

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 45.

9 listopada (27 października) 1904 r.

Rok IV

Teoria i praktyka otrzymywania kw. siarkowego na drodze kontaktowej.

(Dok.).

Przez **d-ra Józefa Gruszkiewicza.**

Z zachowania się reakcyi wobec temperatury wynika, że tylko taki katalizator odda najlepsze usługi, który już w 450° posiada największą dzielność katalityczną.

Te zaś katalizatory, które działają powyżej tej temperatury, nie będą w stanie nigdy przeprowadzić ilościowo zamiany SO₂ w SO₃.

Tlenek żelazowy, którego dzielność jest największa w 600°, zamienia tylko 60–66% SO₂. Dotychczas nie zdołano odkryć lepszego od platyny katalizatora. Stosunek, w jakim Knietzsch używał gazów w swoich pomiarach, odpowiadał równaniu: $2\text{SO}_2 + 3\text{O}_2 = 2\text{SO}_3 + 2\text{O}_2$.

W praktyce przekonano się, że rozcieńczenie gazów spalania aż do wartości 2–3% cząsteczek SO₂ jest korzystne.

Ponieważ reakcyja jest silnie egzotermiczna, więc gazy w zetknięciu z masą kontaktową wydzielają znaczne ciepło; są w stanie ogrzać masę do ciemnego żaru. Próby wykazały, że należy regulować temperaturę katalizatora zarówno ze względu na wydajność, jak i na własności masy, dla której przegrzanie staje się z czasem szkodliwe.

Zwiększenie ciśnienia gazów ma teoretycznie wpływ dodatni na wydajność procesu, ale ciśnienie musiałoby być znaczne i w praktyce nie opłacałoby się.

Jako masa kontaktowa używany jest przeważnie azbest platynowany. Azbest jest wybornym materiałem, a to dla swej porowatości i wielkiej powierzchni w stosunku do swej wagi. Zawartość platyny jest przeważnie trzymana w tajemnicy; Raynod i Preiron mówią o zawartości 5% i większej, aż do 40%, ale to rzadziej. Oprócz azbestu używane bywają, jako podłoża dla platyny: pumeks lub sole rozpuszczalne, na które SO₃ nie działa, więc np. siarczany lub fosforany. Zaletą takiej masy jest jednostajne rozłożenie platyny i łatwy



sposób sporządzania masy. Łatwo jest również przerobić taką masę w razie, jeżeli stanie się nieczynną. Przyrządzanie odbywa się w ten sposób, że roztwór chlorku platynowego i soli, która ma służyć za podłoże dla platyny, odparowuje się i robi się z tego masę ziarnistą o równie wielkich ziarnach.

Wskutek następnego wyprażenia otrzymuje się platynę metaliczną, najdokładniej zmieszaną. Według zapewnień wynalazców, masa, zawierająca 0,1% platyny, jest już bardzo aktywna. W celu nadania masie większej porowatości wprowadza się podczas jej wysychania prąd powietrza o szybkości, zbliżonej do szybkości gazów podczas procesu.

Dodaje się również soli, zawierających wodę krystaliczną, jak gipsu i t. p.

Godnym uwagi jest również sposób, polegający na tem, że tlenki lub wodorotlenki potasowców, alkali ziemnych lub soli tychże o reszcie kwasowej lotnej, miesza się z solami o zasadzie lotnej a reszcie kwasowej trudno lotnej, np. siarczanami lub fosforanami amonowemi i zmieszane razem wypraża, wskutek czego następuje podwójna wymiana i lotne części, uchodząc, zostawiają pory. Platyna może być wprowadzona przed albo po ogrzaniu.

W razie gdy masa kontaktowa straciła swą aktywność, należy aparat wyłączyć i masę zregenerować. To regenerowanie odbywało się dawniej przez ługowanie azbestu platynowanego wodą królewską. Sposób ten był uciążliwy i powodował straty w platynie. Obecnie regenerowanie odbywa się przez przepuszczanie przez aparat kontaktowy chloru, który zamienia szkodliwe domieszki w lotne chlorki. Te same usługi oddaje i para wodna według doświadczeń fabryki w Hoechscie.

