otrzymał z niej pierwszy sztuczny barwnik „moweinę”, a w r. 1859 *Verguin* zapomocą chlorku cynowego „fuksynę”. Wkrótce potem odkryto błękit anilinowy, w którym Hoffman w roku 1860 rozpoznał pochodną rozaniliny; do tejże grupy zaliczają się wynalezione przez niego i Lautha fioleły anilinowe. W r. 1869 Graebe i Liebermann dokonali syntezy alizaryny z antracenu; w roku 1874 Baeyer odkrył ftaleiny; w roku 1876 E. i O. Fischerowie wyjaśnili strukturę barwników rozanilinowych i dzięki temu odkryli m. i. zieleń z olejku gorzkich migdałów. W roku 1876 zaczęto opracowywać niezmiernie rozległą dziedzinę barwników azowych; od roku 1884 datują się barwniki barwiące bezpośrednio bawełnę, od roku 1893 barwniki siarkowe. W roku 1898 udało się Badeńskiej fabryce sody i aniliny otrzymać na wielką skalę sztuczne indygo, a od 1900-10 dochodzi do tego wiele innych barwników kadziowych.

Wynalezienie niezmiernej ilości nader pięknych sztucznych barwników pchnęło farbiarstwo i drukarstwo tkanin na zupełnie nowe tory. Farbiarz, który dawniej zwykł był pracować według starych wypróbowanych empirycznych formułek, nagle został zmuszony do zapoznania się z wynikami badań naukowych, które wielu szczęśliwym wynalazcom zapewniały świetne zyski; od tego czasu datuje się w Niemczech ścisła łączność między pracą naukowo-badawczą a przemysłem chemicznym i ku zobopólnemu pożytkowi-wzajemne ich na siebie oddziaływanie. Mimo iż pierwszych wynalazków z dziedziny sztucznych barwników dokonano w Anglii i we Francji, Niemcy zaś z początku musiały sprowadzać większość surowców z Anglii, zajęły one wkrótce w przemyśle barwnikowym przodujące stanowisko (drugie miejsce zajmuje Szwajcarja). Niemcy mają to do zawdzięczenia, prócz wzmózonej energii po wojnie w roku 1870, wspomnianej już okoliczności, iż najwybitniejsi chemicy (Hoffmann, Baeyer) udzielali swego współdziałania nowej gałęzi przemysłu i naukowo ją opracowywali.

Wartość ogólna produkcji barwników smołowych bywa oceniana na 400 milj. marek, z których trzy czwarte przypadają na Niemcy; około 80% niemieckiej produkcji szło zagranicę, przeważnie do Azji wschodniej. Niemcy posiadają dwadzieścia kilka wytwórni barwników smołowych, przedewszystkiem Badeńską fabrykę aniliny i sody w Ludwigshafen nad Renem, założoną w r. 1865, zatrudniającą w r. 1914 322 chemików, 266 inżynierów i techników, 1300 pracowników handlowych, 11000 robotni-



ków; zużycie węgla wynosiło około 440,000 tonn, kapitał akcyjny 54 milj. marek., — fabrykę farb dawniej Fr. Bayer & S-ka w Leverkusen, założoną w r. 1860, z 10,000 robotników (1912 r.) i kapitałem akcyjnym 54 milj. mk. (1914 r.), — wytwórnię (Farbwerke) w Höchst dawn. Meister, Lucius i Brüning, założoną w r. 1862, z 307 chemikami, 74 inżynierami, 611 handlowcami i 8054 robotnikami, (1912); z kapitałem akcyjnym 50 milj. mk. (1914). Trzy te największe fabryki w r. 1917 podniosły swoje kapitały akcyjne do 90 milj. mk., a w 1921 do 430 milj. każda. Do tego dochodzą mniejsze: Tow. Akc. fabrykacji aniliny w Berlinie-Treptow, z kapitałem akcyjnym 20 milj. mk., Cassella i Sp. w Frankfurcie nad Menem, Kalle i S-ka w Biebrich i Weiler-ter-Meer w Urdingen. Siedem tych fabryk, które już od dość dawna były połączone w dwie grupy, tworzą od r. 1917 jedną wielką wspólnotę interesów (Interessengemeinschaft) z kapitałem 383 milj. mk., mającą na celu ułatwienie sobie przewidywanej walki konkurencyjnej z zagranicą przez wymianę metod fabrykacyjnych. Na wielką skalę i według najdoskonalszych metod wytwarzają one też potrzebne im surowce pomocnicze: kwas siarkowy, solny, sodę gryzącą, chlor i t. d.; prócz tego brały one wydatny udział w opracowaniu metod syntezy kwasu azotowego i amoniaku, wskutek czego przodują i w wielkim nieorganicznym przemyśle chemicznym; zajmują się one również fabrykacją produktów przejściowych do wyboru barwników: benzolu, toluolu, aniliny, dwumetyloaniliny, fenolu, naftolu, antracenu i wielkiej ilości środków leczniczych i preparatów organicznych. Inne fabryki, jak Griesheim-Elektron, przerabiają surowce, dostarczane im przez wytwórnie smoły i koksu, wyłącznie na produkty przejściowe.

Wydóz Niemiec z uwzględnieniem przywozu wynosił:

	w r. 1905		w r. 1913	
Smola węglowa, benzol i inne surowce	—	258,500 t.	wart. 19.2 milj. mk.	
Anilina i produkty przejściowe	7750 t.	15,650 „	14,5 „	„
Barwniki anilinowe	34800 „	61,700 „	136,2 „	„
„ alizarynowe	9260 „	10,400 „	20,8 „	„
Indygo	10990 „	33,350 „	53,4 „	„

Ogólnej wartości 165 milj. mk. 244,0 milj. mk.

Barwniki znajdują się w handlu w formie stałej, często rozcieńczone dekstryną lub innymi obojętnymi substancjami, lub też rzadziej jako 20% ciasto.

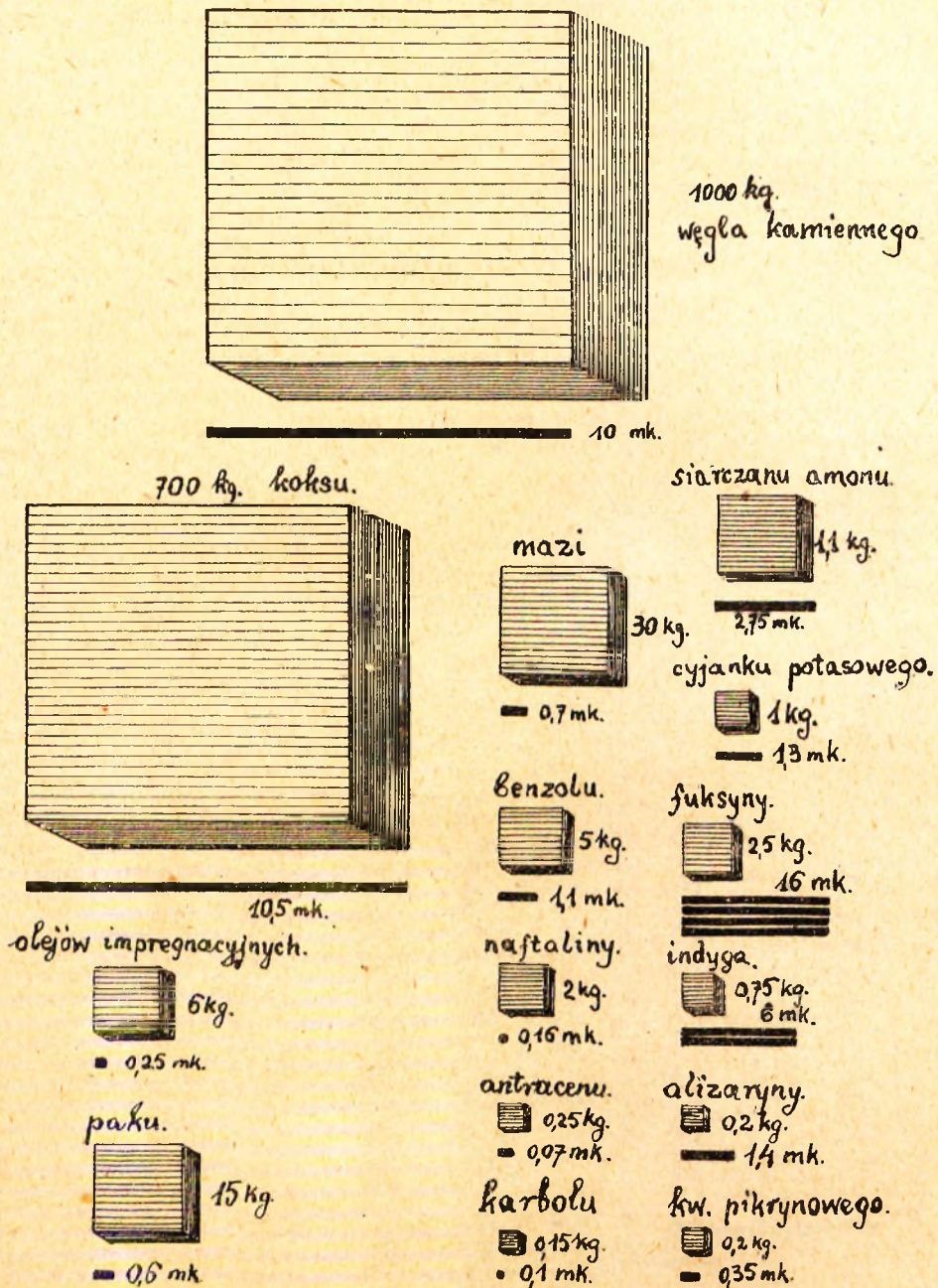
W Polsce przemysł barwników istniał przed wojną jedynie w byłej Kongresówce; na terytorjum zaborów pruskiego i austriackiego fabryk tego rodzaju nie było. Prócz dwóch filij towarzystw zagranicznych wyrabiali sztuczne barwniki w Królestwie firmy: Śniechowski i Hordliczka w Zgierzu i Wola Krzysztoporska pod Piotrkowem.

Fabrykacja polegała na przeróbce półproduktów sprowadzanych z zagranicy i ograniczała się do dwóch grup: barwników azowych i siarkowych. Wartość produkcji nie przekraczała 2½ — 3 milj. rubli rocznie. Obecnie, po odzyskaniu przez Polskę niepodległości i złączeniu się ziem polskich w jedną całość, otwierają się nowe rozległe perspektywy przed polskim przemysłem barwnikowym. Firma Śniechowski i Hordliczka, przekształciwszy się w Spółkę Akcyjną pod nazwą „Przemysł Chemiczny w Polsce”, rozporządzając znacznym kapitałem 150 milj. mk., przystąpiła już do przebudowy i znacznego rozszerzenia swych zakładów.

Szczególniej świetną przyszłość należy rokować przemysłowi sztucznych barwników w Polsce, wobec przyłączenia znacznej części okręgu przemysłowego Górnego Śląska wraz z jego niezmiernymi zasobami materiałów wyjściowych.

Sztuczne barwniki organiczne prawie bez wyjątku są pochodniami benzolu, naftaliny, antracenu i chinoliny; otrzymuje się je ze smoły węglowej. Załączony rys. 305 uwidocznia poglądowo uszlachetnienie węgla kamiennego, z jednej strony przy przeróbce na koks, który już pokrywa wartość węgla w stanie surowym, z drugiej — na benzol, naftalinę, antracen, kwas karbolowy, oleje do nasycania drzewa, pak, siarczan amonu i cyjanek potasu, jak również dalsze uszlachetnienie produktów smołowych na fuksynę, indygo, alizarynę i kwas pikrynowy (dane z roku 1910). 1000 kg. węgla kamiennego dają 2,5 kg. fuksyny, 0,75 kg. indyga, 0,2 kg. alizaryny i 0,2 kg. kwasu pikrynowego. Cena aniliny od roku 1865 do roku 1914 spadła z 4 mk. do 1,2 mk. za kg., fuksyny z 35 mk. do 6,5 mk.





Rys. 305.

Godnem jest uwagi, że sztucznie wytwarza się tylko dwa naturalne barwniki, co prawda, najważniejsze: alizarynę i indygo.

Barwniki smołowe podzielić można na:

1. Pochodne trójfenylometanu: barwniki rozanilinowe, fenolowe i ftalowe.



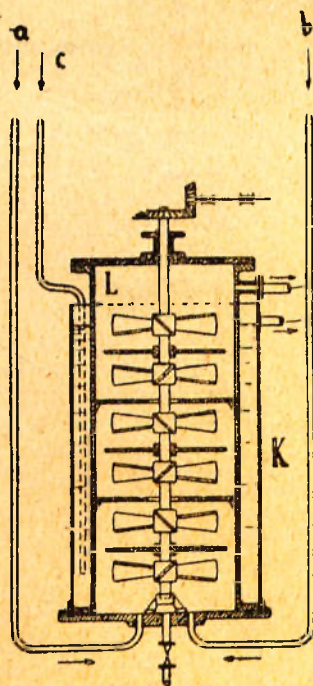
2. Barwniki azowe, do których należą również dwuaminowe i zprawowe.
3. Barwniki antracenowe.
4. „ indygowe.
5. „ siarkowe.
6. „ różne: nitrowe, chinolinowe, błękit metylenowy, safranina, induliny, czerń anilinowa i t. p.

## Barwniki trójfenylometanowe.

### A. Barwniki rozanilinowe.

Materiałem wyjściowym do fabrykacji barwników rozanilinowych są: anilina, toluidyny, metyloaniliny i ich homologi, otrzymane z benzolu i homologicznych węglowodorów smoły węglowej. Używa się jedynie czystych węglowodorów i zamienia je z początku na związki nitrowe.

*Nitrobenzol*  $C_6H_5NO_2$ . Stale mieszając i ochładzając do  $50^\circ$ , działa się na 100 części benzolu mieszaniną, składającą się ze 115 części kwasu azotowego cięż. wł. 1,42—1,45 i 160 części kwasu siarkowego  $66^\circ B\acute{e}$ , a więc mieszaniną kwasów, zawierającą 15% wody; dzieje się to najwłaściwiej w aparatach, zastosowanych do ruchu ciągłego.



Rys. 306.

Do cylindra *L* z lanego żelaza wysokości 3 mtr., podzielonego poprzecznymi ściankami na 3 oddziały i zaopatrzonego w mieszadło, stale dopływa w ilościach ściśle określonych z *a* benzol, z *b* mieszanina kwasów, podczas gdy chłodzenie odbywa się zapomocą wody, krążącej w płaszczu *k* z *c* do *d*. W temperaturze  $50 - 60^\circ$  75% benzolu nitruje się już w dolnym oddziale; u *e* wypływa nitrobenzol prawie wolny od benzolu wraz z nadmiarem  $H_2SO_4$ . Przy tego rodzaju urządzeniu aparatu wydzielanie się w razie niedostatecznego chłodzenia trujących gazów, tak częste przy stosowaniu dawnej metody perjodycznego nitrowania, jest wykluczone, gdyż gazy, powstające w dolnym oddziale, zostają pochłonięte przez górną warstwę płynu.

Przy opisanym sposobie nitrowania kwas azotowy zużywa się prawie w zupełności. Wypływająca ciecz, pozostawiona w spokoju, dzieli się po jakimś czasie w naczyniu rozdzielczym na dwie warstwy; cięższy kwas siarkowy poddaje się ponownie stężeniu, lżejszy nitrobenzol, prawie wolny od benzolu, oczyszcza się przez dystalację w próżni. Czysty, lekki, tj. wolny od homologów nitrobenzol wrze w  $206 - 207^\circ$ ; ciężar wł. 1,20.

*Anilina, Aminobenzol*  $C_6H_5NH_2$ . Redukcja nitrobenzolu odbywa się w cylindrze z lanego żelaza, zaopatrzonym w mieszadło wydrążone, które służy również jako przewód dla pary. Do 500 części  $C_6H_5NO_2$  dodaje się 50 cz. stęż.  $HCl$  i 200 cz.  $H_2O$ , następnie wsypuje się stopniowo przez lej 500 cz. opilek żelaznych. Zachodzą następujące reakcje:



$3\text{Fe} + 6\text{HCl} = 3\text{FeCl}_2 + 6\text{H}$ ;  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 6\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Wystarczy jednak znacznie mniejsza ilość kwasu solnego, niż jej wymaga pierwsze równanie, gdyż w obecności niewielkich ilości  $\text{FeCl}_2$  (albo też  $\text{CaCl}_2$ ) redukuje już metaliczne żelazo w obecności wody, utleniając się bezpośrednio na wodorotlenek żelazowy,  $2\text{Fe} + \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ . Należy unikać nadmiaru środków odtleniających. Po ukończeniu redukcji przesyca się płyn mlekiem wapiennym i oddystylowuje anilinę w strumieniu pary wodnej.

Ze 100 cz. benzolu otrzymuje się 150 cz. nitrobenzolu i 100 cz. aniliny. Przy redukcji nitrobenzolu na większą skalę elektroliza nie znajduje zastosowania.

W ten sam sposób przygotowuje się nitrotoluole  $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{CH}_3$  z toluolu; tworzą się w zmiennych ilościach płynny o-nitrotoluol i stały p-nitrotoluol o punktach wrzenia  $218^\circ$  i  $234^\circ$ ; połączenia meta powstaje tylko bardzo niewiele.

Oddziela się nitrotoluole przez krystalizację i cząstkową dystalację w próżni. Przy redukcji tworzą się aminotoluole, toluidyny.

Czysta anilina wre przy  $182^\circ$ , krzepnie przy  $-8^\circ$  i ma ciężar wł. 1,026; przy  $15^\circ$  rozpuszcza się w 31 cz. wody, łatwo w kwasach, tworząc z nimi sole; para aniliny jest trująca.

Odróżniamy „olej niebieski”, t.j., anilinę do błękitu anilinowego czyli czystą anilinę i „olej czerwony” t.j. anilinę do czerwieni; jest to mieszanina i cząsteczki aniliny, 1 cząst. orto i 1 cząst. para-toluidyny. O-toluidyna jest płynna i wre przy  $199^\circ$ , p-toluidyna jest stała, topi się przy  $45^\circ$  i wre przy  $198^\circ$ .

### Fuksyna $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{HCl}$ .

Pierwszym barwnikiem anilinowym, otrzymanym fabrycznie na wielką skalę, była fuksyna, odznacza się ona pięknym wiśniowym kolorem i nadzwyczajną siłą barwiącą; chemicznie jest ona chlorkiem rozaniliny i stanowi materiał wyjściowy do wielu innych barwników. Zasada-rozanilina  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3$  tworzy się przez utlenienie i kondensację „czerwonego oleju” według empirycznego równania:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2 + 3\text{O} = \text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Najlepiej jako środki utleniające działają kwas arsenowy i nitrobenzol.

*Sposób arsenowy.* Miesza się 500 kg. czerwonego oleju z 750 kg. gęstego roztworu kwasu arsenowego  $75^\circ \text{Bé}$  i ogrzewa arseniany powoli w  $170-190^\circ$  w żelaznych emaljowanych kotłach, zaopatrzonych w mieszadło, przyczem oddystylowuje się wodę i około  $\frac{1}{3}$  zasad, stop gęstnieje i zabarwia się na czerwono; kwas arsenowy przemienia się częściowo w kwas arsenawy; przerywa się ogrzewanie, gdy próba wykaże dostateczny stopień zabarwienia. Zakrzepły stop wylugowuje się wodą w kotłach (pod ciśnieniem; arsenian rozaniliny rozpuszcza się, pozostawiając nierozpuszczalny osad, składający się z żywicy i kwasu arsenowego. Do roztworu dodaje się soli kuchennej i nieco kwasu solnego, poczem wykrystalizowuje chlorek rozaniliny.

Ponieważ trzeba przerabiać odpadki, zawierające arsen, i niepodobna w zupełności usunąć arsenu z barwnika, sposób arsenowy wyszedł z użycia, natomiast stosuje się obecnie metodę nitrobenzolową. Olej czerwony utlenia się zapomocą nitrobenzolu i chlorku żelazowego; postępuje się przytem w ten sposób, iż w kotłach odpowiednio urządzonych ogrzewa się 100 części oleju czerwonego z 40 cz. nitrobenzolu (lub nitrotoluolu), 3 cz. opitek żelaznych i niewielką ilością  $\text{HCl}$  lub też  $\text{ZnCl}_2$  i  $\text{HCl}$  w  $180-190^\circ$ ; chlorki ułatwiają kondensację. Gotowy stop przerabia się na barwnik w podobny sposób, jak wzmiankowano powyżej, i otrzymuje się te same produkty główne i uboczne.

Wydaźność fuksyny według obydwu metod wynosi tylko  $\frac{1}{3}-\frac{1}{2}$  teoretycznej; jednocześnie tworzą się barwniki brunatne, żółte i niebieskie, tak np. chryzaniłina  $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{N}_3$ , pochodna akrydyny znana jako chlorek pod nazwą „fosfiny” lub marron”.



jak również niebieskie induliny, prócz tego duże ilości żywicy, której tworzenia się nie można uniknąć.

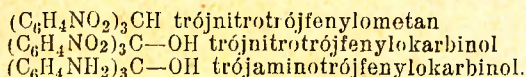
*Fuksyna* krystalizuje w większych kryształach tylko, gdy jest zupełnie czysta; trudno się rozpuszcza w zimnej wodzie, zwłaszcza zawierającej sól kuchenną, łatwo w alkoholu. Barwi jedwab i wełnę bezpośrednio, bawełnę po zaprawieniu jej taniną i emetykiem, niezbyt jest odporna na światło. Ług sodowy wydziela z roztworu fuksyny narazie czerwono zabarwiony bezwodnik zasadowy ( $C_{20}H_{19}N_3$ ?), który szybko przekształca się w trwałą, bezbarwną zasadę karbinolową  $C_{20}H_{21}N_3O$ , t. j. rozanilinę. Pył cynkowy i kwas octowy z łatwością redukują rozanilinę na bezbarwną leukanilinę  $C_{20}H_{21}N_3$ .

*Chemiczna budowa rozaniliny* (Emil i Otto Fischer 1876 r.). Sama anilina, traktowana środkami utleniającymi, nie daje barwnika; tak samo zachowuje się czysta paratoluidyna; jedynie mieszaniny z 1 cząsteczką aniliny, 1 cz. o-toluidyny i p-toluidyny wytwarzają rozanilinę  $C_{20}H_{19}N_3$ ; 2 cz. aniliny i 1 cz. p-toluidyny dają niższy homolog p-rozanilinę  $C_{19}H_{17}N_3$ , którą produkt handlowy stale zawiera.

Czysta p-rozanilina, traktowana wodorem in statu nascendi zamienia się na p-leukanilinę  $C_{19}H_{19}N_3$ , która, jak się okazało, jest identyczną z trójaminotrójfenylo-

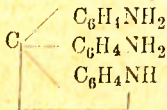


Przez dwuazotowiazek można przeprowadzić p-leukanilinę w węglowodór trójfenylometan  $C_{19}H_{16} = (C_6H_5)_3CH$  i odwrotnie można stały ten węglowodór, otrzymywany syntetycznie z benzolu działaniem chloroformu i chlorku glinowego, kolejno przekształcać na



Trzeciorzędowy alkohol-trójaminotrójfenylokarbinol — jest identyczny z p-rozaniliną; bezbarwna zasada karbinolowa, obłana kwasem, daje natychmiast zabarwione sole bezwodnika zasady barwnikowej.

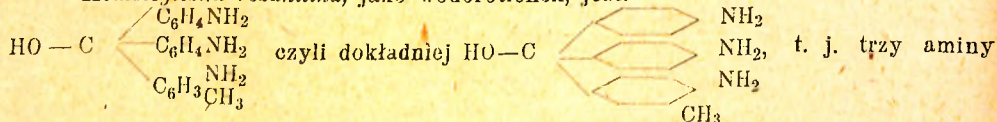
Budowę bezwodnej zasady pararozaniliny, zawartej w zabarwionych solach, wyraża się zwykle formułą:



Formule tej Nietzki nadał nową treść, przyjmując, iż zasada barwnikowa jest pochodną chinonimidu; jeśli chinonimid wyrazić formułą  $O=C_6H_4=NH$ , to zasadzie barwnikowej należy przypisać formułę  $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \end{array} > C=C_6H_4=NH$ .

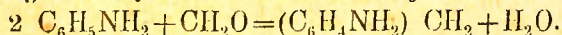
Kwas przyłącza się do jednego z trzech trójwartościowych atomów azotu, tworząc sól amonową.

*Homologiczna rozanilina*, jako wodorotlenek, jest:



znajdują się względem grupy C—OH w położeniu para. Grupa atomowa C—OH powstaje w stopie przez utlenienie grupy metylowej p-toluidyny, spajając trzy reszty aniliny, o- i p-toluidyny.

*Nowa fuksyna* Lepszą wydajność, niż poprzednio znane metody, daje synteza z aldehydem mrówkowym  $CH_2O$ , który ilościowo kondensuje się z aniliną, tworząc dwuamino-dwufenylometan (Höchst):



Dwufenylometan spaja się następnie z 1 cząsteczką aniliny (toluidyny i t.d.) i utlenia się sposobem nitrobenzolowym. Według tej me-



tody łatwo otrzymać czystą paraftuksynę i jej homologi, najłatwiej nową fuksynę  $C_{22}H_{23}N_3$ , HCl, t.j. związek zawierający pozostałość 3 cząsteczek o-toluidyny; barwi ona na kolor niebieskawo-czerwony i znacznie łatwiej rozpuszcza się w wodzie niż fuksyna.

*Kwaśna fuksyna, fuksyna S.*  $C_{20}H_{17}N_3(SO_2ONa)_2$  dwusulfonowa sól sodowa rozaniliny. Żeby fuksynę móc użyć jako „kwasowy barwnik”, sulfonuje się rozanilinę dymiącym kwasem siarkowym w  $120^\circ$ . Produkt reakcji wlewa się do wody i zobojętnia go wapnem, wskutek czego kwas siarkowy zostaje wydzielony jako gips, który zostaje odcedzony w prasie filtracyjnej; roztwór soli wapniowej rozkłada się sodą, odfiltruje węglan wapnia i odparowuje roztwór soli sodowej w żelaznych panwiach, zaopatrzonych w mieszadło. Związek ten, łatwo rozpuszczalny, znajduje coraz szersze zastosowanie w farbiarstwie wełny.

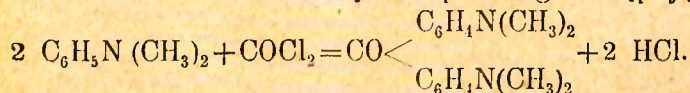
### Fiolet anilinowy.

Jeśli w rozanilinie zastąpić wodór w grupach amonowych metylem lub etylem, powstają piękne barwniki fioletowe. Z początku otrzymywano je przez działanie  $CH_3J$  lub  $C_2H_5J$  na rozanilinę, później przez działanie alkoholu metylowego i kwasu solnego; teraz za punkt wyjścia służy dwumetyloanilina  $C_6H_3N(CH_3)_2$ , którą otrzymuje się przez metylowanie aniliny; dwumetyloanilinę utlenia się na fiolet. Dzięki znacznemu zapotrzebowaniu alkoholu metylowego do fabrykacji rzeczono barwnika powstał przemysł pomienionego alkoholu.

*Fiolet metylowy* otrzymuje się przez nagrzanie pod ciśnieniem 80 kg. aniliny z 78 kg. czystego wolnego od acetonu alkoholu metylowego oraz 8 kg. kwasu siarkowego (66° Bé) w  $220^\circ$  w emaljowanych kociach żelaznych. Po dodaniu wapna oddystylowuje się zasady i oddziela dwumetyloanilinę od niewielkich domieszek aniliny i jednometyloaniliny przez cząstkową dystalację i zobojętnienie lub też przez wymrażanie. Czysty związek dwumetylowy topi się w  $-0,5^\circ$  i wrze w  $192^\circ$ ; nie powinien on nagrzewać się przy dodaniu bezwodnika kwasu octowego. Zasadę miesza się z  $2\frac{1}{2}$  cz. siarczanu miedzi, 6 cz. soli kuchennej, nieco fenolu i ogrzewa do  $60^\circ$  przy dostępie powietrza przez kilka godzin w bebnach zaopatrzonych w mieszadło. Chlorek miedziowy i fenol przenoszą tlen. Po ukończeniu utlenienia strąca się miedź siarkowodorem, rozpuszcza fiolet w HCl i wysala jako chlorek solą kuchenną. Zwykły produkt handlowy, mający charakter żywicy, zawiera cztero, pięcio i sześciometylopararozanilinę. Im większą jest ilość grup metylowych, tem barwnik ma bardziej niebieski odcień; jeszcze wyraźniej niebieskim staje się on przez wprowadzenie silniej negatywnej grupy benzylowej ( $C_6H_5CH_2$ ), (fiolet benzylowy). Określa się odcień przez dodanie do nazwy barwnika liter R. 2R itd. (roth-czerwony) lub B, 2B do 7B. (blau-niebieski).

*Krystaliczny fiolet*, fiolet 6B, mający własność krystalizowania się, jest chlorkiem czystej sześciometylopararozaniliny. Według metody, podanej przez Kerna (r. 1883), otrzymuje się go działaniem tlenochloru węgla czyli fosgenu  $COCl_2$  (punkt wrzenia  $8^\circ$ , powstaje z chloru i tlenku węgla w świetle słonecznym) na dwumetyloanilinę.

Pierwsza faza reakcji ma przebieg następujący:

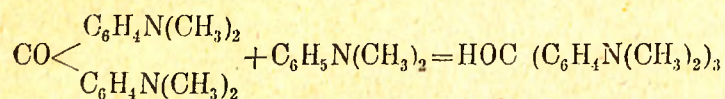


dwumetyloanilina

czterometylodwuaminobenzofenon

ostatni związek pod wpływem działania chlorków fosforu lub  $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ , lub też samego  $COCl_2$ , kondensuje się dalej z dwumetyloaniliną, tworząc sześciometylopararozanilinę.



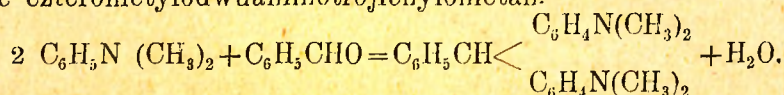


### Błękit anilinowy.

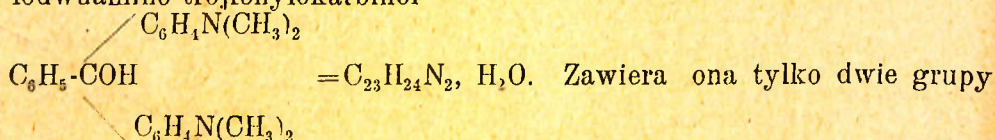
Jeśli do rozaniliny wprowadzić grupę fenyłową, znacznie bardziej negatywną niż metylowa, powstaje czysty błękit - trójfenylorozanilina  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}_3$ . Metoda fabrykacji polega na tem, iż ogrzewa się do  $180^\circ$  rozanilinę (25 cz.) z wielkim nadmiarem czystej aniliny, „niebieskiego oleju” (250 części) i z kwasem benzoesowym (3 części). Anilina po większej części oddystylowuje, częściowo zaś wstępuje w skład rozaniliny, wydzielając amonjak. Kwas benzoesowy, mimo iż pozostaje bez zmiany, jest niezbędny; działanie jego dotąd nie jest wyjaśnione. Chlorek trójfenylorozaniliny bardzo trudno rozpuszcza się w wodzie, łatwiej w alkoholu, wskutek czego nosi też nazwę „błękitu spirytusowego”. Rozległe zastosowanie znajdują jego kwasy sulfonowe, rozpuszczalne w wodzie. Stężony kwas siarkowy łatwo sulfonuje zasadę: w  $50^\circ$  powstaje jedno-, w  $90^\circ$  kwas trójsulfonowy. Sól sodowa kwasu monosulfonowego — „błękit alkaliczny” — utrwala się na bawełnie przy pomocy zaprawy emetykowo-taninowej.

### Zieleń malachitowa.

Zieleń olejku gorzkich migdałów  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$  otrzymuje się z aldehydu benzoesowego i dwumetyloaniliny. Substancje te, ogrzane na kąpeli wodnej ze środkami kondensacyjnymi, łączą się ze sobą ilościowo, tworząc czterometylodwuaminotrójfenylometan.



Dwutlenek ołowiu  $\text{PbO}_2$  utlenia czterometylodwuamino-trójfenylometan albo „zieleń leukomalachitową” na zasadę barwnikową-czterometylodwuamino-trójfenylokarbinol



metyloaminowe. Barwnik znajduje się w handlu w zielonych, metalicznie błyszczących, dobrze wykształconych kryształkach. Łatwo rozpuszczalny w wodzie barwi na kolor niebiesko-zielony; bardzo jest wydatny, względnie tani, lecz niebardzo trwały.

Aldehyd benzoesowy, olejek gorzkich migdałów otrzymujemy przez nagrzanie pod ciśnieniem chlorku benzylidenu  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHCl}_2$  z mlekiem wapiennym; wydziela się go jako kwaśny siarczyn. 40 części  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  i 100 cz.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  ogrzewa się do  $100^\circ$  z taką ilością stęż. kwasu solnego, by  $\frac{2}{3}$  części dwumetyloaniliny zostały zobojętnione; zasadę, jaka powstaje, rozpuszcza się w wodzie jako chlorowodorek i odpowiednio chłodząc, utlenia ilościowo na zasadę barwnikową, poczem rozpuszczony ołów zostaje strącony solą głąberską; wreszcie, przez dodanie chlorku cynku, wydziela się barwnik w formie podwójnej soli cynkowej lub też jako szczawian kwasem szczawiovym.

Zieleń brylantowa jest odpowiednią solą etylową.

Błękit patentowany, kwas dwusulfonowy zieleni m-oksymalachitowej, powstaje z aldehydu m-nitrobenzoesowego i dwumetyloaniliny przez przemianę  $\text{NO}_2$  w  $\text{OH}$ ,

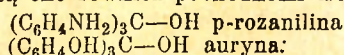


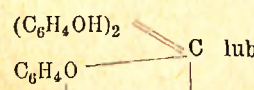
sulfonowanie i utlenienie; barwi on wełnę na bardzo trwały kolor zielonkawo-niebieski i, dzięki położeniu orto jednej grupy sulfonowej do węgla metanowego jest również odporny na ług.

*Auramina*  $C_{17}H_{21}N_3$ , HCl zasadowy barwnik o czystym żółtym odcieniu, dość odporny na światło, otrzymujemy z czterometylodwuaminobenzofenonu przez stapianie z salmiakiem. Należy go uważać za ketoimid  $NH=C-C_6H_4N(CH_3)_2$ ; gotująca woda rozkłada barwnik na keton.

### b) Barwniki fenolowe.

Analogiczny skład z pararozaniliną i rozaniliną mają barwniki, pochodzące od fenolu, auryna i kwas rozolowy; stosunek ich do fenolu jest ten sam, co poprzednio wymienionych do aniliny, są one również pochodniami trójfenylometanu.



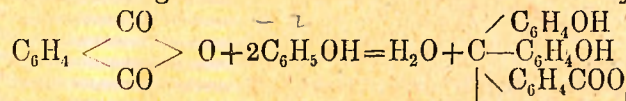
auryna istnieje jednak tylko jako bezwodnik  $C_{19}H_{14}O_3 =$   C lub

$(C_6H_4OH)_2=C=C_6H_4=O$ ; kwas rozolowy  $C_{20}H_{16}O_3$  jest metylowaną auryną.

Oba związki otrzymuje się w stanie czystym z pararozaniliny i aniliny działaniem kwasu azotawego w wodnym roztworze, przy czem grupy  $NH_2$  zostają zastąpione przez OH. Technicznie przygotowuje się zanieczyszczoną żywicami mieszaninę auryny, kwasu rozolowego i innych barwników, zwaną koraliną, przez nagrzanie w kadzi fenolu (3 części) z bezwodnym kwasem szczawiovym (2 cz.) i stęż.  $H_2SO_4$  (1 1/2 cz.); nagrzewa się tak długo, póki dwutlenek węgla nie przestanie się wydzielać. Auryna trudno się rozpuszcza w wodzie, łatwo w alkaliach, barwiąc je karmazynowo, z ziemiami alkalicznymi i metalami ciężkimi tworzy zabarwione laki, które znajdują zastosowanie w druku obić; do farbowania włókien się nie nadają. Kwas auryno-trójkarbonowy (fiolet chromowy) farbuje bawełnę zaprawioną chromem.

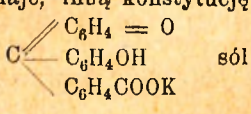
### c) Barwniki kwasu ftalowego, ftaleiny.

*Ftaleiny*, odkryte przez Baeyera w roku 1871, pochodzą od trójfenylometanu i powstają przez kondensację bezwodnika kwasu ftalowego z fenolami. Macierzystą substancją ich jest fenolftaleina  $C_{20}H_{14}O_4$ , która powstaje przy ogrzewaniu do  $120^\circ$  w ciągu kilku godzin 3 cz. bezwodnika kwasu ftalowego z 4 cz. fenolu i 5 cz. skonc.  $H_2SO_4$  lub  $ZnCl_2$



*Fenolftaleina* jest bezwodnikiem dwuoksy - karboksylotrójfenylkarbinolu  $(C_6H_2OH)_2 > COH$ , związku, będącego jednocześnie alkoholem,

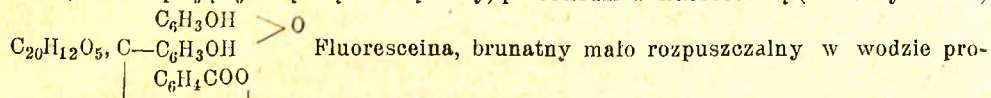
$C_6H_4COOH$  fenolem i kwasem; środki odtleniające zamieniają ją na  $(C_6H_4OH)_2CH-C_6H_4COOH$ . Fenolftaleina, żółtawy krystaliczny proszek, mało jest rozpuszczalna w wodzie i nie zabarwia jej, w alkaliach rozpuszcza się łatwo i zabarwia je na ciemnofioletowopurpurowy kolor; jest to najlepszy wskaźnik w alkalimetrii, ze względu na to jednak nieodpowiedni do barwienia włókien.

Zabarwione sole alkaliczne fenolftaleiny mają, o ile się zdaje, inną konstytucję niż bezbarwna fenolftaleina, zawierają one grupę karboksylową  sól potasową fenolftaleiny.

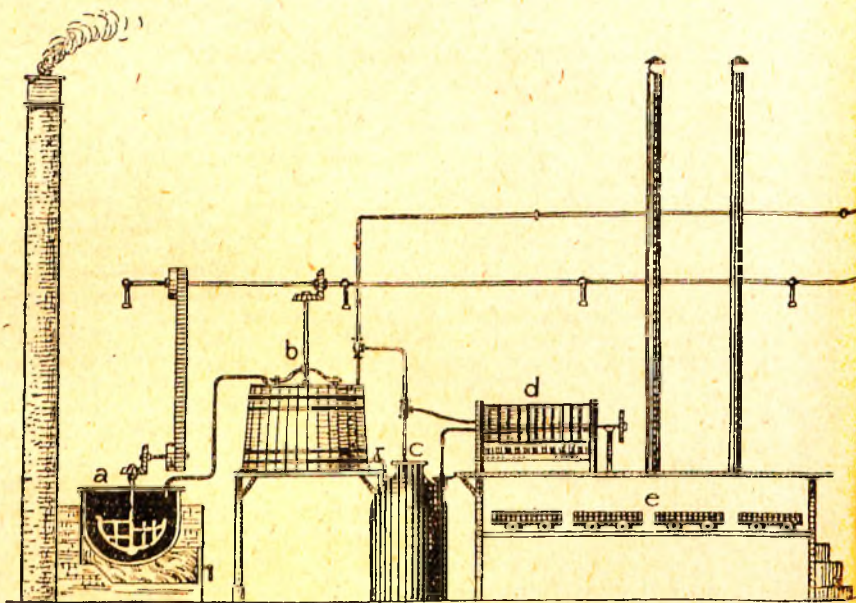


*Rezorcynofaleina.* Rezorcyna, m-dwuoksybenzol  $C_6H_3(OH)_2$  otrzymana przez stąpienie kwasu m-benzolodwusulfonowego z sodą gryzącą, kondensuje się bez dodatków w 190—200° z bezwodnikiem kwasu ftalowego na rezorcynofaleinę  $C \begin{cases} (C_6H_3(OH)_2)_2 \\ C_6H_4COO \end{cases}$

która, odszczepiając jedną cząsteczkę wody, przechodzi w fluoresceinę (dwuoksyfluoran)



szek, rozpuszcza się w alkaliach ze wspaniałą zielonkawą fluorescencją. Traktowana w alkalicznym roztworze bromem daje ona eozynę  $C_{20}H_6Br_4O_5K_2$ , barwiącą w słabo kwaśnym roztworze wełnę i jedwab w nadzwyczaj piękny różowy kolor



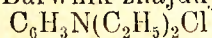
(jedwab z fluorescencją), dzięki czemu barwnik wynaleziony w r. 1871, mimo nadzwyczaj wysokiej z początku ceny (1 kg. 800 mk.), rychło znalazł zastosowanie w farbiarstwie jedwabiu.

Ze względu na nadzwyczajną siłę barwiącą używa się go do stwierdzenia łączności podziemnych żył wodnych i do odróżniania jęczmienia przeznaczonego na karm, od jęczmienia piwowarskiego (str. 547). Z innych licznych eozyn, nazywanych też barwnikami rezorcynowymi, które wszystkie są produktami podstawienia fluoresceiny, wymienimy: erytrozynę (sól potasowa czterojodofluoresceiny), różę bengalską (czterojododwuchlorofluoresceinę), floksynę (czterobromodwuchlorofluoresceinę), safrozynę (dwunitrodwubromofluoresceinę), a także estry jednometylowe i etylowe, np. primrosa (eozyna spirytusowa). Wszystkie te eozyny dają bardzo piękne różowe odcienie na jedwabiu, od żółtawego do niebieskawego, bardzo jednak są wrażliwe na światło. Sztuce chemika udało się jednak wreszcie stworzyć barwniki eozynowe, dostatecznie odporne na światło. Są to:

*rodaminy*, ftaleiny alkilowanych metaaminofenolów (Bad. A. S. F.). Otrzymuje się np. dwumetylo-m-aminofenol, sulfonując dwumetyloanilinę i stapiając powstający kwas sulfonowy  $C_6H_4 \begin{cases} N(C_2H_5)_2 \\ SO_3H \end{cases}$  z sodą gryzącą;



fenol łatwo kondensuje się z bezwodnikiem kwasu ftalowego; lub też działa się dwuetyloaminą na chlorek fluoresceiny. Barwnik znajduje się

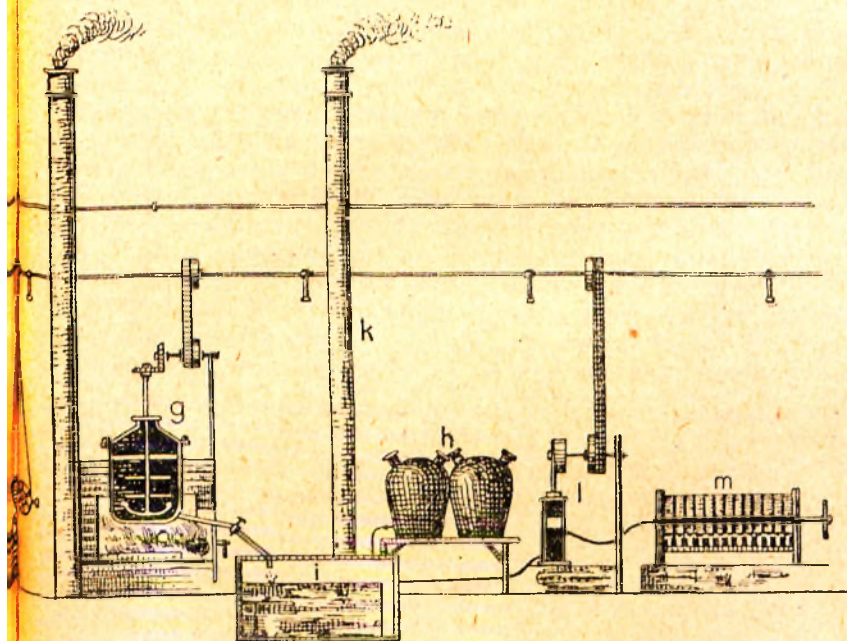


w handlu jako chlorowodorek  $\text{C}_{23}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3$ , HCl tj.  $\overset{\text{C}}{\text{C}_6\text{H}_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2} \text{O}$ , far-



buje jedwab na piękny różowy kolor z fluorescencją.

*Galeina*  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_7$ . Jeżeli kwas galusowy  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3\text{COOH}$  ogrzewać do  $190-200^\circ$  z bezwodnikiem kwasu ftalowego, powstaje galeina, przyczem pierwotnie utworzona pyrogaloftaleina  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_8$  przez utle-



nienie traci wodę i wodór. Krystalizuje z alkoholu w zielonkawo mieniących się kryształach, rozpuszcza się w alkaliach, zabarwiając je na niebieskofioletowy kolor i daje z tlenkiem glinowym i chromowym szarofioletowe laki, bardzo trwałe barwniki dla bawełny.

Jeszcze większe znaczenie ma

*cerulina*, zielen antracenowa  $\text{C}_{20}\text{H}_9\text{O}_6$ , tworząca się z galeiny przez odszczepienie wody na skutek ogrzewania z 20-krotną ilością skoncentrowanego  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Jest to pochodna antrachinonu i równa się co do trwałości alizarynie; nie rozpuszczalna w wodzie, rozpuszcza się w alkaliach, zabarwiając je na zielonkawo-niebieski kolor; laki-glinowa i chromowa barwią na kolor oliwkowy; wybarwienia są odporne na działanie światła i mydła.

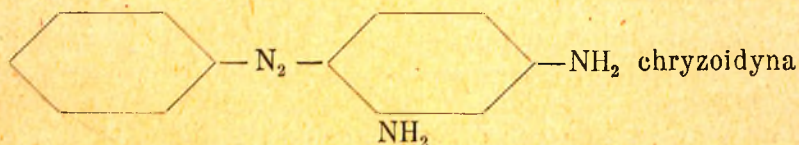
### Barwniki azowe.