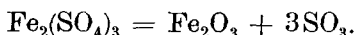
Z innych katalizatorów zasługuje na uwagę tlenek żelaza, Fe_2O_3 , sam lub w połączeniu z platyną, która to kombinacja ma tyle zalet, że wydaje się stanowczo najodpowiedniejszą dla procesu technicznego.

Działanie katalityczne tlenku żelaza rozpoczyna się w 600° , a więc o całkowitej przemianie SO_2 mowy być nie może; natomiast szybkość reakcyi jest większa w tej temperaturze, a może być jeszcze zwiększona przez użycie większej powierzchni masy kontaktowej. Przychodzi to tem łatwiej, że do tego celu mogą być użyte wprost wypalki pirytowe, będące zawsze pod ręką w fabryce. Ogrzewanie zwiększonej masy katalizatora nie kosztuje więcej, bo się odbywa na koszt ciepła, uchodzącego z pieców pirytowych. Gazy po wyjściu z przyrządów, wypełnionych tlenkiem żelaza, idą do wież z kwasem siarkowym celem zabsorbowania SO_3 , następnie filtruje się je na sucho i wprowadza do przyrządu z platyną, gdzie reakcyja dobiega do końca. Tym sposobem zaoszczędza się znacznie koszt platyny. Dalszą zaletą tlenku żelaza jest to, że gazy spalania nie wymagają tak starannego oczyszczenia, mogą zawierać nawet arsen, który zostaje zatrzymany przez tlenek żelaza i powiększa jego dzielność katalityczną w przeciwstawieniu do platyny, której szkodzą już najdrobniejsze ilości arsenu. Niezbędnym warunkiem dobrego działania tlenku żelaza jest jego suchość. Wypalki, które choćby tylko przez kilka godzin prze-

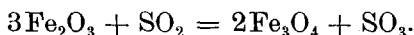


leżały na wolnym powietrzu, tracą w wysokim stopniu aktywność. Celem otrzymania zupełnie suchych wypazków, należy spalać piryt zapomocą powietrza, poprzednio wysuszonego nad kwasem siarkowym. Zauważono również, że wypački, napojone siarczanem żelazowym, zyskują na aktywności.

Proces katalityczny, odbywający się w razie użycia tlenku żelaza, polega według Lungego na tworzeniu się siarczanu żelazowego, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, z SO_2 , Fe_2O_3 i O w temperaturze ciemnego żaru, poczem w wyższej temperaturze następuje rozkład w myśl równania:



Ponieważ temperatury tworzenia się i rozkładu siarczanu żelazowego leżą blisko siebie, więc obie te reakcje, odbywając się obok siebie, wywołują pewien stan równowagi zależnie od temperatury. Można również tłumaczyć tę reakcję w sposób następujący:



Oprócz platyny i tlenku żelaza odkryto bardzo wiele innych ciał, działających katalitycznie, a mianowicie metale z grupy platynowców, następnie kwasy: wanadowy, fosforowy, wolframowy, molibdenowy; tlenki i siarczany: żelaza, kobaltu, niklu, miedzi, srebra, manganu, kobaltu; tlenki ceru, dydymu, lantanu, cyrkonu, toru, tytanu, krzemu i wiele metali z grupy pierwiastków rzadkich. Z tych wszystkich jednak katalizatorów używane są platyna i tlenek żelaza, a połączenia wanadowe zdają się zapowiadać również dobre wyniki.

Budowa przyrządów kontaktowych bywa bardzo rozmaita, zależnie od tego, czy się używa platyny, czy tlenku żelaza.