Barwniki azowe stanowią najobszerniejszą i najliczniejszą klasę barwników sztucznych. Otrzymano ich już setki, a do znanych dołączają



się wciąż nowe, przyczem mniej wartościowe ustępują miejsca lepszym. Tablice Schultza z r. 1902 w ogólnej ilości 681 sztucznych barwników, znajdujących się w handlu, wymieniają 385 barwników azowych (55%), w r. 1914 z 923 barwników 461 (50%). Impuls do zbadania tej dziedziny dały prace Pawła Griessa, wynalazcy związków dwuazowych oraz następnie Caro i Witta, którzy położyli podwaliny pod nowy przemysł przez odkrycie chryzoidyny i przez fabrykację jej na większą skalę. Związki azowe zawierają dwa jednowartościowe rodniki aromatyczne spojone przez dwuwartościowy podwójny zespół atomów azotu ( $N_2$ ); przez wstąpienie grup  $NH_2$  lub  $OH$  stają się one barwnikami. Azobenzol  $C_6H_5(N_2)C_6H_5$ , zabarwiony na czerwono, sam przez się nie jest barwnikiem; gdy jednak wstąpi weń grupa aminowa, tworzy się aminoazobenzol  $C_6H_5-N_2-C_6H_4NH_2$  — żółcień anilinowa, barwnik azowy o najprostszym możliwym składzie. Barwniki azowe otrzymujemy przez działanie związków dwuazowych na aminy lub fenole w roztworze obojętnym lub alkalicznym. Najpierw przygotowuje się związek dwuazowy; w tym celu rozpuszcza się aromatyczny związek aminowy w 2 równoważn. kwasu solnego i, ochładzając lodem, dodaje się 1 równoważnik azotynu sodu. Roztwór związku dwuazowego miesza się z roztworem aromatycznym związku aminowego albo z alkalicznym roztworem fenolu albo jednego z niezliczonych kwasów sulfonowych. toluidyn, ksylidyn, fenylodwuamin, naftylamin, naftolów i t. p., przyczem wzmaganie się intensywności zabarwienia świadczy o natychmiastowym powstaniu barwnika; tenże po większej części wydziela się z roztworu; wysala się go w zupełności przez dodanie  $NaCl$ . W kwaśnym roztworze, który zawiera związek dwuazowy w postaci izomerycznej, „kopulacja-sprzęganie” składników wogóle nie następuje.

Chlorek dwuazobenzolu reaguje np. z m-fenylodwuaminą według następującego równania:  $C_6H_5N_2Cl + C_6H_4(NH_2)_2 = C_6H_5N_2-C_6H_3(NH_2)_2HCl$  (chryzoidyna). Przy tej reakcji bardzo nietrwała grupa dwuazowa ( $N_2$ ) „przekształca się na izomeryczną również dwuwartościową grupę ( $N_2$ )”. Grupa dwuazowa wstępuje w aminę w położeniu para do  $NH_2$ , o ile zaś miejsce to jest już zajęte przez inną grupę, w pozycji orto; w chryzoidynie np. obie aminy znajdują się w pozycji meta względem siebie, jedna z nich zaś w położeniu para do grupy azowej.



Odróżnia się barwniki azowe: zasadowe, kwasowe, zaprawowe, chromowe, dwuaminowe i lodowe. Zasadowe wogóle niewielkiej są wartości. Najwięcej jest kwasowo-sulfonowych; kwasowe te barwniki farbują tylko wełnę i jedwab w kwaśnych kąpielach bez zapraw. Barwniki zaprawowe zawierają fenolowe grupy ( $OH$ ) i w obecności zapraw farbują bawełnę w sposób trwały; zabarwienia stają się jeszcze trwalsze przez obrabianie ich dwuchromianami; barwniki, nadające się do chromowania, noszą nazwę chromowych. Barwniki „dwuaminowe”, jako sole sulfonowe, barwią bawełnę bezpośrednio; barwniki „lodowe” powstają dopiero na włóknie przez mieszanie ich części składowych. Przeważają barwy żółta, brunatna i czerwona, jednak znane są również barwniki azowe niebieskie i zielone, a przez zwiększenie cząsteczki otrzymano



również i barwniki czarne. Barwniki azowe zastąpiły w znacznej części naturalne: drzewo żółte i czerwone, kampsz, orseinę i koszenille.

*Aminoazobenzol*  $C_6H_5(N_2)C_6H_4NH_2$  krystalizuje się z alkoholu w złocistych igłach, rozpuszcza się w kwasach, barwiąc je na czerwono; zabarwienia jego bardzo są nie-trwałe. Nieco lepiej farbuje *żółcień trwała* lub *kwaśna*, sól sodowa kwasu aminoazoben-

zolodwusulfonowego  $C_6H_4-N_2-C_6H_3 \begin{matrix} NH_2 \\ \diagdown \\ SO_3Na \end{matrix} \begin{matrix} \diagup \\ SO_3Na \end{matrix}$ , którą się otrzymuje przez ogrza-nie powyższej zasady z dymiącym kwasem siarkowym. Sól i wolny kwas łatwo roz-puszczają się w wodzie.

*Chryzoidynę*, dwuaminoazobenzol  $C_6H_5-N_2-C_6H_3(NH_2)_2$  otrzymuje się przez dzia-łanie chlorku dwuazobenzolu na m-fenyleneodwuaminę; sól jej z 1 cz. HCl krystaliz-uje się w ciemnozielonych oktaedrach lub igłach o barwie krwi; barwi niezbyt trwale na pomarańczowo.

*Trójaminobenzol*, brunat Bismarka, brunat manchesterski, wezuwina  $NH_2C_6H_4-(N_2)C_6H_3(NH_2)_2$  powstaje w stanie nieczystym z m-fenyleneodwuaminy, gdy na nią działać kwasem azotawym w wodnym roztworze. Sól jego chlorowodorowej używa się do farbowania bawełny i skóry. Reakcja na kwas azotawy w wodzie do picia z m-feny-lenodwuaminą polega na tworzeniu się tego intensywnie barwiącego ciała.

*Oranż metylowy*, dwumetyloaminoazobenzol  $C_6H_5N_2-C_6H_4N(CH_3)_2$  powstaje z chlorku dwuazobenzolu i dwumetyloaniliny; jako zasada jest zabarwiony na żółto i służy do farbowania masła. Żółta sól czerwonego kwasu jednosulfonowego, otrzymywana z kwasu dwuazosulfonowego dwumetyloaniliny, znana pod nazwą *heliantyny*, oddaje duże usługi jako wskaźnik, ponieważ nie wskazuje słabych kwasów, jako to  $CO_2$  i  $H_2S$ .

*Oranż dwufenylaminowy*, otrzymywany z kwasu dwuazosulfanilowego i dwufe-nyloaminy, zwany też tropeoliną lub oranżem IV, farbuje wełnę na pomarańczowo. Izomeryczny kwas m-sulfanilowy, otrzymywany przez sulfonowanie nitrobenzolu i redukcję na kwas aminowy dwuazowany daje z dwufenylaminą *żółcień melanilową* tropeolinę G,  $C_6H_4.SO_3Na(1).N_2(3)C_6H_4NH-C_6H_5$ ; farbuje wełnę w kwaśnej kąpieli, dość trwale na złocisty kolor.

*Tartrazyna*, żółty barwnik, z własności swych bardzo podobny do barwników azowych, wyróżniający się swą piękną barwą i trwałością, powstaje z kwasu sulfo-nowego fenylodwiazyny i kwasu dwuoksywinowego.

Większego znaczenia barwniki azowe nabrały dopiero wtedy, gdy do wytwarzania ich zastosowano naftalinę z jej pochodnymi, naftolami i naftylaminami wraz z niezliczoną ilością ich kwasów sulfonowych, wskutek czego nabrała wartości naftalina, zawarta w znacznej ilości w smole węglowej. Naftalina  $C_{10}H_8$ , nagrzana ze stęż.  $H_2SO_4$ , daje dwa izomeryczne kwasy jednosulfonowe  $C_{10}H_7SO_2OH$ , poniżej  $100^\circ$  przeważ-nie  $\alpha$ -, przy  $160^\circ$  więcej  $\beta$ -związku; rozdziela się je zapomocą soli so-dowych; kwasy sulfonowe, stopione z sodą gryzącą, dają obydwu naftole  $C_{10}H_7SO_2OH + 3NaOH = C_{10}H_7ONa + Na_2SO_3 + 2H_2O$ .

Stapianie ze stężonym ługiem sodowym nie odbywa się już obecnie w otwartych naczyniach, lecz w zamkniętych kotłach pod ciśnieniem w  $200-300^\circ$ , przyczem tworzenie się poszczególnych związków zależne jest od temperatury. Ogrzewa się 1 cz. soli sodowej kwasu sulfonowego z 2 cz. NaOH, rozpuszcza gotowy stop w wodzie, wydziela kwasem siarkowym naftol i czyści tenże, dystalując miesza-ninę z żelaznych retort z przegrzaną parą wodną lub bez niej. Obydwa naftole są ciałami stałymi trudno rozpuszczalnymi w wodzie, łatwo rozpuszczalnymi w zasadach, o wyraźniej kwaśnym charakterze niż kwas karbolowy;  $\alpha$ -naftol topi się w  $95^\circ$  i wro w  $279^\circ$ ,  $\beta$ -naftol w  $121^\circ$  i  $286^\circ$ ; ostatni większe ma znaczenie.

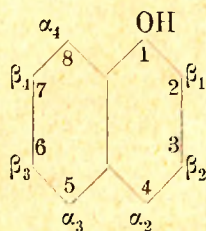
Jeżeli działać na  $\beta$ -naftol kwasem siarkowym, powstają przede-wszystkiem dwa izomeryczne kwasy sulfonowe: „kroceinowy“ i „Schäf-fera“, ostatni przeważnie w wyższej temperaturze, podobnie jak z fe-nolu powstają kwasy orto- i trwalszy p-fenylsulfonowy. Rozdziela się je zapomocą podwójnych soli sodowych; oddzielenie, którego dokonano w r. 1881 w fabryce Bayera & Co, doprowadziło do otrzymania szkar-łatu kroceinowego. Przy dalszem działaniu kwasu siarkowego powstają dwa izomeryczne dwusulfonowe kwasy  $\beta$ -naftolu; metodę rozdziału ich



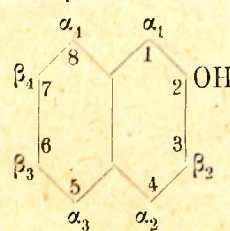
podał Baum (fabryka w Höchst 1878 r); noszą one nazwę kwasów „R” i „G” i dają szereg barwników ponsowych, które w owym czasie nadały szeroki rozgłos fabryce w Höchst.

Kwas kroceinowy i G trudniej sprzęgają się ze związkami dwuazowemi, niż ich izomery, na czym opiera się metoda oddzielania kwasu kroceinowego od Schäffera, opracowana przez A.G.F.A. (Towarzystwo fabrykacji aniliny w Berlinie). Obydwa  $\beta$ -naftole i ich kwasy sulfonowe wyraża się następującymi formułami.

$\alpha$ -naftol

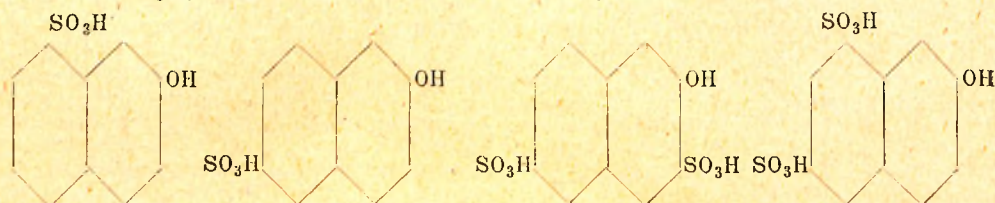


$\beta$ -naftol



Kwasy  $\beta$ -naftolosulfonowe

kwasy  $\beta$ -naftolodwusulfonowe



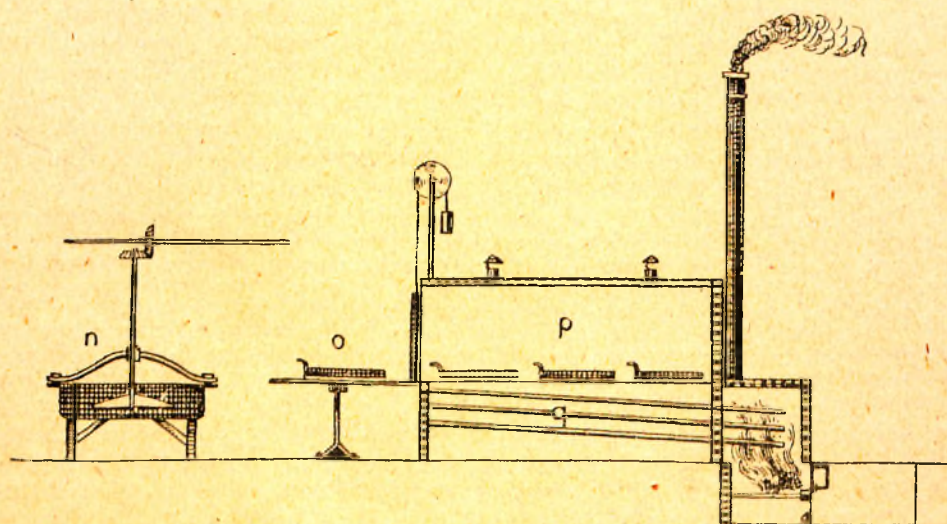
Kwas kroceinowy  
 $\alpha$ -kwas 2.8

kwas Schäffera  
 $\beta$ -kwas 2.6

kwas „R”  
2.3.6

kwas „G”  
2.6.8.

Od  $\alpha$ -naftolu pochodzą między innymi kwas  $\alpha$ -naftolosulfonowy (1.4) Nivelle-Wintera i  $\alpha$ -naftolodwusulfonowy 1.4.8. Schöllkopfa.



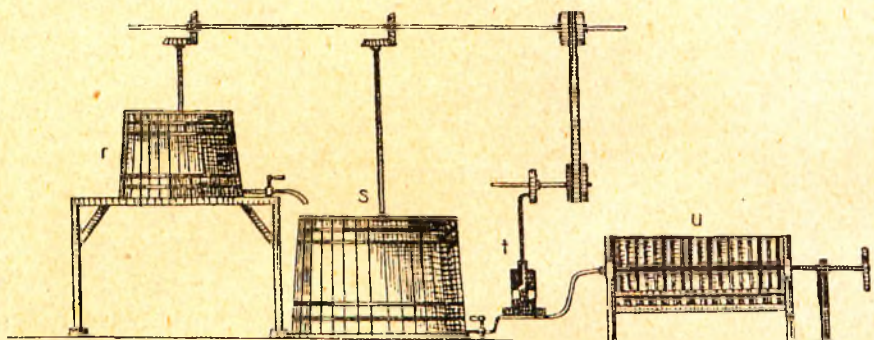
Rys. 308.

Obiedwie *naftylaminy*  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$  można otrzymać z naftolów przez ogrzanie ich pod ciśnieniem z amonjakiem w obecności chlorku cynku, łatwiej jeszcze przez ogrzanie z siarczynem amonowym. Na większą skalę otrzymuje się  $\beta$ -naftylaminę o punk-



cie topliwości 112°, wrzenia 294° z  $\beta$ -naftolu;  $\alpha$ -naftylamina z trudnością tworzy się z  $\alpha$ -naftolu; otrzymuje się ją z  $\alpha$ -nitronaftaliny, która przy nitrowaniu naftaliny powstaje prawie wolna od izomeru. Dymiący kwas siarkowy przetwarza  $\alpha$ -naftylaminę w kwas *naftionowy*  $C_{10}H_6NH_2SO_3H$  (1.4.), analogiczny do kwasu sulfanilowego. Kwasy sulfonowe  $\beta$ -naftylaminy otrzymuje się po większej części z odpowiednich kwasów sulfonowych  $\beta$ -naftolu przez ogrzanie ich z amonjakiem.

Według rysunków firmy Cassella & Co w Frankfurcie nad Menem na rys. 307—309 przedstawiony jest schematycznie przebieg fabrykacji w wytwórni barwników, która na niewielką skalę ma wytwarzać znaczną ilość organicznych preparatów. Górny poziomy szereg (rys. 307) uwidocznia fabrykację  $\beta$ -naftolu: W kotle *a*, z laneo żelaza, zaopatrzonym w mieszadło, a ogrzewanym na wolnym ogniu, odbywa się sulfonowanie naftaliny stężonym kwasem siarkowym; w kadzi *b*, po rozcieńczeniu wodą wydziela się trudno rozpuszczalna sól sodowa kwasu  $\beta$ -naftalinosulfonowego; mieszaninę spuszcza się do montejusa *c*, skąd działaniem pary zostaje ona wtłoczona do prasy filtracyjnej *d*, w której następuje oddzielenie osadu od płynu. W po-



Rys. 309.

mieszczeniu *e* odbywa się suszenie, w młynku *f* młelenie, poczem w kotle *g*, pod ciśnieniem następuje stopienie z ługiem sodowym. Stop, zawierający  $\beta$ -naftolan sodu i siarczyn sodu, rozpuszcza się w *i*, i nasycy się kwasem solnym. Wydzielający się dwutlenek siarki wydostaje się nazewnątrz przez komin *k*; *h* są zbiorniki kwasu solnego. Pompa *l* tłoczy wydzielony naftol do prasy *m*, i wymywa go tam. W górnej części widoczne są przewody parowe i transmisja, które porusza mieszadła, młynek i pompę.

By otrzymać kwas sulfanilowy, miesza się anilinę ze słabo dymiącym kwasem siarkowym w czaszy *n*, rys. 308 mieszaninę, rozłożoną na brytwannach, wsuwa się do pieca *p*, gdzie ogrzewa się ją do 180° zapomocą rur *q*, napelnionych wodą, których dolna część spoczywa w palenisku. Wytworzony kwas sulfanilowy poddaje się dwuazowaniu w kadzi *r* (rys. 309), i łączy tenże z alkalicznym roztworem  $\beta$ -naftolu w *s*. Wydziela się barwnik-oranż  $\beta$ -naftolowy, który pompa *t* tłoczy do prasy filtracyjnej *u*.

**Oranż.** Działając kwasem dwuazosulfanilowym czyli dwuazobenzolosulfonowym na oba naftole, otrzymujemy oranż  $\alpha$ -naftolowy (I) i oranż  $\beta$ -naftolowy (II)  $C_6H_4(SO_3Na)-N_2-C_{10}H_6OH$  w postaci soli sodowych rozpuszczalnych w wodzie. Pierwszy z nich jako barwnik niewielkie ma znaczenie, drugi trwale i dobrze barwi wełnę i jedwab. Na tym przykładzie uwidocznia się już duża różnica, jaka zachodzi między izomerycznymi pochodnymi naftaliny co do ich własności barwierskich.  $\alpha$ -naftol sprzęga się w położeniu para (1.4.),  $\beta$ -naftol w pozycji orto (2.1), Analogiczny do kwasu sulfanilowego kwas *naftionowy* daje po dwuazowaniu z  $\beta$ -naftolem czerwień trwała, rokcelinę  $C_{10}H_6(SO_3Na)-N_2-C_{10}H_6OH$  pierwszy znany produkt, mogący zastąpić orseilę (Caro 1877 r.).

**Pons, szkarłat i bordo.** W r. 1878 fab. w Höchst (Baum) otrzymała mnóstwo nowych barwników z kwasu  $\beta$ -naftolodwusulfonowego R,

[Czł. 2. 1878] 2. 1878







Czerwień na sukno B  $C_6H_4(CH_3)-N_2-C_6H_3(CH_3)-N_2-C_{10}H_4(SO_3Na)_2-OH$   
aminoazotoluol (kwas R 2.3.6.)

Czerń naftolowa B  $C_{10}H_5(SO_3Na)_2-N_2-C_{10}H_6-N_2-C_{10}H_4(SO_3Na)_2-OH$   
kwas dwusulfonowy  $\alpha$ -naftylamina kwas R (2.3.6.)  
 $\beta$ -naftylaminy  
(2.6.8.)

Rozrost tych i następných grup barwników azowych ściśle jest związany z odkryciem i wyodrębnieniem wielkiej ilości kwasów sulfonowych naftolu, dwuoksynaftaliny, naftylaminy i aminonafolów.

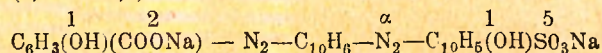
### Barwniki zaprawowe i chromujące się.

Daleko lepiej utrwalają się na włóknie kwasowe barwniki, zawierające fenolowe grupy wodorotlenowe, dzięki którym tworzą się nierozpuszczalne laki barwnikowe. Barwniki takie, zwane zaprawowemi, znajdują, zwłaszcza z zaprawami chromowemi, szerokie zastosowanie w farbiarstwie wełny i bawełny i w zupełności zastępują naturalne jagody szaklakowe, kwercytron i drzewa farbiarskie, w tej liczbie i kampsesz. Pierwszym przedstawicielem tych trwałych barwników zaprawowych była żółcień alizarynowa GG (Nietzki 1887 r.), podobna do alizaryny ze swych własności, różniąca się od niej jednak co do swego składu; jest ona pochodną kwasu salicylowego, który wogóle dostarczył największej ilości tych barwników dzięki położeniu orto względem siebie grup OH i COOH.

Barwniki z kwasów m- i p-oksobenzoowego tworzą zapomocą grup wodorotlenowych również laki, które jednak słabo przylegają do włókna.

Żółcień alizarynowa GG (żółcień antracenowa) tworzy się z dwuazowanej m-nitro-niliny przez połączenie jej z kwasem salicylowym  $C_6H_4NO_2-N_2-C_6H_3-(OH)COOH$ ; czerwona żółcień alizarynowa R powstaje w ten sam sposób z p-nitraniliny; kwas salicylowy w połączeniu z kwasem  $\beta$ -naftylaminosulfonowym (2.6.) daje żółcień alizarynową G (żółć chromową), kwas salicylowy zaś z kwasem m-aminobenzoesowym żółcień diamentową.

Podobne barwniki otrzymuje się z homologicznych do kwasu salicylowego kwasów krezotynowych i z kwasu o-naftolokarbonowego. Doskonała czerń diamentowa F (dawniejsza), barwiąca z zaprawami chromowemi wełnę i bawełnę o wiele trwalej, niż kwasowe barwniki czerń naftolowa i naftylaminowa, — jest barwnikiem dwuazowym, w którego skład wchodzi: kwas aminosalicylowy,  $\alpha$ -naftylamina i kwas  $\alpha$ -naftolosulfonowy (1,5 lub 1,4)



Od barwników zaprawowych różnią się nieco barwniki chromujące się; są to również kwasowe barwniki azowe z grupami wodorotlenowymi, często zaś i amidowemi; wyfarbowane na wełnę w kwaśnej kąpieli, dają zwykle nietrwale wybarwienia, utrwalają się jednak na włóknie bardzo mocno przez działanie dwuchromianu potasu i kwasu siarkowego, przyczem odcień wybarwienia staje się ciemniejszy (ciemnoniebieski, brunatny lub czarny). Dwuchromian działa jako zaprawa i jednocześnie utleniająco; zaprawianie przed farbowaniem lub zaprawianie fluorkiem chromu po wyfarbowaniu nie jest w danym razie wskazanem.

Pierwszemi barwnikami chromującemi się były chromatropy (Höchst 1890 r.). Kwas dwuoksynaftolodwusulfonowy (1.8.3.6.) zwany chromatropowym, w którym grupy wodorotlenowe stoją w położeniu peri (1.8.), daje ze związkami dwuazowemi chromatropy; są to barwniki, które farbują wełnę w kąpieli kwaśnej na kolor czerwono-fioletowy; pod działaniem dwuchromianu czerwień zamienia się na niebieskawą czerń. Inne barwniki chromujące się znane są pod nazwami palatynów chromowych (Bad. A.S.F.) kwasowych alizaryn (Höchst), antracenchromowych (Cassella), eriochromo-



wych lub salicynowych. Barwniki te częściowo są identyczne. Są to po większej części pochodne kwasów aminofenoloi aminonaftolosulfonowych z grupami NH<sub>2</sub> i OH w położeniu orto, np.

Barwnik	Związek dwuazowy	sprzężony
Czerń palatynowo-chromowa (czerń alizarynowa kwasowa)	Kwas dwuaminofenolosulfonowy (2.6.1.4) albo nitraminofenolosulfonowy	z β-naftolem lub kwasem β-naftolosulfonowym (2.6.)
Czerń palatynowo-chromowa 6B (Błękit alizarynowy kwasowy)	Kwas aminonaftolosulfonowy (1.2.4.)	z β-naftolem
Czerwień palatynowo-chromowa (czerwień alizarynowa kwasowa)	Kwas antranilowy	z kwasem β-naftolosulfonowym R.
Czerń diamentowa PV (nowa)	Kwas o-aminofenolosulfonowy (2.1.4.)	z dwuoksynaftaliną (1.5.)

Dalej czerń benzochromowa, barwiąca sama przez się na ciemno-niebiesko, dająca jednak czerń odporną w praniu, na światło i kwasy po traktowaniu dwuchromianem potasu.

### Barwniki dwuaminowe,

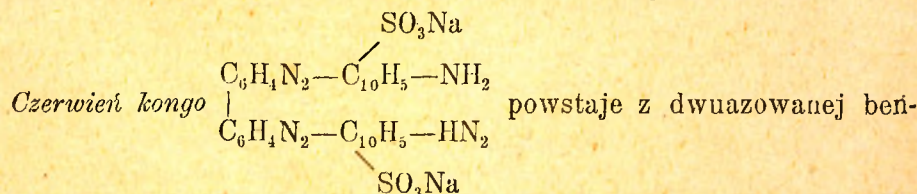
zwane też benzydynowemi. Są to barwniki dwuazowe lub, ściślej się wyrażając, czteroazowe, odznaczające się tem, że barwią bawełnę bez zapraw, której to własności brakowało wszystkim poprzednio znanym barwnikom sztucznym i naturalnym z wyjątkiem orleanu i kurkumy. Pierwszy barwnik benzydynowy, czerwień kongową, wynalazł w r. 1884 Böttiger; opracowany został ten dział w latach 1885 — 1895 przeważnie przez fabryki Bayer & Co, Cassellé & Co, i Akcyjne Towarzystwo Wyrobu aniliny (A.G.F.A.). Większość ich pochodzi od benzydyny, dwupara-

amino-dwufenylu  $\left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{-}^4\text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-}^1\text{NH}_2 \end{array} \right.$ , otrzymywanego w sposób następujący:

Przez ogrzanie z pyłem cynkowym i sodą gryzącą redukuje się nitrobenzol na hydrazobenzol  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-NHC}_6\text{H}_5$ , który, przy ogrzaniu z rozcieńczonym kwasem solnym, przekształca się w izomeryczną bardziej trwałą benzydynę; tę ostatnią wydziela się jako zasadę ługiem sodowym lub też jako trudno rozpuszczalny siarczan. Benzydyna krystalizuje się z gorącej wody w listkach o punkcie topliwości 122°. W ten sam sposób otrzymuje się z o-nitrobenzolu homologiczną tolidynę

$\left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^4\text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{NH}_2 \end{array} \right.$  i z nitroanizolu  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OCH}_3$  dwuanizydyne  $\left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3 \left\langle \begin{array}{l} ^3\text{OCH}_3 \\ | \\ ^4\text{NH}_2 \end{array} \right. \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{-}^4\text{NH}_2 \\ | \\ ^3\text{OCH}_3 \end{array} \right.$  dalej

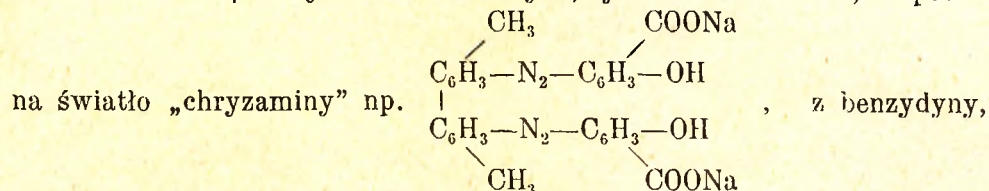
etoksybenzydynę i inne. Oprócz tych pochodnych dwufenolu dają też barwniki dwuaminowe: p-fenyldwuamina, dwuaminostylben i niektóre inne dwuaminy. Benzydyna i tolidyna tworzą przeważnie czerwone, dwuanizydyna bardziej niebieskawe barwniki.



zydyny przez sprzężenie jej z cząsteczką kwasu naftionowego. Jest to czerwony proszek, barwiący bawełnę w odcień czerwieni tureckiej. Wybarwienie bardzo jest nietrwałe na kwasy, z których najslabsze nawet zmieniają odcień na niebieski. Mimo to używa się go dużo, zwłaszcza



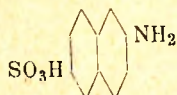
w krajach wschodnich, poza tem znajduje zastosowanie jako wskaźnik. Nieco mniej wrażliwe na kwasy są benzopurpuryny B,4B,6B z tolidyny i kwasów  $\alpha$ -lub  $\beta$ -naftylaminosulfonowych, jak również żółte, odporne



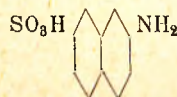
względnie tolidyny i kwasu salicylowego, wszystkie często używane.

Gdy własność barwienia bawełny bez zapraw nadaje omawianej grupie benzydyna, to stopień odporności poszczególnych barwników na działanie kwasów zależy przede wszystkim od sprzężonego z zasadą kwasu sulfonowego; jak o odkryciu czerwonych barwników na wełnę zdecydowało otrzymanie różnych kwasów naftolosulfonowych, tak otrzymanie trwałych barwników dwuaminowych ściśle jest związane z wyodrębnieniem nowych kwasów naftylaminowych zwłaszcza szeregu  $\beta$ . Otrzymuje się je przez sulfonowanie  $\beta$ -naftylaminy albo przez ogrzewanie kwasów  $\beta$ -naftylosulfonowych z chlorkiem cynku i amonjakiem w autoklawach.

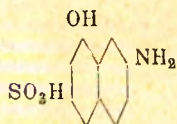
Najważniejsze z nich są:



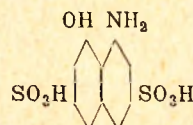
Kwas  $\beta$ -naftylamino  $\beta$ -sulfonowy  
kwas Brönnera (z kwasu Schäffera,  
str. 610).



Kwas  $\beta$ -naftylamino- $\delta$ -sulfonowy (2,7)  
z  $\beta$ -naftylaminy w wyższej temp.  
(kwas F. Weinberga).



kwas aminonaftolosulfonowy G (2.8.6.)  
z odpowiedniego kwasu  $\beta$ -naftolodwu-  
sulfonowego G



kwas aminonaftolosulfonowy H (1.8.3.6.)  
(pochodna  $\alpha$ -naftylaminy)

Z kwasów jednosulfonowych—kwas Brönnera daje z tolidyną benzopurpurynę B, gdy tymczasem z czystego kwasu F otrzymuje się z tolidyną niebieskawą czerwień dwuaminową, z nieczystym kwasem  $\delta$  mniej piękną deltapurpurynę. Kwas aminonaftolowy G, sprzężony w alkalicznym roztworze, daje z benzydyną, dwuanizydyną i etoksybenzydyną kilka rodzajów czerni dwuaminowej; sprzęga się on również w kwaśnym roztworze, tworząc inny szereg barwników. Jedną cząsteczką tegoż kwasu G wraz z jedną cząsteczką kwasu salicylowego dają z benzydyną trwałą czerwień dwuaminową F, odznaczającą się znacznym stopniem odporności na kwasy. Z kwasu aminonaftolosulfonowego H z tolidyną i dwuanizydyną otrzymuje się niebieskie barwniki: piękny błękit dwuaminowy 3B i czysty niebieski dwuaminowy. Trwała żółcień dwuaminowa powstaje z dwuaminodwufenylomocznika i 2 cz. kwasu salicylowego; trwałe szkarłat benzoesowy zawiera kwas aminonaftolosulfonowy I (2.5.7.), który również daje szereg cennych barwników.

Odcień wielu barwników dwuaminowych pogłębia się i zyskuje na trwałości, gdy sprzęgać je ponownie z aminami, tak np. czerń ciemna bezpośrednia (Directtiefschwarz) powstaje z barwnika, składającego się z benzydyny, kwasu H i m-fenylendwuaminy, na który działa się dwuazowaną aniliną; korzystnym też nieraz bywa dwuazowanie barwnika na włóknie i sprzęganie go z „wywoływaczami” fenolami (dla niebieskich odcieni (lub dwuaminami (dla czarnych odcieni): jako przykład przytoczyć można czerń dwuaminową z benzydyny oraz kwasów G i H, którą dwuazuje się po wyfarbowaniu na włóknie i sprzęga z m-fenylendwuaminą; często też sto-



suje się obrabianie (traktowanie) wybarwienia dwuchromianem potasu lub solami miedzi.

O barwnikach lodowych patrz farbiarstwo str. 650.

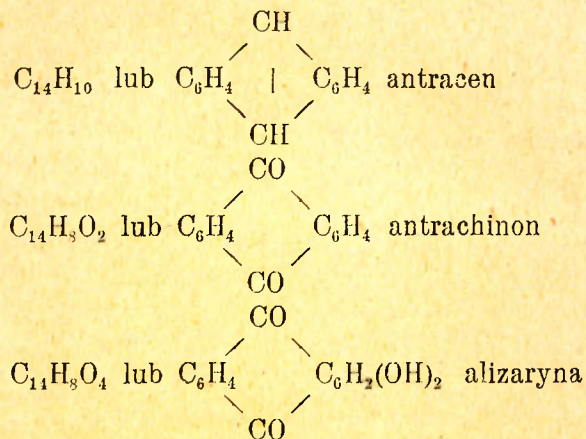
### Barwniki antracenowe.

Najważniejszym ze wszystkich sztucznych i naturalnych barwników, stosowanych w farbiarstwie i drukarstwie, jest obok indyga, alizaryna, otrzymywana aż do roku 1869 wyłącznie z korzenia marzanny, obecnie wytwarzana sztucznie z jednego ze składników smoły węglowej.

*Marzanna, krap.* *Rubia tinctorum*, krzew wysokości około 1 m., znany już w starożytności, sprowadzony został w XVII-tym wieku do Francji, gdzie na znacznych przestrzeniach (Avignon, Alzacja) rozwinęła się jego uprawa; od r. 1869 atoli zaczęła się ona chylić ku upadkowi i wkrótce zaniechano jej w zupełności. Marzanna zawiera w swych korzeniach kilka glukozydów: rubian, kwas rubianowy, kwas ruberytrynowy  $C_{26}H_{28}O_{14}$ , z których przez fermentację lub działanie kwasów można wydzielać barwniki: alizarynę  $C_{14}H_6 O_2(OH)_2$  i purpurynę  $C_{14}H_5 O_2(OH)_3$ .

Do farbowania używano zmielonych korzeni z zawartością około 1% barwnika, albo wydzieloną z nich przez fermentację mieszaninę barwników (kwiat krapu, garansyna).

W roku 1865 udało się Graebe'mu i Liebermannowi otrzymać z alizaryny przez redukcję jej antracenu, w roku zaś 1869 dokonać słynnej syntezy barwnika z tego węglowodoru; alizaryna jest dwuoksyantrachinonem.



Antracenu o temperaturze topnienia  $213^\circ$  krystalizuje się w błyszczących listkach o niebieskawej fluorescencji, które na świetle polimeryzują na dwa antraceny. Surowy antracenu z smoły węglowej oczyszcza się zapomocą pirydyny lub płynnego amoniaku lub sody gryzącej, doprowadzając w ten sposób zawartość jego do 80—90%, następnie utlenia się dwuchromianem potasu i  $H_2SO_4$  na antrachinon, sulfonuje i stapia wytworzony kwas jednosulfonowy z sodą gryzącą z dodatkiem chloranu potasu, przyczem tworzy się alizaryna. Fabrycznie nie wytwarza się absolutnie czystego antracenu.

Produkt 80—90 procentowy rozpuszcza się przez dystalację w strumieniu pary wodnej, poczem nagrzewa się go ze skoncentrowanym dwuchromianem potasu i kwasem siarczanym w skrzyniach drewnianych, wyłożonych ołowiem. Wydzielony surowy antrachinon oczyszcza się, działając nań stężonym kwasem siarkowym, w którym rozpuszcza się on bez zmiany i wydziela się ponownie za dodaniem wody, gdy tymczasem domieszki pozostają w roztworze jako kwasy sulfonowe; nakoniec sublimuje się go w strumieniu pary wodnej. Kwaśny odparowany ług chromowy, pod-



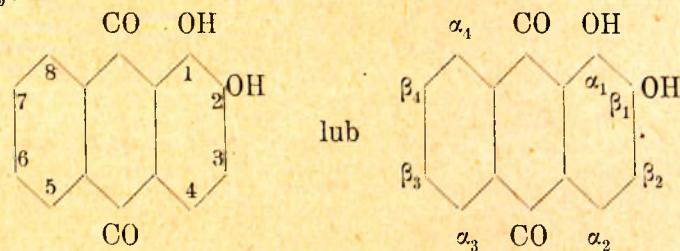
dany elektrolizie w komorach z przegrodami, regeneruje się, poczem można go użyć ponownie.

Graebe i Liebermann przeprowadzali początkowo czysty antrachinon (punkt topl. 273°) w dwubromoantrachinon i stapiali tenże z alkalkjami na alizarynę. Sposób ten, zastosowany na większą skalę, okazał się jednak niewykonalnym, dopiero metoda wynaleziona wkrótce potem jednocześnie przez Caro (B.A.S.F.) i Perkina (Anglja), polegająca na stapianiu kwasu antrachinojednosulfonowego z alkalkjami, wytworzyła przemysł alizaryny. Godnem jest uwagi, iż materiałem wyjściowym do otrzymania alizaryny jest kwas jedno a nie dwusulfonowy; ten ostatni daje początek trójoksyantrachinonom. Ponieważ kwas siarkowy 66° Bó sulfonuje antrachinon dopiero w bardzo wysokiej temperaturze, zastosowano kwas siarkowy dymiący; zrazu sprowadzano go z Pilzna, potem wytwarzano go według metody Cl. Winklera, a począwszy od r. 1885 według metody kontaktowej B.S.A.F.

Ogrzewa się jedną część antrachinonu z jedną częścią 30—40 procentowego dymiącego kwasu siarkowego przez dłuższy czas do niezbyt wysokiej temperatury (około 150°), przyczem powstaje przeważnie kwas β-jednosulfonowy obok niewielkiej ilości kwasów dwusulfonowych. Z mieszaniny wydziela się kwas β-jednosulfonowy w formie trudno rozpuszczalnej soli sodowej. Przy bardziej energicznem oddziaływaniu dymiącego kwasu siarkowego powstają dwa kwasy dwusulfonowe, a wkońcu kwas ftalowy.

Sól sodowa kwasu antrachinojednosulfonowego, stopiona z sodą gryzącą, daje alizarynę, przyczem pierwotnie wytworzony jednooksyantrachinon pobiera z powietrza jeszcze jeden atom O; o wiele właściwiej jednak doprowadzać tlen przez dodanie obliczonej ilości chloranu sodu; stapia się nie w otwartem naczyniu, lecz ogrzewa pod ciśnieniem ze stężonym ługiem sodowym w zamkniętych żelaznych cylindrach, umieszczonych w kąpeli z oleju, w ciągu kilku dni do 200°  $C_{14}H_7O_2SO_3Na + 3NaOH + O_2 = C_{14}H_6O_2(OH)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$ . Gotowy stop rozpuszcza się w wodzie i strąca alizarynę kwasem siarkowym; wydziela się ona w brunatnych kłaczkach, które odcedza się w prasach filtracyjnych i wymywa. Po rozrobieniu wodą, produkt jako 20% „pasta” idzie na sprzedaż.

*Alizaryna*,  $C_{14}H_6O_2(OH)_2$ , krystalizuje się w pomarańczowo-czerwonych igłach, łatwo rozpuszcza się w bezwodnym kwasie octowym, trudno w alkoholu i wodzie; może być sublimowana. Zawiera w położeniu orto dwie grupy wodorotlenowe (1.2.), które ze względu na ich charakter fenolowy, mogą być zastąpione tlenkami metali. Rozwinięty wzór alizaryny jest



W alkalkjach rozpuszcza się, zabarwiając roztwór na kolor ciemnofioletowy, i tworzy nierozpuszczalne laki: z tlenkiem glinu (i wapnem) czerwona, z tlenkiem chromowym brunatnofioletową a tlenkiem żelazowym czarnofioletową; są to właściwe barwniki alizarynowe, z których najważniejszą jest czerwień glinowa. Czysta alizaryna, alizaryna N „do błękitu” daje niebieskawą czerwień, gdy tymczasem zwykła żółtawa” alizaryna G do czerwieni” składa się z mieszaniny alizaryny z dwoma trójoksyantrachinonami  $C_{14}H_5O_2(OH)_3$ , izo-albo antrapurpuryną (1. 2. 7.) i flawopurpuryną (1. 2. 6.), które przez stapianie z NaOH i NaClO<sub>3</sub> tworzą się w ten sam sposób z obydwu kwasów antrachinonodwusulfonowych, jak alizaryna z kwasu jednosulfonowego.

Flawopurpuryna daje odcień najbardziej żółtawy. Zawarta w korzeniu marzanny *purpuryna*, trzeci trójoksyantrachinon (1.2.4), który



można otrzymać przez utlenienie alizaryny  $MnO_2 + H_2SO_4$ , mało jest używana. Natomiast bardzo ważny jest antragal, również trójoksyantrachinon, który otrzymujemy nie z antrachinonu, lecz przez kondensację równej ilości cząsteczek kwasów galusowego i benzoosowego w obecności stęż.  $H_2SO_4$ ; z solami chromowymi tworzy on brunatne laki, wskutek czego znany jest też pod nazwą „brunatu alizarynowego albo „brunatu antracenowego”. W ciągu lat pięćdziesięciu, które minęły od syntezy alizaryny, osiągnięto znacznie więcej niż sztuczne odtworzenie barwników marzanny. Odkryto wielką ilość nowych oksyantrachinonów, które co do technicznej wartości nie ustępują alizarynie. Ważnym teoretycznie i praktycznie jest przytem fakt, że wprawdzie wszystkie antrachinony tworzą laki zabarwione, lecz najlepiej utrwalają się na włóknie te produkty podstawienia alizaryny, które zawierają dwie grupy wodorotlenowe w położeniu orto. Cała ta grupa barwników antracenowych, których rozbudowa w latach 1890—1900 jest dziełem przeważnie fabryk: Badeńskiej i „Höchst“, stały się prawie jeszcze ważniejszymi dla farbiarstwa wełny, niż dla drukarstwa na bawełnie. Jeśli działać na alizarynę silnie dymiącym kwasem siarkowym (R. Schmidt i Bohn 1890) tworzą się zrazu kwasy sulfonowe, z nich zaś przy jednoczesnym wydzielaniu  $SO_2$  powstaje czterooksyantrachinon, bordo alizarynowe  $C_{14}H_3O_2(OH)_4$  (1.2.5.8.), które z zaprawą chromową daje bordo. Utleniając związek ten  $MnO_2 + H_2SO_4$ , otrzymujemy odpowiadający purpurynie pięciooksyantrachinon, cyjaninę alizarynową  $C_{14}H_3O_2(OH)_5$  (1.2.4.5.8.), dającą z chromem czerwony błękit, oraz połączenie sześciooksy-błękit antracenowy. Jest to najtańszy błękit rzeczonyj grupy; otrzymuje go się z dwunitroantrachinonu lub też bezpośrednio z antrachinonu działaniem dymiącego kwasu siarkowego; z chromem daje on lakę niebieską.

*Alizaryny kwasowe.* Z barwników alizarynowych otrzymuje się również wielką ilość kwasów sulfonowych, będących w handlu w formie soli sodowych, rozpuszczalnych w wodzie i znanych pod nazwami: czerwien alizarynowa 1WS, 2WS, błękit kwasowy alizarynowy BB i inne; barwniki te są stosowane li tylko w farbiarstwie wełny i barwią podobnie jak niesulfonowane substancje macierzyste; jako zaprawy po wybarwieniu używa się przeważnie fluorku chromu. Co do składu swego różnią się one zasadniczo od barwników chromujących się tejże nazwy, opisanych poprzednio na str. 613. Przy sulfonowaniu antrachinonu w obecności niewielkiej ilości siarczanu rtęci powstaje przeważnie kwas  $\alpha$ -jednosulfonowy, który z mlekiem wapiennem daje  $\alpha$ -oksyantrachinon; wogóle mleko wapienne działa w ten sposób, iż grupy sulfonowe zostają w zupełności zastąpione przez wodorotlenki bez jednoczesnego utlenienia (Höchst). Kwas siarkowy dymiący utlenia antrachinon na chinizarynę, dwuoksyantrachinon (1.4.) i dalej na wielooksyantrachinony. Wiele z tych nowych oksyantrachinonów, nie mających charakteru barwników, daje cenne amino- i anilidooksyantra-

1.5.                      4.8.                      2.6.

chinony, np. safirol alizarynowy—kwas antrachinonodwuoksydnuaminodwusulfonowy, barwiący wełnę w kwaśnej kąpieli bez zapraw na kolor niebieski, podobnie jak błękit anilinowy, łączący jaskrawość odcienia rozaniliny z trwałością alizaryny.

*Błękit alizarynowy*  $C_{17}H_7NO_2(OH)_2$ . Najpiękniejszym i najtrwałszym, ale też i najdroższym barwnikiem grupy alizarynowej jest błękit alizarynowy, co do swej wartości w farbiarstwie wełny i bawełny nie ustępujący indygu. Otrzymuje się go przez ogrzanie  $\beta$ -aminoalizaryny z nitrobenzolem, gliceryną i  $H_2SO_4$ , według reakcji, którą zastosował następnie Skraup do syntezy chinoliny z aniliny, nitrobenzolu, gliceryny i  $H_2SO_4$ ; związek ten należy uważać za chinolinę alizaryny (Graebe). Błękit alizarynowy jest proszkiem brunatnofioletowym, nierozpuszczalnym w wodzie, rozpuszczalnym w alkaliach, które barwi na niebiesko; z tlenkiem chromowym daje trwałą niebieską lakę. Ponieważ farbowanie,



szczególniej zaś drukowanie nierozpuszczalnej substancji nastęca dużo trudności, używa się rozpuszczalnej w wodzie podwójnej soli z kwaśnym siarczynem sodu; jest to błękit alizarynowy S handlu; przez ogrzanie z wodą wydziela się z niego nierozpuszczalny barwnik. I w ten barwnik można działaniem dymiącego kwasu siarkowego wprowadzić nowe grupy wodorotlenowe, otrzymując w ten sposób „zieleń alizarynową”, „błękit indygowo-alizarynowy” i inne.