W razie użycia azbestu platynowanego nadaje się najlepiej przyrząd, składający się z szeregu rur żelaznych, pionowo umieszczonych w większym cylindrze. Przez środek każdej rury przechodzi oś żelazna, na której w pewnych niewielkich odstępach osadzone są krążki żelazne dziurkowane, a na nich w warstwach rozpostarty azbest platynowany, tak, że poszczególne warstwy nie stykają się ze sobą. System ten zapobiega zbijaniu się azbestu pod wpływem ciśnienia gazów, przyczem warstwy stawiają tylko nieznaczny opór gazom, a temperatura reakcji rozkłada się na poszczególne warstwy, wskutek czego nie następuje nigdzie przegrzanie się masy.

Gorące gazy, uchodzące z przyrządu, ogrzewają świeżo napływające. Regulowanie odbywa się albo w ten sposób, że się tylko część gazów z reakcji używa do ogrzewania gazów spalania, albo przez dopuszczanie zimnych gazów spalania do wnętrza przyrządu. Gazy po przejściu jednego tylko przyrządu zawierają zazwyczaj jeszcze SO_2 , tak, że należy je przeprowadzić przez drugi, a nawet i trzeci przyrząd podobnej konstrukcji, aż zostaną ostatecznie tylko ślady SO_2 . Jeżeli pierwszy przyrząd w działaniu osłabnie, odwraca się kierunek gazów albo zupełnie w ten sposób, że pierwszy przyrząd staje się ostatnim, albo też wyłącza się go i jako końcowy używa zupełnie świeżo



przygotowany. Korzystne jest także odwracanie kierunku gazów w samym przyrządzie. Do ogrzewania gazów czystych, napływających do katalizatora, można używać również ciepła gazów surowych, unoszących ze sobą 90% ciepła, wytworzonego w piecach. Według teoretycznych obliczeń Hurtera, temperatura gazów spalania powinna wynosić 800–900°. Bezpośrednie pomiary Krutwiza i Dumoncourta wykazały 650–750°. Ta metoda ogrzewania gazów nie jest tak prosta, jak poprzednia, używająca ciepła katalizatorów i nie pozwala na dokładniejsze regulowanie temperatury reakcji.

Przyrządy kontaktowe (systemu Schrödera) mają również formę pieca z przegrodami z sit, na których rozłożona jest masa. Temperatura każdego przedziału jest kontrolowana przez osadzony w niej i na zewnątrz wystający pirometr. Piec taki miewa jeszcze kilka przedziałów wolnych dla chłodzenia powietrzem. Urządzenie to zapobiega przepalaniu się masy w środkowej części pieca najmniej chłodzonej i podwyższa wydajność z 85% do 96–98%.

Dla każdej koncentracji gazów (zawartości SO_2) i dla danej temperatury istnieje pewna najbardziej korzystna koncentracja platyny w masie kontaktowej. Na tem opiera się system wprowadzania gazów, zawierających najwięcej SO_2 , do katalizatorów, ubogich w platynę. Gdy reakcja się rozwinęła, gazy idą przez masę ubogą, aby zdysocjowaną część SO_3 połączyć napowrót. O korzyściach pracowania w wyższej temperaturze w pierwszym przyrządzie i częściowej absorpcji SO_3 w drodze między jednym a drugim przyrządem, była już mowa poprzednio.

Przyrządy kontaktowe dla Fe_2O_3 mają konstrukcję bardzo uproszczoną; są to piece z rusztem, na którym leży warstwa odpowiednia wypałów pirytowych. Gorące gazy spalania po przejściu komory pyłowej przechodzą przez warstwę tlenku żelaza, przyczem większa część SO_2 ulega zamianie na SO_3 . Po wyjściu z pieca gazy filtruje się na sucho przez warstwy pumeksu lub azbestu i wprowadza do przyrządu z masą platynowaną. Ponieważ gazy nie zawierają już wiele SO_2 , więc po zetknięciu się z masą platynowaną wydzielają tylko niewiele ciepła i dlatego zbytecznym jest osobne regulowanie temperatury w przyrządzie.

System ten pozwala na znaczne uproszczenie w oczyszczaniu gazów. Związek fabryczny w Mannheim zapewnia, że wskutek zastosowania tlenku żelaza i suchych filtrów, otrzymuje się gazy tak czyste, że zatrucie masy platynowej jest zupełnie wykluczone.