*Indantreny.* Jeśli  $\beta$ -aminoantrachinon  $C_{14}H_7O_2-NH_2$ , powstający z kwasu antrachinonosulfonowego i  $NH_3$ , ogrzać ze stężonym ługiem sodowym i niewielką ilością saletry do  $200-300^\circ$ , to wydziela się wodór i powstaje indantren  $C_{14}H_6O_2(NH_2)C_{14}H_6O_2$  (Bohn 1901); przy rozpuszczaniu stopu w wodzie wypada on jako niebieski proszek. Indantren jest jednym z najtrwalszych barwników, jakie odkryto w ostatnich czasach. Łącząc w sobie własności indyga i barwników antrachinowych, jest on barwnikiem kadziowym, rozpuszczającym się, jako niebieski hydroindantren w silnie alkalicznych redukujących kadziach, i wydzielający się z nich na powietrzu jako nierozpuszczalny indantren. Barwi on bawełnę bardzo równomiernie i zupełnie odpornie na światło, pranie i tarcie, z odcieniem o wiele żywszym, niż indygo; tylko na chlor jest on nieco więcej wrażliwym od indyga. Na wełnę się nie nadaje, gdyż wymaga kadzi silnie alkalicznej. Bardziej trwałemi na chlor są: indantren C „dwubromindantren” i „błękit indantrenowy GCD”, powstający przy działaniu wody królewskiej na indantren.

Jeśli stapiać aminoantrachinon z sodą gryzącą przez czas dłuższy, lub też, jak to się dzieje przy fabrykacji na większą skalę działać na  $\beta$ -aminoantrachinon pięciochlorkiem antymonu, to przez utlenienie i odszczepienie wodoru powstaje żółcień indantrenowa, zwana dawniej „flawantrenem”  $C_{28}H_{12}N_2O_2$ , która jest również barwnikiem kadziowym o jaszkrawym żółtym odcieniu i wielkiej trwałości. Opracowanie tej dziedziny dało mnóstwo nowych cennych barwników kadziowych, przede wszystkim barwniki *algolowe*, np. błękit algolowy 3G (dwuoksyindantren), błękit algolowy R (dwumetyloindantren), czerwień algolową R (dwubenzozoiloaminoantrachinon), żółcień algolową 3G (sukcyniloaminoantrachinon) i wiele innych pochodnych aminoantrachinonów; cena ich nie jest zbyt wygórowaną.

Z zachowania i własności dość podobną do barwników alizarynowych jest czerni alizarynowa „naftazaryna”, dwuoksynaftochinon  $C_{10}H_4O_2(OH)_2$ , otrzymywana z dwunitronaftaliny; tworzy ona ciemno mieniące się kryształy, rozpuszcza się w alkaliach, zabarwiając roztwór na niebiesko, z chromem daje ciemnofioletową laskę; dalej *galoflawina*  $C_{13}H_6O_3(?)$  — produkt utlenienia kwasu galusowego, dająca z chromem trwałą żółcień; wreszcie cały szereg barwników, znanych pod nazwą żółcień alizarynowych, z pomiędzy których żółcień alizarynowa C (galacetofenon)  $CH_3COC_6H_2(OH)_3$  jest również barwnikiem ketonowym.

## Barwniki indygowe.

Indygo jest najdawniej znanym barwnikiem; użycie jego w farbiarstwie sięga zamierzchłych czasów; w staroegipskich grobowcach znaleziono na mumjach wstążki zabarwione na niebiesko indygiem. Naturalne indygo pochodzi z Indyj Wschodnich (z Bengalu), prócz tego z Indyj Holenderskich (Jawy) i Środkowej Ameryki (Guatemali); eksport z Indyj Wschodnich wyniósł w roku 1895—70 milj. mk., w roku 1905 już tylko 8 milj. mk. Indygo występuje w roślinie podzwrotnikowej *Indigofera tinctoria*, znajduje się szczególnie w liściach (0.2—0.8%)



w formie indykanu, który zdaje się być glukozydem indoksyłu. Również i europejski urzet (*Isatis tinctoria*), który dawniej uprawiano na szerzą skalę w Turyngji, zawiera nieco indykanu.

Krzew indygowy ścina się na krótko przed okresem kwitnienia, składa w ścisłe warstwy i zalewa ciepłą wodą (25—40°). Po 2—3 godzinach indykan zaczyna się rozpuszczać, wydzielając CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>, zapewne pod wpływem specjalnych enzymów. Po kilku godzinach spuszcza się żółtawo zabarwiony roztwór do kadzi, w których ulega on dalszej przeróbce przez uderzanie płynu długimi kijami; przy zetknięciu się z powietrzem barwnik utlenia się i wypada. Po odstaniu się osadu spuszcza się ciecz, wygotowuje pozostały gąszcz wodą, przenosi na filtry, odprasowuje w skrzynkach drewnianych i wysusza.

Naturalne indygo dostarczone bywa na rynki handlowe w niebieskich kostkach o zawartości 20—80%; indygo jawskie zawiera zwykle 60—80% barwnika, bengalskie 55—65%. Prócz błękitu w skład jego zwykle wchodzi nieco bezwartościowej „czerwieni indygowej” (indyrubiny), brunatu indygowego, kleju indygowego i popiołu. Z urzetu nie wydziela się błękitu: liście zbite w bale znane są w handlu pod nazwą kulistego urzetu (*Kugelwaid*); używa się ich jako dodatku do kadzi fermentacyjnych.

Po dokonaniu przez A. Baeyera pierwszej syntezy błękitu indygowego w roku 1878, do której przyłączyło się wkrótce kilka innych, w roku 1897 udało się Bad. A.S.F. otrzymać fabrycznie sztuczne indygo. Od tego czasu fabryki, zwłaszcza Badeńska i „Höchst”, wytwarzają barwnik ten po cenach tak niskich, że naturalne indygo straciło na wartości i uprawa jego po większej części została zarzucona. Zresztą zakres zastosowania indyga się zmniejszył, gdyż zastąpiły je częściowo inne niebieskie barwniki (błękit alizarynowy i antracenyowy, indantren, błękit opatentowany, barwniki chromujące się i siarkowe).

Przywóz i wywóz z Niemiec wynosił (wywóz po większej części w formie 20% ciasta).

PRZYWÓZ

W roku 1895	17945	cent. metr.	po 1200 mk.	— 21,5	mlj. mk.
„ 1905	1973	„	„	603	„ — 1,2 „
„ 1913	580	„	„	670	„ — 0,39 „

WYWÓZ

W roku 1895	6580	cent. metr.	— 8,2	mlj. mk.
„ 1905	111648	„	„	— 25,7 „
„ 1913	333530	„	„	— 53,3 „

Sztuczne czyste indygo B.A.S.F. znajduje się w handlu jako delikatny niebieski proszek lub jako 20% doskonale rozrobione ciasto. — Zawiera ono 98—99% czystego indyga i wolne jest od czerwieni indygowej i innych domieszek. 1 kg. (100%) kosztował przed wojną 8 mk.

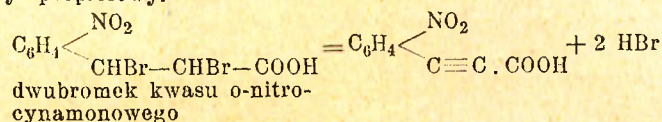
*Błękit indygowy* C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>—niebieski proszek o miedzianoczerwonym połysku powierzchni jest nierozpuszczalny w wodzie, alkoholu-eterze, rozcieńczonych kwasach i ługach, nieco rozpuszczalny w chloroformie, absolutnym kwasie octowym, fenolu, terpentynie, łatwo rozpuszczalny w mieszaninie bezwodnego kwasu octowego i siarkowego, jako siarczan. Przy ostrożnem ogrzewaniu ulatnia się częściowo bez rozkładu, tworząc purpurową parę, która, zgęszczając się, wytwarza niebieskawoczerwone igielki. W obecności zasad redukuje się na biel indygową C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, tworzącą rozpuszczalne sole z alkalicznymi albo wapnem; z roztworu tlen powietrza wydziela znów niebieski barwnik. Z „kadzi” słabo alkalicznego roztworu bieli indygowej daje się indygo wyfarbować jednakowo trwale na wełnie i bawełnie. Biel indygowa znajduje się też w handlu, jako stała i trwała na powietrzu sól sodowa.

Inny sposób rozpuszczania indyga polega na traktowaniu go słabo dymiącym kwasem siarkowym. Powstaje rozpuszczalny dwusulfonowy



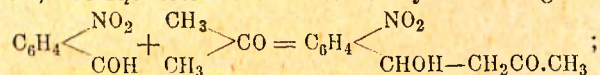
kwasy indyga  $C_{16}H_8N_2O_2(SO_3H)_2$ , z silnie dymiącym zaś kwasem siarkowym kwas tetrasulfonowy; sól sodowa kwasu dwusulfonowego znana jest pod nazwą indygo-karminu; stanowi ona niebieski proszek, łatwo rozpuszczalny w wodzie, i jest barwnikiem kwasowym, zdatnym do użytku jedynie do farbowania wełny.

*Syntezy indyga.* Ad. Baeyer, wyjaśniwszy budowę izatyny i poznawszy, że jest ona wewnętrznym bezwodnikiem kwasu o-aminobenzoloikarbonowego  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CO}$  lub tautomerycznie  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{COH}$ , dokonał w r. 1880 syntezy jej z kwasu cynamonowego. Przy nitrowaniu kwasu cynamonowego powstają pochodne jej orto i para, przyczem pierwsza z nich tworzy się w przeważającej ilości; połączenie orto przeprowadzamy w dwubromek, który działaniem ługu sodowego zamienia się na kwas ortonitrofenylopropiolowy.

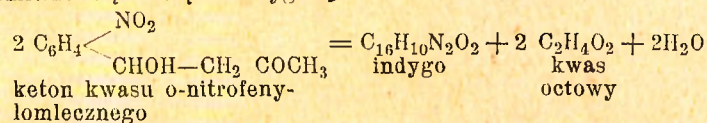


Przy nagrzewaniu z ługiem sodowym kwas nitrofenylopropiolowy rozpada się, przy jednoczesnym przesunięciu się atomów, na izatynę i dwutlenek węgla  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}\equiv\text{C}\cdot\text{COOH} \end{matrix} = C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{matrix} \text{CO} + \text{CO}_2$ ; w obecności środka odtleniającego np. glukozy, której nadmiaru należy unikać, izatyna in statu nascendi przechodzi w błękit indygowy, który z żółtawego roztworu wydziela się w niebieskich kryształkach. Próba, przedsięwzięta przez B.A.S.F. otrzymania w ten sposób indyga na większą skalę, nie udała się wskutek zbyt wysokiej ceny kwasu o-nitrocynamonowego.

Za punkt wyjścia do innej syntezy służy o-nitrobenzaldehyd, który kondensuje się z acetonem, tworząc keton kwasu o-nitrofenylolekowego

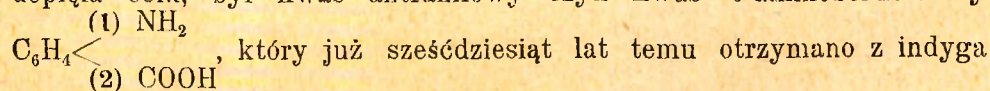


Keton ten, ogrzany z alkalkami, na skutek przegrupowania się atomów, dość gładko przemienia się w błękit indygowy



Kwaśny siarczyn ketonu pod nazwą „soli indygowej” bywa używany w drukarstwie. Otrzymaniu barwnika tą drogą stoi jednak na przeszkodzie zbyt wygórowana cena o-nitrobenzaldehydu, względnie potrzebnego do przygotowania go o-nitrotoluolu.

Materiałem, przez którego użycie B.A.S.F. w r. 1897 nareszcie dopięła celu, był kwas antranilowy czyli kwas o-aminobenzoesowy

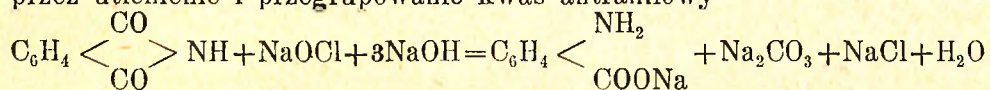


przez stapianie tegoż z potażem gryzącym; na innej drodze trudno było go wtedy zdobyć. B.A.S.F. wytwarza go z imidu kwasu ftalowego, a tenże z naftaliny, substancji taniej i będącej do rozporządzenia w dowolnej ilości.

Jeśli naftalinę ogrzać do 200—250° z 15 częściami kwasu siarkowego w obecności niewielkiej ilości siarczanu rtęci, powstają narazie kwasy sulfonowe, które przekształcają się w bezwodnik kwasu ftalowego, przyczem wydziela się  $SO_2$  i  $CO_2$ . Bezwodnik daje z amonjakiem



ftalimid  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle NH$ , ten zaś z chlorkiem wapna lub NaOCl przez utlenienie i przegrupowanie kwas antranilowy



Również łatwo otrzymać kwas antranilowy z kwasu o-chlorobenzoesowego przez ogrzanie go z amonjakiem w obecności śladów miedzi; bez tego dodatku reakcja nie następuje; o-nitrotoluol, traktowany sodą gryzącą, w znacznej części przemienia się w izomeryczny kwas antranilowy.

Kwas antranilowy łączy się z kwasem jednochloroctowym, tworząc kwas fenyloglicyno-o karbonowy  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NHCH_2COOH \\ COOH \end{array} \right\rangle$ ; ten ostatni przez stapianie z sodą gryzącą przechodzi, wydzielając wodę, w kwas *indoksylo-*  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ C(OH) \end{array} \right\rangle C-COOH$ , względnie w *indoksy-*  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ C(OH) \end{array} \right\rangle CH$ , lub tautomerycznie w  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2$ .

*Indoksył* jest „połączeniem leuko” — błękitu indygowego; środki utleniające, np  $FeCl_3$ , lub już nawet działanie powietrza w alkalicznym roztworze przemieniają go w barwnik  $2C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2 + O_2 =$   
 $= C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ CO \end{array} \right\rangle C=C \left\langle \begin{array}{c} NH \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_4 + 2H_2O$ .

Po rozpuszczeniu surowego stopu indoksyloвого w wodzie strąca się z niego barwnik bezpośrednio wodą.

*Synteza Heumanna* polega na stapianiu fenyloglikokolu (kwasu fenylaminooctowego z sodą gryzącą, przyczem tworzy się indoksył  $C_6H_5NH \left\langle \begin{array}{c} NH \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2COONa + NaOH = C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} NH \\ CO \end{array} \right\rangle CH_2 + 2 NaOH$ .

Wydajność atoli jest mała, gdyż wskutek wysokiej temperatury topnienia wytworzony indoksył po większej części znów ulega rozkładowi. Przez drobną modyfikację sposobu, mianowicie przez zastosowanie amidku sodu, topiącego się w 120°, frankfurecka fabryka Roessler & Co obniżyła temperaturę topnienia w przybliżeniu do 200°; według metody tej, która daje zupełnie dobre rezultaty, pracuje fabryka w Höchst. Azot z amidku sodu ulatnia się jako  $NH_3$ , ze stopu indoksyloвого wydziela się błękit w sposób, już wyżej wskazany.

Sposób fenyloglikokolowy obywa się bez drogiego kwasu antranilowego; jako materiał wyjściowy służy nie naftalina, lecz benzol, gdyż anilina z kwasem jednochloroctowym daje fenyloglikokol. Obie metody, stosowane w przemyśle, wymagają dużych ilości kwasu jednochlorooctowego, do którego wytworzenia używa się około 5000 tonn absolutnego kwasu octowego; tenże pochodzi z 300,000 m<sup>3</sup> drzewa.



Chloru do chlorowania bezwodnego kwasu octowego dostarcza elektroliza chlorków metali alkalicznych. Wielkie ilości dwutlenku siarki, które ułaniają się przy utlenianiu naftaliny na kwas ftalowy, w znacznej mierze dodały bodźca i przyczyniły się do opracowania metody kontaktowej otrzymywania kwasu siarkowego.

*Indygoïdy.* Podobnie jak sztuczne otrzymywanie alizaryny zachęciło do dalszych badań nad grupą barwników antracenowych, tak i synteza indyga dała pochop do wytworzenia w latach 1900 — 1910 wielkiej liczby sztucznych indygoïdów, nie spotykanych w naturze; wszystkie te związki rozpuszczają się w wodzie w obecności alkalicznych środków odtleniających, utrwalają się z tego rodzaju „kadzi” na wszystkich rodzajach włókna i są poczęści jeszcze trwalsze od indyga. Posiadamy je we wszystkich możliwych odcieniach, lecz szczególnie wielką jest liczba reprezentantów niebieskich i czerwonych odcieni; znane są one w handlu pod nazwą barwników indygonowych, tioindygowych, cibowych i helindonowych. Odróżniamy już przeszło 100 barwników, co do których wartości rozstrzygnie dopiero przyszłość; ceny ich przeważnie są wysokie.

W odcień czysto niebieski, więcej jaskrawy i czysty, niż błękit indygowy barwi indygo czterobromowane, znane w handlu pod nazwą indyga 4B lub błękitu „ciba” oraz indygo czterochlorowane (indygo brylantowe); odcień czerwono-niebieskawy ma dwubromoindygo (indygo 2B, błękit „ciba” B, błękit helindonowy 2B). Odcień zielonkavo-niebieski właściwy jest sześciobromo- i dwumetyloindygu, żółty—bromowanemu benzoïloindygu (żółcień indygowa, żółcień „ciba”).

Bardzo ważnym związkiem grupy indygoïdów i cennym jako barwnik jest *tioindygo* (Friedländer 1905), zawierające zamiast obydwu

amidów 2 atomy siarki  $C_6H_4 \begin{matrix} S \\ \diagup \\ CO \end{matrix} > C = C < \begin{matrix} S \\ \diagdown \\ CO \end{matrix} C_6H_4$ . Analogicznie z syn-

tezą indyga z kwasu antranilowego, otrzymuje się je z kwasu tiosalicylowego  $C_6H_4 \begin{matrix} SH \\ \diagup \\ COOH \end{matrix}$ , który z kwasem chlorooctowym tworzy kwas

tioglikolokarbonowy  $C_6H_4 \begin{matrix} SCH_2COOH \\ \diagup \\ COOH \end{matrix}$ ; z tego ostatniego powstaje

przy ogrzaniu tioindoksyl  $C_6H_4 \begin{matrix} S \\ \diagup \\ CO \end{matrix} > CH_2$ , następnie zaś i tioindygo.

Pod nazwą „czerwień tioindygowa B” tioindygo znajduje się w handlu jako proszek lub ciasto; z kadzi wodorosiarkawych barwi trwale w praniu, na światło i na chlor. Stanowisko pośrednie między błękitem indygowym i tioindygiem zajmuje co do swego składu szkarłat tioindygowy  $C_{16}H_9NSO_2$ , z jedną grupą imidową i jednym atomem siarki, produkt podstawienia naturalnej (otrzymanej również syntetycznie) indy-rubiny, izomerycznej z błękitem indygowym, ale bezwartościowej jako barwnik.

*Szkarłat ciba*, czerwień ciba, fiolet ciba, szkarłat helindonowy, brunat helindonowy, oranż helindonowy i t.d. są to przeważnie pochodne tioindyga i szkarłatu, z jednym lub dwoma atomami siarki; mają one



charakter barwników kadziowych; podobnie jak barwniki siarkowe można je również barwić z kąpieli, zawierających siarczek sodu.

Syntetyczne dwubromoindygo (6.6) jest identyczne z barwnikiem ślimaków purpurowych, których sok był w starożytności nader ważnym i bardzo cenionym barwnikiem na wełnę, farbującym ją na różne fioletowe odcienie. Z 12.000 sztuk ślimaków purpurowych z morza Śródziemnego (*Murex purpurea*) Friedländer otrzymał przez utlenienie bezbarwnego soku na powietrzu 1.4 gr. czystego barwnika i znalazł, iż jest on identyczny z wymienionym syntetycznym dwubromoindygim, jednym z możliwych 28 izomerów. Uprawiane w starożytności barwienie purpurą uległo od XII-go stulecia zapomnieniu i zapewne więcej już nie odżyje, gdyż nie daje zbyt trwałych odcieni.

### Barwniki siarkowe, sulfinowe.

Dużego znaczenia nabrały w ostatnich czasach barwniki siarkowe; są to barwniki, farbujące włókno bawełny bez zapraw w sposób trwały; mają one poza tem zaletę taniości, dzięki czemu rugują coraz bardziej mniej trwałe barwniki benzydynowe. Wynalazcą ich jest Vidal, który w r. 1893 zgłosił patent na czerń, nazwaną jego imieniem; dziś do klasy tej zalicza się kilkaset barwników, wynalezionych i opracowanych głównie przez firmę Cassella (w latach 1905 — 1910). Budowa chemiczna ich nie została dotąd wyjaśniona. Otrzymuje się je przez nagrzewanie najrozmaitszych związków chemicznych, przeważnie połączeń aminowych, oksyaminowych i nitrowych z siarką i siarczkiem sodu (najczęściej  $\text{Na}_2\text{S}_2$ ), z wodą lub bez niej, w różnych temperaturach, niskich i wysokich. Najważniejszym materiałem wyjściowym jest p-aminofenol  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\text{OH}$ , który daje czerń Vidala i inne czarne barwniki.

Cassella nazywa swe barwniki siarkowe bezpośrednimi (immedial); otrzymuje on czerń bezpośrednią z dwunitrofenolu (1.2.4.), inną czerń i brunat z dwunitrooksydwufenylaminy, „czysty błękit bezpośredni” — z dwumetylo-p-amino-p-oksydwufenylaminy, żółcień bezpośrednią z m-toluilendwuaminy przez stapianie jej na sucho z S, przyczem wydziela się  $\text{H}_2\text{S}$ . Badeńska fabryka aniliny nazywa barwniki te kryogenami i otrzymuje „czerń kryogenową” (czerń trwałą) i brunat kryogenowy z dwunitronaftaliny (1,8) przez ogrzanie jej z roztworem  $\text{Na}_2\text{S}$  bez wielosiarczku, inną jeszcze „czerń kryogenową” z dwunitrofenolu (1.2.4.); identyczne z nią są prawdopodobnie czerń katigenowa (Beyer & Co.) i czerń tiogenowa (Höchst). Siarkowemi, pyrogenowemi, tionowemi itd. zowią się wytwory innych fabryk. Prócz czerni i błękitów znane są też brunatne, żółte i zielone barwniki. Wiele jeszcze innych materiałów, np. indofenol, a nawet trociny, dają barwniki zdatne do użytku.

Barwniki siarkowe są to ciała bezkształtne, nierozpuszczalne w wodzie, rozpuszczalne w roztworach siarczku sodu, z których kwasy wydzielają je bez zmiany. Barwi się je z dodatkiem siarczku sodu na bawełnie niezaprawionej i utrwała na powietrzu. Wogóle są one bardzo odporne na tarcie, pranie i na światło. Może należy je uważać za dwusiarczki, które rozpuszczają się w  $\text{NaSH}$  jako wodorosiarczki, na włóknie zaś ponownie utleniają na nierozpuszczalne dwusiarczki.

Nowsze barwniki *hydronowe* otrzymuje się przez stapianie z siarką produktów kondensacji bezwartościowego dotąd karbazolu z nitrozofenolem; są to bardzo trwałe, odporne na chlor barwniki, rozpuszczają się zarówno w siarczku sodowym, jak w wodorosiarczynie jako barwniki kadziowe. Błękit *hydronowy* ma wartość indygowego.

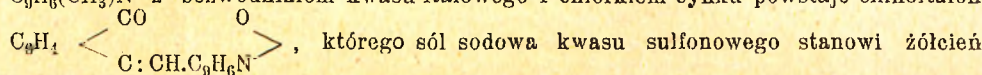


## Barwniki różnych grup.

**Czerń anilinowa**—cenny barwnik na bawełnę o składzie  $C_{18}H_{31}N_3$  otrzymujemy w formie bezkształtnego fioletowoczarnego proszku, zupełnie nierozpuszczalnego w wodzie i alkoholu, o własnościach słabo zasadowych. Powstaje on przez utlenienie aniliny dwuchromianem potasu i kwasem siarkowym albo też chromianem miedzi; w handlu niema go jako gotowego barwnika, lecz stale wytwarza się go dopiero na włóknie  $8C_6H_5-NH_2 + 11O = C_{18}H_{31}N_3 + 11 H_2O$ . Jeśli utlenienie jest niedostateczne, powstaje czerń zielonkawa. W ten sam sposób utlenia się aminodwufenylaminę na jeszcze lepszą, nie zieleniejącą, czerń dwufenylaminową.

**Barwniki nitrowe.** Grupa nitrowa ( $NO_2$ ) posiada własności silnie barwnikotwórcze; większość związków nitrowych jest zabarwiona na żółto lub pomarańczowo, zwłaszcza zaś te z nich, które zawierają jednocześnie grupę aminową obok wodorotlenowej; znaczna ich liczba stanowi barwniki zdadne do użytku. Najstarszym z pomiędzy nich jest kwas pikrynowy; barwi on na żółty siarkowy kolor, nie jest atoli odporny w praniu, używa się go do farbowania jedwabiu. Dwunitro  $\alpha$ -naftol (żółcień Martiusa)  $C_{10}H_7(NO_2)_2OH$ ; otrzymywana z kwasu  $\alpha$ -naftolodwusulfonowego działaniem kwasu azotowego, barwi na żółty kolor, również mało jest odporna w praniu. Żółcień naftolowa S, kwas dwunitro- $\alpha$ -naftolosulfonowy, powstaje z kwasu  $\alpha$ -naftolotrój-sulfonowego i kwasu azotowego, używana bywa jako trudno rozpuszczalna sól potasowa, barwi podobnie jak żółcień Martiusa, lecz trwalej.

**Barwniki chinolinowe.** Chinolina znajduje się w smole węglowej i sztucznie można ją otrzymać według metody Skraupa, przez kondensację nitrobenzolu i aniliny z gliceryną w obecności stęż.  $H_2SO_4$ . Przy ogrzewaniu metylocholinoliny (chinaldiny  $C_9H_6(CH_3)N$  z bezwodnikiem kwasu itałowego i chlorkiem cynku powstaje chinofalon



którego sól sodowa kwasu sulfonowego stanowi żółcień chinolinową; barwi on na kolor czysto żółty, podobnie jak kwas pikrynowy, lecz jest trwały w praniu; ze względu jednak na wysoką cenę zastosowanie jego jest dość ograniczone.

**Czerwień chinolinowa**  $C_{26}H_{18}N_2.HCl$ , która powstaje z nieczystej chinoliny przez działanie  $C_6H_5CCl_3$ , i cyjaniny używane bywają w fotografii jako czułe na światło sensybilizatory.

**Safraninę**  $C_{21}H_{20}N_4.HCl$ —piękny zasadowy barwnik o odcieniu różowym, otrzymujemy przez utlenienie 1 cząsteczki p-toluidendwuaminy z 2 cz. o-toluidyny. P-toluidendwuamina  $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$  powstaje przez redukcję aminoazotoluolu, pochodzącego od o-toluidyny; materiałem wyjściowym są produkty dystalacji stopu fuksyny. Mieszanie zasad utlenia się  $K_2Cr_2O_7$  lub  $MnO_2$  według równania:

$C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2 + 2C_6H_4(CH_3)NH_2 + 20 = C_{21}H_{20}N_4 + 4H_2O$ . Prócz wzmiankowanej „tolusafraniny” znane są homologi np. fonosafranina  $C_{18}H_{14}N_4.HCl$ ; produkt techniczny jest mieszaniną różnych zasad. Safranina barwi bawełnę, zaprawioną taniną z dodatkiem żółtych zasadowych barwników na kolor czerwono szkarłatowy, jedwab na różowo z piękną fluorescencją, podobnie jak niebieskawe eozyiny. Wybarwienia mało są odporne na światło.

Najstarszym barwnikiem anilinowym, otrzymywanym fabrycznie, jest moweina fenylowana safranina), powstająca przy utlenianiu aniliny dwuchromianem potasu. Safraniną szeregu naftalinowego jest będąca dawniej w wielkim użyciu czerwień magdala  $C_{30}N_{20}N_4.HCl$ . Blisko spokrewniona z safraninami fenylorozindulina  $C_{28}H_{19}N_3$ , czerwony zasadowy barwnik, daje kwas trój-sulfonowy, który pod nazwą azokarmiu tworzy cenny fioletowy kwasowy barwnik, barwiący wełnę w zastępstwie orseiny również trwale, jak ten naturalny barwnik.

**Błękit metylenowy**  $C_{16}H_{18}N_3.SCl + ZnCl_2$ , często używany barwnik do bawełny, otrzymujemy przez redukcję nitrozodwumetyloaniliny  $C_6H_4(NO)N(CH_3)_2$  siarkowodorem i utlenienie powstałych związków aminowych chlorkiem żelazowym wobec siarkowodoru. Można w prowadzić siarkę również za pomocą tiosiarczynu.

Błękit metylenowy jest pochodną tioldwufenylaminy  $NH \left\langle \begin{array}{c} C_6H_4 \\ C_6H_1 \end{array} \right\rangle S$  i fioletu



Lautha N  $\left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3-\text{NH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3=\text{NH}_2\text{Cl} \end{array} \right\rangle \text{S}$ ; jeśli zastąpić w ostatnim cztery atomy wodoru zwią-

zane z azotem, grupami metylowemi, powstaje błękit metylenowy N  $\left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_3=\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{array} \right\rangle \text{S}$ , jest to chlorek, pochodzący podobnie jak rozanilina od karbinolu i będący w tym samym stosunku do czterometyldwuamino-tiodwufenylaminy, jak rozanilina do leukaniliny. Błękit metylenowy znajduje się w handlu jako podwójna sól cynkowa, rozpuszcza się w wodzie, trudno farbuje wełnę, z łatwością zaś bawełnę zaprawioną tanną; wybarwienie zielonkawo-niebieskie bardzo jest trwałe.

Oksazymy są barwnikami zbliżonymi do błękitu metylenowego i również odporne na światło; zamiast siarki zawierają one tlen i powstają przez działanie nitrozwiazku aminy na fenole; w ten sposób powstaje np. błękit Meldoll N  $\left\langle \begin{array}{l} \text{C}_{10}\text{H}_6 \\ \text{C}_6\text{H}_3=\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{Cl} \end{array} \right\rangle \text{O}$  z nitrozodwumetyloaniliny i  $\beta$ -naftolu; jest to barwnik zasadowy.

W podobny sposób powstają błękit Nilu i muskaryna. Galocyjanina  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5$ , z nitrozodwumetyloaniliny i kwasu galusowego, tworzy jako barwnik zaprawowy lakę chromową niebiesko-fioletową, odporną na światło, powietrze i mydło; znajduje rozległe zastosowanie w drukarstwie perkałi.

Indofenol N  $\left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6=\text{O} \end{array} \right\rangle$ , niebieski proszek, nierozpuszczalny w wodzie, barwi na niebiesko, podobnie jak indygo, po przedwstępnej redukcji na biel indofenolową  $\text{HN} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_{10}\text{H}_6\text{OH} \end{array} \right\rangle$ ; bardzo jest wrażliwy na kwasy i używany bywa jako materiał wyjściowy do fabrykacji barwników siarkowych.

Indulina, błękit trwały. W stopie fuksynowym znajdują się jako produkty uboczne obok szaroniebieskich nigrozyn bardzo trwale induliny; otrzymuje się je bezpośrednio przez ogrzewanie aminoazobenzolu z chlorkiem aniliny. Najprostsza indulina zdaje się posiadać formułę  $\text{C}_{30}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{HCl}$ , fenylowana indulina 6B  $\text{C}_{36}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{HCl}$ . Pierwsza jest rozpuszczalna w wodzie, ostatnia zaś, jak większość „indulin spirytusowych”, nie rozpuszcza się w wodzie; barwi się je i drukuje na bawełnie przy pomocy acetylony (ester kwasu octowego i gliceryny), w której się rozpuszczają, oraz taniny i emetyku.

Induliny rozpuszczalne w wodzie są solami kwasów sulfonowych, barwią w kwaśnej kąpeli wełnę, bywają też używane do wyrobu atramentów. Jeśli anilinę zastąpić p-fenylendwuaminą, powstaje według reakcji indulinowej błękit parafe-nylenowy.

### Farby organiczne substancjalne.

Wiele nierozpuszczalnych barwników organicznych stosuje się obok farb mineralnych jako farby ścienne i malarskie, olejowe, wodne i klejowe do druku książek, tapet, do ołówków kolorowych i tuszu. Są to sole glinowe, barowe i wapniowe kwasów organicznych, lub sole barwnych zasad; najczęściej osadza się je na podłożu mineralnym, np. na bieli barytowej ( $\text{BaSO}_4$ ), siarczanie ołowiu, kredzie, kaolinie, gipsie lub glince, by nadać większą siłę krycia, lub rozcieńczyć zbyt mocną siłę barwną. Dokładne rozdrobnienie i roztarcie z substancjami wiążącymi jest niezbędne. Nazywamy farby te farbami substancjalnymi, także lakowemi lub pigmentowemi. Farby, przez które prześwieca podłoże, nazywamy przeświecającymi w odróżnieniu od kryjących (por. Terra di Siena, str. 592), najlepsze są tu farby „sokowe”, t. j. roztwory barwników zgęszczone przez zmieszanie z gumą, cukrem, alunem i t. p.

Oddawna znane są laki krapowe, wzgl. alizarynowe, związki glinowe barwników krapowych o odcieniach od żółtego do różowego do brunatno i niebieskawo-czerwonego. Laki te, a także laki wielu nowych



barwników antrachinonowych należą do farb malarskich najbardziej wytrzymałych na działanie światła i oleju.

Wytrzymała na światło jest piękna czerwień karminowa, dobra też czerwień paranitroaniliny, wrażliwe na światło są natomiast skądinąd dobrze barwiące i często stosowane laki eozyny i fuksyny. W stuleciu bieżącym wynaleziono wiele farb substancjalnych azowych; na czele idzie czerwień litolowa (Julius 1900), otrzymywana przez złączenie dwuazowanego kwasu naftylaminosulfonowego (1,2) z  $\beta$ -naftolem; trudno rozpuszczalny kwas strącamy chlorkiem barowym i siarczanem glinowym na siarczan baru w postaci świecącej czerwieni niebieskawej, bardzo wytrzymałej na światło. chętnie stosowanej do mebli ogrodowych. Inne farby substancjalne z klasy barwników azowych są to czerwień lakowa, pons lakowy, szkarłat lakowy, czerwień nitroanilinowa, farby autolowe (na samochody), heliopurpuryna i t. d. Bardzo wytrzymałe na światło są pochodne kwasów alizaryny i indantrenu. Dzisiejsze nasze tapety, farbowane najczęściej taniemi lakami eozyny i rozaniliny świadczą, że niełatwo jest uzyskać farby niewrażliwe na działanie światła.



## FARBIARSTWO I DRUKARSTWO

### Bielenie, pranie i wykończanie materiałów włóknistych.

Liter. *M. Dominikiewicz* „Farbiarstwo”, Łódź 1918. *v. Georgievics i Erban* „Gespinnstfasern, Wäscherei, Bleicherei, Färberei, Druckerei, Appretur”, 1917. — *Löwenthal Knecht-Rawson* „Handbuch der Färberei, 1921. *v. Kapff*. Ueber Wolle. Baumwolle, Leinen und Seide 1910 *Witt und Lehmann*. Chemische Technologie der Gespinnstfasern. *Muspratt* Uzupeł. III. 2. 1917. *Stefan Kossuth* „Włókno w przyrodzie, w technice i w gospodarstwie” *H. Głafey* „Surowce przemysłu włókienniczego” (tłumacz. z niemieck.).

*Dane historyczne* wykazują, że Chińczycy używali płótna lnianego już w IV wieku przed Chr.; równie dawne jest użycie jedwabiu w Chinach, skąd znajomość tego materiału przeszła do Indyj, a w II w. przed Chr. do Europy. W VI w. po Chr. zapoznano się Bizancjum z hodowlą jedwabników. Starożytni Egipcjanie stosowali tylko len, jako materiał włóknisty. Od początku VI w. przed Chr. najczęściej używanym przez ludy azjatyckie materiałem staje się bawełna. Wełna była mniej używana na wschodzie, natomiast Rzymianie używali wełny, obok bawełny i lnu. Do końca XVIII w. bawełnę przywożono z Indyj; od lat 1780/90 datują się plantacje bawełny w Ameryce, które w związku z europejskimi przedsiębiorcami ugruntowały dzisiejszy wielki przemysł bawełniany, odsuwając len na plan dalszy.

Umiejętność barwienia tkanin była już dość rozwinięta u starożytnych Indusów, Egipcjan i Babilończyków; w okresie rzymskim farbowano niewiele, używając marzannę, kermes, alkanę i purpurę; rolę zapraw grały między in.: ałun, koperwasy i galasówka. Około 1300 r. we Włoszech (Florencja) zapoznano się z orselą; wytwarzanie jej stanowiło tajemnicę w ciągu przeszło 100 lat. Odkrycie Ameryki spowodowało poznanie drzew barwiących: kampešowego, czerwonego i żółtego, poznano także koszenilę, a około 1530 r. Drebbel odkrył sposób otrzymywania szkarłatu z koszenili i związków cynowych.

Kadź indygowa zjawiała się w Europie w końcu średniowiecza, lecz dopiero po długiej walce odniosła zwycięstwo nad urzetem, usilnie hodowanym w 16 i 17 wieku, głównie w Niemczech i Francji. Wielokrotnie zabraniano w różnych krajach używania indyga, pod karą śmierci; dopiero w 18 wieku wwóz indyga przestano tamować. W 1740 Barth opracował sposób barwienia wełny kwasem indygosulfonowym. W początku 16 w. uprawa marzanny ze wschodu przenika na Śląsk, do Holandji, a w 100 lat później do Francji południowej. Farbowanie czerwienią turecką z Adrjanopola zjawia się we Francji około 1750 r., a w Niemczech w 1785 r. Wraz z wynalezieniem, w r. 1859, sztucznych barwników rozpoczyna się nowa epoka w farbiarstwie, które staje się gałęzią przemysłu chemicznego. Drukowanie tkanin, zwłaszcza bawełnianych, rozwinęło się ogromnie w zeszłym stuleciu; szybki rozwój jego zawdzięczamy głównie wynalezieniu odpowiednich maszyn i urządzeń mechanicznych.

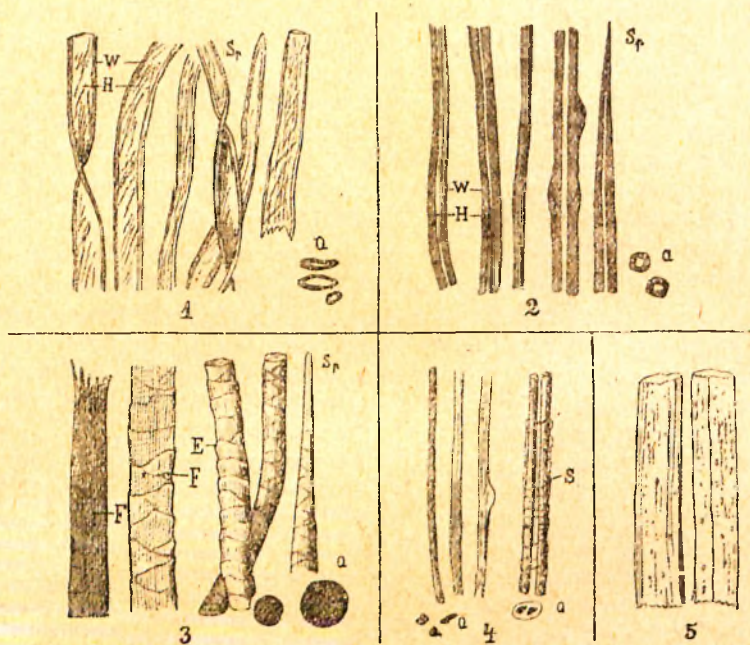
### W ł ó k n a.

Rozróżniamy włókna roślinne i zwierzęce; pierwsze składają się głównie z błonnika (celulozy), drugie z mniej zbadanych substancji organicznych, zawierających azot.

*Bawełna* składa się z włosków, otaczających pojedyncze dojrzałe nasiona rośliny bawełnianej (*Gossypium*), plantowanej w Indjach wsch., w Ameryce, Egipcie i t. d. Każdy włoszek jest wydłużoną komórką,



długości 10—50 mm, szerokości do 0,04 mm, nieco spiralnie skręconą, a wewnątrz pustą (rys. 309, 1). Dla otrzymania czystego włókna należy przede wszystkim usunąć tkwiące we włosach ziarna. Czynność ta, zwana odziarnianiem bawełny, dokonywa się za pomocą odpowiednich maszyn, zwanych ziarnicami. Włókna surowej bawełny z zewnątrz pokrywa nablonek (cuticula), a zawierają one oprócz celulozy jeszcze nieco żywicy, tłuszczów, związków azotowych i barwników,



Rys. 309.

1. bawełna, 2. len, 3. wełna, 4. jedwab 5. sztuczny jedwab, (powiększenie ok. 1:185)  
 W=ścianka włókna, H=kanal wewnętrzny, Sp=koniec, Q=przecięcie poprzeczne,  
 E=łuska zewnętrzna, S=nalepka.

razem około 5%, które przy bieleniu włókien przeważnie zostają usunięte. Rozcieńczone kwasy nie działają początkowo na celulozę, lecz przy wysychaniu lub w wyższej temperaturze tworzy się hydroceluloza, co się ujawnia przez osłabienie włókien. Rozcieńczone alkalja nie działają wcale na zimno; w wyższej temperaturze i przy dostępie powietrza tworzy się oksyceluloza. Steżone alkalja „merceryzują” (p. niżej) bawełnę, czyniąc ją więcej podatną do barwienia się. Puste wnętrza włókien oraz ich spiralna forma sprawiają, że tkaniny bawełniane są lekkie i elastyczne (porówn. str. 529).

*Włókno lniane* pochodzi z łodygi lnu, (*Linum usitatissimum*), uprawianego na wielką skalę w Polsce, Rosji, Irlandji i Belgji. Kwitnący dawniej w środkowej Europie przemysł lniany zeszedł na dalszy plan pod wpływem konkurencji bawełny. Ażeby lnyo lniane oddzielić od drewna i kory, poddaje się łodygę, wyrwaną z ziemi i uwolnioną od nasienia, moczeniu w wodzie. Wywiązuje się fermentacja, która rozkłada ciała sklejające, poczem części drzewne zostają usunięte przy pomocy mię-



dlenia, objiania, trzepania i czesania. Włókna lniane (rys. 309,2), długości 25—100 mm, o grubych ściankach, z wąskim kanałem, gładkie, błyszczące, słabo skręcone, ostro zakończone są mniej elastyczne niż bawełna; są one natomiast lepszym przewodnikiem ciepła, a wskutek tego są chłodniejsze w dotknięciu. Odczynniki chemiczne działają podobnie jak na bawełnę; włókno lniane zawiera znacznie więcej zanieczyszczeń, bieli się i farbuje trudniej niż bawełniane.

*Konopie*, włókno łykowe rośliny *Cannabis sativa*, są podobne do włókna lnianego; różnica polega głównie na tem, że włókna konopne są silnie zdrewniałe i bardzo mocne.

Surowiec przędzalniczy, zwany *żutem* (z niemiecka juta), stanowi włókno łykowe rośliny, zwanej ślazem indyjskim. Żut składa się głównie z „bastozy”, związku celulozy z drzewnikiem. Włókna żutu rozkładają się pod wpływem kwasów, farbują się barwnikami zasadowymi jak wełna; służą do wyrobu pospolitych tkanin.

*Ramia* jest włóknem łykowym pokrzywy chińskiej (china grass). *Pokrzywa* zwykła daje również dobre włókno przędzalnicze.

*Wełna owcza* (Rys. 309,3) składa się z pokrytych łuską włosków, długości 20—250 mm (krótki albo długi „stożek”), krętych i bardzo sprężystych; pewne gatunki oznaczają się *piłsnością* włosków. Włoski są zespolami pojedynczych komórek („fibrylli”), bez wewnętrznego kanału, albo z zaledwie widocznym; warstwa zewnętrzna, t. zw. *nawłosnia* składa się z wysuwających się jedna z drugiej łusek, na podobieństwo dachówki (E). Najbardziej sprzyjające warunki dla hodowli owiec posiadają Australia, Afryka południowa i Ameryka Południowa; najszlachetniejszą wełnę daje owca merynosowa. Wełna surowa („potna”) zawiera sporo potu oraz tłuszczu (str. 116 i 422), usuwanych zapomocą prania. Wełnę krótkowłosa przerabia się przeważnie na przędzę sukienną, a długowłosa—na czesankową.

Głównym składnikiem włókna wełnianego jest *keratyna*, zawiera ona azot i siarkę, rozpuszcza się przy ogrzewaniu w bardzo rozcieńczonych alkaliach, a pod wpływem hydrolizy daje amino-kwasy, kwasy tłuszczowe, amonjak i siarkowodór; rozcieńczony amonjak i obojętne mydła słabo działają na keratynę. W gotującej się wodzie włókna ulegają skłębieniu i spilśnieniu; dobrze znoszą wpływ słabych kwasów; ulegają działaniu chlorku wapna.

Pod nazwą *wełny sztucznej* albo ponownej (Shoddy) pojmujemy włókna otrzymane przez szarpanie szmat, jak również odpadków przędzalnianych i tkackich. Szmaty, zawierające włókna roślinne, poddaje się dla usunięcia ostatnich, „*karbonizacji*”: napawaniu rozcieńczonym kwasem siarkowym, lub HCl, NaHSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, odciskaniu na wirówce i ogrzewaniu do 100—125°; włókna roślinne ulegają w tych warunkach zniszczeniu i dają się usunąć przez trzepanie.

Oprócz owczej—należy wymienić wełnę kozy angorskiej (moher), kozy tybetańskiej (kaszmir), wielbłąda oraz paru gatunków lam południowo-amerykańskich (wikunia, alpaka i t. p.). Sierść różnych zwierząt jest naogół mniej kręta, a więcej gładka, niż wełna.