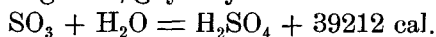
Do wyłącznego używania wypałów pirytowych, napojonych siarczanem żelazowym, bez pomocy platyny, służy piec mechaniczny, skonstruowany przez fabrykę Meister, Lucius i Brüning w Hoechście. Przyrząd ten składa się z rury żelaznej, obracanej naokoło swej osi podłużnej ¹⁾. Rura łączy piec pirytowy z komorą pyłową i jest zlekka nachylona w kierunku pieca. U górnego wylotu rury wprowadza się elewatorem wypałki, które następnie po łopat-

¹⁾ Chemik Polski, t. III, str. 424.



kach, osadzonych wewnątrz rury, przesypuje się na dół do zbiornika, sąsiadujące z piecem parytowym, skąd elewator zabiera je napowrót w górę. Zewnątrz rura jest izolowana, aby zapobiedz ochładzaniu się gazów. Gazy spalania, idąc w kierunku przeciwnym, spotykają zawsze świeże warstwy tlenku żelaza. W górnej, chłodniejszej części rury następuje zapewne tworzenie się siarczynu żelazowego, który, spadając niżej w gorętsze miejsca, rozkłada się na tlenek żelaza i SO_3 . O ile system ten okaże się praktycznym, o tem na razie trudno jeszcze sądzić. W każdym razie usiłowania, mające na celu zastąpienie drogiej platyny przez inny tańszy katalizator, a w tym przypadku nie kosztujący tlenek żelaza, mają dla praktyki wielką doniosłość.

Bezwodnik siarkowy daje jak wiadomo z wodą kwas siarkowy, przyczem reakcja jest bardzo energiczna, gdyż wydziela 39 212 cal.



Należałoby przypuszczać, że woda będzie najlepszym środkiem do zagęszczania SO_3 . Przekonano się jednak, że woda nie nadaje się zupełnie, a to z dwu przyczyn. Najpierw reakcja jest zbyt gwałtowna, a następnie SO_3 , wprowadzony do wody, porywa za sobą cząstki pary wodnej i tworzy mgłę, trudną następnie do zagęszczenia. Zamiast wody używa się więc kwasu siarkowego 97--99%, który w tem stężeniu najlepiej zagęszcza SO_3 . W miarę, jak stężenie kwasu wzrasta, dodaje się wody, tak, aby kwas zawierał stale około 88% H_2SO_4 . Naczynia absorpcyjne mogą być zrobione z żelaza lanego. Dla kwasu siarkowego dymiącego używa się naczyń z żelaza kutego, gdyż z praktyki okazało się, że naczynia z żelaza lanego wprawdzie nie ulegają zbyt działaniu kwasu, ale natomiast łatwo pękają. Pochodzi to stąd, że kwas siarkowy dymiący wchodzi w pory naczyń, gdzie zostaje częściowo zredukowany na SO_2 i H_2S , przyczem z węgla, który jest zawarty w żelazie, powstaje CO_2 . Gazy te wytwarzają silne ciśnienie i rozsadzają ściany. Kwas siarkowy, zawierający 27% wolnego SO_3 , działa tak słabo na żelazo, że można otrzymać kwas, zawierający nie więcej, niż 0,003—0,001% żelaza, co dla pewnych celów, np. do napełniania akumulatorów, jest bardzo cenną własnością.

Jeżeli celem fabrykacji jest kwas siarkowy rozcieńczony, to można użyć do tego odpowiednio skonstruowanych wież, w których kwas, spływający z góry, styka się z prądem gazów, zawierających SO_3 . Resztę nie zagęszczonego SO_3 należy jednak zagęszczać w kwasie siarkowym 98%-owym. Można również rozwadniać kwas siarkowy stężony, wlewając go do zbiorników, wypełnionych wodą i chłodzonych zewnątrz wodą.