*Jedwab*, najcenniejszy surowiec włókienniczy, jest wytworem gąsienicy, pochodzącej od jedwabnika morwowego (*Bombyx mori*), który karmi się liściem morwy białej. Hodują go w Chinach, Japonji, Indjach, Syrii, Włoszech i Francji. Gąsienica, przed przeobrażeniem się w po-



czwarke, owija się całkowicie jasnożółtą podwójną nitką, długości 300—1000 m, a grubości 0,01—0,02 mm, zamykając się tym sposobem w powłocę, złożonej z warstw owej nitki, a zwanej *oprzędem* lub *kokonomem*. W oprzędach, przeznaczonych do otrzymywania jedwabiu, owady uśmierca się zapomocą wysokiej temperatury; po zmiękczeniu oprzędów wodą gorącą następuje rozwijanie, przyczem nitki, w liczbie 3 do 30, odpowiednio zespolone, nawijają się na motowidło. Jedwab rozwinięty z oprzędów, w postaci motków, nazywa się *jedwabiem surowym* (grège). Zewnętrzna i wewnętrzna warstwy oprzędów dają jedwab odpadkowy (chapp i floret). Surowa podwójna nitka (rys. 309,4) składa się z zewnętrznej powłoki serycynowej (nalepki, S) i właściwych nitek, zawierających t. zw. fibroinę ( $C_{15}H_{23}N_5O_6$ ). Nalepka może być usunięta zapomocą gotowania w wodzie mydlanej („*warzenie jedwabiu*”); nitka złożona z czystej fibroiny wyróżnia się brakiem struktury, pięknym połyskiem i pewną przezroczystością. Zarówno serycyna jak i fibroina rozpuszczają się łatwo w alkaliach, amonjalkalnym roztworze tlenku miedzi i w chlorku cynkowym; słabe kwasy nie działają na nią prawie wcale. Jedwab jest bardzo higroskopijny; wysoka jego wartość wywołuje potrzebę dokładnego oznaczenia zawartości wody. Określenie wilgotności włókna (polegające na suszeniu) nazywa się *kondycjonowaniem*. Jedwab *dziki*, jak np. *tussa*, wytwarzany jest przez inne gatunki jedwabników; daje się trudniej bielić i farbować niż jedwab prawdziwy. O sztucznym jedwabiu (rys. 309,5) patrz. str. 519.

Przemysł włókienniczy w Polsce skupia się w d. zaborze rosyjskim w okręgach łódzkim, (Łódź, Pabjanice, Zgierz, Ozorków, Zdunska Wola, Opatówek, Tomaszów Rawski); częstochowsko-sosnowickim (Częstochowa, Myszków, Żarki, Zawiercie, Sosnowice); warszawskim (Warszawa-Wola, Marki, Żyrardów); białostockim (Białystok, Choroszcz, Supraśl, Michałów); w d. zaborze austriackim w okręgu bielskim (Bielsk na Śląsku Cieszyńskim, Biała, Kały, Andrychów w Małopolsce zachodniej). W d. Kongresówce w 1910 r. było 1166 przedsiębiorstw z 150,000 ludzi (37,5% ogólnej liczby zatrudnionych w przemyśle), (w tem Tow. J. Poznański w Łodzi 8000 rob., Tow. K. Scheibler, Grohmanowie 8500; Tow. Żyrardów, 9000 rob.); w przemyśle małopolskim pracowało 5250 ludzi w 51 zakładach, na Śląsku Cieszyńskim 208 przedsiębiorstw zatrudniało 7700 ludzi. Wojna unieruchomiła prawie zupełnie przemysł dawnego Królestwa, zatomowała małopolski i śląski. Podjęta po wojnie w Polsce Zjednoczonej produkcja osiągnęła w r. 1922 80% przedwojennej normy. Ogólną produkcję roczną na Ziemiach Polskich przemysłu włókienniczego przed wojną oceniano na 300 milionów rubli.

Wytwórczość przemysłu łódzkiego stanowiła 78% ogólnokrajowej a nawet 88% specjalnie bawełnianego włókiennictwa.

### Bielenie i niektóre działania wstępne.

Przed farbowaniem i drukowaniem poddaje się włókna różnym czynnościom, przedewszystkiem zaś bieleniu, które ma na celu usunięcie wszystkich niepożądanych składników, utrudniających równomierne barwienie. Bawełnę bieli się „chemicznie”, według zasad, stworzonych w początku XIX wieku, a polegających na kolejnym traktowaniu alkalijskimi i roztworem chlorku wapna lub podchlorynu sodowego; alkalia zmydlają tłuszcze i hydrolizują związki pektynowe; podchloryn uzupełnia oczyszczanie, działając utleniająco:  $HClO \rightarrow HCl + O$  (por. str. 138). Bielenie lnu częściowo wciąż jeszcze posługuje się dawnym sposobem rozścielania na łąkach; przy zwilżaniu wodą, pod wpływem światła słonecznego, powstają ozon i nadtlenek wodoru, które działają utleniająco.



Tkaniny bawełniane, szerokości 0,6 — 1,2 m, zeszywa się w pasma długości do 50,000 m i poddaje w bielniku kolejno następującym działaniom: 1) Opalanie powierzchni tkanin przy pomocy rozżarzonych płyt metalowych lub gazowych opalaczek; tym sposobem usuwa się delikatny puszek, który stwarzałby trudności przy barwieniu. 2) Napawanie jednoprocetowym  $H_2SO_4$ , odciskanie i pozostawianie w spokoju przez 24 godz., w ciągu których, pod wpływem kwasu, zarówno krochmal użyty do szlichtowania jak i mineralne zanieczyszczenia, stają się rozpuszczalnymi w wodzie. 3) Płókanie, które usuwa powyższe składniki. 4) Gotowanie pod ciśnieniem w alkalicznych. Dawniej gotowano w otwartych naczyniach, początkowo w mleku wapiennym, następnie traktowano słabym kwasem i gotowano powiornie w roztworze sody. Obecnie przeważnie stosuje się gotowanie pod ciśnieniem w słabym ługu sodowym, np. w kotłach Mathera i Platta lub Thiesa i Herziga, co prowadzi do znacznego zaoszczędzenia czasu, wymaga jednakowoż pilnej obserwacji. Np. do kotła o pojemności 45 m<sup>3</sup> zakłada się dwa pasma tkaniny, każde długości ok. 50,000 m = 10 t wagi; przy pomocy odpowiednich urządzeń usuwa się powietrze i gotuje kilka godzin, pod ciśnieniem 2—3 atm, początkowo w 1/2 procentowym, a następnie 2 procentowym ługu sodowym, przy ciągłej cyrkulacji ługu, uskuteczniającej zapomocą pompy. Usuwanie powietrza jest wskazane ze względu na niebezpieczeństwo tworzenia się oksycelulozy, a więc osłabienia włókien. 5) Płókanie. 6) Chlorowanie: w wielkich cysternach betonowych traktuje się tkaninę roztworem chlorku wapna, mocy 0,5<sup>0</sup> Bé. Następuje 7) płókanie, 8) usuwanie reszty chloru i wapna zapomocą kwaszenia, 9) płókanie ostateczne. Po wysuszeniu, jeżeli tkanina przeznaczona jest do drukowania, to strzyże się ją dla usunięcia wystających końców nitów i węzłków, a po wytrzepaniu — nawija na wałki.

Lniane materiały poddaje się kolejno działaniu mleka wapiennego, roztworu sody, bieleniu na słońcu i chlorkiem wapna. Należy stosować roztwory rozcieńczone, aby nie nadwyrężyć włókien, a natomiast kilkakrotnie powtarzać powyższe czynności dla zupełnego usunięcia niepożądanych składników. W końcu podbarwia się jeszcze ultramarzyną dla osiągnięcia czystej bieli. Całkowita czynność bielenia trwa kilka tygodni, a materiał traci 25—30% na wadze. Bez bielenia na słońcu obciążenie jest niepodobne.

*Merceryzacja.* Włókna bawełniane, napojone zimnym 20-procentowym ługiem sodowym, skracają się w kierunku długości (Mercer 1844) i nabierają większego powinowactwa do barwników. Jeżeli działać ługiem na tkaninę lub przędzę, naprężone przy pomocy odpowiednich urządzeń, to włókna zachowują długość pierwiastkową, a po wypłókanu wykazują piękny połysk jedwabisty (Thomas i Prévost, 1895). Szczególnie piękny połysk otrzymuje się na długowłosej bawełnie; można go jeszcze powiększyć zapomocą odpowiedniego maglowania („Silkfinish”). Merceryzacja posiada wielką doniosłość techniczną. Traktowanie tkaniny ługiem nie na całej powierzchni, lecz w niektórych tylko jej częściach, prowadzi do otrzymania pięknych efektów krepowych.

*Bielenie wełny.* Aby uwolnić wełnę od olejów, dodawanych dla ułatwienia przędzenia, obrabia się ją na gorąco roztworem węgla amoniu, mydła lub sody i płóczy w miękkiej wodzie. Bieli się zapomocą dwutlenku siarki, w specjalnych komorach, w których się spala siarka (w ilości = 1/12 wagi wełny); używa się też roztworu kwaśnego siarczynu sodowego. Najlepszą biel otrzymuje się zapomocą wody utlenionej, która w słabym rozcieńczeniu i lekko zakwaszona amonjakiem dobrze bieli zarówno wełnę, jak jedwab, pióra, włosy lub kość słoniową. Przed farbowaniem i drukowaniem poddaje się często wełnę słabemu chlorowaniu, czasem zaś zaprawia się ją cynianem sodu, a następnie traktuje  $H_2SO_4$ ; wskutek tych działań otrzymuje się następnie piękniejsze i trwalsze zabarwienia. (Pranie surowej wełny — patrz str. 111).

*Jedwab.* Surowy jedwab przed farbowaniem poddaje się rozklejaniu. W tym celu „warzy się” jedwab w obojętnym roztworze mydła, przyczem traci on 20 — 30% na wadze, lecz zyskuje znacznie pod względem białości, połysku i zdolności barwienia się. Roztwór mydła, zawierający rozpuszczoną nalepkę jedwabiu, stosuje się przy farbowaniu jedwabiu. Niekiedy bieli się jeszcze zapomocą wody utlenionej, bez której np. nie może się obejść bielenie dzikich gatunków jedwabiu. Dla usunięcia straty, spowodowanej rozklejaniem jedwabiu, powzięto myśl sztucznego obciążania. Często obciąża się jedwab ponad miarę niezbędną, ze szkodą dla jego jakości. Do obciążania służą chlorki cynawy, fosforan cynowy, siarczany glinu i szkło wodne, a dla ciemnych odcieni również siarczany żelaza i garbniki. Silnie obciążony jedwab nie traci wprawdzie połysku, ale łatwo ulega osłabieniu, zwłaszcza pod wpływem światła.



## Farbowanie.

Bancroft podzielił w 1794 r. barwniki, pod względem zdolności farbowania, na *substancyjne* czyli barwiące włókna bezpośrednio i *adje-ktywne*, potrzebujące pomocy zapraw. Hummel odróżnia dwie grupy: barwniki *monogenetyczne* i *poligenetyczne*. Pierwsze, będąc gotowymi barwnikami, łączą się z włóknem bezpośrednio, dając zawsze jeden tylko kolor. Drugie, jak np. alizaryna lub kampsesz, dają zabarwienia tylko w związku z metalami, a przytem rozmaite: alizaryna z glinem daje odcień czerwony, a z żelazem czarno-fioletowy.

Ten stary podział nie daje się obecnie utrzymać, gdyż niektóre barwniki (np. fuksyna i eozyne) są substancyjne względem wełny i jedwabiu, lecz adiektywne w stosunku do bawełny. Pojęcia: monogenetyczny i substancywny — nie zawsze pokrywają się wzajemnie, bo np. błękit alizarynowy, który jest barwnikiem zawsze adiektywnym, jest równocześnie monogenetycznym, gdyż ze wszelakimi zaprawami daje kolor niebieski, z niewielkimi zmianami odcieni. Prawidłowiej jest, opierając się na chemicznym charakterze barwników, dzielić je na następujące grupy:

1. *Barwniki zasadowe*, sole zasad barwnikowych, jak np. fuksyna, chryzoidyna, rodamina i błękit metylenowy. Farbują bezpośrednio wełnę i jedwab, a bawełnę przy pomocy zapraw.

2. *Barwniki kwasowe*, sole sodowe i wapniowe kwasów sulfonowych i karbonowych. Należy tutaj wiele barwników azowych, fuksyna kwasowa, kwas indygosulfonowy i barwniki nitrowe. Farbują bezpośrednio wełnę i jedwab w obecności wolnych kwasów; bawełny nie farbują wcale.

3. *Substancyjne barwniki bawełniane*, sole kwasów sulfonowych barwników dwuazowych, przeważnie pochodne benzydyny. Farbują bezpośrednio bawełnę w obojętnych lub słabo alkalicznych kąpielach.

4. *Barwniki zaprawowe*, zawierające hydroksylowe grupy fenolowe, jak alizaryny, niektóre barwniki azowe i większość barwników naturalnych (np. kampsesz, szakłak). Farbują włókna zwierzęce i roślinne przy pomocy zapraw metalicznych.

5. *Barwniki kadziowe*. Farbowanie odbywa się bez zapraw i polega na napawaniu włókien roztworem leuko-związków w alkaliach; na powietrzu, pod wpływem utleniania się, osadza się właściwy barwnik.

6. *Barwnikami siarkowymi* farbuje się w podobny sposób, rozpuszczając je w siarczkach alkalicznych; tlen z powietrza strąca z powrotem barwnik na włóknie.

7. *Barwniki, tworzone na włóknie*, powstają w postaci nierozpuszczalnej wskutek reakcji dwu lub więcej związków. Takimi są: czerń anilinowa, barwniki lodowe, żółcień chromowa i t. d.

Należy zauważyć, że istnieją barwniki, które przy powyższym podziale, jak i przy każdym innym, dają się zaliczać do paru grup, posiadają bowiem własności przejściowe. Istnieją jeszcze farby, tutaj niewyszczególnione, które dają się utrzymywać tylko zapomocą przyklejania białkiem. Znajdują one zastosowanie jedynie w drukarstwie tkanin.

*Teorje barwienia*. Dotychczas nie udało się stworzyć teorii, która by jednolicie tłumaczyła wszystkie zjawiska farbowania, albowiem chemiczne i fizyczne własności barwników oraz włókien są zbyt różnorodne.



Włókna, zawierające azot, a więc wełna i jedwab, posiadają wybitne powinowactwo chemiczne w stosunku do zasadowych i kwasowych barwników: wyciągają one np. z gorącego roztworu fuksyny w wodzie całkowitą ilość barwnika, a właściwie zasady barwnikowej, pozostawiając kwas solny w roztworze (zwłaszcza gdy ten jest wrzący i rozcieńczony). Bezbarwna zasada karbinolowa barwi wełnę w tym samym kolorze i równie silnie, jak jej sól chlorowodorowa. Według Knechta — z wełny powstaje przy gotowaniu kwas „lanuginowy”, posiadający, jak wszystkie amidokwasy własności słabego kwasu i słabej zasady (kwas lanuginowy zawiera 41,6% C, 31,4% O, 7,3% H, 16,3% N i 3,4% S); przy farbowaniu osadza się na włóknie nierozpuszczalny lanuginian rozaniliny. Jedwab daje analogiczny „kwas serycynowy”. Hydrolityczna dysocjacja fuksyny w wodnym roztworze współdziała farbowaniu. Barwniki kwasowe wiążą się podobnie z zasadowo działającą materją wełny (kwasem lanuginowym), dając połączenia o charakterze soli; zabarwienie posiada kolor soli, nie zaś wolnego kwasu, jak to można stwierdzić na przykładzie eteru czterobromoftaleinowego (*Nietzki*). Dodatek kwasu siarkowego do kąpieli barwiącej ma na celu wydzielenie wolnego kwasu barwnikowego, a jednocześnie przekształcenie wełny na kwas lanuginowy. Ponieważ ilość kwasu lanuginowego zależna jest od sposobu obrabiania, więc zabarwienie nie może powstawać według stosunków stechiometrycznych. Zabarwienia otrzymane na wełnie za pomocą zasadowych i kwasowych barwników dają się częściowo „obciągnąć” gorącą wodą; barwniki zasadowe jeszcze łatwiej spirytusem. Opierając się na powyższem, Witt pragnął wyjaśnić proces barwienia przy pomocy t. zw. „teorii rozpuszczania”; włókno działałoby jako rozpuszczalnik, wyciągający barwnik z kąpieli, gdyż barwnik rozpuszcza się lepiej w włóknie, niż w wodzie, tak np. jak eter wyciąga rezorcynę z jej wodnego roztworu. Wełna i jedwab zabarwione są stałymi roztworami, podobnie jak kolorowe szkło; bawełna nie farbuje się zasadowymi i kwasowymi barwnikami, ponieważ nie jest dla nich rozpuszczalnikiem; natomiast bawełna dobrze rozpuszcza barwniki benzydynowe. Jednak teoria rozpuszczania stoi w sprzeczności z faktem, że farbowanie i obciążanie nie są procesami odwracalnemi; barwnik dużo łatwiej łączy się z włóknem, niż się zeń wydziela. Trzeba też nadmienić, że spirytus wyciąga z zabarwionej fuksyną wełny nie fuksynę lub rozanilinę, lecz lanuginian rozaniliny, w pewnym, tylko stopniu hydrolitycznie rozłożony.

Wobec bawełny zawodzą teorię chemiczną; utrwalanie się barwników benzydynowych na niezaprawianej bawełnie może być ujęte tylko jako działanie sił fizycznych, t. zw. „adsorbcji”. Barwnik przyłącza się całkowicie, w postaci soli, lecz niezbyt trwale, gdyż przy praniu przeważnie „puszcza”. Niektórzy chemicy pragnęli sprowadzić do adsorbcji wszystkie zjawiska barwienia, lecz niepodobna wyjaśnić dlaczego na bawełnie utrwalają się tylko barwniki benzydynowe, nie zaś również inne barwniki o wysokim ciężarze cząsteczkowym, disazowe lub rozanilinowe. Budowa włókien nie wywiera wpływu; chropowata i szorstka wełna nie utrwała lepiej barwników benzydynowych, niż gładkie włókno bawełniane; szklisto gładkie nitki jedwabiu farbują się naogół lepiej, niż wełna; włókno bawełniane łatwiej utrwała zasadowe barwniki, gdy przez merceryzację, chlorowanie lub przemianę w sztuczny jedwab, jest odpowiednio chemicznie przygotowane. Niektórzy badacze widzą w zjawiskach farbowania osadzanie się koloidów, jednakowoż roztwory

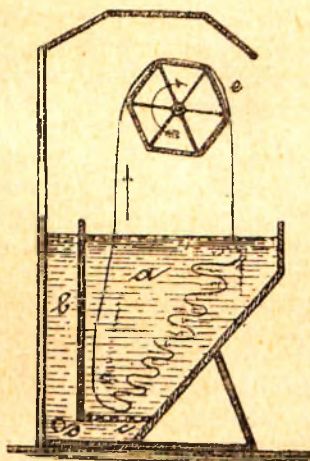


pewnych barwników, jak np. fuksyny są prawdziwymi, a nie koloidalnymi roztworami. Węgiel z krwi, nawet szkło, azbest i t. p. pochłaniają barwniki, a mianowicie z roztworu fuksyny tylko zasadę barwnika, lecz pochłanianie występuje znacznie słabiej, w porównaniu z włóknami zwierzęcymi.

*Zaprawianie* polega na tych samych zjawiskach, co i farbowanie. Wełna gotowana w rozcieńczonym roztworze alunu lub siarczanu glinowego, osadza wodorotlenek glinowy, łącząc się z nim chemicznie, tak, że zimna woda nie może go z pewnością spłókać. To samo dzieje się z solami żelaza, chromu i cyny, które w obecności większych ilości wody ulegają hydrolizie. Łatwość utrwalania się wodorotlenków zmniejsza się wraz ze wzrastającym stężeniem roztworów. Podobnie jak wełna — ma również skóra zwierzęca wyraźne powinowactwo do tlenków metali i do garbników, na czym właśnie polega garbowanie skór. Bawełna nie daje się już tak łatwo łączyć z metalicznymi preparatami; aby osadzić na włóknie, np. wodorotlenek glinu, trzeba uciec się do środków pomocniczych: np. napawa się roztworem octanu glinowego, a następnie poddaje parowaniu, wskutek czego ulatnia się kwas octowy; można też napawać włókna roztworem siarczanu glinowego, a następnie osadzać wodorotlenek zapomocą kąpeli z sody, kredy, fosforanów i t. d.

Zaprawy, osadzone na włóknach, mogą utrwalac barwniki zaprawowe w postaci „lak”, związków chemicznych o charakterze soli, ulegających dysocjacji. Zresztą — nie każdy barwny osad jest trwale z włóknem związany. Powodem dobrego utrwalania się na bawełnie barwników alizarynowych, lodowych, siarkowych i błękitu indygowego jest nie tylko samo osadzanie się tych barwników na włóknie w postaci nierozpuszczalnej, lecz również działanie pewnych sił przyciągania, bliżej niezbadanych. Chromian ołowiu i wodorotlenek żelazowy, osadzone na włóknie, przylegają doń trwale, siarczan baru zaś nie przylega wcale.

Jako aparaty do farbowania służą kufy drewniane lub miedziane, rzadziej żelazne. Rys. 310 przedstawia zaopatrzoną w daszek kufę, do farbowania tkaniny, którą jako skręcone pasmo bez końca przeciąga się przez kąpiel przy pomocy obracającego się bębna krzyżowego *e*. Do przedziału *b*, odgródzonego ścianą drewnianą, można w czasie farbowania dodawać barwnika, np. kampezu; roztwór wpływa poprzez dziurkowane dno *c*, pokryte filtrującym materiałem, do przestrzeni *a*, gdzie się odbywa farbowanie. Rura parowa *d* służy do ogrzewania. Aparat, zwany „jiggerem”, o konstrukcji podobnej do napawaczki (Rys. 311), służy również do farbowania tkanin. Przędzę zawieszają na czterokanciastych drążkach, wspartych o brzozy kadzi farbiarskiej; przy obracaniu drążków — przędzę przeciąga się przez kąpiel. Oprócz przędzy i tkanin — farbuje się też luźny materiał włóknisty, zwłaszcza wełnę. Przy farbowaniu metodą t. zw. „aparatową”, materiał układa się ściśle, kąpiel zaś farbiarska przeciska się przez niego, przy pomocy ciśnienia powietrza, co pozwala zabezpieczyć włókna od uszkodzenia. Obok bardzo złożonych aparatów — są również w użyciu najprostsze urządzenia do ręcznego farbowania, gdyż wielka różnorodność barwników i metod barwienia, zmusza nawet wielkie fabryki do konieczności farbowania w niektórych przypadkach na nie-wielką skalę.



Rys. 310.

*Woda w farbiarni.* Już wyżej była wzmianka o tem (str. 43), że do farbowania, bielienia i prania nadaje się tylko woda miękka; nie tylko sole dające kamień kotłowy, lecz również inne łatwo rozpuszczalne sole wapniowców i ciężkich metali, wywierają wpływ szkodliwy. Barwniki adiektywne dają z solami barwne laki, w tym wypadku bezużyteczne lub zamacające istotne zabarwienia. Woda, zawierająca żelazo, zmienia i niszczy odcień czerwieni alizarynowej. Niemniej szkody sprawia twardość wody przy praniu. 1 m<sup>3</sup> wody o 25° twardości (250 gr. CaO w litrze) strąca około 4 kg mydła, dając zupełnie bezużyteczną nie-



rozpuszczalną sól wapniową kwasów tłuszczowych. W dodatku ujemnym skutkiem jest osadzanie się tych nierozpuszczalnych soli kwasów tłuszczowych na przędzy lub tkaninie, co stwarza trudności przy zaprawianiu i powoduje plamy przy farbowaniu. Związki żelaza utrudniają bielenie wełny, zabarwiając ją żółtawo; szkodliwe są również wolne kwasy, zawarte w wodzie z torfowisk, oraz substancje organiczne,  $H_2S$  i mechaniczne zanieczyszczenia wody. W żadnej gałęzi przemysłu oczyszczanie wody nie jest tak niezbędne, jak w farbiarstwie. Niezbędność oczyszczania daje się odczuwać szczególnie w tych okręgach przemysłowych, w których liczne farbiarnie korzystają ze szczupłego zapasu wody. W takich warunkach ścieki fabryczne wyróżniają się ciemnym kolorem i fatalnym zapachem.

### Barwniki zasadowe.

Z barwników, wyszczególnionych na str. 600—627, należą do tej grupy:

*Czerwone:* fuksyna, fuksyna nowa; safraniny i rodaminy.

*Brunatne:* marron, brunat Bismarka.

*Żółte:* fosfina, auramina; chryzoidyna.

*Zielone:* zieleń malachitowa, zieleń brylantowa.

*Niebieskie:* błękit anilinowy rozpuszczalny w alkoholu, błękit metylenowy, błękit Meldoli, błękit Nilu, indulina, błękit parafenylenowy.

*Fioletowe:* fiolet metylowy, fiolet krystaliczny, moweina.

Wełnę można farbować bez uprzedniego jej przygotowywania. Barwnik rozpuszcza się w wodzie, do bardzo rozcieńczonego roztworu wkłada się zmoczoną, czystą wełnę; poczem ogrzewa się kąpiel do wrzenia. Wełna może prawie całkowicie wyciągnąć barwnik z kąpeli, kąpiel wymaga niewielkiego dodatku kwasu octowego, jeżeli użyta woda jest twarda, lub jeśli wełna reaguje alkalicznie wskutek niedokładnego wypłókania po praniu. W obecności większych ilości kwasu, zarówno wełna jak jedwab, gorzej wyciągają barwniki zasadowe, osiagane wyfarbowania są niezbyt trwałe; gorąca woda ściąga z powietrzem część barwnika. Jedwab farbuje się barwnikami zasadowymi jeszcze łatwiej w cieplej kąpeli; dodaje się nieco mydła „serycynowego” (str. 634), słabo zakwaszonego, co wpływa dodatnio na połysk i jednolitość barwy. Obrobienie rozcieńczoną kąpielą kwasową, już po farbowaniu, ożywia skutecznie wyfarbowania.

*Bawełna*, bez zaprawy nie daje się farbować barwnikami zasadowymi, natomiast niektóre zaprawy utrwalają je lepiej niż wełna. Najlepszą zaprawą jest kwas garbnikowy w połączeniu z tlenkiem antymonu. We włóknie tworzy się nierozpuszczalny związek kwasu garbnikowego z antymonem i zasadą barwną, bardzo trwałą na wpływ wody i mydła.

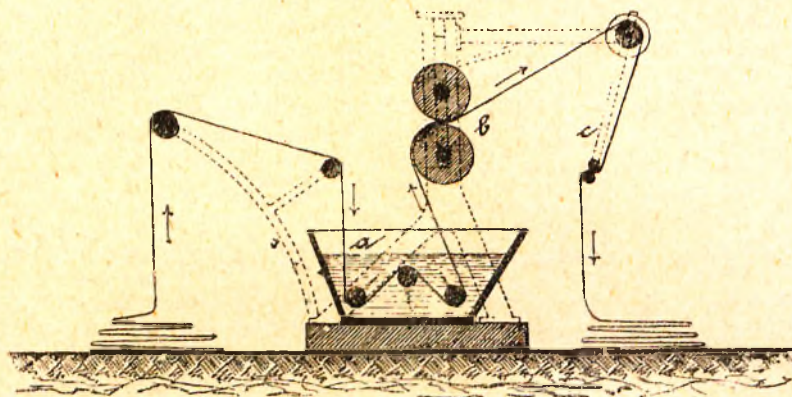
Kwas garbnikowy łączy się z bawełną dość luźno. Używa się taniny (wyciąg z galasówki str. 609), lub też tańszych produktów, jak sumak, dividivi, katechu i t. d. Przędzę bawełnianą wkłada się na 12—24 godz. do zimnego rozcieńczonego roztworu, poczem wyjmuje się i wyżyma; tkaniny napawa się w sztukach. Taniowaną bawełnę traktuje się roztworem emetyku wskutek czego osadza się na włóknie nierozpuszczalny związek antymonylo-garbnikowy. Emetyk, winian antymonylo-potasowy,

$C_2H_4O_2$   $\left\{ \begin{array}{l} /COO(SbO) \\ /COOK \end{array} \right. + \frac{1}{2} H_2O$ , zawiera 43,70%  $Sb_2O_3$ , i jest najdawniej znaną solą anty-

monu, która się gładko rozpuszcza w wodzie i łatwo wydziela tlenek antymonu. W ostatnich czasach używany jest również szczawian antymonawo-potasowy



$(C_2O_4)_3K_3Sb + 6H_2O$  ( $8 H_2O$ ), zawierający 23,7%  $Sb_2O_3$ , fluorek podwójny antymonu i sodu,  $SbF_3 \cdot NaF$ , zawierający 66,5%  $Sb_2O_3$ , oraz sól podwójna  $SbF_3(NH_4)_2SO_4$  zawierająca 47%  $Sb_2O_3$  nadto kwasny mleczan  $H_1Ca$  z 15%  $Sb_2O_3$ . Kąpieli antymowych można używać czas dłuższy, zwłaszcza jeżeli dodawać sody, dla zobojętnienia wydzielającego się wolnego kwasu. Napawanie tkanin bawełnianych dokonywa się przy pomocy „napawaczki”, zwanej czasem maszyną „foulard”. (rys. 311). Składa się ona z drewnianego lub miedzianego koryta *a*, zawierającego roztwór, przez który tkanina przechodzi w pełnej szerokości, okalając drewniane wałki. Dwa walce żelazne *b*, obciążone materją lub gumą, znajdują się nad maszyną i służą do odciskania nadmiaru płynu.



Rys. 311.

Bawełna, zaprawiona związkami garbnikowo-antymonowymi, zostaje wprowadzona do rozcieńzonego roztworu barwnika zasadowego; roztwór jest początkowo zimny, następnie ogrzewa się go do 50–60°; w tych warunkach zasada barwna skwapliwie się wciąga i utrzuca na włóknie. Po farbowaniu następuje płókanie, a później przepuszczenie raz jeszcze przez kąpiel emetykową. Zarówno zaprawy jak barwniki należy brać w określonych ilościach na każde 100 gr. towaru. Kąpiel barwiąca może zawierać mieszaninę barwników zasadowych, co stwarza możliwość otrzymywania najróżnorodniejszych kolorów pośrednich. Np. odcień żółto-zielony można otrzymać, używając zieleni malachitowej i auraminy, niebieski — zieleni malachitowej lub błękitu metylenowego i fioleto. Barwniki zasadowe są niestety mało odporne na wpływ światła; najtrwalsze są induliny i błękit metylenowy.

### Barwniki kwasowe.

*Czerwone*: fuksyna kwasowa (fuksyna S), czerwien trwała, czerwien dla sukna, rozmaite pons, bordo i szkarłat, z gatunku azowych barwników, karmin azowy, orselja.

*Pomarańczowe*: oranż naftolowy, oranż dwufenylaminowy.

*Żółte*: żółcień trwała, żółcień metanilowa, kwas pikrynowy, żółcień naftolowa S, tartrazyna, żółcień chinolinowa.

*Zielone*: zielen kwasowa (lub mieszanina błękitu patentowego i żółcień chinolinowej).

*Niebieskie*: karmin indygowy, błękit alkaliczny, błękit wodny, błękit patentowy, indulina S, safirol alizarynowy.

*Czarne*: czerń naftolowa, czerń naftylaminowa.

Wszystkie te barwniki kwasowe farbuja tylko wełnę i jedwab, lecz nie bawełnę. Farbowanie jest równie łatwe, jak w przypadku



barwników zasadowych; kąpiel farbiarska zawiera 1—3 cz. barwnika i 2—4 cz. kwasu siarkowego lub kwaśnego siarczanu na 100 cz. wełny; zaczyna się farbować na zimno i stopniowo ogrzewa do wrzenia. Temperatura farbowania zależy zresztą od charakteru barwnika. Niektóre barwniki „ciągną” tak szybko na włókna, że powstaje niebezpieczeństwo nierównego farbowania, a więc otrzymania plam na towarze. Dla równiejszego krycia stosuje się środki hamujące szybkość farbowania: sól Glauberską, — gdy chodzi o wełnę, a mydło z klejem jedwabnym — przy farbowaniu jedwabiu. Błękitem alkalicznym farbuje się w kąpeli alkalicznej, a właściwy kolor wywołuje się w drugiej kąpeli, rozcieńczonym  $H_2SO_4$ . Barwniki kwasowe używane są do wełny w znacznym stopniu; odznaczają się często trwałością na światło, są natomiast mniej odporne na wpływ wody; „puszczają” przy praniu w gorącej wodzie. Ten brak niema znaczenia dla tkanin, których nie poddają praniu, jak np. materiały meblowe.

### Substantywny barwniki dla bawełny (Barwniki dwuaminowe).

*Czerwone:* czerwień kongo, benzopurpuryna, deltapurpuryna, czerwień dwuaminowa, trwała czerwień dwuaminowa, trwałe szkarłat dwuaminowy.

*Żółte:* chryzamina, chryzofenina, trwała żółcień dwuaminowa.

*Niebieskie:* błękit dwuaminowy, czysty błękit dwuaminowy.

*Czarne:* czerń dwuaminowa, głęboka czerń bezpośrednia.

Barwniki dwuaminowe są pod względem chemicznym zbliżone do kwasowych, będąc solami alkalicznymi kwasów sulfonowych. Barwią one jednak bawełnę bez pomocy zapraw, w obojętnych lub słabo alkalicznych (soda lub mydło) kąpielach; barwnik przyłącza się całkowicie do włókna, w postaci soli. Czerwone barwniki wymagają więcej alkaliów niż niebieskie; farbowanie wkońcu odbywa się w temperaturze wrzenia. Kąpiele farbiarskie muszą być dość stężone; nigdy nie zostają całkowicie wyczerpane; dodatek soli kuchennej lub Glauberskiej współdziała „ciągnięciu”. Zabarwienia przeważnie nie są bardzo odporne na wpływ wody, a niektóre również na wpływ kwasów; taniść i łatwość użycia są powodem stosowania ich do bawełny na wielką skalę. Na wełnę również ciągną one w obojętnych, a jeszcze lepiej w słabo kwaśnych kąpielach. W materiałach półwełnianych oba rodzaje włókien pozwalają się farbować równocześnie; np. czerń dwuaminowa w obojętnej kąpeli i w niezbyt wysokiej temperaturze farbuje półwełnę jednolicie. Można też otrzymywać różnobarwne wzory, np. farbuje się najpierw wełnę w kąpeli kwaśnej barwnikiem ponsem na czerwono, a następnie bawełnę błękitem dwuaminowym w alkalicznej kąpeli i umiarkowanej temperaturze na niebiesko, przyczem zabarwienie wełny prawie się nie zmienia.

Jeżeli barwnik zawiera grupę aminową ( $NH_2$ ), to daje się ponownie dwuazować na włóknie, co bywa praktykowane w celu zwiększenia pełności i trwałości zabarwienia. Np. tkaninę, wyfarbowaną w czerni dwuaminowej, naprzód traktuje się wodnym roztworem kwasu azotowego, a następnie alkalicznym roztworem  $\beta$ -naftolu, nitylaminy, m-fenyleno-dwuaminy lub innego środka „wywołującego”, wskutek czego czarny kolor staje się pełniejszy i trwalszy. Niekiedy dodatnio wpływa na zabarwienie obrabianie solami miedzi (stosowane np. do błękitu dwuaminowego) lub dwuchromianem, który daje najlepsze rezultaty na brunatnych barwnikach dwuaminowych. Opracowanie tych różnych metod dodatkowego obrabiania bardzo podniosło znaczenie barwników substantywnych.



### Barwniki zaprawowe.

Ta ważna i obszerna grupa obejmuje barwniki alizarynowe, liczne azowe oraz większość barwników naturalnych. Ten sam barwnik może dawać rozmaite kolory, w zależności od użytej zaprawy. Barwniki zaprawowe odznaczają się trwałością, zarówno na wełnie, jak i na bawełnie; są znacznie odporniejsze na wpływ wody i światła niż żywsze od nich barwniki zasadowe i kwasowe. Wraz z barwnikami kadziowymi grają one najważniejszą rolę w zakresie trwałego farbowania i drukowania tkanin. Rozróżniamy 3 gromady:

a) *Barwniki naturalne*: koszenila dla czerwieni; katechu dla brunatu; szaklak, żółte drzewo i kwercytron dla żółcieni; kampsesz dla czerni i błękitu.

b) *Sztuczne*: alizaryna, purpuryna, antrapurpuryna i flawopurpuryna dla czerwieni, brunatu i fioletu; antragallol, brunat alizarynowy, bordo alizarynowe; oranż alizarynowy, żółcień alizarynowa, żółcień diamentowa, galloflawina dla żółcieni, oranżu i brunatu; ceruleina dla koloru oliwkowego; alizaryny kwasowe dla czerwieni i błękitu; błękit alizarynowy, błękit antracenyowy i cyjanina alizarynowa dla niebieskich odcieni; galeina i gallocyjanina dla fioletu; naftazaryna i czern diamentowa dla czerni.

c) *Barwniki chromujące się*: czerni i błękit chromotropowe, chromowa czerni palatynowa, czerwień i błękit, kwasowe alizarynowe czerni i czerwień, czern diamentowa PV, benzo-czerni chromowa, barwniki salicynowe, brunat katechowy i t. p.

*Zaprawianie wełny*. Aby na wełnie utrwalić związki glinu gotuje ją się w roztworze siarczanu glinowego lub alunu i kamienia winnego; glin osadza się w postaci soli zasadowej, jak to wykazano na str. 635. Kamień winny zmniejsza szybkość osadzania się. Z roztworów octanu glinu wełna utrwała glin zbyt szybko i tylko powierzchownie. Na 100 części wełny używa się 8 alunu i 5 kamienia winnego, lub 3 części kamienia winnego i 2 kwasu szczawiowego, rozpuszczone w 3—5 litrach wody, nie zawierającej żelaza; ogrzewa się powoli do wrzenia i gotuje  $1\frac{1}{2}$  godz.; materiał wełniany powinien być wciąż w ruchu (przeciągany), aby uniknąć nierówności i plam. — Ważniejszą jeszcze jest zaprawa chromowa:  $1\frac{1}{2}$  — 2 godzinne gotowanie z 3% dwuchromianu potasu i  $2\frac{1}{2}$ % kamienia winnego. Wełna w czasie gotowania redukuje osadzony początkowo kwas chromowy przeważnie do tlenku chromowego; włókno bywa przytem nieco osłabione, chociaż przedewszystkiem utlenia się kamień winny. Kwas winowy, dosyć drogi, daje się czasem zastąpić mlekowym, mrówkowym lub siarkowym. Z pośród soli chromu używa się często  $\text{CrF}_3$ , w połączeniu z kwasem szczawiowym; alun chromowy wydziela tlenek mniej gładko. Dawniej używana zaprawa żelazna, koperwas żelazawy z kamieniem winnym, wyszła prawie z użycia.

*Farbowanie wełny*. Po zaprawieniu materiał należy dokładnie wypłókać, poczem następuje farbowanie, np. alizaryną. Na 100 cz. wełny bierze się 10 cz. ciasta, zawierającego 20% alizaryny, rozprowadza w znacznej ilości wody i dodaje 5% octanu wapnia lub kredy. Wapno jest nieodzowne dla otrzymania żywej czerwieni, ponieważ wchodzi w skład laki barwnej (alizaryna — kwas lanuginowy —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $\text{CaO}$ ). Traktuje się  $\frac{1}{2}$  godz. na zimno, ogrzewa do wrzenia w ciągu 1 godziny i gotuje 1 godzinę; alizaryna, która w zimnej



wodzie jest mało rozpuszczalna, w gorącej rozpuszcza się stopniowo i powoli zabarwia włókno.

*Zaprawianie bawełny.* Do utrwalenia glinu, chromu lub żelaza na bawełnie używa się odpowiednich octanów, które z tego względu mają poważne znaczenie w farbiarstwie, a jeszcze poważniejsze w drukarstwie tkanin. Rozpuszczalne octany, w „wieszalni”, czyli komorze, ogrzanej do umiarkowanej temperatury, w obecności wilgoci, rozkładają się na nierozpuszczalne octany zasadowe, które osadzają się stopniowo na włóknach i na wolny kwas octowy, który ulatnia się, nie działając na włókna. Octan żelazawy w tych warunkach utlenia się jednocześnie do wodorotlenku żelazowego; wieszalnia gra więc niekiedy rolę komory utleniającej.

Octan glinu (zaprawa dla czerwieni) otrzymuje się, strącając słabo alkaliczny roztwór siarczanu glinowego niedostateczną ilością cukru ołowianego; roztwór, odsączony od siarczanu ołowiu, zawiera zasadowy siarczanooctan, który łatwiej jeszcze utrwała się niż czysty octan. Z octanu chromowego wydziela się kwas octowy z trudnością i niecałkowicie; utrwalanie uzupełnia się przy pomocy kąpeli z sody lub nawozu krowiego. Octan żelaza („zaprawę dla czerni”) można otrzymać, rozpuszczając żelazo w kwasie octowym, albo na drodze podwójnej wymiany siarczanu żelaza z cukrem ołowianym. Często używa się mrówczanów zamiast octanów. Rodanek glinu, kwaśny siarczyn chromowy, zasadowy chlorek chromowy również wydzielają przy parowaniu nierozpuszczalne związki metalowe. Z glinianu sodowego i chrominu sodowego bawełna już na zimno czerpie wodorotlenki, ług zaś sodowy można później spłókać wodą. Do farbowania używa się zwykle do druku przeważnie octan chromu. Farbowanie zaprawionej wełny odbywa się w podobny sposób jak farbowanie wełny.

*Czerwień turecka* jest czerwienią alizarynową na bawełnie, utrwaloną przy pomocy zapraw olejowych (oksykwasów tłuszczowych); wyróżnia się żywością koloru, co zapewniło jej zwycięstwo nad zwykłą czerwienią. Uciążliwy „stary” sposób farbowania czerwienią turecką nie wytrzymuje porównania z „nowym” sposobem, gdy chodzi o ilość czynności i czas; natomiast czerwień „nowa” jest nieco mniej piękna i trwała.

Czerwień „stara” bywa czasami jeszcze stosowana na przędzy bawełnianej. Białoną przędzę obrabia się emulsją zjełczałej oliwy (oleju turnantowego) w roztworze sody, z dodatkiem nawozu owczego. Nasyconą olejem przędzę odciska się dłuższy czas, wystawia na działanie powietrza i światła, a następnie suszy. Część oleju utlenia się do oksy-kwasów tłuszczowych, które trwale łączą się z włóknem bawełny. Po wielokrotnym powtórzeniu tych działań obrabia się roztworem sody dla usunięcia niezmiennego oleju, następnie sumakuje się dla wprowadzenia kwasu garbnikowego, akunuje, farbuję w alzarynie i „ożywia” jak przy farbowaniu nowej czerwieni. Zespół czynności wymaga 2—3 tygodni. Farbowanie czerwieni nowej zabiera dwa dni, a polega na użyciu oleju rycynowego, zawierającego kwas rycynowy  $C_{17}H_{32}(OH).COOH$ . Aby otrzymać preparat rozpuszczalny w wodzie, dolewa się powoli do czterech części oleju jedną część stężonego kwasu siarkowego, chłodząc i mieszając. Następuje zmydlenie, a wynikiem reakcji jest przeważnie kwas ry-

cynowo-siarkowy  $Ck_{17}H_{32}$   $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$   $\begin{matrix} O.SO_3H \\ COOH \end{matrix}$ , który przemywa się roztworem soli kuchennej,

a wkońcu zobojętnia amonjakiem. Otrzymany produkt nosi miano oleju tureckiego, przed użyciem rozpuszcza się go w wodzie. Zamiast oleju tureckiego można niekiedy używać rycynianu sodowego, otrzymywanego przez zmydlenie oleju rycynowego lugiem sodowym. Przędzę lub tkaninę bawełnianą napawa się roztworem oleju tureckiego, a po odcisnięciu nadmiaru pynu, suszy w „hotflue”. Następuje zaprawianie octanem glinowym, wolnym od żelaza, suszenie w wieszalni, sumakowanie lub taninowanie, utrwalanie zaprawy i usuwanie jej nadmiaru w kąpielach z kredy i fosforanu sodowego, które zastępują dawniej używany nawóz krwi, farbowanie w kąpeli alizarynowej zawierającej wapno, powtórne olejenie, a wkońcu parowanie w kotle pod ciśnieniem, dla ostatecznego utrwalenia się barwnika. Otrzymana czer-



wień nabiera żywości dopiero po obrobieniu sodą, mydłem i chlorkiem cynawym. Całokształt wymienionych czynności daje w rezultacie czerwień bardzo piękną i prawie bezwzględnie odporną na wpływ prania, kwasów i światła.

Innymi *barwnikami alizarynowymi*, jak błękit i brunat antracenyowe, błękit, żółcień, bordo i czerń alizarynowe, ceruleina i t. d., farbuje się w ten sam sposób, co i alizaryną. Można te barwniki ze sobą mieszać, otrzymując w jednej kąpeli pośrednie kolory. Jako zaprawy stosuje się zwykle związki chromowe, dwuchromian i fluorek chromu (dla bawełny, z dodatkiem oleju tureckiego). Dla wełny specjalne znaczenie posiadają kwaśne barwniki zaprawowe, jak żółcień alizarynowa, czerń diamentowa, kwasowa czerwień alizarynowa WS i kwasowy błękit alizarynowy. Zaprawia się dwuchromianem (lub alunem), a następnie farbuje w kąpeli, zawierającej barwnik kwasowy, kwas siarkowy i sól Glauberską. Można też naprzód farbować, a później w tej samej lub świeżej kąpeli zaprawiać fluorkiem chromu lub dwuchromianem; ta metoda daje zabarwienia równiejsze, gdyż wełna zaprawiona często pochłania barwnik zbyt szybko i nierówno. Zaprawianie podnosi trwałość barwników kwasowych na pranie.

Bardzo trwałe są również *barwniki chromujące się*: chromotropowe, palatynowe i alizaryny kwasowe (str. 613), które po farbowaniu na wełnie obrabia się później dwuchromianem, działającym jednocześnie jako zaprawa i środek utleniający. Odcienie zyskują bardzo na głębokości, oraz na trwałości. Zaprawianie wełny przed farbowaniem nie jest możliwym w tym przypadku. Włókna wełny wskutek chromowania ulegają pewnemu osłabieniu.

*Kampesz* służy często jeszcze do otrzymywania czarnego koloru na wełnie i jedwabiu; w farbiarstwie bawełny wyrugowały go czerń anilinowa i siarkowa; do wełny używa się też coraz więcej czerni diamentowej, alizarynowej i innych chromowanych. Wełnę zaprawia się dla czerni kampeszowej mieszaniną siarczanów żelaza i miedzi; jeszcze lepiej działa zaprawa z dwuchromianu potasu, kwasu siarkowego i siarczanu miedzi; farbuje się we wrzącej kąpeli, zawierającej wyciąg kampeszowy lub worki napełnione rozdrobnionym sfermentowanym drzewem kampeszu. Niebieskawą czerń otrzymaną z czystego kampeszu można przez dodanie żółtego drzewa zamienić na czerń bezwzględną lub zielonkawą; zabarwienia są trwałe na wpływ światła i prania; czerń utrwalona na żelazie czuła jest na wpływ kwasów, wywołujących czerwone plamy; czerń na chromie nie zmienia się od kwasu, lecz jest nieco mniej trwała na światło. W sposobach otrzymywania czarnego koloru na jedwabiu posiada kampesz szczególne znaczenie, gdyż pozwala na jednoczesne farbowanie i obciążanie. Najpierw osadza się na włóknach błękit pruski, działając żelazocjankiem na siarczan żelazowy, zaprawia następnie wyciągiem katechu i solą cynawą i farbuje w kampeszu; waga jedwabiu zwiększa się podwójnie lub potrójnie (str. 632).

*Koszenila* należy do barwników, które można farbować jednocześnie z zaprawianiem. Do pięknego szkarłatu koszenilowego na wełnie używa się zaprawy z soli cynawej; kąpiel zawiera 5—10% mielonej koszenili, 6% chlorku cynawego i 6% kamienia winnego lub kw. szczawiolowego; farbowanie polega na dłuższym gotowaniu. Szkarłat koszenilowy odznacza się wybitną trwałością na wpływ światła i prania.

Barwniki eozynowe dają piękne i silne różowe odcienie; zawierają one grupy hydroksylowe i jedną karboksylową, zajmują środkową pozycję pomiędzy barwnikami zaprawowymi a kwasowymi. Używane są dla jedwabiu, na którym często dają efekty fluorescencji; farbuje się w kąpeli z klejem jedwabnym, słabo octem zakwaszonej. Używane są również do barwienia wełny, w słabo kwaśnej kąpeli; lepiej jest zaprawić uprzednio wełnę alunem i kamieniem winnym.

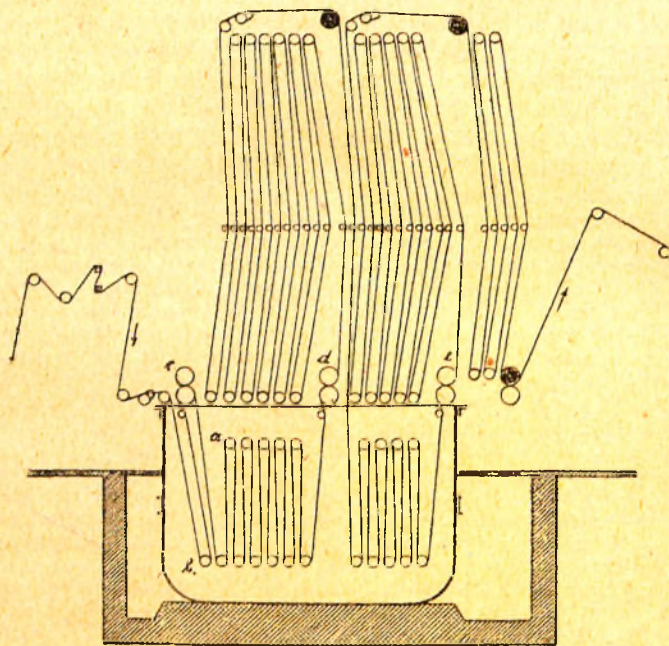
### Barwniki kadziowe.

Przed 25 laty indygo było jedynym przedstawicielem tej grupy; w ostatnich czasach zjawiała się spora liczba barwników kadziowych, bardzo ważnych ze względu na wybitną trwałość: indygo bromowane, błękit Ciba, tio-indygo, czerwień Ciba, barwniki helindonowe i indantrenowe.



*Błękit indygowy.* (Literat: B.A.S.F. „Indigo rein”, 1905). Przy pomocy metody „kadziowej” można farbować indygiem wszystkie odmiany włókien. Natomiast „karmin indygowy” (kwas indygosulfonowy), będąc barwnikiem kwasowym, farbuje tylko włókna zwierzęce; zabarwienia są niezbyt trwałe na pranie. Błękit indygowy jest bardzo trwały na wpływ światła i kwasów (zwłaszcza zabarwienia na wełnie); trwałość na tarcie jest mniejsza. Tkaniny, barwione indygiem, przy noszeniu (i praniu) stają się stopniowo jaśniejsze, ale nie tracą koloru. „Kadź” otrzymuje się z łatwością przez działanie alkalicznych środków redukujących; powstaje roztwór bieli indygowej w alkalicznych, tym napawa się tkaninę, przędzę lub luźny materiał; po odcisnięciu nadmiaru płynu następuje utlenienie pod wpływem powietrza, cząsteczki indyga osadzają się trwale we włóknach, dając piękny niebieski kolor.

Najdawniej znaną jest *kadź fermentacyjna*, dawniej używana do wełny, obecnie już prawie zaniechana.



Rys. 312.

wody: mieszaninę ochładza się lodem; po ukończonej redukcji dodaje się mleka wapiennego (z  $4\frac{1}{2}$  kg CaO), a następnie odsącza od osadu, zawierającego sole cynkowe i  $\text{CaSO}_3$ . Przy pomocy otrzymanego roztworu oraz ługu sodowego otrzymuje się z indyga „kadź macierzysta”, którą się później rozcieńcza w miarę potrzeby. Roztwór podsiarczynu ulega rozkładowi, należy więc go często odnawiać; można używać suchego podsiarczynu w proszku, który jest droższy, lecz daje się przechowywać. Do farbowania tkanin bawełnianych sposobem ciągłym („continue”) używane są wielkie kadzie, pojemności  $8 \text{ m}^3$  lub nawet więcej (rys. 312). W żelaznym zbiorniku, pod powierzchnią płynu znajdują się dwa rzędy wałków *a b*; powyżej znajdują się również wałki, oraz 3 pary wałków wyżymających *c d e*. Np. pasmo tkaniny, długości 6000 m, przechodzi w ciągu 10 godzin dwukrotnie przez kadź, okrążając wałki znajdujące się w płynie, napawa się więc roztworem bieli indygowej, odzyna

Do bawełny, która farbuje się na zimno, w postaci przędzy lub tkanin, stosowano dawniej *kadź koperwasową*, polegającą na redukowaniu siarczanem żelazowym i wapnem. Zaletą *kadzi cynkowo-wapiennej* jest to, że daje mało osadu na dnie; tworzy się ją przez działanie pyłkiem cynkowym i mlekiem wapiennym na indygo i przez następne rozcieńczenie wodą. Najlepsza zarówno dla bawełny jak i dla wełny jest kadź podsiarczynowa, pozwala bowiem na dobre wyzyskanie barwnika, zupełnie nie tworzy osadu, a nadmiar podsiarczynu nie szkodzi barwnikowi, czego nie można powiedzieć o innych środkach redukujących. Podsiarczynu (wodrosiarczynu) s o d o w y,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , łatwo w wodzie rozpuszczalny, można otrzymać, mie zajmując 40 l. kwaśnego siarczynu sodowego  $38 - 40^\circ\text{Bé}$ ,  $3\frac{1}{2}$  kg pyłku cynkowego i 100 l



i zabarwia pod wpływem powietrza. Tkanina jest przez cały czas farbowania naprężona w kierunku szerokości. Wielokrotne farbowanie w więcej rozcieńczonych kąpielach daje lepsze wyniki, niż jednorazowe w stężonych kąpielach.

Nowsze barwniki kadziowe rozszerzyły zakres powyższej metody farbowania, stosowanej poprzednio tylko do indyga. Można wymienić *pochodne indyga*, jak czerwień tio-indygowa, szkarłat tio-indygowy; błękit, czerwień i fiolet Ciba oraz barwniki helindonowe; *pochodne antrachinonu*: barwniki indantrenowe i algotowe, wszystkich kolorów. Farbuje się zwykle w alkalicznej kadzi podsiarczynowej, w której rozpuszczają się wymienione barwniki, dając ciemne roztwory; pod wpływem powietrza osadzają się we włóknach bardzo trwale zabarwienia. Barwniki indantrenowe i algotowe można stosować tylko na bawełnie, gdyż wymagają one silnie alkalicznych kąpiei, ujemnie wpływających na wełnę. Inne barwniki kadziowe łatwiej się redukują i wymagają mniej alkaliów, dają się więc używać i do wełny. Mieszanie różnych barwników w jednej kadzi często powoduje trudności. Niektóre pochodne indyga, zawierające siarkę, jak czerwień i szkarłat tio-indygowe, rozpuszczają się w siarczku sodowym i w takim roztworze farbują bawełnę wzorem zwykłych barwników siarkowych.

### Barwniki siarkowe.

Barwniki siarkowe służą do farbowania bawełny, dając zabarwienia trwalsze niż substancywy. Farbują one niezaprawianą bawełnę, na zimno lub gorąco, w kąpielach, zawierających siarczek sodowy, często z dodatkiem sody i NaCl. Przyjmuje się, że barwniki są dwusiarczka-  
mi, a przy rozpuszczaniu przechodzą w wodorosiarczki, które łączą się z włóknem; pod wpływem tlenu, zawartego w powietrzu, tworzą się znowu dwusiarczki, osadzające się trwale we włóknach. Zabarwienia są bardzo trwałe na działanie światła, tarcia i prania, mniej trwałe na chlor; trwałość można w niektórych przypadkach powiększyć zapomocą obrabiania dwuchromianem i innymi jeszcze związkami. Barwniki siarkowe do wełny i jedwabiu nie dają się używać z powodu konieczności stosowania siarczku sodu, silnie alkalicznego.

### Barwniki, tworzone na włóknie.

Czerń anilinowa,  $C_{13}H_{34}N_8$  (str. 625), po raz pierwszy przez Lightfoota zastosowana w drukarstwie tkanin, daje nadzwyczaj trwały czarny kolor na bawełnie; straciła nieco na doniosłości wskutek zjawienia się barwników siarkowych; do wełny się nie nadaje. Czerń tworzy się na bawełnie, napojonej solą anilinową, przyczem istotna trudność polega na uniknięciu osłabienia włókien kwasem.

Przędę bawełnianą farbuje się w kąpeli, zawierającej chlorowoderek aniliny; do kąpeli dodaje się następnie dwuchromianu i kwasu siarkowego. Początkowo farbuje się na zimno, później na gorąco, tak aby czerń według możliwości osadzała się tylko na włóknie. Tkaninę bawełnianą napawa się roztworem chlorowodoru aniliny, chloranu sodu i siarczynu miedzi, odciska nadmiar i „wywołuje” czerń w wieszalni, w umiarkowanie ciepłym środowisku, w 30—40°, przyczem  $CuSO_4$  działa w charakterze przenośnika tlenu; podobnie działa  $CuS$ , najsilniej zaś sole wanadu. Zbyt długie pozostawianie w wieszalni może doprowadzić do wydzielania się wolnego kwasu, który osłabia włókna. Można też napawać chlorowodorkiem aniliny, chloranem sodu i żelazocyanidem potasu, a „wywoływać” zapomocą krótkotrwałego parowania (t. zw. czerń Prudhomme'a). Po utlenieniu następuje przepuszczenie przez kąpiel sody lub mydła i obrobienie dwuchromianem, wskutek czego dopiero powstaje pełna, niezłotniejąca



## Drukowanie tkanin.

Farbowanie polega na całkowitem barwieniu luźnego materiału, przędzy lub tkaniny, natomiast drukowanie zmierza do otrzymania barwnych deseni na tkaninach. Druk nabrał szczególnego znaczenia przede wszystkim w zakresie tanich *materiałów bawełnianych*, zwanych perkalami. Tkanina bawełniana przed drukiem ulega opisanemu na str. 632 procesowi bielenia, które w tym przypadku jest bardziej niezbędne, niż przed farbowaniem. Drukowanie wełny i jedwabiu również się rozwija. Przy drukowaniu, podobnie jak i przy farbowaniu, używa się barwników w formie *roztworów wodnych*; w razie potrzeby stosuje się zaprawy, a zrzadka tylko używane są farby „białkowe”, utrwalane w stanie nierozpuszczonym, przy pomocy środków klejących.

Farby i zaprawy, używane do drukowania, zagęszcza się gumą lub klajstrem krochmalowym, w tym celu, aby drukowane figury zachowały swe kontury. Zwykle używa się klajster z krochmalu pszennego, dobrze zagęszczający i głęboko przenikający w tkaninę. Klajster przygotowuje się przez gotowanie z parą w otwartym kotle miedzianym, o podwójnych ściankach, z mieszadłem. Ugotowany zagęszczacz przeciera się następnie przez gęste sito. Dekstryna zagęszcza słabiej niż krochmal pszenny, natomiast silnie zagęszcza naturalna guma tragantowa. Najcenniejsze bezbarwne gumy: arabska, senegalska, indyjska — służą do najjaśniejszych delikatnych farb. W białkowych farbach, kazeina lub białko służą jednocześnie jako środek do zagęszczania i utrwalania. Barwniki i zaprawy dodaje się najczęściej do zagęszczania bezpośrednio przed użyciem farby drukarskiej.

Drukowanie odbywało się dawniej, do początku 19-go stulecia, wyłącznie sposobem ręcznym, który obecnie stosują jeszcze zrzadka do mniejszych sztuk, obrusów, portjer i chustek. W ręcznej formie, z twardego bukowego drzewa, lub mniej twardego gruszkowego wycinają wypukły deseń; drobne kropki i linje wytwarza się przez osadzanie metalowych drutów i sztabek. Zagęszczoną farbę drukarską rozsmarowuje się cienko na suknie, naciągniętym na ramę i spoczywającym na elastycznym podkładzie. Formę ręczną (t. zw. „model”) naprzemian przykładają do sukna i następnie odbijają na tkaninie, przeznaczony do drukowania i rozpostartej na odpowiednim stole. W kilkobarwnym deseni każda farba wymaga specjalnego „modelu”.

Pewne uproszczenie uciążliwego drukowania ręcznego sprowadziły wynalazki „plombiny” (1805) oraz „perrotyny” (1834), które były mechanicznymi urządzeniami, pozwalającymi drukować przy pomocy płyt drewnianych o wypukłym deseni. Na pierwszej można było drukować jedną tylko płytą, na drugiej kilkoma jednocześnie. Obie maszyny zostały wyrugowane z użycia przez walce miedziane o wklęsłym rycie, zbierającym farbę we wgłębieniach. Walcowa maszyna drukarska jest zaopatrzona w 4, 6, 12 lub więcej takich walców, może więc drukować przy jednym przejściu 4, 6, 12 lub więcej farb na jednej stronie tkaniny. Maszyny „duplexowe” drukują, przy jednym przejściu *ten sam* wielobarwny deseń, na obydwu stronach tkaniny.

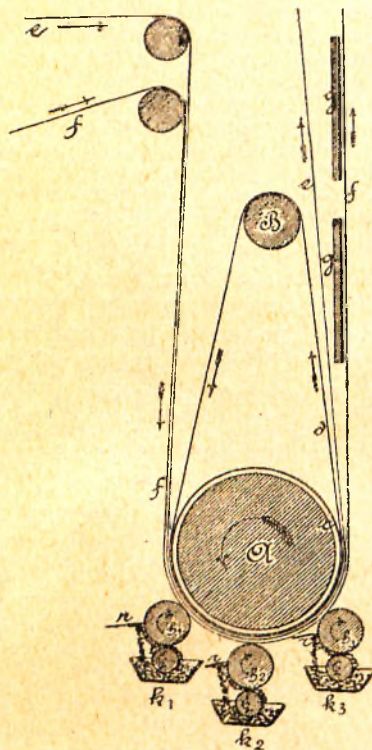
Walce drukarskie („rouleaux”) są to obtoczone cylindry miedziane, wewnątrz puste, dają się nakładać na stalowe osi. Długość walców waha się od 0,8 do 1,4 m. przy średnicy 10 do 15 cm. Deseń, wykonany przez rysownika, zawiera określoną liczbę kolorów; według tych kolorów, rozkłada się deseń na części, z których każda (odpowiadająca oddzielnemu kolorowi) jest wryta na płycie cynkowej, w pewnym



powiększeniu. Z tych płyt, przy pomocy pantografu, przenosi się desenie na poszczególne walce, pokryte lakierem. Te miejsca powierzchni walca, z których diamentki pantografu zdrapaly lakier, ulegają następnie wytrawieniu, przy obrabianiu walca kwasem azotowym. Tym sposobem tworzy się wklęsły ryt.

Desenie, składające się z drobniejszych motywów, otrzymuje się na walcach przy pomocy innej metody. Desen rytuje się ręcznie, na powierzchni małego walca stalowego, t. zw. „matki”, z której przeciska się desen na drugi mały walec stalowy, zwany moletą. Moleta jest w takim stosunku do matki, jak pozytywny fotograficzny do negatywu, t. j. na moletcie ryt jest wypukły.

Z molety przeciska się desen na powierzchnię walca miedzianego, w postaci zagłębień. Walce miedziane prawie corocznie podlegają stoczeniu i ponownemu rytowaniu, w miarę wychodzenia deseni z mody. Wielkie drukarnie posiadają po kilka tysięcy walców miedzianych, z których większa część podlega corocznemu rytowaniu. Główną częścią walcowej maszyny drukarskiej (rys. 313) jest t. zw. „cylinder” *A*, wydrążony walec z lanego żelaza, średnicy 1 metra lub więcej; jest on obciążony zewnątrz kilkoma warstwami elastycznej tkaniny. Gumowe płótno bez końca *d* okala cylinder i mniejszy walec *B*, stanowiąc oparcie dla podkładki *e* i tkaniny, przeznaczony do drukowania *f*. Szczotki *i* obracają się w korytkach *k*, nakładając farbę na powierzchnię walców drukarskich *h*<sub>1</sub>, *h*<sub>2</sub>, *h*<sub>3</sub>; nadmiar farby zgarniają z powierzchni walcy zapomocą noży *r*, zwanych rakłami. Farba pozostaje tylko w zagłębieniach, a przy ruchu walców odciśnięta na tkaninie. Każdy walec drukuje jedną farbą. Ostateczny wynik drukowania zależy od dokładnego „raportu”, t. j. położenia walców względem siebie, a także od dokładnego działania rakli. Aby ułatwić to ostatnie—nadaje się rakłom powolny ruch, naprzód i wtył. Tkanina nadrukowana podlega bezpośrednio suszeniu, przy pomocy płyt parowych *g*, co pozwala uniknąć zamazywania się farb. Następną operacją bywa zwykle utrwalanie farb, przy pomocy parowania, np. w małym parowniku Mathera i Platla.



Rys. 313.

### Niektóre metody drukowania tkanin bawełnianych. Barwniki zaprawowe.

Z pośród bardzo ważnych w drukarstwie tkanin barwników zaprawowych można jako przykład podać różne sposoby drukowania czerwienia alizarynową. Można odróżnić bezpośredni i pośredni druk, a jako podgrupy: 1. metodę farbowania. 2. farby parowe. 3. drukowanie ochron. 4. drukowanie wywabów.

1. *Druk bezpośredni. Metoda farbowania.* Drukuje się na tkaninie zaprawy glinowe; utrwala i farbuje w kąpieli alizarynowej. Ta metoda, zbliżona do farbiarstwa, pozwala na drukowanie rozmaitych zapraw i na farbowanie w jednym barwniku (lub mieszaninie barwników), tak że jednocześnie otrzymujemy na tkaninie laki alizaryny z glinem, chromem, żelazem i t. d.

Zaprawę glinową tworzy się, rozpuszczając 2272 gr alunu i 2045 gr octanu ołowiu w 5683 gr wrzącej wody. Odsącza się 4276 gr octanu glinu, mocy 14<sup>o</sup> Bé, który to roztwór zostaje rozcieńczony tak, aby wskazywał 6<sup>o</sup> Bé. Następnie:



- 8.000 gr roztworu 6° Bé.
- 1.000 „ krochmalu pszen.,
- 1.000 „ dekstryny,
- 625 „ oleju turnantowego,
- 10 „ fuksyny

razem gotuje się w kotle, poczem dopędnia się wodą do 10.000 gr. Drukuje się tą „zaprawą dla czerwieni”; fuksyna służy dla podbarwienia, aby w czasie drukowania rysunek się uwidocznił. Nadrukowaną tkaninę umieszcza się w wieszalni (str. 640), gdzie kwas octowy powoli się ulatnia, a wodorotlenek glinowy utrwała. Do ostatecznego utrwalenia służą kąpiele, zawierające nawóz bydłocy, kredę, fosforan sodu, otręby pszenne, które jednocześnie działają „degumująco”, t. j. usuwają kłajster i nieutralowane ciała. Następuje pranie, a później farbowanie w kąpeli alizarynowej. W celu oczyszczenia białego tła, które ulega pewnemu zabarwieniu, stosuje się defikatne obrobienie roztworem chlorku wapna. Ostatnimi operacjami są—gruntowne pranie w mydle i płókanie.

2. *Druk bezpośredni farbami parowymi*, najważniejsza metoda drukarstwa. Zaprawę drukuje się razem z barwnikiem; parowanie, które potem następuje, tworzy i utrwała lakę barwną. Ta wielostronna metoda pozwala na jednoczesne użycie najrozmaitszych barwników, a przy całej swej prostocie, daje bardzo trwałe i piękne zabarwienia.

Czerwień turecką i niektóre inne farby drukuje się na tkaninie „olejonej”, t. j. napojonej olejem tureckim i wysuszonej. Olejenie wpływa dodatnio na piękność i trwałość kolorów. Farba drukarska ma np. następujący skład:

- 10 kg. alizaryny żółtawego odcieniu (15%)
- 3,4 „ octanu wapnia 10°Bé
- 6,4 „ octanu glinu 5½°Bé
- 4 „ szczawianu cyny (o kwaśnym odczynie)
- 16 „ zagęszczacza, zawierającego krochmal, gumę, olej i wolny kwas octowy.

Wolny kwas octowy jest niezbędny dla przeszkodzenia tworzeniu się *przed* drukiem nierozpuszczalnej laki alizarynowej. *Parowanie*, które ma jednocześnie na celu utrwalenie zaprawy i utworzenie laki barwnej na włóknie, dokonywa się w parowniach ciągłych. Taka parownia składa się z długiej murowanej komory, przez którą tkanina powoli przechodzi, przeciągana przy pomocy specjalnych urządzeń. Trzeba przestrzegać, aby skraplająca się woda nie kapiała na tkaninę. Po parowaniu daje się kąpiel kredową, następnie mydli i płócze.

3. *Druk pośredni z użyciem ochron.* Aby otrzymać drobny biały rzucik na kolorowym tle, możemy użyć następującego sposobu, który pozwala na ominięcie drukowania tła: na tkaninie drukujemy ochrony, które nie pozwalają kąpeli barwnej zetknąć się z włóknem. Indusi już w starożytności stosowali takie ochrony, które pozwalały otrzymywać białe wzory na niebieskiem tle indygowem. *Mechanicznie* działające ochrony zawierają tłustą glinę, do której dodaje się jeszcze wosku, terpentyny i żywicy; w rezultacie otrzymuje się plastyczną masę, którą po farbowaniu się usuwa z tkaniny przy pomocy benzyny. Chemicznie działającą ochroną dla alizaryny jest kwas cytrynowy, który uniemożliwia utrwalenie się zaprawy i powstanie laki, gdyż tworzy z  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  i  $Fe_2O_3$  rozpuszczalne sole podwójne, nie rozkładające się przy parowaniu. Tkaninę napawa się zaprawą, drukuje roztwór kwasu cytrynowego, utrwała i farbuje, np. alizaryną. Można też naprzód wydrukować ochronę, suszyć, napawać mieszaniną zaprawy i alizaryny, parować.



4. *Druk wywabowy.* Można tkaninę przedewszystkiem gładko wyfarbować, a następnie osiągnąć na niej białe wzory, przez nadrukowanie w pewnych miejscach wywabów, które niszczą zabarwienie. Tkaninę, wyfarbowaną w czerwieni alizarynowej, drukuje się np. kwasem cytrynowym lub winowym; przy przepuszczaniu tkaniny przez słabą kąpiel chlorku wapna — uwalniający się chlor niszczy barwnik tylko w tych miejscach, gdzie uprzednio znajdował się kwas. Można też usunąć czerwień przez nadrukowanie stężonego ługu sodowego, parowanie i pranie.

Drukowanie według metod 1 i 2 daje wyraźne desenie tylko na prawej stronie tkaniny, lewa zaś strona jest mało zabarwiona, a deseń niewyraźny. Przy stosowaniu metody 4 lub 3 otrzymuje się tkaninę zabarwioną z obu stron jednakowo; tylko białe desenie występują mniej wyraźnie na lewej stronie. Barwniki zaprawowe, naturalne i sztuczne, dają przy drukowaniu równie trwałe zabarwienia, jak przy farbowaniu; można je drukować w dowolnych mieszaninach, z tą samą zaprawą. Najwięcej stosowanymi zaprawami są octan chromu i *sól sodowa wodorotlenku chromowego*. Liczne środki ochraniające i wywabiające, jak wodorotlenek sodu, kwas winowy, szczawiowy, cytrynowy, chromowy, pyłek cynkowy i sulfoksylian formalinowy, pozwalają na otrzymywanie białych lub kolorowych deseni na barwnych jednolitych tłach.

### Barwniki zasadowe.

Również barwniki zasadowe mają znaczenie dla drukowania bawełny, gdyż, jak już wykazano na str. 636, pozwalają się one dobrze utrwalić przy pomocy zaprawy garbnikowej i antymonowej. Można np. wydrukować błękit metylenowy następującym sposobem:

1250 gr krochmalu i 250 gr mąki.  
8 litrów śluzu tragantowego (62 gr. w litrze),  
7 „ wody,  
2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> „ kwasu octowego 6° Bé.  
<sup>1</sup>/<sub>2</sub> „ oleju,  
325 gr. błękitu metylenowego BR,

gotuje się razem, a po ochłodzeniu dodaje roztworu:

750 gr. taniny  
1 litr wody  
1 litr kwasu octowego 6° Bé

wolny kwas octowy (lub mrówkowy) zapobiega strącaniu się związku taniny z barwnikiem przed drukowaniem. Po wydrukowaniu tej farby — tkaninę poddaje się parowaniu, przyczem kwas octowy się ulatnia, a laka barwnika z taniną osadza się i utrwala. Dla dalszego utrwalenia przepuszcza się przez kąpiel emetykową, poczem mydli i płócce. Barwniki zasadowe można drukować jako farby parowe, jednocześnie z alizaryną lub innymi zaprawowymi barwnikami; kąpiel antymonowa im nie szkodzi. Jako ochrony dla barwników zasadowych używa się ługu sodowego. Napawa się tkaninę taniną, utrwala emetykiem, drukuje ług sodowy, krótko paruje i pierze; ług usuwa taninę z tych miejsc, w których był nadrukowany, skutkiem czego przy farbowaniu nie ulegają one barwieniu.

*Barwniki substancyjne* (dwuaminowe) drukuje się na bawełnie bez zapraw i utrwala parowaniem; są one mało odporne na pranie.

*Siarkowymi barwnikami* można drukować bawełnę, dodając do farb drukarskich sulfoksylianu formalinowego i utrwalając przy pomocy



parowania; jako ochrona służy chlorek cynkowy. *Barwniki kwasowe* nie nadają się do drukowania bawełny, tak zresztą jak i do farbowania; wyjątek stanowią barwniki, które jednocześnie mają własności zaprawowe.

*Farby lodowe.* Jedną z najważniejszych farb w drukarstwie tkanin bawełnianych jest czerwień *para*, ceniona z powodu żywej barwy, która ją zbliża do czerwieni tureckiej. Otrzymuje się łatwiej i taniej od tej ostatniej, niewiele ustępując pod względem trwałości. Inne farby lodowe mają też doniosłe znaczenie (str. 644). Tkaninę napawa się roztworem  $\beta$ -naftolanu sodowego i drukuje zagęszczony roztwór dwuazo-p-nitroaniliny lub inny, zadany octanem sodowym. Można też drukować  $\beta$ -naftol i farbować w roztworze D-dwuazowym. Zabarwienie występuje niezwłocznie; parowanie nie jest potrzebne, natomiast trzeba stosować energiczne pranie.

Wynalazek sulfoksylanu formalinowego i zastosowanie go do wywabów bardzo podniosło rolę czerwieni *para* w drukarstwie. Podsiarczyn sodowy,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (str. 642), niestały w stanie krystalicznym, dający się przechowywać po odwodnieniu alkoholem, jest środkiem zbyt słabym dla farb lodowych, natomiast połączenie z aldehydem mrówkowym,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{CH}_2\text{O}$  (Hydrosulfit NF, Hyraldit) wywabia znakomicie, zarówno farby lodowe, jak i zwykle dwuaminowe. Według Bernthsena — pięknie krystalizujące połączenie formalinowe jest mieszaniną dwóch składników,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{CH}_2\text{O} \cdot 4 \text{H}_2\text{O} = \text{NaHSO}_3 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ten ostatni związek, będący pochodną kwasu sulfoksylogowego  $\text{H}_2\text{SO}_2$ , można go wyodrębnić przez krystalizację z wodnego alkoholu metylowego. Sulfoksylan formalinowy, który jest ważną zdobyczą drukarstwa, wytwarza się bezpośrednio, jako „Rongolit” bańskiejskiej fabryk sody i aniliny.

*Czerń anilinowa.* Drukują się farbą obojętną, zawierającą siarczek miedzi (str. 644) i wywołuje czerń w mieszalni. Czerń Prudhomme'a zawiera sól anilinową, chloran sodowy i żelazocyjanek potasowy; wywołuje się przy pomocy krótkiego parowania. Następuje obrabianie dwuchromianem oraz pranie w mydle z sodą. Jako ochrony służą związki alkaliczne lub octan sodowy, które nie pozwalają na powstawanie czerni. Natomiast, nie jest możliwym wywabić już utworzoną czerń anilinową.

*Drukowanie indyga.* Najstarsza metoda, pochodząca z Indyj Wschodnich, polegała na ochronach. Tkaninę, nadrukowaną ochroną, zawierającą glinę lub żywice, farbowano w kadzi indygowej. Od r. 1885 stosowany jest sposób Schliepera i Bauma (z Elberfeldu), polegający na zastosowaniu glukozy i ługu sodowego. Tkaninę bawełnianą napawa się glukozą (cukrem gronowym), drukuje indygo, rozartę z ługiem i odpowiednio zagęszczone, krótko paruje bez dostępu powietrza i wkońcu utlenia w bieżącej wodzie. Według tej metody można drukować indygo również na czerwieni tureckiej. Farba drukarska wywabia czerwień, tworząc alizaryniany sodowe; błękit się doskonale utrwała. Obecnie indygo drukują zwykle w mieszaninie z ługiem i podsiarczynem; poczem następuje krótkie parowanie; podsiarczyn redukuje indygo do bieli indygowej, która, rozpuszczając się w ługu, przenika do włókien i utlenia się na powietrzu z powrotem do błękitu indygowego. Tę metodę można również stosować do drukowania indantrenów i innych barwników kadziowych. Do wywabienia tła indygowego można użyć np. dwuchromianu, który, po wydrukowaniu, poddany działaniu kwasu, utlenia indygo do rozpuszczalnej izatyny, tworząc tym sposobem białe efekty. Stosowany jest także druk ochron, które zawierają kaolin lub żywice.

*Druk wełny.* Dla tkanin wełnianych drukowanie ma znaczenie mniejsze niż dla tanich perkalików bawełnianych. Na większą skalę drukuje się muśliny wełniane. Najważniejszą rolę odgrywają barwniki kwasowe, ciągnące na wełnę bez zaprawy. Roztwór tych barwników miesza się tylko z zagęszczaczem oraz niewielką ilością gliceryny i kwasu szczawowego; po druku farby są utrwalane przy pomocy parowania. Barwniki zasadowe drukują się z dodatkiem taniny



i kwasu octowego, barwniki zaprawowe z siarczanem glinu lub fluorkiem chromu oraz z kwasem szczawiovym, octowym lub winowym. Do wywabiania służy przeważnie sulfoksylan formalinowy. Przed drukiem trzeba tkaninę wełnianą wybielić przy pomocy  $H_2O_2$  lub kwaśnego siarczynu sodowego; często obrabia się następnie słabym roztworem chlorku wapna i kwasu, w celu nadania wełnie właściwości lepszego utrwalania barwników (porówn. str. 632).

*Farby białkowe.* Zastosowanie nierozpuszczalnych barwników mineralnych polega na drukowaniu ich, wspólnie z roztworem białka; przy parowaniu białko ścina się, utrwalając barwnik na włóknie. Rozpuszczalne barwniki, źle łączące się z zaprawami, można też utrwalac tym sposobem. W charakterze farb białkowych używane są: ultramaryna, zieleń Guigneta, żółcień i oranż chromowe, umbra, cynober, czerwien karminowa, biel cynkowa, sadze i t. d. Zwykle stosuje się białko z krwi, otrzymywane w rzeźniach, przy pomocy odparowywania w próżni ciekłej części krwi. Jest ono w handlu w postaci żółtawych łusek, zanieczyszczonych solami. Wartość białka zależy od stopnia jego rozpuszczalności i bezbarwności, olej terpentynowy wpływa odbarwiająco na białko. Do bardzo jasnych farb—używa się białka z jaj, znacznie droższego. Zamiast białka, można stosować do utrwalania kazeinę, rozpuszczoną w boraksie, a także klej lub żelatynę, które strącają się pod wpływem aldehydu mrówkowego.

### Wykańczanie.

Gotowe tkaniny bawełniane podlegają *apreturze*, której celem jest nadać tkaninie lepszy wygląd i uczynić ją cięższą. Masy apreturowe składają się z kłajstru krochmalowego, z dodatkami glinki, gipsu, kredy, szpatu ciężkiego, siarczanu magnezu; parafina lub mydło wpływają dodatnio na połysk; gliceryna lub chlorek magnezowy utrzymują delikatną wilgotność w tkaninie; ultramaryna, chamois żelazne oraz barwniki benzydynowe pozwalają poprawiać, względnie zmieniać, odcień białych miejsc. Tkaninę napawa masą apreturową i suszy przy pomocy gorących bębnow, miedzianych lub stalowych.

Aby tkanina nie zwięzła się w czasie suszenia, trzeba suszyć ją przy pomocy ram maszynowych, zaopatrzonych w igły lub chwytacze, które utrzymują tkaninę podczas suszenia, w jej pełnej szerokości. Po suszeniu następuje „kalandrowanie”, to jest wygładzanie tkaniny przy pomocy ciężkich gładkich walców żelaznych. Przepuszczając tkaninę (zwłaszcza satyukę), pomiędzy walcami stalowymi, pokrytymi drobnym rytym, nadaje się piękny połysk jedwabisty. Maszyny draparskie, zaopatrzone w pokryte stalowymi igłami wałki, pozwalają otrzymać powierzchnię tkaniny, pokrytą włosiem (flanelą).

*Lnianym* tkaninom nadaje się piękny atlasowy połysk i swoiste ujęcie, przy pomocy „maglowania” oraz wielogodzinnego ubijania drewnianymi młotkami mechanicznymi.

*Wełniane tkaniny* stają się sukniem, wskutek „folowania”, t. j. mechanicznego obrabiania w ciepłym roztworze mydła. Ugniatanie walcami i inne operacje foluszu wywołują spłśnienie w większym lub mniejszym stopniu. „Dekatyżacja” polega na przepuszczaniu tkaniny pomiędzy dziurkowanymi walcami, napełnionymi parą; celem jej jest usunięcie z sukna nieprzyjemnego połysku, a natomiast nadanie innego trwałego połysku. Dekatyżacja, oprócz tego, zapobiega „zstępowaniu się” sukna pod wpływem wilgoci. Nieprzemakalne tkaniny wełniane otrzymuje się przy pomocy napawania stearyną, parafiną, woskiem i żywicami (wszystkie substancje użyte w postaci emulsji); można je również nakładać w stanie stopionym za pomocą walcy drukarskich. Substancje tłuszczowe nie pozwalają, aby deszcz (zwłaszcza umiarkowany) przeniknął przez włókna; powietrze przenika jednakowoż przez takie tkaniny. Towary bawełniane unioprzemakalnia się przy pomocy mydeł glinowych, roztworów kauczuku lub żelatyny chromowanej.



## ATRAMENT.

Lit. *Hinrichsen*, Muspratt, Ergänzbd. III.2.1917.

Czarny atrament do pisania powinien z pióra spływać barwy ciemnoczarnej, zachować w roztworze barwnik, dostateczną płynność, po wyschnięciu nie puszczać ani od wody, ani od alkoholu, nie zmieniać się ani na powietrzu, ani na świetle, wogóle jak najmniej ulegać zniszczeniu; dalej powinien przechowywać się bez zmiany, nie przechodzić przez dobrze klejony papier, nie zgryzać ani papieru, ani pióra stalowego. Niema jednak atramentu, któryby odpowiadał tym wszystkim warunkom. W starożytności pisano na papyrusie sadzą albo innym barwnikiem, zarobionym z substancją wiążącą śluzową (kleistą). Takie cieczki z nierozpuszczonymi barwnikami dają osady; osadzanie powstrzymują dodatki, podobne do gumy; za dużo gumy czyni atrament gęstym. Barwnik w zawiesinie, nawet najdelikatniej rozdrobiony, daje pismo ziarniste, uniemożliwia wyprowadzenie cienkich kresek i daje się łatwo wytrzeć.

Atrament zwyczajny przyrządza się przez zmieszanie taniny albo wyciągu z galasówek z roztworem witrjolu żelaznego; wytwarza się garbnikan i galasan żelazawy, sole rozpuszczalne i bezbarwne; na powietrzu pozostawiona mieszanina przemienia się w koloidalny ciemno-błękitnoczarny roztwór garbnikanu i galasanu żelazowego i żelazawego, następnie te związki wydzielają się powoli w postaci osadu. Świeżo przyrządzony atrament jest z początku przy pisaniu mało widoczny, wnika on jednak w papier i wydziela w nim ciemno-czarne, mocno trzymające się związki wyższego utlenienia. Stary i mocno utleniony atrament zawiera obfity osad w roztworze jasnym już więcej nie ciemniejącym. Dla powstrzymania utleniania dodają trochę kwasu (HCl), dla przeciwdziałania osadzaniu się nieco gumy albo dekstryny, przeciw pleśnieniu troszkę kwasu karbolowego albo salicylowego: np. 23,4 g. taniny, 7,7 g. kwasu galasowego, 30 g. witrjolu żelaznego, 10 g. gumy arabskiej, 2,5 g. HCl i 1 g. karbolu rozpuszczają w litrze. Atrament galasowy należy chronić od dopływu powietrza, przechowywać w naczyniach szklanych z wąską szyjką. Dobry atrament galasowy prawie nie blaknie z latami, pismo umyślnie zniszczone np. działaniem chloru można z powrotem uwidocznić zapomocą żelazocyjanku.

W 1855 Leonhardi ulepszył atrament galasowy, wprowadzając „atrament alizarynowy”, który zawiera obok garbnikanu i galasanu żelaza wolny kwas indygosulfonowy; ostatni sprawia, że świeży atrament dobrze widać, a jako kwas nadaje trwałość przy przechowaniu. Niewielka ilość kwasu nie szkodzi, gdyż kwas wiąże się (albo HCl się ulatnia), natomiast większa ilość osobliwie  $H_2SO_4$ , niszczy papier, jego klej tak, że pismo przechodzi, nadto zgryza stalówki. Podług Schlüttiga i Neumanna oprócz kwasu galasowego i taniny dają dobry atrament z żelazem również pyrogalol,



hematoksylina i inne pochodne pyrogalolu, natomiast ciemne sole żelaza kwasu salicylowego, pyrokatechiny i innych fenoli wymywają się dość łatwo wodą. Kwasy garbnikowe, które żelazo barwią na zielono, jako nietrwałe na świetle, nie są zdatne do użytku, kwas galasowy daje ciemniejsze pismo, niż tanina. Uznaniem cieszony jest czarnofioletowy atrament z drzewa kampezesowego, wyciąg kampezesowy (hematoksylina) daje z solami żelaza roztwór, który jeszcze bardziej ciemnieje od utlenienia hematoksyliny do hemateiny, ale i ten, jak atrament galasowy, nie daje się przechowywać dłużej bez dodatku trochy wolnego kwasu. *Atrament nigrozynowy, indulinowy* są to roztwory rozpuszczalnych w wodzie nigrozyny i induliny bez obcych dodatków, mają tę wadę, że nie są i nie stają się czarne, a wymywają się łatwo. *Atrament czerwony* zawiera wyciąg z drzewa czerwonego, alun, kamień winny i gumę, albo karmin w amonjaku, lub też fuksynę, eozynę i t. d. rozpuszczone w wodzie z gumą. Atramenty fioletowy, błękitny, zielony są to najczęściej wprost roztwory barwników anilinowych. *Atrament do kopywania* jest zwyczajnym atramentem do pisania, tylko bardziej stężonym z większym dodatkiem gumy i trochy gliceryny tak, że papier sprasowany wilgotny pobiera rozpuszczalny barwnik pisma. Guma i gliceryna przeciwdziałają szybkiemu wytrącaniu się osadu; gliceryna czyni pismo nieco lepkiem.

W r. 1888 rząd pruski wydał „zasady urzędowego badania atramentu”, co wpłynęło dodatnio na wyrób atramentu i pismo uczyniło trwalszem. Według tych „zasad” najlepszy atrament powinien zawierać w litrze przynajmniej 27 g. kwasu garbnikowego i galasowego, pochodzącego jedynie z dębianek i 4 g. żelaza.



## GARBARSTWO.

Lit.: *Jettmar*, Pratis und Theorie der Ledererzeugung 1901. *Zeidler* Moderne Lederfabrikation, 1914. *Laufmann*, Gerberei, *Muspratt* Ergänzbd IV.1.1915. *Fahrion*, Neuere Gerbemethoden und Gerbethorien, 1915.

Garbarstwo jest to bardzo stary przemysł chemiczny; skóry wygarbowane służyły w starożytności za odzież, za obicia do tarcz drewnianych wojennych i t. p. Dzisiejsze garbowanie roślinne pochodzi jakoby od Arabów (skóra kordybańska, kordybanki od miasta Kordowa w Hiszpanji). Skóry białoskórnicze były wyrabiane w połowie XVI wieku we Francji, na wschodzie jeszcze wcześniej; od roku zaś 1895 znane są skóry chromowe. Do dnia dzisiejszego garbarstwo opiera się na czysto doświadczalnych podstawach, a istniejące stacje doświadczalne i uczelnie garbarskie (Freiberg, Wiedeń, Leeds) do tego czasu mało uczyniły na polu badań naukowo-garbarskich.

Skóra zwierzęca mokra i świeża szybko gnije, przy wyschnięciu robi się twardą i sztywną, przy gotowaniu z wodą daje klej. Skóra wygarbowana natomiast nie gnije, jest elastyczna i przy gotowaniu z wodą, w niewielkim stopniu, lub też wcale kleju nie daje. Skóra zwierzęca składa się z *Epidermis* (e) naskórka (rys. 314), *Corium* (l) — skóry właściwej i tkanki tłuszczowej (f). To, co nazywamy skórą wygarbowaną, jest *corium* — skóra właściwa; warstwa ta przechodzi do wewnątrz stopniowo w tkankę tłuszczową, nazewnątrż zaś oddziela się wyraźnie od naskórka i korzeni włosowych (h). t—są to gruczoły tłuszczowe, s—potowe. Naskórek—epidermis jest to warstwa, w której komórki zewnętrzne są stwardniałe i obumarłe; chemicznie jest pokrewny z substancją rogową. Włosy wyrastają z dolnych miękkich warstw rozrodczych naskórka (słój Malpighiego) i nie dochodzą do skóry właściwej — *corium*. Tkanka tłuszczowa składa się z luźnej tkanki łącznej i zawiera włókna mięśniowe, naczynia krwionośne, gruczoły potowe i t. d.

*Corium*—skóra właściwa, jest to splot pęków włókien, między którymi znajduje się tkanka śluzowa i dotąd niezbadana substancja, zwana koryną „*Coriin*”, nie rozpuszczająca się w wodzie wapiennej; — skleja ona włókna skórne przy wysychaniu i czyni skórę twardą i sztywną. Tkanka *corium* w wodzie zimnej nie rozpuszcza się, traci jednak swoją budowę w gotującej się wodzie i przechodzi w klej, — pęcznieje w rozcieńczonych kwasach i nie rozpuszcza się w wodzie wapiennej. Skóra właściwa *corium*, oddzielona od naskórka i warstwy podskórnej, zwie się w garbarstwie skórą białą — białą — (golizną). Według Schrödera biała skóra wszystkich zwierząt posiada jednakowy prawie skład chemiczny, a mianowicie średnio: 50,2%—C, 6,4%—H, 17,8%—N, 25,4%—O i 0,2%—S;







## Garbowanie roślinne.

Skóry obecnie i dawniej garbowano garbnikami roślinnymi, np. w Niemczech do 80% ogólnej produkcji (p. wyżej), w pierwszym rzędzie skórę na obuwie; wyrób jednak skór chromowych zajmuje dziś poważne miejsce. W armji niemieckiej używane są dotychczas tylko skóry garbowane roślinnie, czy to skóra podeszwowa, czy wierzchnia. Na podeszwy używa się skóry grube wołowe, na wierzchy — skóry lżejsze wołowe, krowie (*Vaches*), kipsy (z Zebu) i końskie, przeważnie jednak skórki cielece, które dają cienką, trwałą i miękką skórę. Na wyroby rymarskie i siodlarskie używane są skóry wołowe, lub końskie garbowane roślinnie, lub skóry białe; ciężkie skóry na pasy transmisyjne są również garbowania roślinnego. Skóry garbowane garbnikami roślinnymi są to związki substancji skórnej z garbnikiem świata roślinnego.