Cechą obecnego stanu fabrykacji kwasu siarkowego metodą kontaktową jest różnorodność systemów, używanych przez rozmaite zakłady fabryczne. Systemy te, wypracowane i opatentowane przez fabryki, dają się według Lungego podzielić na:

- A) wyłącznie kontaktowe,
- B) używające komór w połączeniu z przyrządami kontaktowymi.

Do klasy A należą systemy:



Badeńskiej fabryki aniliny i sody w Ludwigshafenie nad Renem; fabryki farb dawniej Meister, Lucius i Brüning w Hoechście nad Menem; towarzystwa akcyjnego przemysłu cynkowego dawniej Grillo; związku chemicznego fabryk w Mannheimie.

Do klasy B należą:

Huty w Muldenie koło Freiburga i system H. Rabego, funkcjonujący również i bez komór.

Oprócz tego istnieje jeszcze więcej odmian tych zasadniczych systemów; te są własnością bądź prywatną wynalazców, bądź też mniejszych zakładów fabrycznych. Powodem istnienia tak licznych odmian są nie tyle może szczególne zalety tychże, ile dążność do obejścia głównych patentów, w celu uchylecia się od nabywania kosztownych licencyj. Niektóre fabryki, jak np. Chapman Messel i S-ka w Silvertownie i fabryka Tentelewa w Petersburgu, mają własny sposób, trzymany w tajemnicy.

W sprawozdaniu naszym ominęliśmy opisy poszczególnych systemów, uwzględniając głównie nieulegającą zmianie stronę teoretyczną i zasadnicze warunki procesu, wspólne wszystkim systemom.

Obecnie kwas siarkowy dymiący jest otrzymywany wyłącznie metodą kontaktową. Oprócz tego otrzymuje się jednak znaczne ilości kwasu stężonego, dla którego system kontaktowy jest również odpowiedniejszy, niż komorowy. Liczbę zakładów, pracujących tą metodą, trudno oznaczyć, brak jest bowiem zupełnie wykazów statystycznych w tym kierunku.

W każdym razie jest ona już bardzo znaczna, skoro np. wiadomo, że sposobem Schrödera pracują obecnie 23 fabryki w Europie, Ameryce i Afryce południowej.

Prof. Lunge z Zurychu, w sprawozdaniu zeszłorocznym o stanie fabrykacji kwasu siarkowego na zjeździe chemików w Berlinie, wyraził zdanie, że system komorowy będzie mógł zapewnić sobie rację bytu na przyszłość tylko nadzwyczajnym zredukowaniem kosztów fabrykacji, amortyzacji kapitału, a co za tem idzie zmniejszeniem kosztów zakładowych.

Że w istocie system kontaktowy swoją konkurencją przyczynił się do tego, że fabryki komorowe postarały się pracować ekonomiczniej, o tem świadczą liczne ulepszenia, poczynione w ostatnim lat dziesiątku.

Ulepszenia te zdążają do ograniczenia ilości saletry, jak również do zagęszczania kwasu siarkowego z pominięciem kosztownych retort platynowych. O ile jednak pierwszy cel, zaoszczędzenie saletry, zdołano osiągnąć przez wprowadzenie ulepszonych konstrukcyj wież Gay-Lussaca i Glovera, zastosowanie komór o przekroju owalnym i przyrządów chłodzących systemem Meyera, jak również wprowadzanie wody rozpylonej zamiast pary wodnej do komór, to jednak zagęszczanie kwasu siarkowego pozostaje dotychczas, mimo licznych usiłowań, procesem skomplikowanym i kosztownym.

Z nowszych projektów znalazł zastosowanie sposób Zannera zagęszczania kwasu w naczyniach, umieszczonych w kanałach gazowych między piecami



pirytowemi a wieżą Glovera. Sposób ten zdąza do zaoszczędzenia materiału opałowego i stężenie ma się odbywać prawie bez kosztów.

Jednakże korzyści te są w znacznej części pozorne, gdyż tym sposobem odbiera się ciepło, potrzebne niezbędnie dla procesu denitryfikacyjnego w wieży Glovera. W razie uszkodzenia, pęknięcia naczyń z kwasem, powstaje poważne niebezpieczeństwo dla pieca pirykowego. W końcu kwas tą drogą otrzymany zawiera produkty, zanieczyszczające gazy spalenia.

System Kesslera używa ciepła gazów z osobnego paleniska, a więc względnie czystych. Panwie, w których mieści się kwas, są żelazne, wyłożone cegielkami z lawy bazaltowej.

Jakkolwiek materiał ten jest odporny na działanie kwasu, to jednak spojenia azbestowe cegiełek z powodu nierównego rozszerzania się żelaza i lawy pod wpływem ciepła pękają i kwas dostaje się do żelaza, niszcząc je bardzo szybko. W literaturze technicznej spotykamy wprawdzie pochlebne wzmianki, zredagowane często przez właścicieli stosownych patentów, tak o systemie Kesslera, jak i Krella, używającego rur z żelaza lanego, jednakże w praktyce dają się słyszeć mniej pochlebne opinie i zaprzeczenia, jakoby tym sposobem wogóle można było otrzymywać kwas 97—98%-owy.

Prawda zapewne leży pośrodku, to znaczy, że przyrządy te nie wytrzymują dłuższego działania kwasu w wysokiej temperaturze, że chcąc pracować bez przerwy, należy bądź co bądź używać retort platynowych, które jedynie okazują się do tego celu przydatne.

Dalszem usiłowaniem w celu zmniejszenia kosztów zakładowych fabryki systemu komorowego jest projekt zastąpienia częściowego komór wieżami systemu Lunge-Rohrman-Hiller. Wieże te wypełnione są sitami kamionkowemi w ten sposób, że kwas spływając przez dziurkę sita spada na miejsce, położone między czterema dziurkami sita następnego, rozpryskuje się i w drodze swej napotyka gazy, idące z dołu do góry. Tym sposobem uzyskuje się dokładne zmieszanie się gazu i stykanie się tegoż z płynem na wielkiej przestrzeni. Wieże te, pod względem teoretycznym wybornie pomyślane, w razie używania kwasu nieczystego, zawierającego szlam, wkrótce przestają należycie funkcyonować z powodu zatykania się otworków sita. Ciąg gazów słabnie i wieże trzeba poddawać dokładnemu oczyszczeniu, wymagającemu wiele czasu i trudu. Wieże te pozwalają na znaczne zmniejszenie komór i włącza się je między ostatnią komorą a wieżą Gay-Lussaca.

Projekt ten rozszerzono nawet aż do zupełnego zastąpienia komór szeregiem takich wież, z których pierwsza miała spełniać rolę wieży Glovera a ostatnia Gay-Lussaca. Doświadczenia jednak nie wydały pomyslnych rezultatów. Znaczne zmniejszenie przestrzeni pociąga w każdym razie za sobą silne podwyższenie temperatury, które dla reakcyi jest szkodliwe. Możliwoby zapewne wieże chłodzić sztucznie wodą, ale wątpliwem jest, czy uzyskanie lepszej wydajności opłaciłoby koszt pracy, potrzebnej do krążenia wody w chłodnicach. Wieże te nie pozwalają na uzyskanie mocniejszego kwasu, jak w razie



użycia komór, nie mogą więc pod tym względem konkurować z systemem kontaktowym.

O ile więc coraz to liczniejsze pomysły ulepszeń systemu komorowego dowodzą gorącej walki z metodą kontaktową na polu produkcji, o tyle znowu z tych usiłowań staje się widocznym, że trudno jest w ogólności zdobyć się na zasadniczą nowość, pozwalającą zaoszczędzić koszty zakładowe i ruchu; zdaje się być niedaleką chwila zupełnego wyrugowania komór przez przyrządy kontaktowe.