*Garbniki.* Znane nam są nast. kwasy garbnikowe: galusowy (tanina) w drzewie dębu i kory dębowej, w katechu, sumaku, kawie, kino i w innych; kwasy garbnikowe są to związki rozpuszczalne w wodzie, bezpostaciowe, słabo kwaśne, w smaku cierpkie; z związkami żelaza dają atramentowe zabarwienia, strącają żelatynę i białko z wodnych roztworów i łącząc się z substancją skóry dają skórę wygarbowaną. Do celów garbarskich nadają się najlepiej te, które przy dystylacji, całkowitej dają pyrokatechinę. — są to przeważnie garbniki z kory, dające ciemno zielone zabarwienie z żelazem. Garbniki z drzewa, galasów i owoców należą do rzędu pyrogalusowych i dają z solami żelazowymi czarno-niebieskie zabarwienie; najbardziej znanym garbnikiem z tej ostatniej grupy jest *tanina* z dębianek, która jako zaprawa ma wielkie zastosowanie przy barwieniu tkanin. Według E. Fischera garbniki są to estry kwasów fenolokarbonowych z glukozą, — tak np. tanina — jest pięciodwugaloilglukoza z kwasem dwugalusowym  $C_{11}H_{10}O_9$ .

Cukier, znajdujący się w garbnikach, podczas garbowania fermentuje i przechodzi w kwasy octowy i mlekowy, które oddziałują bardzo pożądanie na tak zwane nabieranie (pęcznienie) skór i na cały przebieg roślinnego garbowania. Wielkie zastosowanie posiadają wyciągi (soki) garbnikowe, otrzymywane przez ługowanie gorącą wodą drzew: kwebrachowego, kasztanowego, dębowego i różnych kor drzewnych i następnie zgęszczane w próżni do 40%. Soki te po ostygnięciu dają brunatne, trudno - rozpuszczalne osady, które nadają skóróm charakterystyczne zabarwienia.

*Kora dębowa* (z *Quercus*), używana głównie w Niemczech, daje nadzwyczaj trwałą i dobrą skórę. Lasy niemieckie dostarczają rocznie do 1,5 miliona m<sup>3</sup> kory, — ta ilość jednak nie wystarcza nawet na potrzeby wewnętrzne. Garbnik znajduje się przeważnie w środkowych warstwach kory; najwięcej posiadają go kory młodych dębeczków (*Spiegelholze* — kora szpigłowa) 10%—16%. Przed użyciem korę miele się w młynkach tarczowych, dezintegratorach i innych. Garbnik kory dębowej  $C_{17}H_{16}O_9$ (?) jest pochodnym pyrokatechiny, w wodzie rozpuszcza się dość trudno; z gorących roztworów garbnika szybciej jeszcze przy gotowaniu z rozcieńczonymi kwasami — strąca się brązowo-czerwonawy osad, który, jak się zdaje, jest identyczny ze znajdującym się w korze flobafenem (barwnikiem garbującym), który również nadaje skóróm brązowo-czerwonawy kolor. Przeważnie wszystkie kory, jak również i drzewo kwebracho wytwarzają lub też zawierają w sobie brązowe nierozpuszczalne produkty, powstające prawdopodobnie wskutek utlenienia.

*Kora świerkowa* z drzewa *Picea excelsa*, odrzucana przy fabrykacji celulozy, nie ustępuje co do zawartości garbnika korze dębowej, obfituje w kwaso-twórcze związki,



używa się często, jako domieszka do soków garbarskich mało-kwaśnych, daje skórę dobrą, aczkolwiek gorszą od skór dębowych. Kora hemlokowa z sosny kanadyjskiej z 12<sup>o</sup>/<sub>o</sub>—15<sup>o</sup>/<sub>o</sub> garbnika, garbuje brunatnie,—używa się ją często do garbowania podeszew. Kory wierzby i brzozy ługowane na chłodno dają jasne soki (breje); Rosja używała je do garbowania skór juchtowych. Kora mimozy, australijskiej akacji, z 30<sup>o</sup>/<sub>o</sub> garbnika i więcej i kora mangrowa z Afryki z 40<sup>o</sup>/<sub>o</sub> garbnika są w dużym użyciu, dają czerwoną skórę. We Francji garbnik *garouille* z kory korzenia dębu Kermes ma szerokie zastosowanie. Najbardziej używanym jest drzewo kwebracho (Argentyna) 20<sup>o</sup>/<sub>o</sub>—25<sup>o</sup>/<sub>o</sub> garbnika, bardzo tanie; zawiera mało kwasów. Drzewo szlachetnego kasztana, jak i rdzeń dębiny zawiera dość znaczną ilość garbnika.

Dębianańki-galaśy (galasówki) są to okrągłe narośla na liściach dębowych, powstałe wskutek ukłuc osy; zawierają one, szczególnie wschodnie (Aleppo, Chiny) do 60<sup>o</sup>/<sub>o</sub> garbnika i więcej, europejskie tylko 10—20<sup>o</sup>/<sub>o</sub>. Prawdziwych dębianek nie używa się do garbowania; zastosowanie w garbarstwie mają pokrewne knopry z okolic Dunaju; knopry są to narośla na miseczkach żółdziowych.—Walony o 30<sup>o</sup>/<sub>o</sub> garbnika, są to miseczki owocowe pewnego gatunku dębu, rosnącego w Azji Mniejszej i na półwyspie Bałkańskim; myrobalańy — owoce wschodnio-indyjskiej Terminalia Chebula o 30<sup>o</sup>/<sub>o</sub> i dividivi—brunatno-czerwone strączki zachodnio-indyjskiej Caesalpinia Coriaria o 40<sup>o</sup>/<sub>o</sub> garbnika, używa się w garbarstwie, jako wzmacniające dodatki przy garbowaniu korami. Sumak 15 do 30<sup>o</sup>/<sub>o</sub> garbnika, są to zielone listki, albo gałązki Rhus coriaria, roślin rosnących w okolicach morza Śródziemnego, na Węgrzech i w Tyrolu; stosuje się przeważnie do garbowania skór galanteryjnych na kolory jasne i do barwienia tkanin.

Dla oznaczenia garbnika—strąca się go z wodnych rozczyńców zapomocą sproszkowanej czystej substancji skórnej, tak zwanego „proszku skórniego” „frejberskiego” i odważa się osad, lub też określa się pozostałość rozczyńcu po odparowaniu przed i po strąceniu garbnika. Metoda ta jest powszechnie przyjęta.

*Przygotowanie skór do garbowania.* Skórę surową oczyszcza się przedewszystkiem od wszelkich nieczystości i przez rozluźnienie tkanek zapomocą pęcznienia (podnieść skórę) robi się ją bardziej zdolną do wchłaniania garbnika.

Skóra surowa w wysokim stopniu podlega procesom gnicia i rozkładu i wskutek nieuwagi może być całkowicie zepsuta, szczególnie zaś w procesach garbarskich, w których uczestniczą bakterje. Z chwilą jednak zetknięcia się skór z roztworami garbników wszelki proces gnicia ustaje.

W celu *odwłosienia* skór, t. j. usunięcia naskórka i włosów, — skóry odmoczone i wymyte kładzie się do roztworów siarczków, lub wapna, albo też poddaje się skóry słabemu procesowi gnicia „pocenia”. W obu przypadkach dolna warstwa naskórka, warstwa śluzowa, rozkłada się tak, że naskórek wraz z włosami daje się łatwo usunąć — zeskrobać.— Wapnienie jest procesem zwykłym dla wszystkich skór, pocenie — stosowanym do podeszew.

Wapnienie odbywa się w „wapnach” cementowanych dołach, zawierających mleko wapienne. Skóry kładzie się w „wapno” jedną na drugiej i często się je przekłada; po upływie dwóch do czterech tygodni naskórek daje się oddzielić; dodatek siarczku sodu wzmacnia wapno, podobnie jak używany przez Turków sposób odwłasniania zapomocą „rhusma”—mieszanki żółtego siarczku arsenu (auripigment) As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> lub czerwonego realgaru As<sub>2</sub>S<sub>2</sub> z roztworem wapna, które tworzą arsenin i siarkoarsenin oraz wodoró-siarczek wapnia.

Arszenikowe wapna stosuje się często przy skórach rękawiczkowych. Bakterje w tym procesie nie grają żadnej roli. Często również się stosuje t. zw. szwedowanie, t. j. smarowanie skór ze strony włosów gęstą mazią wapienną. Odwłasnianie skór zapomocą „pocenia” polega na oddziaływaniu na skóry podwyższonej nieco temperatury (16°) w wilgotnych komorach; zaczyna się proces gnicia, wytwarza się ciepło i amonjak, przyczem rozmaitego rodzaju bakterje rozkładają warstwę śluzową skóry; skóra właściwa (corium) musi pozostać jednak nieuszkodzoną. Proces pocenia można przyspieszyć, lub wstrzymać przez podniesienie lub obniżenie temperatury; dalej następuje odwłasnianie właściwe; skóry rozpościera się na kłodach, pniach



(baumach) włosom do góry i zapomocą tępych, krzywych nożów zeszkrobuje się naskórek wraz z włosom; przy tej operacji znaczna część wapna, znajdującego się w skórze, jeżeli się skóry wapni, wygniata się ze skóry. Następnie ostrym nożem (szerdeglem) ścina się ze strony miazdry warstwę tłuszczową. I jedna, i druga operacja nie przedstawia wielkich trudności.

*Odwapnianie i podnoszenie.* W razie użycia wapna do wapnienia skór po skończonym procesie, nadmiar tegoż powinien być ze skór usunięty, gdyż wapno robi skórę łamliwą (wapno łączy się częściowo z kwasami tłuszczowemi). Odwapnia się i podnosi skóry jednocześnie przez użycie kwaśnych kąpiel. Podnoszenie skór ma za zadanie rozluźnienie skóry białej; od kwasów ta ostatnia pęcznieje, zmienia się chemicznie i staje się bardziej skłonna do wchłaniania garbników. Jako środki do podnoszenia skór służą: czerwona zaprawa (bejca) z zużytej kwaśnej, starej cieczy garbarskiej, zwana także starą „farbą”; te stare cieczy zagarbowują nieco skóry, zawierają bowiem pewne nieznaczne ilości garbnika; dalej „biała zaprawa”, jęczmień, lub otręby, zalane wodą i zostawione przez pewien czas, aż do wystąpienia kwaśnej mlekowej fermentacji; dalej ekskrementy kurze lub psie przefermentowane. Duże zastosowanie mają również czyste kultury bakteryj, (znany preparat „Erodin”); słabe rozczyzny kwasu mlekowego, octowego, mrówkowego, także bardzo rozcieńczony kwas siarkowy; mocniejsze kwasy — zupełnie rozpuszczają skórę, aż do galaretowatej konsystencji.

*Garbowanie.* Najstarszym i najczęściej używanym sposobem garbowania skór podeszwowych, a jak dla skór używanych w armji niemieckiej do dziś dnia wyłącznie praktykowanym, jest tak zwane kwaśne garbowanie kadziowe. Podniesione, t. j. nabrane skóry zarzuca się do kadzi drewnianych, wkopanych w ziemię i każdą skórę przesypuje się zmieloną korą dębową, tak że pod pierwszą skórą i pomiędzy skórami znajduje się warstwa kory do kilku centymetrów grubości; z wierzchu zasypuje się skóry wylugowaną korą i wszystko zalewa wodą. Woda wyciąga stopniowo garbnik z kory i oddaje go wolno i równomiernie skóróm; kwasy, powstające w cieczach, znacznie ten proces ułatwiają. Po upływie sześciu do ośmiu miesięcy, gdy kora została już dostatecznie wylugowaną z garbnika, wyciąga się jeszcze niewygarbowane skóry, kładzie się je znów do kadzi w odwrotnym porządku i zasypuje nową korą. W tej drugiej kadzi leżą skóry trzy do czterech miesięcy; zależnie od grubości skór, operacja taka powtarza się trzy do pięciu razy, t. zn. że skóry dostały tyle, a tyle „przesypek”; każda dalsza przesyпка wymaga więcej czasu i większej ilości kory, niż poprzednia.

Po upływie 1½ — 2-ch, a nawet 3-ch lat skóra jest przegarbowana, co widać na świeżym przekroju. Skóra początkowo nabrana, pełna, pod wpływem garbnika zbiega się, staje się jędrną i nabiera jasno-brunatnego koloru. W rozcieńczonym kwasie octowym skóra przegarbowana pozostaje bez zmiany, niewygarbowana — pęcznieje i w środku prześwieca (skóra jest z „żywcem”). Ważnym jest stopień nabrania i kwasowość garbnika; przy stosowaniu kwaśnych cieczy skóry pęczniają i wchłaniają dużo garbnika, powstaje skóra sztywna; przy stosowaniu zaś mało kwaśnych t. zw. „słodkich” cieczy otrzymuje się skórę miękką.

*Szybkie garbowanie.* Opisany wyżej sposób garbowania może być znacznie skrócony przy stosowaniu wyciągów garbnikowych razem z korą, lub też bez kory; wyciągi (str. 656) dają możność racjonalnego i stopniowego wzmacniania cieczy. Skóry przechodzą wtedy przez szereg kadzi naprzykład 5, w których zawartość garbnika można wzmacniać i stale utrzymywać na pewnej wysokości. Jeszcze szybciej można garbować skóry w zamkniętych bębnach (walkach), albo w „hasplach” (cytrozach) otwartych; jedno i drugie ma bardzo szerokie zastosowanie. Zapomocą garbowania wyciągowego lub bębnowego — skóry cielece można przegarbować w ciągu 2-ch do 3-ch tygodni, skóry



podeszwowe w ciągu tyluż miesięcy. Próby garbowania w próżni, albo pod zwiększonym ciśnieniem — dotychczas nie dały żadnych pozytywnych rezultatów.

Wydajność przegarbowanej skóry ze 100 części suchej substancji skóry jest przy całkowitem przegarbowaniu dla wszystkich skór jednokowa. Normalna skóra roślinnego garbowania zawiera średnio:

substancji skóry . . . . .	44 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
garbnika związanego . . . . .	31 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
związków rozpuszcz. w wodzie . . . . .	6 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	(w tem 4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> garbnika)
związków miner. i tłuszcz. naturalnych . . . . .	1 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
wody . . . . .	18 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	
	<u>100<sup>0</sup>/<sub>0</sub></u>	

Skóra wygarbowana, jak widać z powyższej tablicy, zawiera: 75<sup>0</sup>/<sub>0</sub> subst. skóry, wraz ze związ. garbnikiem; 100 cz. bezwodnej subst. skóry są w stanie związać 70 do 100 cz. garbnika; przy średnim przegarbowaniu otrzymuje się średnio ze:

100 biał. sk.	Z czystą substancją skóry	Skóry przeg.	Z czystą przegarb. skórą
Skóra wołowa	29 części	dają 64 cz.	48 części
„ cieleca	19 „—”	„ 41 „	31 „

nie licząc tłuszczów i środków obciążających.

Dobroć skóry zależy, prócz garbowania także i od wykończenia, które nadaje skórze ścisłość, trwałość i piękny wygląd. Skórę podeszwową suszy się zazwyczaj wolno, następnie dla nadania ścisłości — ubija, lub walcuje; skórę wierzchnią przed suszeniem tłuści się, przez co staje się ona elastyczną i nieprzemakalną. Przy tłuszczeniu skórę smaruje się grubo ze strony miązdry tłuszczem, najlepiej w stanie półpłynnym, np. mieszaniną tranu, łoju, lub degrasu (pr. str. 662), następnie skórę wiesza się w miejscu ciepłym, aby tłuszcz miał możność wejść w skórę. Miejsca grube w skórze ścina się nożem blażerowniczym, (strugaczem) lub też „szlichtmondem” (nożem półksiężycowym, drapa-czem). Sztywność usuwa się poniekąd rekowaniem lub pantoflowaniem (zmiękczenie); stronę licową wygładza się. Dwojenie (szpaltowanie) skór jest to przepoławianie zapomocą specjalnych maszyn na dwie cieńsze części, przyczem część licowa ma daleko większą wartość, niż miązdrowa. Wierzchnią skórę barwi się na czarno roztworem octanu żelaza i błękitnego drzewa (brezylja, kampezz); lub też szcztkowaniem mieszaniną sadzy, oleju i łoju, co jednocześnie i tłuści. Do lakierowania używa się pokostu lnianego bez żywic z dodatkiem sadzy i błękitu berlińskiego; lakier skórny powinien być ciągliwym; dla nadania pięknego połysku ostatnie suszenie odbywać się powinno na powietrzu i słońcu.

Znana ze swej dobroci skóra rosyjska juchtowa (juchty) — dziś wszędzie wyrabiana — garbuje się korą iwy, wierzby i dla nadania charakterystycznego zapachu smaruje dziegciem brzozowym; brudno-rude zabarwienie nadaje się zapomocą alunu i drzewa sandałowego. Szagrin (z Rosji lub Wschodu) jest to wygarbowana skóra ośla albo końska ze specjalnem licem. Safjan lub marokko jest to skóra kozia garbowana sumakiem o pięknych barwach, wyrabiana na wschodzie i w Afryce północnej; skórę zaprawiają otrębami i garbują czystym sumakiem, co daje jasny kolor. Jako *barwniki* służą różne naturalne i sztuczne barwniki, jak obecnie, przeważnie kwaśne i zasadowe barwniki anilinowe lub siarkowe.



## Białoskórnictwo.

Skóra wchłania bardzo łatwo nie tylko garbniki roślinne, lecz i zasadowe sole mineralne metali trójwartościowych, glinu, żelaza i chromu, podobnie do zawierających azot włókien wełny i jedwabiu. Z wodnych roztworów alunu naskórek wchłania zasadowy siarczan; garbowaniem to nie jest, gdyż pozostający w roztworze wolny kwas siarkowy działa w odwrotnym kierunku; dodatek jednak soli kuchennej, paraliżującej działalność kwasu, daje już garbowanie właściwe; z roztworów zasadowych soli glinu skóra absorbuje  $\text{Al}_2\text{O}_3$  za prędko i nierównomiernie. *Corium* wchłania 6—8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , jako sól zasadową, nie łączy się jednak z nim, bo np. gorącą wodą można go całkowicie ze skóry wypłukać i skóra pozostaje na tyle nieprzegarbowaną, że przy gotowaniu z wodą przechodzi w klej. W rozpuszczonym kwasie octowym skóra białoskórnicza — opisana wyżej — pęcznieje tak, jak niegarbowana, na obuwiu jest zupełnie niezdatna. Garbowanie zapomocą alunu i soli znanem jest dawno, garbuje się prędko i otrzymuje białą skórę; garbowanie jednak chromowe wypiera to ostatnie coraz bardziej i, jak wykazują obliczenia, w 1910 roku w Niemczech wygarbowano tylko 1.6% skór sposobem białoskórniczym (por. str. 655).

Zwykłym sposobem białoskórniczym garbuje się skórki cielęce, owcze i kozie często na potrzeby rymarzy i siodlarzy; na uprząż używa się skór cięższych, a więc wołowych, krowich i końskich, garbowanych sposobem białoskórniczym węgierskim. Skóry podniesione zapomocą kwaśnej zaprawy zagniata się w 20% roztworze mieszaniny soli, z czego  $\frac{2}{3}$  przypada na alun, a  $\frac{1}{3}$  na sól kuchenną; po zagnieceniu, skóry pozostawia się przez 24 godziny w powyższym roztworze, poczem, bez przemywania wysusza się je. Skóry bardzo sztywne zmiękcza się zapomocą wypychania i wykańca. Skóry uprzężowe garbuje się przeważnie roślinnie.

Garbowanie „Glacé” pochodzi z Francji, jest kombinacyjnym garbowaniem roślinno-tłuszczowym, specjalnie stosowanym do wyrobu skórek rękawicznicznych. Młode kozy dają najdelikatniejsze i najtrwalsze skórki na rękawiczki; z jednej skórki można wykrajać do trzech par rękawiczek; tańszy towar, może nawet miększy, ale nie tak trwałe, dają skórki baranie. Na skórki odwołosione siarczkiem arsenu i wapnem, zbajcowane psiemimi ekskrementami i podniesione na otrębach daje się mieszaninę alunu, soli kuchennej, mąki pszennej i żółtek, przyczem skóry wchłaniają sole, związki białka i tłuszczu.—W celu przyspieszenia procesu wchłaniania, skóry zagniata się dokładnie, najczęściej bosami stopami; żółtka zawierające do 30% tłuszczu nie dają się niczem zastąpić.—Po wymyciu i wysuszeniu skórki zostawia się na dłuższy czas w spokoju, następnie zmiękcza się je, wyrównywa i nadzwyczaj starannie „glaceruje”, t.j. nadaje się połysk na lico. Jako zaprawę pod barwniki stosuje się jeszcze i dziś przegniłą urynę.

Skóry cielęce kid z cieląt i chevreaux z kóz garbują się na buciki lekkie zupełnie tak samo, jak poprzednio opisane. Matowy połysk osiąga się zapomocą prasowania i smarowania emulsją z wosku i łożu w roztworze mydła; czarny kolor — zapomocą barwienia uryną i drzewem błękitnem. Narówni ze skórą kid najbardziej znaną i rozpowszechnioną jest skóra chromowa.

## Garbowanie chromowe (chromiarstwo).

Pierwsze próby garbowania skór solami żelaza i chromu podjęto jeszcze przed 100 laty. Nad zastosowaniem żelaza do garbowania skór dużo pracował Knapp (1860), lecz bez rezultatu, gdyż skóry były twarde i łamliwe. Początkowo i skóry chromowe miały rozmaite braki, które jednak od lat 30 udało się całkowicie usunąć (przyczyniła się do tego głównie Ameryka). Skóra chromowa dzięki swojej dobroci i taniości, niezmiernie podniosła przemysł garbarski; w Niemczech w roku 1910—już 12% wszystkich skór było garbowane chromem (por. str. 655). Za-



pomocą soli chromu garbuje się obecnie następujące skóry: cielęce, owcze, baranie, wołowe, końskie, bawole, i to głównie jako skóry wierzchnie na obuwie, a dalej na pasy, troki i na galanterję.—Skóry chromowe są bardzo elastyczne, mocne, bardzo trwałe, na działanie wody zimnej i gorącej nieczułe, posiadają słabe niebiesko-zielone zabarwienie, — wysuszone są prawie bezbarwne, tak że dają się barwić na bardzo nawet jasne kolory. Na skóry podeszwowe mniej się nadają, gdyż po zmoczeniu wysychają trudno; jako skóry wierzchnie na obuwie wypierają coraz więcej skóry—kid. Proces garbowania skór chromowych poprzedza t. zw. „piklowanie” zapomocą kwasu i soli kuchennej.

Znane są dwa sposoby garbowania: jedno i dwu-kąpielowy. Przy jedno-kąpielowym sposobie, wedle Dennisa (1893) na skórę działa się alkalicznym roztworem (dodatek sody) alunu chromowego, albo chlorku chromowego; do roztworu alunu dodaje się tyle sody, aż zacznie się tworzyć osad nie ginący. Przy garbowaniu chlorkiem chromu stosuje się  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  i  $\text{HCl}$ . Pewna kwasowość cieczy wpływa dodatnio na garbowanie. W zasadowych roztworach skóra przegarbowuje się za szybko, przez dodanie  $\text{NaCl}$  można garbowanie powstrzymać. Istnieją specjalne preparaty do garbowania chromowego, jako to: „tanolina”, „chrolina”. Nabrane, podniesione skóry białe garbuje się najpierw słabo-kwasnymi roztworami, następnie mocniejszymi, bardziej zasadowymi. Garbowanie odbywa się w walcach (bębnach) lub hasplach i trwa, zależnie od grubości skóry 6 godzin do 2-ech dni. Grube skóry zużywają 3%, lżejsze 1½% zasadowej soli. Nadmiar kwasów i soli usuwa się przez wymywanie.

Sposób dwu-kąpielowy jest nieco uciążliwszy, daje jednak przy niektórych skórach lepsze rezultaty. Schultz (1884) używał do garbowania roztwór dwuchromianu, 4 kg. na 100 kg. skóry i zakwaszał go więcej lub mniej kwasami  $\text{HCl}$ , albo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,—skóra bowiem wchłania dwuchromian tylko w kwaśnym roztworze (kwas dwuchromowy). Po kilkugodzinnem garbowaniu w ruchu, skóra w przekroju nabiera równomiernego żółtego zabarwienia,—nie jest to jednak przegarbowanie, gdyż dwuchromian jest bardzo słabo ze skórą związany i w skórze niezredukowany; redukuje się zapomocą tiosiarcznanu sodu w kwaśnym roztworze. W tej kąpeli tworzą się sole chromowe, które dopiero, jak w jedno-kąpielowym sposobie, wiążą się z włóknami skóry. Ażeby uniknąć wydzielania się siarki w kąpeli redukcyjnej, co przy garbowaniu skór wierzchnich jest rzeczą niepożądaną, kąpiel zakwasza się lekko.

Skóry wygarbowane przemywa się ciepłą wodą, odkwasza w roztworze boraksu lub kwaśnego węgla sodowego, dalej smaruje się i wykańcza. Barwią przeważnie barwnikami anilinowymi zasadowymi lub kwaśnymi; duże znaczenie ma połysk, który się osiąga zapomocą emulsyj tłuszczowych, wosków i żywic.

### Garbowanie zamszowe (zamszownictwo).

Do garbowania zamszowego używane są skóry gienzowe (chamois), sarnie, jagnięce i kozie, jak również cielęce i wołowe; garbuje się je olejami, zwykle tranami. Z tłuszczów przez proces utlenienia podczas garbowania wytwarzają się kwasy oksy-tłuszczowe, co prawda w niewielkiej ilości, bo zaledwie 4% na 100% skóry przy 66% substancji skórnej; kwasy te skóra wygarbowana na zamsz wiąże tak silnie, że w wodzie z roztworem sody się one nie rozpuszczają. Skóra posiada kolor jasny-kremowy, odznacza się nadzwyczajną miękkością, prawie jak wełna, daje się prać, nawet gotować w wodzie; używa się na rękawiczki do prania (najlepsze ze skór zwierząt dzikich), jako materiał opatrunkowy, na ścierki, galanterję, ubiory; bardziej grube — dla celów wojskowych. Dla osiągnięcia większej miękkości, ze skór przeznaczonych na zamsz, zdejmuje się nie tylko naskórek i tkankę tłuszczową, lecz nawet i górne warstwy skóry właściwej. Zaledwie ½% skór niemieckich są garbowane na zamsz.

Skóry białe już bez lica idą na zaprawę z otrąb, a następnie albo się je smaruje tłuszczami zawierającymi kwasy nienasycone, lub też garbuje w walcach. W trakcie garbowania skórę naprzemian garbuje się i wiesza na powietrzu, wkońcu



składa w stopy w ciepłe. Tłuszcze utleniają się podobnie jak przy barwieniu bawełny z olejem tureckim (patrz str. 640),—tworzą się kwasy oksy-tłuszczowe, które łączą się silnie ze skórą właściwą. Tłuszcz niezwiązany wyprasowuje się lub też wymywa roztworem sody, następnie skórę się wykańcza w razie potrzeby ścienia (szpaltowanie). Pozostałe niezwiązane tłuszcze przedstawiają doskonały materiał do tłuszczenia skór (jest to coś w rodzaju mniej lub więcej utlenionego „degrasu”).

### Inne sposoby garbowania.

Formalina HCOH, wiąże się ze skórą właściwą tak, jak z żelatyną, skóra nabrana, podniesiona pod wpływem formaliny nie spada w cieczy garbarskiej (t. j. pozostaje nabraną). Działa się 0.4% roztworem formaliny przez 4 — 20 godzin, potem przemywa sodą. Zwykle dodają nieco alunu. Skóra formalinowa jak i zamiszowa, jest biała, miękka, trwała i nieprzemakalna, używa się na bandaże. Garbniki sztuczne, t. zw. „syntany”, są to według Stiasnego, rozpuszczające się w wodzie produkty kondensacji formaliny z fenolami i kwasami fenolo-sulfonowymi, dają osady z żelatyną i czarno-niebieskie zabarwienie z solami żelaza. Badeńska fabryka sody i aniliny wyrabia i sprzedaje preparat do garbowania pod nazwą „neradol D” — jest to produkt kondensacji formaliny z kwasami krezolosulfonowymi. Preparaty te sztuczne, użyte jako dodatek do garbników roślinnych, garbują dość dobrze skórki baranie i kozie. Znane są również skóry tłuszczowe, albo „crown-skóry” — „pseudo-skóry”, smarowane łożem, lub tłuszczem końskim, przedtem zaś podgarbowane alunem i solą,—bardzo miękkie, jako troki służą do szycia pasów. Skóry transparentowe otrzymuje się przez traktowanie zwykłej skóry białej gliceryną, z domieszką kwasów borowego lub salicylowego, — na wodę nie są odporne.

Złożone sposoby garbowania są oddawna znane i do różnych celów i przeznaczenia skór stosowane. Na czele stoją skóry „Glacé” (pr. str. 660). Prawdziwa i znana dawno skóra na rękawiczki i ubrania, duńska i szwedzka, garbuje się zwykłymi garbnikami, a następnie alunem i solą; poczem szlifuje się ją z lica i miazdry, a nawet lico zupełnie usuwa; miękkość i rozciągliwość, charakteryzująca te skóry, osiąga się właśnie zapomocą tego skombinowanego garbowania.

Skóra „dongola” (Egipt), podgarbowana sumakiem, dogarbowana sposobem białoskórnym lub chromowym, jest chętnie używana w Sianach Zjednoczonych na obuwiu. Przy skórach „semichron” (półchromowych) garbowanie roślinne poprzedza chromowe. Znane są również kombinacje garbowań białoskórnego z zamiszowem, lub z chromowem. Wszystkie te sposoby i kombinacje zależne są od mody i rodzajów obuwia; specjalnie odnosi się to do skór galanteryjnych, na oprawy książek, na meble, ścierki i inne; często bardzo wykończenie skóry odgrywa większą rolę, jak garbowanie.

*Garbowanie fuler.* — Skóry z włosiem powinny być garbowane bardzo delikatnie i uważnie. Trzeba bowiem zwracać uwagę przedewszystkiem na dobroć włosów. Miazdrę smaruje się tranem, następnie skórę zwija i zostawia na parę dni, aż do zagrzania się. Jest to rodzaj garbowania zamiszowego, t. j. utleniania się kwasów tłuszczowych. Smarują również miazdrę zaprawą z alunu, soli kuchennej, gliceryny, katechu i mąki, albo samą mąką z otrębami jęczmiennymi (tworzy się kwas mlekowy), lub też dają skórą kąpiel, złożoną z soli i bardzo rozcieńzonego kwasu siarkowego (tanie towary),—te ostatnie są trudne do barwienia. Głównem miejscem barwienia skór z włosiem jest Lipsk, roczny przerób wyrażał się w 150 milj. mk. niem. przed wojną.

*Pergamin* prawdziwy nie jest skórą właściwą, otrzymuje go się z przerobu skór oślich, świńskich i cielęcych przez wycieranie skór białych pumeksem i zaprawą z kredy, następnie dla wysuszenia naciąga się na ramy. Pergamin rogowy wilgotny szybko gnije i nie posiada gibkości skóry,—używany jest na skóry na bębny.

*Skóra sztuczna* jest to masowy wytwór obecnych czasów, o wyglądzie skóry, dość odporny na wodę i nieraz bardzo mocny; używa się na meble, teki, galanterję, oprawę do książek i tapety—na podeszwy jest niezdatna. Tkaniny bawełniane, lub włókna i odpadki skór nasyca się roztworem celulozoidu w spirytusie, albo olejem rybnym i barwnikiem, lub też smaruje się taką masą po wierzchu, następnie na gorąco prasuje i groszkuje. Zamiast celulozoidu używa się również pokostu, wiskozy, albo roztworów kauczuku; jako podkład na tańsze gatunki służy—papier, na lepsze—dzielona skóra „szpalt miazdrowy” i inne odpadki skór. Do tej grupy należy również wulkanizowana fibra (włókno); jest to masa podobna do skóry, robi się z papieru pod działaniem  $ZnCl_2$  i następnie smaruje się olejem dla nadania miękkości (patrz str. 525). Co do trwałości i nieprzemakalności skóry sztuczne ustępują skórą prawdziwą. Płótno



skórzane albo cerata jest to tkanina bawełniana z lnianym pokostem, albo też pokryta roztworem kolodjum z dodatkiem oleju rycynowego i octanu amyłu. (por. str. 432).

*Teorja garbowania.* Séguin (1790) uważa skórę wygarbowaną za związek garbnika z substancją klejową, gdyż substancja skórna w pewnych warunkach przechodzi w klej; twierdzenie takie nie ma racji, gdyż budowa tkanek skóry właściwej podczas garbowania pozostaje bez zmiany, a inne substancje, dające klej, nie dają skóry. Knapp (1858) uważa garbowanie za proces czysto fizyczny; niektórzy chemicy tłumaczą sobie wiązanie garbnika „adsorbcją”. Podobieństwo garbowania do barwienia włókien zwierzęcych jest niewątpliwe; skóra właściwa „corium” zawiera azot i, jak włókna wełniane, jest substancją amfoteryczną, która, jak kwas aminowy (kwas lanuginowy) (por. str. 634), łączy się z zasadami i kwasami, a ponieważ związki takie nie dają reakcji w odwrotnych kierunkach, trzeba przyjąć tutaj współdziałanie sił chemicznych. Skóra wygarbowana, zanurzona w gotującą się wodę, oddaje tylko niewielką ilość garbnika i w klej nie przechodzi; podobnie zachowują się skóry zam-szowe, chromowe i formalinowe. Prócz tych skór prawdziwych istnieje cały szereg skór innych, jak to: skóry alunowe, taninowe i inne „niby-skóry”, które w gorącej wodzie tracą znaczną część garbnika. Nawet chemja koloidów nie dała do dziś dnia wystarczającego objaśnienia procesów garbowania. Fahrion i Stiasny są twórcami wielu nowych hipotez w dziedzinie garbarstwa.



## K L E J.

Lit. *Thiele*, Die Fabrikation von Leim und Gelatine, 1922.—*Kissling*, Leim und Gelatine, *Muspratt*, Ergänzb. t. III, 688 1917. *R. H. Bogue*, The Chemistry and Technology of Gelatin and Glue, 1922. *I. Aleksander*, Glue and Gelatin, 1923.

Tkanka skóry właściwej, Corium, ogrzewana z wodą, traci swą budowę uorganizowaną, pęcznieje i przechodzi powoli, jako „klej”, do roztworu; podobne przeobrażenie przechodzi chrząstka kostna, oseina, składnik azotowy kości. Dlatego rozróżniamy dwa gatunki kleju: 1) skórnym z odpadków skóry, i 2) klej kostny z kości. Substancjalnie są one identyczne, zawierają *glutynę*, produkt rozkładu t. zw. kolaginy z 49 — 51% C, 6,5—7,5% H, 17—18,8% N i 0,6% S, a więc o składzie podobnym do koryny, ale nieco bogatszy w azot, niż właściwe białko.

Glutyna, niekrystaliczna, bez zapachu i smaku pęcznieje mocno w zimnej wodzie, w gorącej zaś rozpuszcza się, dając ciecz lepka o nadzwyczajnej sile klejenia, po oziębieniu zastyga nawet w 1%-wym roztworze na galaretę elastyczną (żelatynę); „koloidalny” roztwór (kolla greckie, klej) nadal miano całej klasie takich roztworów. Glutyna wytrąca się zapomocą kwasu garbnikowego z roztworów jeszcze bardziej rozcieńczonych, podobnie jak koryna wiąże się z garbnikiem na skórę wyprawną; również aldehyd mrówkowy tworzy z nią związek nierozpuszczalny. Dalej wytrąca ją alkohol, a w obecności alkaliów ałun i sól żelazowa. Po dłuższem gotowaniu z wodą klej traci na sile łączenia i zdolności żelatynowania z powodu hydrolizy na produkty peptonowe, wreszcie rozpada się, zagotowany z kwasami lub alkalkami, na kwasy aminowe, wśród nich najobficiej występuje glikokol (słodczy kleju).

Warzenie kleju rozwinęło się jako dodatek do przemysłu skórzanego, do ostatnich czasów należało do przemysłu drobnego, dzisiaj wyrasta na przemysł wielki (w Niemczech) z aparatami próżniowymi i t. d. Niemcy w 1913 roku rozporządzali nadwyżką wywozu nad wwozem 5100 t. wartości 8,6 milj. marek.

Do glutyny jest podobna chondryna z chrząstki nie skostniałej zębra, kręgow szyjnych, nosa, ale ustępuje tamtej znacznie co do siły klejenia, technicznie nie wyrabia się i wyłącza się z fabrykacji kleju.

*Klej skórnym*. Stosują odpadki z garbarni, obrzynki skóry, naskórek, ucha, odpadki z rzeźni, zakładów czyszczenia miasta, żyłaste nogi cielęce, baranie, ogony bydłecze, skórki zajęcze, królicze i t. d. Ten zwyczajny surowiec daje 10—15% kleju, czyste wole surowki do 50%. Odpadki od garbowania skór czerwonych, chromowych nie przedstawiają wartości dla fabrykacji kleju, lepsze są odpadki białoskórnice i wyprawy skór glacé.

Surowiec klejowy wkłada się do cienkiego wapiennego mleka w cementowanych dołach na kilka miesięcy; wapno przeciwdziała gniciu; rozluźnia tkankę, zmydla tłuszcze i rozpuszcza częściowo domieszki, korynę, krew i mięso. Po wymyciu odbywa się warzenie z wodą



w otwartych kotłach cynowanych z dnem sitowem i węzownicą ogrzewczą; klej się rozpuszcza, pływający po wierzchu tłuszcz i mydło wapniowe wyczerpuje się, włosy i resztki mięsne pozostają, roztwór jak najklarowniejszy przesącza się przez dno sitowe. Należy unikać dłuższego gotowania stężonych roztworów. Dawniej przyrządzano przez topienie frakcjonowane z niewielką ilością wody kilka stężonych wyciągów, które, stygnąc, krzepły odrazu; obecnie wobec stosowania aparatów próżniowych dostają rzadsze wyciągi 10—12%, które znoszą gotowanie bez szkody, odparowują je w aparacie trójdzielnym Kestnera (str. 487) do 25—30% zawartości.

Podparowany mętnej barwy ilu wyciąg kleju klaruje się, następnie bieli nieco zapomocą kwasu siarkawego; całkowicie odbarwić nie udaje się ani zapomocą  $\text{SO}_2$ , ani węglem kostnym. Srodków klarujących nie dodaje się, gdyż mogą szkodzić klejowi; np. alun klaruje dobrze, ale sprawia, że klej staje się częściowo nierozpuszczalnym. Wyciąg klejowy wylewa się cienką warstwą 10mm-ową na „stół do kleju”: równy stół, pokryty płytą z twardego szkła, i chłodzony z dołu wodą; na nim wyciąg zastyga szybko na galarete, poczem kraje się na tabliczki; albo też odlewają grubsze bloki i rozkraiują pionowo na tabliczki, na 10 mm grube.

Tabliczki galarety należy wysuszyć szybko ale w niskiej temperaturze, ponieważ gniją albo topnieją łatwo. Małe warzelnie kleju suszą na wolnym powietrzu, nie mogą one pracować ani w zimno, ani w upalne lato; większe fabryki stosują kanały, w których przepływa powietrze o 20—25°. Tabliczki układają na siatce ze sznurka, której odcisk okazuje klej. Im cieńsze i mocniej pokurezone są tabliczki, im mniej je gotowano, tem zwykle lepszy bywa klej. Suche brunatne tabliczki, najczęściej nieco mętne zawierają jakie 15% wody i kilka procentów popiołu. Proszek klejowy przyrządza się w próżni z mieszanym, łatwo się rozpuszcza, ale nie ma popytu z powodu możliwych zafałszowań.

*Klej kostny.* Tkanka organiczna kości, chrząstka kostna (por. s. 172) rozpuszcza się na klej we wrzącej wodzie, rozpuszczanie to odbywa się gładko wtedy jedynie, kiedy substancja mineralna, luźnie związana z chrząstką, wytrawiona zostanie kwasem solnym. Pozostała nierozpuszczona czysta chrząstka kostna, — oseina, dostarcza przedniej żelatyny. Do wyrobu kleju zwyczajnego odtłuszczają kości w fabrykach kleju czy nawozów sztucznych najpierw benzyną, aby wydostać tłuszcz kostny, a następnie wyciągają klej przegrzaną wodą. Świeże kości dają klej, który mało ustępuje skórnemu, ale może on mieć mniejszą wartość, jeżeli kości, jak się to często zdarza, idą do fabrykacji przegnilne. Odtłuszczone i na sucho parzone kości oczyszczają w bębnach od brudu i resztek mięsa, kruszą zgrubsza, i naparzają czas jakiś do 2—3. atm., w 4—6 stojących kotłach żelaznych z wodą i doprowadzaną parą, czynność tę powtarzają kilkakrotnie. Roztwarzanie uprzednie kości wodnym roztworem kwasu siarkawego ułatwia znacznie odklejanie. Pierwsze mocne wyciągi kleju zbiera się oddzielnie; rozcieńczone następnie wzbogaca się w kotłach następnych planowo do 15—20% zawartości. Połączone wyciągi klarują, bielą  $\text{SO}_2$  i, jak już podano, stężają do 30—35%. Im krócej i słabiej „naparza się”, tem klej bywa lepszy. Całkowite odklejanie kości jest rzeczą niemożliwą na tej drodze, odpadki zawierają jeszcze 0,6—1% N obok 30—35%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , miela je na „odklejoną mączkę kostną”, wartościowy nawóz.

*Klej rybi,* odpadki rybne, łuski, skórki, łby wymywają, wapnują i podobnie jak kości naparzają i t. d. Otrzymany klej o zapachu rybnym używa się jako mniej wartościowy w stolarce, apreturze.

*Żelatyna* jest to klej bezbarwny, bez smaku i zapachu, zresztą nie jest to określenie ścisłe, gdyż żelatyna posiada, jako pierwszy produkt przemiany kolaginy, większą zdolność ścinania się, ale mniejszą moc



klejenia, niż właściwy klej zwyczajny, w który przechodzi dopiero po dłuższym gotowaniu; długotrwałe gotowanie obniża znów siłę klejenia. Najprzedniejsze gatunki żelatyny otrzymuje się z pierwszych wyciągów czystych baranich surówek, przytem wyciągów nie podparowują; zwyczajne gatunki wyrabiają z czystej chrząstki, oseiny. Kości wytrawiają (str. 172) parokrotnie na zimno 8% kwasem solnym, aż substancja mineralna się nie rozpuści, następnie chrząstkę wkładają na czas dłuższy do mleka wapiennego i, jak przy wyrobie kleju skórniego, rozpuszczają we wrzącej wodzie, poczem roztwory podparowują w aparatach próżniowych Kestnera nie wyżej niż do 15%. Pierwsze wyciągi mogą po bieleniu  $\text{SO}_2$  i klarowaniu białkiem dać przezroczystą jak woda, jasną żelatynę; odlewają całkiem cienkie tabliczki, albo wylewają na taśmy glinowe, które obiegają po chłodzonych krążkach, i otrzymują w ten sposób listki, cienkie jak papier, bezbarwne lub barwione na czerwono, zielono, żółto i t. d. Roztwór jednoprocenowy żelatyny powinien całkowicie zastygać w 15°.

Zastosowanie *kleju zwierzęcego* jest bardzo różnorodne. Poza stolarstwem służy on jeszcze introligatorstwu; do klejenia przedniejszych papierów do pisania, rysowania (zwyczajny papier kleją roślinnym spidłem str. 173); do klejenia włosa na pilśni do kapeluszy, do apretury tkaniny jedwabnej używają kleju zwierzęcego. Walce „poczerniacze”, które w prasach drukarskich rozdzielają czerń drukarską na walce drukarskie, składają się z kleju i gliceryny, która tworzy masę elastyczną nie lepłą. Farby „klejowe” są to barwniki, rozarte z wodą klejową, w sztukatorstwie i modelarstwie do masy formierskiej dodają wody klejowej. Plaster angielski składa się z tkaniny, pociągniętej roztworem kleju rybiego (karuku) w spirytusie. Badają siłę klejenia kleju w sposób prosty: dwie sklezione płytki drewniane nie powinny rozrywać się w płaszczyźnie spojenia. Oznaczenie zawartości glutyny przez strącenie kwasem garbnikowym nie ma praktycznego znaczenia, ponieważ siła klejenia glutyny się zmienia; często oznaczają zdolność pęcznienia, żelatynowania się, lepkość, tłuszcz, chondrynę, zawartość azotu i inne.

*Żelatynę* stosują w gospodarstwie domowym do przyrządzania galaretek, marmolad, puddingów; w fotografii jako bromo-srebrową żelatynę na negatywy i pozytywy; światłodruku: żelatyna, zmieszana z  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , po naświetleniu, nie rozpuszcza się w wodzie tak, że przez naświetlenie i wymycie można przygotować odbitki do druku; również od aldehydu mrówkowego (formaliny) żelatyna staje się nierozpuszczalną; używają jeszcze żelatyny do klarowania cieczy, zawierającej garbniki, do wina, piwa, kawy, likierów, w bakterjologii na stałe przezroczyste pożywki. Zamiast żelatyny do tych samych celów służy drogi klej rybi (karuk), prawdziwa czysta kolagina, wewnętrzna skóra pęcherza rybiego, osobliwie wyza i jesiótra (z morza Czarnego i Kaspjskiego), idzie on do handlu po wysuszeniu. Roślinną żelatynę daje agar—agar, morski porost z Indyj Wschodnich, ale nie zawiera on azotu, składa się z węglowodanów.

*Klej na zimno*, klej ciekły, kłajster skrobiowy, dekstryna i naturalne służy roślinne (str. 518) posiadają znaczną moc klejenia i służyą popolicie do robót introligatorских, tapicerskich, jednak nie dosięgają bynajmniej mocy kleju zwierzęcego. Dorównywa temu skrobia, skłajstrowana ługiem sodowym, z zawartością 25 — 30% skrobi i 2 — 2½% NaOH, osobliwie z dodatkiem wiskozy skrobiowej, (ksan-



togenianu celulozy) (str. 527). Rozsmarowany na zimno ten „klej na zimno” spaja tak mocno kawałki drewna, że nie można ich rozerwać w miejscu spojenia. Po zmieszaniu z kwasem octowym (azotowym, solnym) albo po ogrzaniu z chlorkiem cynku klej zwierzęcy przestaje się żelatynować, ale niewiele traci mocy klejenia, *Gluten* albo *klej białkowy* z pszenicy i t. d. jest odpadkowym produktem fabrykacji skrobi (str. 511). *Klej kazeinowy* (sernikowy) wyrabia się przez zmieszanie świeżej wolnej od tłuszczu kazeiny z ciastem wapiennym. Trzyma on bardzo mocno, stosują go stolarze budowlani, introligatorzy, szklarze, służy jako kit do szkła, porcelany. *Klej otrębowy*, roztwór kauczuku i innych żywic w olejach smołowych, zaprawiony wapnem, odznacza się odpornością na działanie wody.

Inne kity por. str. 206, 209, 210, 432, 518, 523. Lit. Kitte und Klebstoffe, *Muspratt*. Ergänzb. III, 669.



## SKOROWIDZ.

- A**  
Abietynowy kwas 408  
Abla przyrząd 389  
absorbcyjna maszyna 37  
acagin 274  
acenaften 380  
aceton 275, 407, 463  
acetonowa fermentacja 574  
acetonowe oleje 407  
acetylen 275  
acetylowa liczba 423  
acetyna 626  
Achard 469  
achromatyczne soczewki 230  
Adanta metoda 496  
adeps lanae 422  
Ados (przyrząd) 23  
adsorbacja 634, 663  
afinacja 355  
akumulator do pompy hydraulicznej 442  
alabaster 208  
aldehyd mrówkowy 406, 530, 602, 651  
ale 561  
aleksandryt 235  
aleuronowe komórki 510  
alfenid 370  
algolowe farby 619  
alinit 170  
alit 201  
alizaryna 517  
alizarynowe barwniki 618, 639, 641  
alkana 595  
alkarazza 254  
alkohol 534, 562, 568, 583  
alkohol i eter 463  
alkoholometrja 567  
alofanoidy 238  
aloksyt 256  
alpaka 630  
aludelowy piec 359  
alund 256  
alun 173, 639, 647, 660  
alunit 174  
amalgamacja 348, 352  
amalgamowane zwierciadła 235  
aminoazobenzol 609  
aminobenzol 600  
aminokwasy 474, 497, 501  
amonjak 35, 37, 87, 152, 156, 157, 160  
amonjakalna maszyna 34, 37  
amonjakalna soda 73, 86, 94  
amonjakalna woda 53, 155, 264  
amonu azotan 144, 157, 461, 462  
amonu chlorek 157  
amonu siarczan 159, 286, 288  
amonu węglan 86, 157  
amorce 450  
amper 126  
amunicja 463  
amylaza 532  
„amylo” pędzenie sposobem 574  
amylobacter 540  
amyloid 525  
amyломaltaza 532  
amylomyces 540, 574  
amylum 505  
anastigmaty 239  
andaluzyt 239  
anglezyt 335  
angoba 254  
anhydryt 100, 208  
anilina 600  
anizydyna 614  
anody 129, 332, 367  
antipiryna 380  
antracen 380  
antracenowe barwniki 616  
antracenowy olej 380  
antrachinon 616  
antranilowy kwas 621  
antychlor 85  
antymon 372  
antymonin 588  
antymonowe sole 636  
antymonowe zaprawy 649  
antyseptyka 379  
anyż 564  
aparatus trójkotłowy 403  
aparatus do farbowania 635  
apatyt 166  
apretura 513, 651  
aqua vitae 562  
arabinoza 474  
arachowy kwas 410, 418  
arak 503, 564  
areometr 46  
Arganda palnik 269  
argentan 370  
argentyt 349  
Arrhenius 126  
arrow rot 513  
arsen 56, 81, 373  
arsenowy kwas 601  
arszenik 374  
aseptyka 380  
asfalt 383, 398  
asfalt sztuczny 394, 396  
asfaltowe bruki 396  
asparagina 474  
aspergillus 540, 545, 574  
aspiryna 380  
asymetryczny atom węgla 517  
asymilacja 139, 164, 410, 468, 505  
atrament 652  
atrament do kopjowania 653  
Aucra metal 467  
Aucra światło żarowe 271  
Augustina proces 349  
auramina 605, 636  
auryna 605  
aurypigment 373  
Aussig 78, 131  
autoklaw 420  
autolowe farby 627  
autooksydacja 429  
avanturyn miedziowy 234  
avanturynowe szkło 230  
azobenzol 608  
azokarmin 625, 637  
azot 141, 152  
azot węgla kamiennego 279  
azotany 141  
azotany organiczne 453  
azotawy kwas 54  
azotki 160  
azotniak wapniowy 160, 170  
azotogen 170  
azotowe nawozy 158, 170  
azotowodorowy kwas 450  
azotowy kwas 144  
azotu przyswajanie 64, 170  
azotu tlenki 50, 54, 147  
azotyn 144



- azowe barwniki 607  
azuryt 321  
azydek ołowiu 450  
azydek sodu 450.
- Bacillus macerans** 574  
Backhausa mleko 424  
bagassa 502  
bakelit 407, 530  
bakterje 39, 165, 170, 538  
bakterje brodawkowe 170  
bakterje gleby 165  
bakterje kwasu octowego 587  
Ballinga skala 558  
balistyt 464  
balsam złoty 250  
barowe związki 119  
barwienia teorje 633  
barwnik cukrowy 516  
barwnik szary wojenny 645  
barwniki 589, 597  
" chromujące się  
613, 641, 645  
barwniki na bawełnę 614, 649  
" substancjalne 626  
" z porostów 593  
" zaprawowe 613,  
639, 649  
barwniki zasadowe 636, 649  
barwy nalotowe 234, 318  
barytowa biel 120, 591  
barytowe szkło 231  
bastoza 630  
bataty 565  
Baudouina reakcja 418  
Baumégo skala 46, 68  
bawełna 457, 519, 628  
" kółdjonowa 466,  
bawełna strzelnicza 456  
Bayera metoda 174  
belit 201  
benzaldehyd 604  
benzol 266, 288, 290, 379  
benzopurpuryna 615, 638  
benzydyna 615  
benzydynowe barwniki 615  
benzyna 379, 386, 388, 397,  
414  
Berthelot-Mahler 9  
Bessemiera metoda 310  
betaina 162, 474, 501  
beton 204  
bezpieczne substancje roz-  
sadzające 461  
bezpieczne zapalki 467  
biała blacha 363  
białko 646, 651  
białkowe farby 651  
białskórnicstwo 173, 680  
błeg gorący pieca 305  
" zimny pieca 305  
biegunowanie 363  
biel 654  
" barytowa 120, 591  
" cynkowa 368  
" indygowa 622  
" ołowiana 590  
bielące srodki 119, 138  
bielenie 137, 631, 632  
biksyna 596  
Billitera metoda 133  
Birkeland—Eyde 148  
bischofit 100  
biskwit 251  
bister 594, 644  
Bitterfeld 137  
bitum, bitumen 381, 383  
bizmut 371  
bizmutowa glejta 372  
blanc fixe 120, 591  
blaszanki do konserw 362  
Blaua gaz 275  
blenda 48, 364  
bloki 315  
błękit alkaliczny 604, 638  
" anilinowy 604  
" berliński 163, 265, 644  
" bremeński 591  
" egipski 594  
" górski 593  
" indygowy 620, 642  
" Meldoli 626, 636  
" metylenowy 625, 636  
" mineralny 163  
" Nilu 626  
" parafenylenowy 636  
" paryski 163  
" patentowy 637, 604  
" pompejański 594  
" spirytusowy 604  
" stalowy 163  
błękitne drzewo 595  
blonnik (p. celuloza)  
blotniarka 482  
blysk srebrny 348  
blyszcz miedziany 321  
" ołowiu 49, 335  
" srebrny 344  
" żelazny 298  
boghead (węgiel) 399  
boksyt 160, 174  
boksytowe cegły 256  
boracyt 500  
boraks 118  
bordo 611, 637  
" naftylaminowy 648  
bornit 221  
borokalcyt 118  
boronatrokalcyt 118  
horowe szkło 221  
borowy kwas 118, 242  
boryl 119  
brasydowy kwas 411, 418  
braunit 298  
brazylijskie drzewo 595  
„brisanz” 448 (p.efekt miaz-  
dzący)  
Brixa skala 473, 557  
brom 110  
bronz fosforowy 334  
bronzy 334  
browarna woda 553  
browary 547  
broyhan 562  
brukselska konwencja 2, 504  
brunat Bismarka 609, 636  
" kaselski 594  
" katecbu 644  
" manchesterski 609  
brunatniak 122, 219, 298  
brunatny węgiel 13, 396, 398  
brykioty 16, 381  
brytański metal 363  
brzezka 551  
brzezkowa metoda 576  
bukiet 537, 542  
bukowe drzewo 401  
Bunsena palnik 270  
burak cukrowy 502  
bursztyn 431  
bursztynowy kwas 538  
butadien 435  
butelki 214, 220  
butwienie 13, 533
- Cachou** 596  
cadmia 346  
caliche 117, 142  
camwood 595  
caput mortuum 60, 592  
Castner 127, 133  
cedzidla prasowe 482  
cegły 254  
cegły z węgla 256  
celestyn 499  
celit 201, 530  
celofan 530  
celobioza 577  
celon 530  
celulaza 532  
celuloid 529  
celuloza 402, 456, 519, 520,  
577, 630  
celuloza siarczanowa 524  
" siarczynowa 520  
" sodowa 523  
celulozy octan 530  
" jedwab z 526  
" „przędza 525  
" „róg 529  
cement 191  
" portlandzki 192  
" „ z żuzla  
204  
cement pucolanowy 206  
" romański 205  
" Sorela (magnezjo-  
wy) 206  
" wapienny 205  
cement wielkopiecowy 205  
cementacja 309  
cementowa miedz 331  
cementowe piece 182  
cementowe srebro 349  
cementyt 295  
centralit 465  
cer 271



- ceramika 237  
cerata 663  
cerezyzna 395, 422, 443  
cerotowy kwas 410, 421  
cerulina 607  
ceruzyt 335  
cerylowy alkohol 422  
cetyna 417  
chalkopiryt 49, 321  
chamois żelazne 644  
Chance i Claus 84  
Chaptal 543  
Chardonnat 526, 528  
cheddit 462  
chevreau 660  
china clay 175, 238  
chinaldyna 625  
chinizaryna 618  
chinofalony 625  
chinolina 380, 625  
chinolinowe barwniki 625, 637  
chinonimid 602  
chlor 121, 125, 134, 136  
chlorany 121, 139  
chloranowy proch 452  
chlerek azotu 446  
" sodu 67, 102  
" wapna 121, 135, 632  
" wapnia 91, 119  
chlorofil 596  
chlorooctowy kwas 406, 622  
chlorowania metoda 354  
chłodnik 263, 228, 582  
" piaski ociekowy 557  
chłodzenie 557  
chmiel 556  
cholesteryna 411, 421  
chondryna 664  
chrom 371  
chromalina 661  
chromiany 117  
chromiarstwo  
chromotropy 613  
chromowa skóra 660  
" stal 319, 371  
chromowe zaprawy 639, 640  
chromowy żelaznik 117  
chromujące się barwniki 613  
chryzamina 615, 638  
chryzanolina 601  
chryzofenina 638  
chryzoidyna 608, 636  
chrząstka 172, 665  
ciąglica 238  
ciba barwniki 623  
cidre 545  
ciepła równoważnik 7  
" wytwarzanie 6  
" zasobniki p. regeneratory  
ciepło parowania 22  
ciepło reakcji 7  
ciepło spalania 7  
ciepło właściwe 10  
ciężki olej 377, 380  
ciężkie węglowodory 259  
ciśnienie gazu 448  
Claret 544  
Clergeta wzór 492  
cofanie się superfosfatu 168  
cło 2  
Coppée-Otta piec 282  
Corduriego metoda 346  
corium 654  
Cottrell 47, 324, 342  
Coulomb 126  
Cowpera aparat 303  
cracking 386  
Creydta wzór 492  
cristal carbonate 94  
crown — skóra 662  
cukier 468  
" biały 493  
" kolonialny 501  
" lodowaty 496  
" ołowiany 405  
" owocowy 516  
" przemieniony 492  
" rafinowany 497  
" skrobiowy 509  
" trzciny 468  
" z klonów 503  
" z palm 503  
" z sorga 503  
" z trzciny cukrowej 501  
cukromierz 473  
cukrownictwa dzieje 469  
cukru inwersja 473  
" opodatkowanie 504  
" rafinowanie 493  
" rozbiór 492  
cukry 468  
cukrzany 473  
cukrzyca 484, 487, 489  
cutch 596  
dziarkowanie 355  
cyjanamid 160  
cyjanki 161, 354  
cyjanowe ługowanie 349, 354  
cyjanowe związki 161, 265  
cyjanowodór 161, 290  
cylindrowy aparat 136  
cylindrów baterja 76  
cyna 361, 363  
" ołowiana 362  
cynamonowy kwas 621  
cynawa sól 363  
cynk 361, 367, 345  
" elektrolityczny 366  
" twardy 367  
cynkowa blenda 364  
" piana 345  
cynkowanie 368  
cynkowe rudy 364  
" stopy 368  
cynkowy pył 366  
" chlerek 368  
" witrjol 368  
cynober 359, 592  
cynowa zaraza 363  
cynowanie 363  
cynowe kruszce 361  
" stopy 363  
cynowy chlerek 363  
" kameń 361  
" piasek 361  
" popiół 363  
cyny zgrzyt 363  
cyrkonowe tygły 256  
cytaza 532, 548  
cytral 437  
cytromyces 549  
cytron 658  
cytrynowy kwas 169, 649  
czarna miedź 328  
" zaprawa 405  
czarny błysk 348  
" węgiel 451  
czern 162, 382, 392, 397  
" anilinowa 625, 643, 650  
" ciemna bezpośrednia 615, 638  
czern diamentowa 613, 614  
" drukarska 431, 594  
" dwufenylowa 625, 644  
" naftylaminowa 640  
" palatynowa 614, 639  
" Prudhomme'a 643  
" Vidala 624  
czerven alizarynowa 618  
" angielska 592  
" chromowa 593  
" kongo 614, 638  
" litolowa 627  
" magdeburgska 592  
" para 644, 650  
" polerownicza 592  
" stara 640  
" trwała 611, 637  
" turecka 648  
" żelazna 592  
czzerwona leizna 334  
" zaprawa 642  
czzerwone barwniki 592  
" drzewo 595  
" szkło 374  
czzerwono brunatne barwniki 592  
czzerwony kruszec antymonu 372  
czzerwony węgiel 451  
" żelaznik 298  
czterochloroetan 414  
czteronitroanilina 461  
czteronitrometyloanilina 461  
czysta hodowla drożdży 537  
czystości spódczynnik 474  
Dahmenit 462  
damasceńska stal 309  
Daniella ogniwo 126  
darniowa ruda 298  
Deacona metoda 123  
defekacja 480



- defekacyjne błoto 483  
deflegmator 378, 391  
degras 417, 659  
dekazyzacja 651  
dekstran 474, 540  
dekstroza 513  
dekstryna 518, 552, 652  
Dellwika i Fleischera metoda 29  
delta metal 335  
deltapurpuryna 615, 638  
denaturacja 70, 567  
denier 529  
depresja 231  
dermatol 372  
detonacja 448, 456  
dezynfekcja 380, 407  
dezyntegrator 168, 280  
dębianki 657  
diamantyn 256  
diastaza 532, 547, 552, 569  
Diesla motor 24  
Dietzschla plec 183, 195  
Dippla olej 172  
disten 239  
dividivi 657  
dmuchanie szkła 225  
dmuchawa 19, 32, 303  
" Jägera 32  
" parowa 32  
dojrzwianie drożdży 576  
" wina 542  
dolomit 182, 256, 310  
donaryt 461  
donica 221  
douglażył 100  
Dowsona gaz 30  
drogich kamieni imitacja 230  
drożdże 533  
" gorzelniane 571  
" kożuchowe 537, 576  
" kuliste 538  
" mineralne 577  
" piwne 535, 559  
" suszone 560  
" szlachetne 537  
" wiodońskie 576  
" winne 537, 541  
drożdżownie 575  
drzewa barwiące 594  
drzewo 12, 400, 519  
" gaban 595  
" genealogiczne 3, 8  
" sandałowe 659  
druk na bawełnie 647  
drukarskie farby 431, 646  
drukowanie tkanin 646  
" indyga 650  
dulcyńa 518  
Dulonga wzór 8  
duplexowe maszyny 646  
dural 176  
Durana metal 335  
durax szkło 231  
durutol 421  
Dwight-Lloyda metoda 337  
dwojenie 659  
dwuaminowe barwniki 614, 638, 649  
dwanizydydna 614, 648  
dwuazowe związki 600  
dwucyjandwuamid 160  
dwufenylamina 465  
dwugalusowy kwas 656  
dwumetyloanilina 603  
dwupenten 432  
dwutlenek węgla 7, 11, 88  
dyfuzja 473  
dymne suszenie 551  
dymowy kanał 187  
dymu szkodliwość 23  
dynamidon 190, 256  
dynamit 455  
" okrzemkowy 455  
" żelatynowy 456  
dynasowa cegła 256  
dysocjacja 11  
" elektrolityczna 126  
dystylacja 377, 385, 578  
" cracking 386  
" sucha 258  
dysze 302  
dziegieć 408  
" brzozywy 659  
dzwonowa metoda 131  
Eau de Javel 121  
efekt miazdzący (siła rozsadzająca) 448  
effleurage 436  
egzotermiczne procesy 446  
ekrazyt 461  
ekshauster 32  
eksplozja 389, 447  
ekstrakt 559  
elektrody 48, 129, 140, 176  
elektroliza 73, 96, 127, 140, 332, 350, 356  
elektroosmoza 240  
elemi 431  
elucja 498  
emalit 530  
emalja 234, 250  
emetyk 373, 636  
empyreuma 156, 405  
Emscher (studnia) 44  
emulsja 424, 426  
emulsory 56, 80  
emulsyna 533  
endosperma 510  
endotermiczne procesy 446  
endotryptaza 507  
energja 126, 447  
enzymy 424, 531, 548  
eozyna 606, 641  
epidemje 40  
epidermis 654  
ergo młyn 199  
eriochromowe barwniki 613  
erodyna 658  
erukowy kwas 411, 418  
erytrozyna 600  
erytrynowy kwas 595  
ester żywiczny 431  
etoksybenzydyna 614  
euksantynowy kwas 596  
euphos (szkło) 231  
eutektyczna mieszanina 296  
333  
Extera prasa 16  
Fajans 253  
" z Delft 254  
faktis 433  
Faradaya prawo 126  
farbiarstwo 628, 633  
farbkowanie 177  
farby anilinowe 603  
" białkowe 651  
" dla porcelany 250  
" klejowe 584, 666  
" miedziane 593  
" naszkliwne 250  
" parowe 643  
" podszkliwe 250  
" substancjalne 626  
Faro 562  
Faros (światło) 272  
Feldmanna aparat 154  
felit 256  
fenol 379  
fenoltaleina 605  
fenolosulfonowe kwasy 662  
fenolowe barwniki 605  
fenylenodwuamina 609  
fenyloglikokol 622  
fermentacja 531, 533, 539, 553, 571  
fermentacja acetonowa 571  
" alkoholowa 533  
" aminokwasowa 538  
587,  
fermentacja dolna 558  
" glicerynowa 574  
" górna 558  
" masłowa 540  
" mleczna 539  
" octowa 539, 587  
" słuźowa 540  
fermenty 435, 531  
ferrochrom 371  
ferromangan 295, 306  
feryt 296, 318  
fibra wulkanizowana 525  
fibroina 631  
figury gipsowe 208  
filigranowe szkło 235  
filoksera 541  
filtr świetlny 589  
filtry do wody  
filtry gazowe 62, 303  
fiolet anilinowy 603  
" benzylowy 603  
" chromowy 605  
" krystaliczny 603, 636  
" metylowy 603, 636  
fitosteryna 423  
flawantren 619



- flawina 596  
 flawopurpuryna 617  
 flegma=phlegma  
 flint (szkło) 230  
 flobafen 656  
 floksyna 606  
 floroglucyna 524  
 fluaty 210  
 fluor 168  
 fluoren 381  
 fluoresceina 606  
 fluorescencja 606, 641  
 fluorowe szkło 231  
 fluorowódór 232  
 fluoryt 220  
 foerdit 462  
 folowanie 651  
 formaldehyd = aldehyd  
   mrówkowy  
 formalina 407  
 formowanie gliny 240  
 formy 302, 340  
 forsunka 24  
 fosfina 603, 638  
 fosforany 166  
 fosforowe nawozy 166  
   szkło 231  
 fosforowy kwas 168  
 fosforyty 166  
 fosfor 466  
 fosgen 603  
 Foularda maszyna 637  
 frakcjonowana krystalizacja  
   115  
 franklinit 364  
 frankonit 392  
 freski 210  
 fruktoza 516  
 fryszyjskie ognisko 292  
 ftaleina 605  
 ftalimid 622  
 ftalowe barwniki 605  
 fuksyna 602, 636, 637  
 furfurol 517  
 fizytelowy kwas 411
- Gagat** 14  
 Gaillarda wieża 58  
 galacetofenon 619  
 galaktan 474  
 galaktoza 474  
 galalit 407, 530  
 galareta skłaina 392  
 galasy (galasówki) 652, 657  
 galeina 607  
 galena 49, 335  
 galman 364  
   krzemianowy 364  
 galocyjanina 626  
 galoflawina 619  
 galusowy kwas 652  
 galwanoplastyka 161  
 garbarstwo 654  
 garbniki 656  
 garbnikowy kwas 652  
 garbowania teorje 663
- garbowanie bębnowe 658  
   " chromowe 660  
   " glacie 660  
   " kadziowe 658  
   " roślinne 656  
   " szybkie 658  
 garncarskie koło 249  
 garncarstwo 254  
 garnieryt 369  
 garouille 657  
 Gay-Lussaca stopnie 136  
   " wieża 50  
 gaz generatorowy 25  
   " do balonów 276  
   " gotowania 270  
   " piorunujący 11  
   " powietrzny 25, 273  
   " silniczy 30  
   " ssany 31  
   " świetlny 32, 257, 273  
   " wodny 28  
   " nawęglony 266  
   " ziemny 33  
   " z koksowni 32, 296  
 gazolina 387  
 gazometr 268  
 gazowanie 259  
 gazowe palenisko 25, 222,  
   313  
 gazowy automat 269  
 gazów analiza 270  
   ciężary 26  
 gazu zbiornik 268  
   zużycie 257, 291  
 genejana 564  
 generator 27  
 gęsi 303  
 gęstość naboju 448  
 giemzowe skóry 661  
 gips 208  
   budowlany 209  
   posadzkowy 209  
 G—kwas 610  
 gläuberska sól 77, 108  
 glazeryt 107  
 glejta 347  
 glicerydy 410  
 gliceryna 410, 435, 443, 538  
 glikogen 534  
 glikokol 664  
 glin 12, 175, 316  
 glina 238  
 gliniany 175, 201  
 glinka 239  
 glinowa zaprawa 639  
 gliny analiza mechaniczna  
   240  
 gliny wyroby z 237  
 Glovera wieża 49  
 glukoza 513, 515  
 glukozyna 514  
 glutyna 664  
 gnicie 533  
   gliny 240  
   szlachetne 541  
 gniotownik 193, 196, 451
- " obiegowy 193, 451  
 Goldschmidta metoda 11  
 golizna 654  
 gorący bieg pieca 303  
 gorzelnie ziemniaczane 568,  
   573  
 gorzka sól 108  
 gose 562  
 gospodarstwo rolne 165, 468,  
   472  
 gotowanie 487  
 górny ogień 305  
 gracowanie 323  
 Graetzina palnik 272  
 grafit 13, 256, 296, 306, 594  
   Achesona 129  
 granulator 493  
 granulacja 596  
 Griesheim 127  
 gronowy cukier p. glukoza  
 gruzowe sole 98  
 grynszpan 405  
 grzybki 533  
   pączkujące 533  
 guano 167, 171  
   mięśne 171  
 gudron 392, 394  
 Guilleaume'a aparat 583  
 guma skrobiowa 518  
   twarda 433  
 gutaperka 433  
 gwajakol 407, 424
- Habera** metoda 157  
 haematinon 234  
 Hargreavos'a metoda 76  
 hartowanie stali 297, 318  
 haspla 658  
 hausmanit 298  
 Hefnera świeca 270  
 Hefnera liczba 423  
 heksan 387  
 heksozany 519  
 helidonowe barwniki 627  
 heliopurpuryna 627  
 heljantyna 609  
 hemateina 593, 595  
 hematoksylina 595, 653  
 hematyl 298  
 hemiceluloza 519  
 hemlokowa kora 657  
 heptoza 517  
 Herreshofa piec 47, 324  
 Heumanna synteza 622  
 hialit 233  
 higjena gazu 270  
 Hittorf  
 H—kwas 615  
 holender 458  
 hotflue 640  
 humus 165  
 Huntingtona-Heberleina me-  
   toda 336  
 huty szklane 221  
 hydrauliczny spólczyznik 199  
 hydraulika 262



- hydrazobenzol 614  
 hydroceluloza 5, 6  
 hydroliza 468, 507, 514, 552  
 hydronowe barwniki 624  
 hypogenowy kwas 411  
  
**I**drjalit 359  
 Ilgesa aparat 583  
 il 175, 193, 238  
 immedial (barwniki) 624  
 indantren 619, 643  
 inden 380  
 indofenol 626  
 indoksyl 622  
 indulina 602, 636, 637  
 indullnowy atrament 653  
 indygo 620, 621  
 indygoldy 623  
 indygosulfonowy kwas 652  
 indykan 620  
 inulina 517  
 inwar 320  
 inwersja cukru 473, 492  
 inwertaza 532  
 iron 437  
 iryd 358  
 izatyna 621  
 izobutyłowy alkohol 538  
 izochinolina 380  
 izocholesteryna 422  
 izolacja kabli 399, 434  
 izolatory 251  
 izomaltoza 515  
 izoolejowy kwas 439  
 izopren 432, 433  
  
**J**ablecznik 545  
 jama usadowa 316  
 jasper 252  
 jedwab 519, 631  
   " kolodjonowy 526  
   " miedziowy 527  
   " sztuczny 526, 631  
 jedwabiu farbowanie 644  
   " obciążenie 634  
 jęczmień 412  
 jęczmień 547, 569  
 jigger 635  
 jod 116, 142, 417  
 jodoform 117, 407  
 jodowa liczba 421, 422, 429  
 jonon 437  
 jony 126  
 juchty 659  
 Junkers 9  
  
**K**adm 368  
 kadzie do chłodzenia 557  
 kadziowe barwniki 624, 641  
   645  
 kadź cynkowo-wapienna 642  
   " fermentacyjna 642  
   " indygowa 642  
   " koperwasowa 642  
   " podsiarczynowa 642,  
   650  
 kadź zacierna 571  
 kafe do pieców 254  
 kainit 100  
 kalafonja 408, 431, 435  
 kalandrowanie 651  
 kalcynowanie 84, 90.  
 kaliber 465  
 kalomel 361  
 kalorja 7, 447  
 kalorymetr 9  
 kaloryzator 47  
 kamfora 463, 530  
 kamienie szlachetne synte-  
 tyczne 235  
 kamienne drzewo 207  
 kamienny węgiel 14, 152, 277  
 kamień cierniowy 68  
   " kotłowy 41  
   " lodowy 175  
   " miedziany 322, 324,  
   349  
 kamień ołowiany 338, 344  
   " panwiowy 70  
   " piekielny 351.  
   " stężony 328  
   " winny 545  
 kamionka 80, 146, 252  
 kamiesz 595, 659  
 kanalizacja 40  
 kanał dymowy 19  
 kanałowy piec 246  
 kandelit 421  
 kaolin 175, 177, 238, 247  
 kapszony 450  
 kapronowy kwas 410, 427  
 kapsle 249  
 karabin 464  
 karbazol 380  
 karbid 153, 274  
 karbolineum 381  
 karbolowy kwas 380  
 karbonit 451, 462  
   " żelatynowy 462  
 karbonizacja 630  
 karmel 492, 550  
 karmin 596  
 karnalit 68, 100, 107  
 karnauba wosk 422  
 karotyna 595  
 kartamina 595  
 karuk 666  
 kastoryt 421  
 kasyteryt 361  
 kaszarki 198  
 kasztan szlachetny 657  
 katalaza 424  
 kataliza 54, 60, 123, 151,  
   157, 419, 430  
 katechu 594, 596  
 katigenowe barwniki 644  
 kauczuk 432  
 kauri 431  
 kazeina 423, 427  
 kefir 425  
 kellner 127, 133  
 kelp 73, 116  
 keramo 218  
 keratyna 630  
 kerosin 389  
 Kesslera aparat 57  
 Kestnera aparaty wyparne  
   487, 665  
 ketonowe oleje 407  
 ketony 407  
 khaki 644  
 kianizacja 381  
 kid 660  
 kiełkowanie 549  
 kilny 49, 323  
 kilogramometr 407  
 kit szklarski 432  
 kity 146, 210, 432  
 kizeryt 100, 109  
 klajster 513  
 klarowanie 220  
 klarujące środki 542  
 klej 172, 513, 518, 664  
   " białkowy 667  
   " ciekły 666  
   " kazeinowy 667  
   " kostny 172, 665  
   " na zimno 666  
   " otrebowy 667  
   " rybi 665  
   " skórny 664  
 klejenie papieru 513  
 klinkry 189, 195, 255  
 klupanodonowy kwas 411,  
   417, 420  
 knopry 657  
 knot 442  
 koalit 382  
 kobalt 370  
 kocioł parowy 19  
 kokile 315  
 koks 260, 277, 285, 299  
   " hutniczy 278  
   " lejarski 277  
 koksownictwo 277  
 kolagina 661, 665  
 kolemanit 118  
 kolodjum 460  
 koloidy 663  
 kolumnadystylacyjna 91, 159,  
   378, 581  
 kombinator 199  
 komin 19  
 kominor 199  
 koncentraty 322  
 kondensancja 145  
 kondensator 486, 582  
 kondycjonowanie 631  
 koniak 564  
 konopie 630  
 kontaktowe metody 46, 49,  
   54, 60, 123, 151 157, 419, 430  
 kontyngenty 567  
 konwertor 310, 329, 336  
 koń mechaniczny 127  
 kopal 431  
 Koppersa piec 281  
 koprolity 166



- kora 656  
   " dębowa 656  
   " mangrowa 657  
   " świerkowa 656  
 koralina 605  
 kordit 465  
 korund 12, 235  
 korundowa masa 256  
 koszenila 596, 641  
 kości 172, 665  
 kotliny szklarskie 223  
 Körtinga dysza 168  
 kowalne żelazo 318  
 krajanka 476  
 krakowanie 386  
 krap 616  
 kreda 219, 592  
 kremometr 425  
 kreolina 380  
 kreozol 398, 407  
 kreozot 397, 398, 407  
 krezol 390  
 krezolosulfonowy kwas 662  
 kriolit 168, 175, 232  
 krocinowy kwas 610  
 kron (szkło) 230  
 kruszce 320, 335, 343  
 kruszec koralowy 359  
 krwawnica 592  
 kryogenowe barwniki 624  
 krystalizacja w ruchu 488, 491  
 krystalizator 490  
 krzemiany 201, 212, 238  
 ksantogenian 527  
 ksantoramnina 596  
 ksylolit 207  
 ksyoza 517  
 Kubierschky'ego kolumna 111  
 kujna leizna 309  
 kukurydza 506  
 kumaron 380  
 kumys 425  
 kupelowanie 348  
 kupolak 307, 311  
 kupryt 321  
 kurkuma 596  
 kurzawka 187, 360  
 kurzawkowy kanał 188  
 kwarc 231  
 kwarcowa lampka 276  
 kwarcowe szkło 231  
 kwarcyt 256  
 kwas 561  
 kwasowa liczba 422  
 kwasowe barwniki 601  
 kwasy nienasycone 410  
 kwaśna alizaryna 615  
 kwiat antymonu 372  
 kwebracho 657  
 kwercytron 597  
  
**Lac-dye** 597  
 lak celulozoidowy 431  
   " zaponowy 431  
 laki barwne 617, 639  
   " krapowe 626  
  
 lakiery 381, 429  
 lakier aeroplanowy 530  
 lakier celonowy 431  
 lakier żelazny 381  
 lakiery lotne 431  
 lakiery tłuste 431  
 lakierowanie skór 659  
 lakmus 595  
 lakowe farby 626  
 laktaza 532  
 laktoalbumin 423  
 laktodensymetr 425  
 laktoglukaza 532  
 laktolina 588  
 Lambic 562  
 Laminga masa 264  
 langbeinit 108  
 lanolina 422  
 lanuginowy kwas 634, 663  
 lateryt 239  
 laurowy kwas 410, 419, 427  
 laurynowy kwas 410, 419  
 lazuryt 177  
 Loblanc 72, 74, 81  
 Leblanca metoda 81, 113  
 ledeburyt 296  
 leizna żółta 334  
 len 520, 629  
 lep 510  
 lepkość 389  
 leuconostoc 540  
 leucyna 538  
 leukanilina 662  
 lewulinowy aldehyd 435  
 lewuloza 517  
 leżak 556, 561  
 leżakowanie wina 542  
 lico (liczko) 655  
 lidy 461  
 Liebig 48, 164  
 lignina 402, 519, 522  
 ligroina 387  
 linit 421  
 linoksyn 429, 432  
 linolejany 430  
 linolenowy kwas 44  
 linoleum 432  
 linolowy kwas 411, 418, 419  
 lipaza 435, 533, 548  
 Lipowitza metal 372  
 listr 254  
 literatura 5  
 litopony 120, 591  
 lizol 308  
 liziane włókna 623  
 lodowe farby 644  
 lód 33  
 löss 238  
 Löwiga metoda 96  
 lubryka 592  
 luminescencja 271  
 luneta 310  
 lupulina 556  
 lupy 309  
 lut łatwotopliwy 363  
  
 lut twardy 363  
 luteolina 596  
 Lux 270  
 Luxa masa 264  
  
**Lamacz** 196  
 łom piecowy 341  
 łożysko kulowe 490  
 lój 412  
   " chiński 419  
   " kostny 127, 417  
   " rybi 417  
 ługi ostatnie 105, 109, 125  
 ługowanie 82  
 łuk elektryczny 147, 159, 317  
 łukowe światło 278  
 łupek bitumiczny 16  
   " gliniasty 239  
   " miedziany 321  
   " oleisty 398  
   " pirytowy 60  
 łupkowa biel 590  
 łyzy bawarskie 217  
  
**Maceracja** 436  
 Magdala czerwien 597  
 magisterium bismutu 372  
 magistral 348  
 magnal 110  
 magnetyt 298  
 magnetytowe anody 130  
 magnez 110  
 magnezjowe przyrządy 256  
 magnezowe sole 109  
 magnezowy cement 110, 207  
 magnezowy chlorek 99, 102, 108, 125  
 magnezowy tlenochlorek 207  
 magnezyt 109, 256  
 majolika 254  
 majzena 513  
 makluryna  
 malachit 321, 593  
 malachitowa zielen, 604, 636  
 malarskie farby 626  
 Maletra piec 47  
 malowanie szkła 233  
 maltaza 532  
 maltoglukaza 527  
 maltonowe wino 545  
 maltoza 531, 552, 558  
 mandjoka 513  
 mangan 370  
 manganu wapnia 123  
 manganowa stal 319  
 manganowe rudy 370  
 manganowy bister 594, 644  
   " brunat 594  
 manganu dwutlenek 122  
 manol 530  
 maranta 513  
 margaryna 425, 428  
 margarynowy kwas 410  
   " ser 429  
 Marggraf 469  
 margiel 182, 193



- marmolada 514  
 Marquarta masa 251  
 marron 601, 636  
 Mars 62  
 martenzyt 296  
 marzanna 616  
 mas działanie 61, 157  
 masło 425, 427, 428  
   " kakaowe 419  
   " sztuczne 428  
   " topione 427  
 masłowa fermentacja 540  
 masłowy kwas 410, 428  
 mastykator 433  
 mastyks 431  
 masy plastyczne 529  
 maszyna do dmuchania bu-  
   telek 226  
 maszyna do zagniatania 511  
 maszynowy olej 392  
 maszynoznawstwo 2  
 mazut 390  
 mączka kostna 172  
   " mięsna 171  
 mąka prochowa 451  
 mechaniczna praca 447  
 melas 490, 497, 574  
 melasu odcukrzanie 497  
 melasowe gorzelnie 574  
 melinit 461  
 Mendheima piec 246  
 merceryzacja 632  
 metal biały 363  
   " brytański 363  
   " żółty 343, 366  
 metalografja 295  
 metalowe nitki żarowe 276  
 metalurgia 292  
 metan 384  
 meteorowy jedwab 527  
 Mettlacha płytki 253  
 metylaminy 162  
 metylowy alkohol 406  
 mezotor 271  
 miął węglowy 22  
 miary i wagi 358  
 miazga drzewna 520  
 miedziane rudy 321  
 miedzi chlorek 123, 603  
 miedź 321, 332  
   " elektrolityczna 332  
 miedziankit 452  
 mielenie 196  
 mielerz 401  
 mieszczała oziębiające 448  
 mieszczałowy warnik 484  
 mieszalniki 347, 388  
 mieszane kryształy 295  
 mieszany cement 204  
 mieszany gaz 32  
 Millefiori 235  
 Milenium (światło) 272  
 Milly'ego (świeca) 438  
 mimoza 657  
 mineralne barwniki 590  
   " drożdże 536, 577  
 mineralne oleje 375  
 mineralny spirytus 578  
 mineta 298  
 minja 592  
 miód 516, 562  
   " sztuczny 516  
 mirozyna 533  
 mirycylowy alkohol 411, 421  
 mirystowy kwas 410, 427  
 mizdra (miazdra) 656  
 mleczarstwo 423,  
 mleczna fermentacja 588  
 mleczne szkło 232  
 mleczny cukier 423  
 mleko 423, 425  
 mlekowe bakterje 536  
 mlekowy kwas 588  
 młyn Griffina 169, 178  
   " Kenta 198  
   " wahadłowy 198  
 młynny 196  
   " kulowe 169, 179, 197,  
   451  
   " rurowe 198  
 mocz 171  
 mocznik 171  
 model 646  
 modelarski wosk 395  
 molibden 370  
 molibdenowa stal 319  
 monacyt 271  
 monamina 513  
 Monda gaz 32, 400  
 Monda nikiel 369  
 Monella metal 370  
 monety 334, 356  
 Monier 204  
 monoza 517  
 montanowy wosk 399  
 montejus 80  
 morska woda 67  
 moryna 596  
 mosiądz 334  
 mostek 18  
 moszcz 541  
 Mościcki 148, 150, 161  
 motor gazowy 32  
 moweina 625, 636  
 mozaika szklana 235  
 mozaikowe złoto 363  
 moździerz okowiany 448  
 mrówkowy aldehyd p. alde-  
   hyd mrówkowy  
 mrówkowy kwas 408  
 mucor 538, 540  
 mufłowe farby 250  
 mufłowe piece 49, 78, 178,  
   250, 323  
 mułek 240  
 mumme 562  
 Muntza metal 334  
 murarska zaprawa 181  
 muskaryna 626  
 musselin 232  
 musujące wino 544  
 mycoderma 537  
 mydło 434  
   " klejowe 437  
   " maziste 435  
   " ziarniste 436  
   " żółciowe 437  
 myrobolany 657  
 Wabój 299  
 naczynia staroniemieckie 252  
   " z Bolesławia 253  
 nadboran 118  
 nadehloran 140, 452  
 nadmanganian 118  
 nafta 318, 388, 389  
 naftalina 380  
 naftalinosulfonowe kwasy  
   615  
 naftalinowa płytka 264  
 naftazaryna 619  
 nafteny 384  
 naftionowy kwas 611  
 naftochinon 619  
 naftol 609  
 naftylaminy 610  
 naftylaminosulfonowe kwa-  
   sy 615  
 nagjagit 352  
 nalotowe barwy 234, 318  
 naloty 255  
 napawaczka 637  
 napawanie drzewa 209, 381  
 napięcie 126  
 naturalny hart 318  
 nawęglanie gazu 266  
 nawożenie 98, 165, 472  
   " potasowe 170  
 nematody 472  
 neradol 662  
 neutralne żelazne 57, 307  
 nigrozyna 626  
 nigrozynowy atrament 653  
 nikiel 368  
 niklowa stal 370  
 nikłowe monety 370  
 nikłowy kamień 369  
 niklu karbonylek 369  
 nitragina 170  
 nitroanilina 461  
 nitrobenzaldehyd 621  
 nitrobenzoi 601  
 nitroceluloza 456  
 nitretryt 453  
 nitrofenol 460  
 nitrogliceryna 453  
 nitromanit 453  
 nitrometyloanilina 461  
 nitronaftalina 611  
 nitrotoluole 601  
 nitrowana skrobia 453  
 nitrowanie 417  
 nitrowe barwniki 625  
 nitroza 52  
 nitrozisulfonowy kwas 55  
 nitrozodwumetyloanilina 626  
 nitrozosulfonowy kwas 55  
 nitrozowe gazy 149



- nitrozwiązki 46  
 nitrozylosiarkowy kwas 54  
 nitrum 72  
 norgina 117  
 normalne szkło 216  
     "    wapno 182  
 normy cementu 192
- O**bciąganie 233  
 obojętne żelazo 57, 307  
 obornik 170  
 obsydjan 211  
 ocet 587  
     "    drzewny 403  
     "    winny 587  
 ochra 592  
 octany 405, 640  
 octan wapnia 403  
 octanowe zaprawy 640  
 octowy ester 466  
 octowy kwas 403, 405, 587  
     "    "    lodowaty 405  
 oczyszczanie biologiczne wody 44  
 odbarwiaki 214  
 odbieralnik 262  
 odbitki świetlne 163  
 odciąganie 347, 348  
 odciek 489  
 odcynianie 362  
 oddzielanie złota 355  
 odfermentowania stopień 559  
 odgazowanie 26, 258  
 odlew rdzeniowy 249.  
     "    twardzony 307  
     "    sztucznego kamienia 209  
 odlewanie gliny 240, 249  
 odlewy 316  
 odpadki 3  
 odparowywanie 485  
 odpydzania przyrządy do 91, 154, 298  
 odpuszczanie stali 297, 318  
 odpylające urządzenie 199  
 odsiarczanie 311  
 odsmałacz 264  
 odsrebrzanie 344  
 odstojniki przepływowe 509  
 odszklenie 212, 217  
 odtapianie 342  
 odwęglanie 312  
 odwiaslanie skór 657  
 odżywcze drożdże 577  
 ogień grecki 439  
 ogniokruh 313  
 ogniotrwałość 241, 255  
 ogrzewacz 485  
 ogrzewacz powietrza 303  
 Ohma prawo 126  
 oksazymy  
 oksyantrachinony  
 oksydaza 424, 533  
 oksykwasy tłuszczowe 411  
 oksylikwit 453  
 oksynaftoesowy kwas 644
- oksyolejowy kwas 411  
 oksystearowy kwas 420  
 oktoza 517  
 olbrot 417  
 olefiny 384  
 oleina 411  
 oleiste kity 432  
 oleisty łupek 383  
 oleisty węgiel 16  
 olej antracenyowy 381  
     "    bawełniany 418, 423  
     "    buczynowy 419  
     "    ciężki 380  
     "    cylindrowy 391  
     "    czerwony 603  
     "    drzewny 406, 418, 430  
     "    dmuchany 430  
     "    fuzlowy 507, 534, 538, 544, 584  
     "    gazowy 24, 267, 389, 398  
     "    gęsty 430  
     "    konopny 429, 437  
     "    kostny 417  
     "    kukurydzowy 419  
     "    lekki 290, 377  
     "    makowy 419  
     "    lniany 418, 429, 437  
     "    mąkowy 419  
     "    maszynowy 391  
     "    migdałowy 419  
     "    napędny 389  
     "    niebieski 601, 604  
     "    orzachowy 418  
     "    orzechowy 419  
     "    palmowy 418  
     "    parafinowy 398  
     "    płócki 288  
     "    prowensański 418  
     "    raciczny 417  
     "    roślinny 418  
     "    rycynowy 419  
     "    rzepakowy 418  
     "    sezamowy 418  
     "    skalny 382  
     "    słonecznikowy 419  
     "    smalcowy 417  
     "    smarny 390  
     "    soja 419  
     "    solarowy 397  
     "    spermacetowy 417  
     "    średni 379, 389  
     "    tłusty 410, 412  
     "    turecki 640  
     "    turnantowy 640  
     "    wrzecionowy 391  
     "    z Baku 383  
     "    łupków 398  
     "    żywiczy 408
- oleje  
     "    Limy 383  
     "    schnące 429  
     "    utwardzone 419  
 olejek geranjowy 436  
     "    gronowy 545  
     "    koniakowy 545  
     "    róży palmowej 437  
 olejki eteryczne 436  
 olejne farby 431
- olejne mydło 437  
 olejowy gaz 273  
     "    kwas 411  
 olejów prasa do 413  
 oleomargaryna 428  
 oleum 60  
 oliwa 418  
 ołowiana studnia 340  
 ołowiane komory 49  
     "    szkło 229  
 ołowiany kożuch 348  
 ołowiu chromian 593  
     "    octan 405  
     "    rudy (kruszcze) 335  
 ołów 40, 50, 335, 342  
     "    antymonowy 343  
     "    hutniczy 342  
     "    twardy 343, 373  
     "    "    arsenowy 374  
 opalizujące szkło 234  
 opalowe urządzenia 17  
 opodatkowanie cukru 504  
     "    spirytusu 567  
 oprawa buksy 197  
 optyczna czynność 473, 492, 515, 553  
 oranż chromowy 645  
     "    dwufenylaminowy 609  
     "    metylowy 609  
 orcyna 595  
 Orforda sposób 369  
 orlean 596  
 orselina 595  
 ortęć 133, 353, 361  
 ortoklaz 211  
 oscina 664  
 osm 358  
 osmoza 498  
 osramowa lampka 276  
 oświetlenie kolei 273  
     "    elektryczne  
     "    gazowe 257, 269, 295  
 Otto-Hofmanna piec 282  
 Owena maszyna 226  
 owocowe wino 545  
 ozdobne szkło 229  
 oziębiarki 34  
 ozokieryt 394  
 ozonit 437
- P**achnidła 437  
 packfong 370  
 paczula 437  
 pak 381  
 palatynowe barwniki 614, 639  
 paleniska 17, 19  
 paliwo 6, 12, 246  
 pallad 358  
 palladowy azbest 270  
 palmina 429  
 palmitowy kwas 410  
 palmityna 410  
 palmona 429  
 palmowe wino 545  
 palmowy cukier 503  
 palmowy tłuszcz 418