Pierwszy krok w tym kierunku uczyniła największa fabryka kwasu siarkowego na kuli ziemskiej w Ludwigshafenie nad Renem, burząc swoje olbrzymie komory i wprowadzając natomiast system kontaktowy, wypracowany przez R. Knietscha.

Produkcya roczna tej fabryki najwymowniej świadczy, jak doniosły wpływ wywarło zastosowanie tej nowej metody i przedstawia się w liczbach następujących:

W r. 1888	produkcya	roczna	wynosiła	18 500 t	SO ₃
" 1894	"	"	"	39 000 t	"
" 1899	"	"	"	89 000 t	"
" 1900	"	"	"	116 000 t	"

Na zakończenie podajemy zestawienie kosztów fabrykacji kwasu siarkowego systemem kontaktowym według sprawozdań, ogłoszonych przez Fr. Lüttego i H. H. Niedenföhra. Obadwaj ci autorowie zaliczają się do wybitnych pracowników na polu ulepszeń systemu komorowego i liczby, podane przez nich, zasługują tembardziej na uwagę, że możnaby je uważać raczej za stronne na rzecz systemu komorowego.

Ogólne koszty zakładowe fabryki na produkcję dzienną w ilości 20000 kg monohydratu (kwasu siarkowego 100%) obliczają na 480000 franków. Teren pod fabrykę wynoszący 1850 m² (1 m² po 24 fr.) kosztuje 44000 fr. Licząc 5% na oczynszowanie kapitału i 7,5% na amortyzację, na 100 kg monohydratu wypada 0,804 fr. Licencya patentu wynosi 90000 — 180000 fr. Oczynszowanie i amortyzacya licencyi dochodzi w sumie od 10,4 — 20,9%. Jeżeli piryt zawiera 50% siarki, a wydajność osiąga 97 — 98%, to licząc 100 kg pirytu po 2,40 fr. i odtrąciwszy wartość wypalków, wypada na 100 kg kwasu 1,54 fr.

Wydatek węgla w systemie Rabego wynosi 18,5 — 22% na 100 kg H₂SO₄. Licząc maksymalnie 22%, to wobec ceny 19,20 fr. za 1 t węgla, wypada na 100 kg kwasu 0,422 fr.

Koszty wynagrodzenia za robotę przy obsłudze pary, rusztów, dostawy i odstawy pirytu są te same co dla kwasu komorowego. Ruszty mechaniczne wymagają 9, ręczne 13 robotników. Do samego wytwarzania kwasu potrzeba 6, a najmniej 4 robotników, a więc w sumie 13 — 17 ludzi po 3 fr. 60 ct. dziennie, co czyni koszt na 100 kg kwasu 23,4 — 30,6 ct.



Zestawienie kosztów.

	Na 100 kg monohydratu	
	minimum	maximum.
Piryt	1,540 fr.	1,540 fr.
Węgiel	0,192 „	0,422 „
Robotnik	0,234 „	0,306 „
Naprawy	0,144 „	0,168 „
Amortyzacja i oczynszowanie kapi- tału zakładowego	0,804 „	0,804 „
Amortyzacja i oczynszowanie li- cencji	0,125 „	0,251 „
100 kg monohydratu kosztuje . . .	3,039 fr.	3,491 fr.
100 kg kwasu 93% kosztuje . . .	2,82 „	3,24 „
100 „ „ 97% „	2,96 „	3,39 „
W przeciwstawieniu do tych cen kosztuje:		
100 kg kwasu 93% otrzymanego sy- stemem komorowym i zagęszczono- nego w przyrządzie platynowym	3,07 „	3,38 „
100 kg kwasu 93% stężonego w przy- rządzie Kesslera średnio	3,07 „	—
100 kg kwasu 97% stężonego w przy- rządzie platynowym połączanym	4,00 „	—

Z zestawienia tego uwidoczni się, że dla fabrykacji kwasu 93 — 97% stanowczo korzystniejszy jest system kontaktowy.