- palniki 269, 272, 275  
 pancerne płyty 320  
 pandermit 118  
 papa (na dachy) 381  
 papier 520  
 papieru klejenie 173  
 paraaminodwufenylaminy 649  
 parafina 392, 397  
 parafinowy olej 398  
 parageneza 99  
 paranil 644  
 paranitroanilina 644  
 paranitrotoluidyny 644  
 pararozanilina 602  
 parjan 251  
 parkesowanie 345  
 parnik Henzega 570  
 parownia 648  
 partinium 371  
 pasteryzacja 424, 542, 560  
 patenty 3  
 pâte sur pâte 250  
 patio sposób 348  
 patinsowanie 345  
 pecyt 352  
 pegamoid 530  
 pektyny 472  
 Pelouze 264  
 penicillum 540  
 penny świece 443  
 pentan 387  
 pentozany 508, 519  
 pepsyna 533  
 peptoza 533  
 pergamin 662  
 „ roślinny 525  
 „ sztuczny 525  
 peri położenie 613  
 perlit 296  
 permutyt  
 peronospora 541  
 perrotyna 646  
 persil 118  
 persio 595  
 Petlot 543  
 phlegma 562  
 piana (zółc) na szkle 221  
 piasek 207, 218  
 „ budowlany 191  
 „ formierski 307  
 piaskowa dmuchawa 232  
 piaskowiec wapienny 262  
 piec czerpakowy 325  
 „ dystylacyjny 281  
 „ elektryczny 11, 159, 317  
 „ indukcyjny 317  
 „ kasselski 244  
 „ komorowy 262  
 „ gazowy 245  
 „ naczyniowy 18  
 „ obrotowy 82, 184, 189  
 „ pierścieniowy 186  
 „ piętrowy 183, 244  
 „ płcienny 18, 81, 243, 308, 313, 323, 327  
 „ przechyłny 315  
 „ spustowy 326  
 „ szklarski 221  
 „ toplenly do ołowiu 340  
 „ tunelowy 246  
 „ tyglowy 325  
 „ ulowy 280  
 „ wapienny 69, 182, 481  
 „ wielki 299  
 „ z przesuwaniam 48, 323  
 piec 17  
 „ ceramiczne 243  
 „ do koksu 280  
 „ do gruzu 359  
 „ złączone 283  
 pigmentowe farby 626  
 piklowanie 661  
 pikrynowy kwas 460, 625  
 pinen 408  
 pink 250  
 pinolina 409  
 Pintscha gaz 373  
 pirydyna 379  
 piryty 46, 297  
 piryt miedziany 49, 321  
 pirytowe topienie 326  
 Pistoriusa aparat 580  
 piszczel 225  
 piwo 545, 561  
 „ białe 562  
 „ grodziskie 562  
 „ gorzkie 561  
 „ półciemne 562  
 „ słodkie 556, 561  
 piżmo 437  
 plaster 434  
 plastyczne masy 529  
 plastyczność 240  
 platerowanie 351  
 platyna 357  
 platynit 320, 358  
 platynowa retorta 57  
 platynowy azbest 60  
 „ stop. 358  
 plombina 646  
 plamula 510  
 plus cukier 474  
 plodozmiar trójpolowy 165  
 płomień 269  
 płóczka amonjakalna 264  
 „ benzolowa 288  
 „ wzorowa 264  
 płytowe wieże 52  
 pocenia sposób 393  
 pocenie skór 657  
 pochyle retorty 262  
 podchloryny 121, 137, 138  
 Podewilsa metoda 171  
 podgrzewacz 28, 582  
 podkłady kolejowe 381  
 podnoszenie skór 657  
 podpuszczka 424, 427, 533  
 pokost 429  
 pokrzywa chińska 613  
 polarymetr 492  
 polaryzacja 126, 473, 492  
 popiół drzewny 98, 112  
 „ kostny 172  
 polihalit 100  
 politerpeny = wieloterpeny 433  
 pombe 562  
 pompy przeponowe 91  
 pons 612, 637  
 porcelana 247  
 „ kostna 251  
 „ miękka 251  
 „ Reaumura 218  
 „ Segera 252  
 „ skaleniowa 252  
 „ twarđa 247  
 porcelanowe farby 250  
 porporino 234  
 porter 569  
 portlandzki cement 192  
 portwein 543  
 posrebrzanie 235  
 pot z welny owczej 116  
 potencjał 447, 448  
 potas 97  
 potasowe sole 98  
 potasowy chloran 139  
 „ chlorek 98, 101, 13  
 „ siarczan 108  
 „ węglan 112  
 „ wodorotlenek 114, 131  
 potasowo-magnezowy siarczan 107  
 potasowo-sodowy węglan 116  
 potaż 112  
 powierzchniowe farby 589  
 powrotna para 486  
 półporcelana 253  
 półwełniane wyroby 638  
 praca mechaniczna 447  
 pralnie chemiczne 387  
 prasa czółnowa 413  
 „ donicowa 13  
 „ filtracyjna 482  
 „ hydrauliczna 201, 316, 410  
 prasa schodkowa hydrauliczna 412  
 prasa skrzynkowa 413  
 praskanie 351  
 prasmoła 381  
 prasowane drożdże 575  
 prasowany łój 417  
 „ węgiel 16  
 prasy chłodzące 436  
 prażenie 46, 299, 329, 336, 341, 365  
 prażenie chlorujące 331  
 „ siarczanowe 331  
 prażenia i redukcji metoda 336  
 prażenie z powietrzem tłoczonym 336  
 prądu natężenie 126  
 precypitat 172



- prima rosa 666  
 proces zasadowy 312  
 proch bezdymny 463  
   " blaszkowy 463  
   " chloranowy 452  
   " czarny 451  
   " kostkowy 463  
   " myśliwski 452, 466  
   " rozsadzający 453  
   " rurkowy 463  
 prostownia 226  
 proszek do odbarwiania 392  
   " " pieczenia 95, 157  
   " " skórny 657  
 proteiny 532  
 proteolityczne enzymy 532  
 protoparafina 534  
 protoplazma 534  
 próba koksowania 15, 278  
 próba na nitkę 488  
 próchnica 165  
 próchniowe kwasy 240  
 próżniowe aparaty 70, 485  
 próżniowa dystylacja 146,  
   391, 444  
 pruski kwas 162, 290  
 prustyt 344  
 przedzaciernia 555  
 przegrody (kapslowe i dzwo-  
   nowe) 378, 581  
 przekipiacz 485  
 przemiana materji 410  
 przepalanie 182, 249  
 przepona cementowa 129  
 przeponowa metoda 128  
 przetłocznik 80  
 przedza lśniaca 527  
 przedzenie jedwabiu 528  
   " z napięciem 529  
 ptyalina 532  
 puder 513  
 pudlowanie 308  
 pudrette 171  
 pultowe paleniska 244  
 pumeks 206  
 punkt zaplonienia 389, 392  
 puratylen 274  
 purpura 597  
 purpura złota (Cassiusa) 250  
 purpurowy ślimak 624  
 purpuryna 618  
 pył węglowy 189, 198  
 pył z pieców 330, 341, 342  
 pyroforowy metal 467  
 pyrogalol 407, 653  
 pyrogenowe farby 624  
 pyrokatechina 653, 656  
 pyroluzyt 122  
 pyrometr 12  
 pyromorfit 335  
 pyroparafina 393  
 pyropyrityt 383  
 pyrosiarkowy kwas 60  
 pytel odśrodkowy 179  
**R kwas 612**  
 Rabitza budowa 309  
 radícula 510  
 rafinada 493, 511  
 rafinowanie cukru 493  
   " cynku 367  
   " miedzi 328  
   " spirytusu 584  
 rafinoza 474  
 ramja 631  
 ramnetyna 596  
 rapinowy kwas 411  
 Raschette'a piec 340  
 rdza 40, 48, 319  
 rdzeń 464  
 roalgar 373  
 redukcja Sabatiera 419  
 refraktor 230  
 regeneratory 28, 284  
 regulator ciśnienia 258  
   " pary 582  
 regulus 372  
 Reicherta Meissla liczba 422  
 reksyt 456  
 rektyfikacja 584  
 rekuperatory 28, 224, 262  
 rębacz 496  
 rendement 492  
 retortowe złoto 354  
   " piece 260  
 retortowy grafit 261  
 retorty 145, 260, 365, 402  
 rewolwerowy piec 82  
 rewersja 514  
 rezinit 530  
 rezorcynowe barwniki 616  
 rękawiczki 660, 661, 662  
 rhusma 657  
 Richtera prawo 241  
 Rillieux 485  
 Rio-Tinto piryt 330  
 Ritter-Kellnera metoda 522  
 rod 358  
 rodamina 606  
 rodanek amonu 163  
 rongalit 650  
 Rosego metal 372  
 rouleaux 646  
 rozanilinowe barwniki 600  
 rozdrabniarki 196  
 rozolowy kwas 647  
 rozpęd 466  
 rozpylacz 51  
 rozrywacz 201  
 rozszczepkowe grzybki 538  
 róg sztuczny 530  
 równowaga 61, 123, 147, 157,  
   304  
 róża bengalska 606  
 różany olejek 473  
 rtęć 358  
   " piorunująca 449  
 rtęciowy chlorek 381  
 rubin 616  
 rubia 235  
   " miedziany 234  
 rubin złoty 234  
 rubinowe szkło 232  
 rudy 298, 321  
 ruletowy miyn 198  
 rum 564  
 Rumforda piec 182  
 ruszt 18, 22, 27  
 rusztowe piece 47, 329  
 ruten 358  
 Rüdersdorfa piec 182  
 rycynowy olej 413, 423  
 ryż 512  
 ryżowe piwo 540  
   " wino 545  
 rzepak 418  
**Sabatier 419**  
 sacharometr p. cukromierz  
   473  
 sacharydy p. cukrowce 468  
 saccharomyces 536  
 sacharon 469  
 sacharoza 472  
 sacharymetr p. polarymetr  
   492  
 sacharyna 518  
 sadza 382  
 saffjan 659  
 saflor 595  
 safranina 625  
 safrozyna 606  
 sago 510  
 sakó 540  
 saletra 141  
   " chilijska 117, 142  
   " konwersyjna 143  
   " norweska 143  
   " potasowa 143  
   " wapniowa 143, 170  
 saletrarnie 142  
 salicyłowy kwas 380  
 salicynowe barwniki 614  
 salipiryna 380  
 salmjak 157  
 salol 380  
 samooczyszczanie 44  
 samorodztwo 534  
 samospawanie i przecinanie  
   11, 33, 275  
 samoutlenianie 429  
 sandałowe drzewo 595  
 sandarak 431  
 sanitarne artykuły 253  
 santalina 595  
 santorynowa ziemia 206  
 saponina 434  
 sapropel 383, 399  
 saturacja 383, 480  
 satynka 651  
 Schäffera kwas 610  
 Schafner-Mond 84  
 Schlippego sól 373, 593  
 Schultzego proch 466  
 Schweizera odczynnik 527  
 seukrzanie 508, 552  
 Segera porcelana 252



- Segera stożki 242  
 Segnera koło obrotowe 52, 79  
 Selas światło 272  
 sel mixte 68  
 semichron 662  
 senarmontyt 372  
 sensybilizator 625  
 separacja 498  
 separator 421  
 ser 427  
 serum 424  
 serycyna 631  
 sewrska porcelana 251  
 sezamowy olej 418  
 sferosyderyt 297  
 shale węgiel 399  
 Shanksa ługowanie 83  
 Shoddy'ego wełna 630  
 siarczan (sulfat) sodu 72, 74, 218  
 siarczan kwaśny 75, 144  
 siarczek arsenu 374  
 " baru 120  
 " sodu 77  
 " wapnia 84  
 " węgla 413  
 siarczynyowy ług 522  
 " spirytus 578  
 siarczyny 49  
 siarka 66, 279, 451  
 " złocista 593  
 siarkowanie 481, 542  
 siarkowe barwniki 624  
 siarkowodór 84, 265  
 siarkowy kwas 45  
 " " dymiący 60  
 " " z siarczanów 66  
 siarkowy bezwodnik 60  
 siatkowe szkło 228  
 Siemens'a Martina proces 313  
 silniczy gaz 30  
 siła rozsadzająca 448  
 siła żywa (rozpęd) 465  
 siły wodne 127  
 sirjuszowy jedwab 527  
 skaień 238, 247  
 skażenie p. denaturacja 70, 567  
 skorupa 241, 247  
 skóra 654  
 " formalinowa 662  
 " dongola 662  
 skóry transparentowe 662  
 skrap 314  
 skraplacz 486, 582  
 skręcanie płaszczyny polaryzacji 473  
 skrobia 505, 548  
 skrobia pszenna 510  
 " rozpuszczalna 507, 519, 576  
 skrobia ryżowa 512  
 " ziemniaczana 508  
 skrobiowa guma 518  
 " wiskoza 529  
 skrobiowy cukier 513  
 " majster 505  
 " syrop 515  
 skwarzyny 412  
 słodowanie 537  
 słodowe klepisko 549  
 słodowe kielki 549  
 słodownia bębenkowa 549  
 słodowy ocet 587  
 słoju surogaty 547  
 słodzące substancje sztuczne 517  
 sól 547  
 " długi 549  
 " krótki 544, 569  
 " zielony 549  
 słomy celuloza z 523  
 smalec 412  
 smalta 370  
 smaltyn 373  
 smarne oleje 390  
 smarność 392  
 smoła 263, 286, 375, 397, 407  
 " brzozowa 408  
 " celulozowa 523  
 " drzewna 407  
 " górską 395  
 " ziemna 395  
 smołowe barwniki 597  
 " oleje 381  
 smoły dystylacja 377  
 snopec 309  
 soczewki szklane 230  
 soda 72, 81, 86  
 " amonjakalna 73, 86, 94  
 " bębenkowa 96  
 " kaustyczna 95  
 " krystaliczna 94  
 sody odpadki 84  
 sok gęsty 484, 487  
 " rzadki 484  
 soku czyszczenie 479  
 " gotowanie 487  
 " otrzymywanie 474  
 " zagęszczanie 484  
 solanki 68, 87  
 solanum 508  
 solarowa stearyna 417  
 solne pokłady 98  
 " szklivo 252  
 solny il 99  
 " kwas 77, 125  
 solin 273  
 solo-młyn 199  
 Solt'siena reakcja 418  
 Solvay 72, 86  
 solwentowa nafta 379  
 sople olowiany 342  
 Sorela cement 206  
 sorghum 503  
 Soxhleta przyrząd 419  
 sól czerwona 163  
 " bydłca 70  
 " jeleniego rogu 157  
 " kuchenna 67, 102  
 " stołowa 70  
 " szczawikowa 408  
 " twarda 100, 105  
 " żółta 162  
 spawalna stal p. zgrzewna 308  
 spawalne żelazo p. zgrzewne 308  
 spatowy żelaziak 297  
 spektroskop 231  
 spiekanie się 182  
 spirytus 562  
 " drzewny 403, 406  
 " oczyszczony 534  
 " rektyfikowany 534  
 " stały 565  
 " z drzewa 577  
 spirytusowy ocet 587  
 spirytusowe światło żarowe 275  
 spławiak 475  
 spory 535  
 sposób jednokapielowy 661  
 " dwukapielowy 661  
 spółobjętość 448  
 sprawność 22  
 sprężarka 34  
 sprzęganie 608  
 srebro 343, 350  
 " błyskowe 348  
 " elektrolityczne 350  
 " rogowe 344  
 srebra azotan 351  
 srebrne kruszce 343  
 " zwierciadło 235  
 ssak gazowy 264  
 ssawki 500  
 stabilizacja 458, 459  
 stal 295, 318  
 " cementowana 309  
 " elektryczna 317  
 " narzędziowa 316, 320  
 " szlachetna 319, 371  
 " szybkoosprawną 316  
 " tyglowa 316  
 " zgrzewna 295, 320  
 " zlewna 292  
 staliwo 316  
 stałe tłuszczów 422  
 standard płóczki p. wzorowe 264  
 stanjol 363  
 statki powietrzne 276  
 stearopten 437  
 stearowy kwas 410, 420  
 stearyna 410, 438  
 Steffena metoda 493, 498  
 stereochromja 210  
 sterylizacja 424  
 stinok 209  
 stłuczki szklane 220  
 stocklack 596  
 stopy 333, 351, 356, 368, 370  
 stosowe piece 182  
 stout 561  
 strass 229  
 strącania metoda 341



- stroncjanit 499  
 stroncjanowa metoda 497, 498  
 strugacz 659  
 sublimat 361, 381  
 substancje rozsadzające 447  
   " strzelnicze 447  
   " wybuchowe 447  
   " zapalające 442  
 sukno 612, 651  
 sukrol 518  
 sulfanilowy kwas 611  
 sulfoksyfan formaliny 651  
 sulfonowanie 603, 609, 617  
 sumak 657  
 superfosfat 166  
   " amonowy 171  
   " podwójny 168  
 surowiec p. żeliwo  
 surówka p. żeliwo  
 surówka (lutter) 582  
 suszarnie powietrzne 551  
 suszenie 549  
 syderyt 297  
 sylkawy 430  
 sylikatowe cegły 256  
 sylikatyżacja 209  
 sylimanit 238  
 sylwanit 352  
 sylwin 100  
 sylwinit 100, 105  
 syntany 662  
 syntetyczne kamienie 235  
 syrop 493  
   " jadalny 501  
   " kapilarowy 515  
   " skrobiowy 515  
 szafr 235  
 szafran 596  
 szagrin 659  
 szaklak 596, 639  
 szamota 240  
 szamotowe retorty 266, 366  
 szarek 321, 344, 359  
 szczawa 38  
 szczawikowa sól 408  
 szczepienie 589  
 szczyżenie 348  
 szelak 43  
 szelit 37  
 szenit 100  
 szkariat 637  
   " benzoosowy trwały 615  
 szkariat z Biebrich 612  
   " dwuaminowy 638  
   " kroceinowy 612  
 szkliwo 243, 249, 253  
   " craquelé 250  
   " krystaliczne 251  
   " lodowe 251  
   " ołowiane 251, 253  
   " z gliny 253  
   " brunatnej 253  
   " ziemiste 248  
 szkło 21  
   " angielskie 229  
   " aparatowe 231  
   " butelkowe 214  
   " cylindrowe 231  
   " czeskie 214  
   " dęte 213  
   " farbowane 233  
   " jonańskie 230  
   " kobaltowe 233  
   " krystaliczne 229  
   " lane 228  
   " lustrzane 227  
   " matowe 232  
   " optyczne 230  
   " ozdobne 229  
   " potasowe 214  
   " siatkowe 228  
   " stare 214  
   " szybowe 213, 221  
   " twarde 217  
   " weneckie 229  
   " wodne 209  
   " zmaczone 232  
   " żółte 347  
 szlaka p. żużel  
 szlam anodowy 332  
   " gnilny 383, 399  
 szlifierni stół 223  
 szlifowane szkła 228  
 szmergiel 228  
 szpajza 325, 340  
 szron szybowy 233  
 sztywność bielizny 513  
 szumowiny 347  
 szybkie oziębianie 148, 296, 318  
 szybowe piece 17, 323  
 szymoza 461  
 szyna 316  
 szwedowanie skór 657  
 ścieki 43  
 ściągliwość gliny 241  
 śliwowa 564  
 śliwowa fermentacja 540  
 smietana 425  
 środki ochronne od gnicia 210  
 śrut 343  
 światło elektryczne 275  
   " łukowe 275  
   " żarowe 257, 271  
 świece 438, 492  
 świeżenie 398  
   " w ogniskach dy-  
   " marskich 308  
 świeżenie w piecach pło-  
 miennych 313.  
 Talbota sposób ciągły 315  
 talgit 421  
 talgol 421  
 tanina 652, 656  
 tanolina 661  
 tantał 371  
 tapety inkrustacyjne 432  
 tarnowski proces 341  
 tartrazyna 609  
 technologia 1  
 tekstylozowa przędza 525  
 tellur biały 352  
   " blaszkowy 352  
 tellurek srebra 344  
 temperatura 10  
   " zapłonienia 369, 392  
 termit 11, 316, 371  
 termochemja 7  
 termometry (szkło) 230  
 terpentyna 408  
 terpentynowy olejek 408  
 terra di Siena 592  
 terrakota 254  
 testalina 267  
 tetra 414  
 tetraedryt 344  
 tetryl 461  
 tężnie 68  
 Thelena panwie 84, 90  
 Thomasa mączka 169  
   " proces 310  
   " żużel 169  
 tinkal 118  
 tiodwufenylamina 625  
 tiogenowe barwniki 624  
 tioindygo 623  
 tionowe barwniki 624  
 tiosiarczan 85  
 tiosiarczanowe ługowanie 349  
 tkaniny nieprzemakalne 163, 651  
 tlen 33  
 tlenek glinu 174  
   " węgla 7, 11, 270, 304  
 tlenochlorek węgla 603  
 tłuszcz garbarski 417  
   " gęsi 417  
   " jadalny 412, 429  
   " kokosowy 414, 416, 419, 434  
 tłuszcz koński 417  
   " kostny 127, 417  
   " wałkiarski 417  
 tłuszcze 410, 434  
   " sztuczne jadalne 429  
 tłuszczowe kwasy 410, 411  
 tłuszczów analiza 422  
   " eksploatacja 414  
 tokaj 543  
 tolidyna 615  
 toluidyna 601  
 toluol 379  
 tomasówka 313  
 tomasowski proces 310  
 tombak 334  
 tonsil 392  
 topaz 235  
 topniki 241  
 torf 13, 399  
 torfowiska 399  
 torfowy gaz 400  
 torowa ziemia 271  
 torpedo 461



- Trallesa stopnie 567  
 tran 417  
 „ rybi 420  
 „ z wątroby dorsza 417  
 transwalskie złoto 351  
 trass 206  
 trawienie szkła 232  
 trona 72  
 tropeolina 609  
 trotyl 461  
 trójchloroetylen 414  
 trójfenylometan 602  
 trójfenylometanowe barwniki 600  
 trójmetylamina 162  
 trójmetyloglikokol 474  
 trójnitrobenzol 451  
 trójnitrofenol 460  
 trójnitrotoluol 461  
 trójwapniowy fosforan 167  
 trwałość barwników 590, 639, 645  
 trydymit 232  
 trypsyna 424—533  
 trzcinowy cukier 473  
 toaletowe mydło 436  
 tuf 206  
 tunelowe piece 246  
 tusz 594  
 turytle 79, 145  
 Twaddle'a skala 46  
 twaróg 427  
 twardość wody 38, 41  
 „ szkła 318  
 Twitschella metoda 435  
 tygiel grafitowy 256  
 tygłowa stal 316  
 tygłowe piece 178, 302, 325, 340  
 tyrozol 538  
 tytan 371
- U**  
 Uebła retorty 141  
 ugier 592  
 ugór 165  
 ultramaryna 177  
 ultramikroskop 234  
 umbra 594  
 umundurowania farbowanie 645  
 United Alkali Co 73  
 uranowe szkła 234  
 ureaza 533  
 urządzenia odpylające 199  
 urzet 620  
 ustawa o alkaliach 77  
 „ wodna 43  
 utrwalacz 85  
 uwolowe lampki 276  
 uwolowe szkło 231
- V**  
 Vacuum — aparaty p. próżniowe  
 Vareck 116  
 Van't Hoff 99  
 Vidala czerń 624
- Vielle'a proch 463  
 volvic lawa 57
- W**  
 Wakuola 535  
 walce drukarskie 646  
 walcowanie 316  
 walony 657  
 waluta złota 356  
 walcowski tłuszcz 417  
 wanad 371  
 wannы szklarskie 223  
 „ zmianowe 223  
 wapień 181, 193  
 wapnienie 657  
 wapno azotowe 160  
 „ bielące 135  
 „ chude 182  
 „ gaszone 190  
 „ karbolowe 380  
 „ palone 143, 150, 181, 310, 315  
 wapno szare 403  
 „ tłuste 182  
 „ wodotrwałe 205  
 war 489  
 wartość cieplna 6  
 „ opałowa 7, 9, 258, 270  
 warzelnia 555  
 waselina 392  
 Washoe proces 348  
 Waszyngtona światło 273  
 waterjacket, piec z płaszczem wodnym 326, 340  
 watt 127  
 wau 596  
 Wedge'a piec 47, 324  
 Wegwood 252  
 Weldora metoda 122  
 Wenhama lampa 275  
 wełna owcza 630  
 „ sztuczna 630  
 wełny druk 650  
 „ tłuszcz 422  
 wentylator 52  
 wezuwina 609  
 wędzenie 407  
 węgiel brunatny 13, 396  
 węgiel chudy 277  
 „ czarny 451  
 „ drzewny 258, 451, 460, 584  
 węgiel gazowniczy 258, 278  
 „ kamienny 13, 375  
 „ koksowniczy 277  
 „ kostny 172, 481, 496  
 „ listkowy 399  
 „ wylewny 396  
 „ żarzenia 296  
 węglan kwaśny 87, 95  
 węglík krzemu 159  
 „ wapnia 158, 160, 274  
 węglowodany 468  
 węglowodory 259, 384  
 węzownice do chłodzenia 146  
 whisky 574
- wiązanie 191, 200  
 widmo 312, 589  
 wielodziałowa wyparka 95, 105, 477  
 wieżowa metoda 56  
 wilemit 364  
 wilki 325, 339  
 wina bukiet 538  
 „ choroby 542  
 „ skład 544  
 „ ulepszanie 542  
 wino 540  
 „ jagodowe 545  
 „ słodkie 543  
 „ suche 544  
 „ szampańskie 543  
 „ sztuczne 543  
 winogrono 541  
 winowy kwas 545  
 winny ocet 587  
 wirówka 425, 457, 490, 512  
 wiry 189  
 wiskoza 527  
 wiskozymetr 389, 392  
 witeryt 119  
 witrjol miedziany 350  
 „ żelazny 652  
 włosy 630, 654  
 włókna 628  
 „ lniane 629  
 włókno wulkanizowane 525  
 woda 38  
 „ do kotłów 40  
 „ do picia 38  
 „ królewska 356, 357  
 „ pogazowa 153, 264, 288  
 „ w farbiarni 635  
 „ w piwowarstwie 553  
 „ ziemniaczana 509  
 wodniczka 535  
 wodociągi 40  
 wodorotlenek barowy 119  
 „ potasowy 131  
 „ sodowy 95, 131  
 wodoru dwutlenek 119, 631  
 wodoru nadtlenuk 119, 631  
 wodór 131, 259, 276  
 wodzian celulozy 529  
 wolfram 371  
 wolframit 371  
 wolframowa stal 371  
 wolframówka 275  
 wolt 126  
 woltometr 140  
 Wooda metal 372  
 wosk 421  
 „ alg 383  
 „ japoński 419  
 „ kablowy 399  
 „ karnauba 422  
 „ montanowy 399  
 „ owadzi chiński 422  
 „ pszczelny 411, 421  
 „ trupi 383  
 „ ziemny 383, 394  
 woskowane płótno 432



- wódka 563  
 „ francuska 564  
 wrzecionowy olej 391  
 wtórne powietrze 25  
 wulkanizacja 433  
 wybuch 450, 460  
 wybuchowe kapsle 450  
 „ materiały 446  
 wyciągi garbnikowe 656  
 wyciąg z galasówek 652  
 wydajność gleby 165, 472, 508  
 wydaliny 171  
 wylot (paszcza) 302  
 wypalanie 89  
 „ cementu 189, 195  
 „ wyrobów glinianych 243  
 wypałki pirytowe 46, 408, 298, 331  
 wyparka wielodziałowa 70, 95, 105, 485  
 wyparna stacja 105  
 wyprawa skóry 664  
 wyprażanie na stosach 323  
 wysłodki 477  
 wytlewanie 396, 401  
 wytłoczyny 510, 541  
 wytrzymałości badanie 201  
 wytrzymałość na ciśnienie 200  
 wytwarzanie zimna 33  
 wywabowy druk 649  
 wywar 105, 501  
 wywoływacz 615  
 wyżarzanie 309
- Z**abiał 493  
 zacier 554  
 „ gęsty 554, 567  
 zacieranie 551  
 zacierana kadź 555  
 zacierne panwie 556  
 zacieru podatek od 567  
 zagęszczacz 582  
 zagęszczanie farb 646  
 zakwas 575  
 zalewania metoda 555  
 zamrażanie 305  
 zamrozy 339  
 zamszownictwo 661  
 zapalające substancje 447  
 zapalanie chemiczne 450  
 zapalniczka 467  
 zapał inicjalowy 449  
 zapałki 446  
 zapałowy sznur 451  
 zaparzania metoda 475  
 zaprawianie 635, 640
- zaprawy hydrauliczne 192  
 „ powietrzne 190  
 „ wodotrwałe 191  
 zarodniki 535  
 zawisanie naboi 305  
 zbieracz 651  
 zegar gazowy 268  
 zeolity 43, 166, 239  
 zeszklenie 255  
 zgrzyt cyny 363  
 zieleń antracenowa 609  
 „ bremeńska 591  
 „ brunswicka 593  
 „ brylantowa 605, 636  
 „ chromowa 593, 645  
 „ górską 593  
 „ gorzka 593  
 „ malachitowa 604  
 „ olejku gorzkich migdałów 604 636  
 „ Guigneta 594  
 zieleń werońska 594  
 zieleń żółta 596  
 ziemia bieląca 392  
 ziemia okrzemkowa 389, 392, 455  
 ziemie rzadkie 271  
 ziemniaki 165, 508  
 zimno 33  
 zimny bieg pieca 305  
 Ziervogela metoda 349  
 złocone 236  
 złoto 351, 356  
 „ elektrolityczne 356  
 „ koloidalne 234  
 „ listkowe 334  
 „ pisarskie 352  
 „ płóczkowe 351  
 zmydlenia liczba 422  
 zmydlenie 435  
 „ enzymowe 438  
 „ kwasem siarkowym 439  
 zmydlenie w autoklawach 435  
 zmydlenie węglanowe 435  
 zol 241  
 zraszanie pól 44  
 zwęglanie drzewa 400  
 zwierciadła 235  
 „ srebrzone 235  
 zwierciadliste żeliwo 306  
 zużytkowanie padliny 171  
 zymaza 534, 537
- Ż**arna 196  
 żel 241  
 żelatyna 456, 666
- żelatyna miazdząca 456  
 „ rozsadzająca 456  
 żelatynowanie 463  
 żelaza gatunki 294  
 „ statystyka 293, 320  
 żelaziak brunatny 297  
 „ czerwony 298  
 „ magnetyczny 298  
 „ spatowy 297  
 „ węglisty 297  
 żelazocyjanki 163  
 żelazne rudy 293, 298  
 żelazo 292  
 „ elektrolityczne 318  
 „ emaljowane 235  
 „ galwanizowane 368  
 „ kowalne 295, 308  
 „ krzemowe 57, 65  
 „ lane 307  
 „ rodzime 297  
 „ zlewne 295, 310, 320  
 żelazobeton 204  
 żelazocyjanki 162, 265  
 żelazokrzem 306  
 żeliwo 294  
 „ bessemerowskie 307  
 „ białe 306  
 „ hematytowe 307  
 „ lejarские 307  
 „ obojętne 307  
 „ odlewnicze 307  
 „ martenowskie 307  
 „ połowiczne 306  
 „ szare 306  
 „ tomasowskie 307  
 „ zwierciadliste 306  
 żółcień antymonowa 593  
 „ chromowa 593  
 „ diamentowa 613  
 „ indyjska 596  
 „ kadmowa 593  
 „ kwaśna 610  
 „ Martiusa 625  
 „ metanilowa 609, 636  
 „ naftolowa 625, 637  
 „ neapolitańska 593  
 „ trwała 609, 636  
 żółta jagoda 596  
 żółtko 428  
 żut 630  
 żużel 204, 305, 320  
 „ gwiazdzisty 373  
 „ wielkopiecowy 204, 305  
 żywica 431  
 „ damara 431  
 „ kumaronowa 431  
 „ sosnowa 408, 435  
 „ twarda 431



## Spis rzeczy.

<b>Przedmowa.</b>	1
<b>Wstęp . . . . .</b>	6
<b>Wytwarzanie ciepła . . . . .</b>	6
Wartość opałowa 7. — Temperatura 10. — Paliwo stałe 12. O paleniskach 17. — Paliwo ciekłe 24. — Paliwo i palenisko gazowe 25. — Gaz generatorowy (powietrzny) 25. — Gaz wodny 28. Gaz silniczy (mieszany) 30. — Gaz ziemny 33. — Tlen 33.	
<b>Wytwarzanie zimna . . . . .</b>	33
Oziębiarki z kompresorami 34. — Maszyna absorbcyjna z amonjakiem 37.	
<b>Technologia wody . . . . .</b>	38
Woda do picia 38. — Woda do zasilania kotłów 40. — Woda do innych celów technicznych 43. — Wody ściekowe z fabryk i miast 43. przekład <i>J. Harabaszeńskiego.</i>	
<b>Kwas siarkowy . . . . .</b>	45
Surowce i proces prażenia 46. — Metoda komorowa 49. — Metoda wieżowa 56. — Czyszczenie i stężanie kwasu 56. — Metoda kontaktowa 60. — Kwas siarkowy z siarczanów 66. — Siarka 66.	
<b>Sól kuchenna . . . . .</b>	67
<b>Soda, siarczan, kwas solny. . . . .</b>	72
Siarczan 74. — Kwas solny 77. — Soda według metody Leblanca 81. — Odpadki fabrykacji sody 84. — Soda amonjakalna 86. — Wodorotlenek sodowy 95. — Sód 96.	
<b>Sole potasowe . . . . .</b>	98
Chlorek potasu 101. — Siarczan potasu 107. — Sole magnezowe 108. — Brom 110. — Potas 112. — Popiół z roślin morskich. Jod 116. — Chromiany potasu i sodu 117. — Boraks 118. — Związki barowe 119.	
<b>Przemysł chloru . . . . .</b>	121
Chlor z kwasu solnego 121. — Metoda Weldon'a 122. — Metoda Deacon'a 123. — Chlor i kwas solny z chlorku magnezowego 125. — Elektroliza chlorków metali alkalicznych 125. — Chlor i wodorotlenki 127. — Chlor ciekły 134. — Wapno bielące (chlorek wapna) 135. — Elektrolityczne płyny bielące 138. — Chlorany sodu i potasu 139.	
<b>Związki azotowe . . . . .</b>	141
Azotany 141. — Kwas azotowy 144. — Kwas azotowy z powietrza 147. Kwas azotowy z amonjaku 151. — Amonjak 152. — Siarczan amonu 154. — Amonjak syntetyczny 157. — Cyjanamid wapnia (wapno azotowe) 158. — Związki cyjanowe 161.	
<b>Nawozy sztuczne . . . . .</b>	164
Superfosfat 166. — Żużle Thomasa 169. — Nawozy azotowe, potasowe i mieszane 170. — Mączka kostna 172. przekład <i>J. Zawadzkiego.</i>	
<b>Związki glinu . . . . .</b>	173
Siarczan glinu i alun 173. — Glin 175. — Ultramaryna 177. przekład <i>J. Harabaszeńskiego.</i>	
<b>Zaprawy . . . . .</b>	181
Wapno palone 181. — Piece wapienne i cementowe 182. — Zaprawa powietrzna 190. — Cement i zaprawa wodotrwała (wodna) 191. Cement portlandzki 192. — Rozdrażniarki 196. — Cement portlandzki z żużla 204. —	



- Cement romański 205. — Wapno wodotrwałe, cement wapienny 205. — Cementy pucolanowe 206. — Piaskowiec wapienny (sztuczny) 207. — Gips 208. — szkło wodne 209. przekład *L. Kossakowskiego.*
- Szkło** . . . . . 211  
 Białe szkło wapienne i szkła butelkowe 214. — Surowce 218. — Topienie, piece 220. — Wyrób szkła 225. — Szkło lustrzane 227. — Szkło ozdobne kryształowe, ołowiane 229. — Szkło do celów fizykalnych 230. — Szkło kwarcowe 231. — Szkło nieprzezroczyste 232. — Szkło farbowane 233. — Szkła opalizujące 234. — Syntetyczne kamienie szlachetne 235. — Zwierciadła 235. przekład *W. Lesińskiego.*
- Wyroby z gliny** . . . . . 236  
 Gлина 238. — Piece do wypalania wyrobów glinianych 243. — Podział wyrobów glinianych 246. — Porcelana 247. — Kamionka 252. — Fajans 253. — Majolika 254. — Cegły 254. — Materiały ogniotrwałe 255. przekład *K. Czechowskiego.*
- Oświetlenie gazowe** . . . . . 257  
 Przebieg gazowania 259. — Wyrób gazu surowego 260. — Oczyszczanie gazu surowego 263. — Gaz wodny nawęglony 266. — Zbieranie i rozprowadzanie gazu 268. — Własności gazu. — Płomień 269. Światło żarowe Auera 271. — Gaz olejowy 273. — Acetylen 274. — Gaz do balonów. — Wodór 276.
- Koksownictwo** . . . . . 277  
 Przyrządzanie koksu. — Piece do koksowania 280. — Produkty uboczne 286. — Siarczan amonu 286. — Płóczka benzolowa 288. — Gaz świetlny z koksowni 290. przekład *J. Harabaszeuskiego.*
- Metalurgia** . . . . . 292  
 Hutnictwo żelaza 292. — Gatunki żelaza 294. — Żelazo i węgiel 295. — Rudy żelazne 297. — Żeliwo, proces wielkopiecowy 299. — Żelazo kowalne 308. przekład *W. Domańskiego.*  
 Miedź 321. — Stopę miedzi 333. — Ołów 335. — Srebro 343. — Złoto 351. — Platyna 357. — Rteć 358. — Cyna 361. — Cynk 364. — Kadm 368. — Nikiel 368. — Kobalt 370. — Mangan, chrom, wolfram, molibden, tytan 370. — Bizmut 371. — Antymon 372. — Arsen 373. przekład *J. Harabaszeuskiego.*
- Oleje mineralne** . . . . . 375  
 Smoła z węgla kamiennego 375. — Olej skalny 382. — Benzyna 386. — Nafta do oświetlenia 388. — Olej gazowy i olej średni 389. — Oleje smarne 390. — Parafina i gudron 392. — Wosk ziemny 394. — Asfalt 395. — Smoła z węgla brunatnego 396. — Wosk montanowy 399. — Zużytkowanie torfu 399. — Zwęglanie drzewa 400. — Ocet surowy, kwas octowy 403. — Spirytus drzewny, alkohol metylowy 406. — Terpentyna 408. — Kwas szczawowy i mrówkowy 408.
- Tłuszcze** . . . . . 410  
 Otrzymywanie tłuszczów 412. — Tłuszcze zwierzęce 416. — Oleje i tłuszcze roślinne 418. — Oleje utwardzone 419. — Woski 421. — Rozróżnianie tłuszczów 422. — Daty znamienne niektórych tłuszczów 423. — Mleko 423. — Masło 425. — Ser 427. — Margaryna. — Masło sztuczne 428. — Oleje schnące. — Pokosty i lakiery 429. — Lakiery tłuste. — Żywice 431. — Kauczuk 432. — Mydło 434. — Stearyna i świeco 438. — Gliceryna 443 przekład *J. Harabaszeuskiego.*
- Substancje wybuchowe** . . . . . 446  
 Rteć piorunująca 449. — Proch czarny 451. — Proch chloranowy 452. — Oksylikwit 453. — Nitrogliceryna, olej minowy 453. — Dynamity 455. — Bawełna strzelnicza 456. — Aromatyczne związki nitrowe 460. — Substancje rozsadzające, bezpieczne 461. — Prochy bezdymne 463. — Zapałki i fosfor 466.
- Cukrownictwo** . . . . . 468  
 Obraz rozwoju przemysłu cukrowniczego w b. Królestwie Kongresowem 470. — Burak cukrowy 472. — Wyrób cukru surowego. Otrzymywanie soku 474. — Czyszczenie soku dyfuzyjnego 479. — Cedzidla prasowe (błotniarki) 482. — Zagęszczanie soku drogą odparowywania 484. — Przerób cukrzycy. Wyrób cukru surowego 489. — Fabrykacja cukru surowego, schemat 491. — Rafinowanie cukru 493. — Od cukrzanie melasu. Cukier z trzciny cukrowej. Cukier kolonialny 501. — Cukier z sorga, palm i klonów 503.
- Skrobia i cukier skrobiowy . Celuloza** . . . . . 505  
 Skrobia ziemniaczana 508. — Skrobia pszenna 510. — Skrobia ryżowa 512. — Cukier skrobiowy 513. — Cukier przemientony; miód; fruktoza 516. — Substancje



słodzące sztuczne 517.—Dekstryny, guma skrobiowa 518. Celuloza i jedwab sztuczny 519.—Celuloza siarczynowa 520.—Jedwab sztuczny, jedwab z celulozy 526.—Masy plastyczne 529. przekład *J. Babińskiego*.

**Przemysł fermentacyjny** . . . . . 531

Enzymy 531.—Fermentacja 533.—Fermentacja alkoholowa. Grzybki drożdżowe 533. Drożdże winne 537.—Bakterje, grzybki rozsączkowe 538.—Pleśniaki 540.—Wino 540.—Skład wina. Analiza chemiczna 544.—Piwo 545.—Przygotowanie siodu 547.—Przygotowanie brzezki 551.—Fermentacja 558.—Piwo 561.—Specjalne piwa górnej fermentacji 562.—Alkohol. Spirytus 562.—Opodatkowanie spirytusu 567.—Alkoholometria 567.—Gorzelnie ziemniaczane 568.—Gorzelnie zbożowe 574.—Gorzelnie melasowe 574.—Drożdżownie 575.—Drożdże mineralne 577.—Spirytus z drzewa 577.—Dystylacja 578. Rafinowanie surówki 584.—Kwas octowy ze spirytusu 587. Fermentacja mleczna 588. przekład *S. Przemyskiego*.

**Barwniki** . . . . . 589

Barwniki mineralne 590.—Białe 590.—Czerwone i czerwono-brunatne 592.—Zółte 593.—Niebieskie i zielone 593.—Brunatne i czarne 594.

przekład *L. Kossakowskiego*.

Naturalne barwniki organiczne 594. Błękitne 595. Czerwone 595. Zółte 596. Sztuczne barwniki organiczne 597. Barwniki trójfenylometanowe 600. Fuksyna 601. Fiolet anilinowy 603.—Błękit anilinowy 604. Zielen malachitowa 604.—Barwniki fenolowe 605.—Barwniki kwasu ftalowego, ftaleiny 605.—Barwniki azowe 607.—Barwniki dwuazowe 612.—Barwniki zaprawowe i chromujące się 613.—Barwniki dwuaminowe 614.—Barwniki antracenowe 616. Barwniki indygowe 619. Barwniki siarkowe 624.—Barwniki różnych grup 625.—Farby organiczne substancjalne.—626.

przekład *J. Strasburgera*

**Farbiarstwo i drukarstwo** . . . . . 628

Włókna 628. Bielenie 631. Farbowanie 633. Barwniki zasadowe 636.—Barwniki kwasowe 637.—Substantywny barwniki dla bawełny 638.—Barwniki zaprawowe 639.—Barwniki kadziowe 641.—Barwniki siarkowe 643.—Barwniki, tworzone na włóknie 643.—Barwniki mineralne 644.—Farbowanie umundurowania 645. Drukowanie tkanin 646. Niektóre metody drukowania tkanin bawełnianych. Barwniki zaprawowe 647. Barwniki zasadowe 649. Wykończanie 651.

przekład *E. Trepki*.

**Atrament** . . . . . 652

przekład *J. Harabaszeńskiego*.

**Garbarstwo** . . . . . 654

Garbowanie roślinne 656.—Białoskórnicstwo 660.—Garbowanie chromowe 660.—Garbowanie zamszowe 661.—Inne sposoby garbowania 662.

przekład *L. Moździeńskiego*.

**Klej** . . . . . 664

przekład *J. Harabaszeńskiego*.

**Skorowidz** . . . . . 668

**Omyłki dostrzeżone**

str.	wiersz	wydrukowano	powinno być
III cz. I	13 od góry	miast 48	miast 43
"	21 od dołu	chlorki	chlor
"	3 " dołu	wodotrwało	wodotrwałe
IV	14 " "	272	277
"	15 " "	272	277
6	3 od góry	Grahe	Grahl
127	2 " "	wolt/sek	watt/sek
129	18 " "	Brenera	Breuera
136	6 " "	wyłożonych cegłą 4—6m długości	4—6m długości, wyłożonych cegłą
161	opuszczono odsyłać do wiersza 19 od góry: „Z cyjanku wapnia przez zmydlenie pod ciśnieniem otrzymuje się amonjak, który z kwasem azotowym daje azotan amonowy”.		
168	9 od dołu	Ca <sub>4</sub> H(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	CaH <sub>4</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>



42  
800

"	15 "	góry	Körtinga	Körtinga rys 84
170	22	od góry	alimitu	alinitu
176	26	od dołu	str. 124	str. 110
194	3	" "	gazy niż	gazy lepiej niż
222	20	" "	"Dinas"	"dynasowych"
226	w opisie rysunku 118		opuszczono	<i>g h i</i>
335	26	od góry	$Pb_3(PbO_4)_2$	$Pb_3(PO_4)_2$
366	8	od dołu	Humbornie	Hambornie
"	23	od góry	ò	ò
			<b>w części II.</b>	
407	29	od góry	adehydu	aldehydu
425	2	od dołu	seperator	separator
460	1	od góry	nazywany	nazywamy
516	1,5	od góry	barwik	barwnik
526	20	" "	str.	str. 460
529	6 i 7	" "	(tytuły książek) Celuloid	Celluloid
532	5	" "	laktoza	laktaza
541	15	od góry	Odium	Oidium.

---



Uniwersytet Medyczny w Lublinie

nr inw.: G - 28199



BG 1586-R/I

Uniwersytet Medyczny w Lublinie

nr inw.: G - 28200



BG 1586-R/II