Lüty i Niedenföhr utrzymują, że 100 kg monohydratu w postaci kwasu komorowego 60° Bé (78,04% H₂SO₄), otrzymanego po zastosowaniu najnowszych ulepszeń, kosztuje najmniej, bo tylko 2,80 fr. i wyciągają z tego wniosek, że najracjonalniej byłoby otrzymywać kwas siarkowy, łącząc oba systemy razem, t. j. otrzymując kwas 60° Bé w komorach i zagęszczając go następnie systemem kontaktowym.

Kombinacja taka może być zapewne korzystną tylko dla fabryk posiadających już komory, gdyż umożliwiałaby równocześnie powiększenie produkcji, nie może jednak odnosić się do fabryk świeżo powstających, już z tej przyczyny, że korzyści te są natury chwilowej.

W obliczeniu Lütego i Niedenföhra niektóre pozycje wzięto stanowczo zawysoko, zwłaszcza koszty licencji są dość już znacznie mniejsze.

Podajemy na dowód ofertę jednej z firm niemieckich, której specjalnością jest zakładanie fabryk systemu kontaktowego.

Koszty budowy:

Budynek fabryczny	23 530 fr.
1200 m ² terenu	7 060 „
Przyrządy chemiczne	70 590 „
Koszty pary, światła i wody	14 120 „



	Z przeniesienia	115 300 fr.
Platyna (masa kontaktowa)	24 700 „
Udzielenie licencji	12 000 „
		<hr/>
		152 000 fr.
Koszty ruchu z produkcją dzienną 16 000 kg H ₂ SO ₄ :		
3580 t pirytu (43% siarki) po 20 fr.	71 600 fr.
650 „ węgla po 18 fr.	12 705 „
5500 dni roboczych po 3 fr.	16 500 „
Naprawa i zużycie przyrządów	11 765 „
15% oczynszowania i amortyzacji od		
152 000 fr.	22 800 „
		<hr/>
5000 t monohydratu kosztuje	135 000 fr.
5128 t kw. siark. 97,5% kosztuje to samo.		
100 kg kw. siark. 97,5% kosztuje	2,64 „
100 „ „ „ 93% „	2,52 „

Na tem miejscu pozwalamy sobie jeszcze zwrócić uwagę przemysłowców z Królestwa Polskiego na korzyść założenia fabryki stężonego i dymiącego kwasu siarkowego w Galicyi. Zapotrzebowanie roczne kwasu siarkowego w Galicyi wynosi przeszło 2000 wagonów, czyli że dziennie zużywają tam około 50 000 kg kwasu głównie do rafinowania nafty. Zapotrzebowanie to nie jest jeszcze tak znaczne i z pewnością powiększyłyby się w razie niżenia cen kwasu. Jedyna galicyjska fabryka kwasu siarkowego, pracująca systemem komorowym, znajduje się w Gorlicach i należąc do związku kartelowego, utrzymuje ceny wysokie, bo dochodzące za 100 kg kwasu 97% do 11 koron w razie większego, a do 20 koron w razie mniejszego odbioru.

Do tego dołącza się i względ, że główni odbiorcy, w centrum przemysłu naftowego i wosku ziemnego w Drohobyczu i Borysławiu, płacą znaczną sumę za przewóz kwasu na przestrzeni 240 km z Gorlic do Drohobycza.

Założenie więc drugiej, niezawisłej od kartelu, fabryki w Galicyi, opartej na systemie kontaktowym, w miejscowości najbliższej terenu konsumującego, byłoby bardzo korzystną lokacją kapitału i zarazem silną podporą dla rafinerij naftowych.

O A K T Y N I E.

Z pomiędzy własności chemicznych aktywnu, wymienić tu można tylko następujące: gdy strącamy siarczany nierozpuszczalne, a zwłaszcza siarczan baru, aktywnu ulega również strąceniu; strąca go także wraz z ziemiami rzadkimi kwas szczawiowy, a część najbardziej aktywna, jaką p. Debiernie otrzymał w pierwszych swych poszukiwaniach, zawierała głównie tor, którego widmo zostało rozpoznane przez Demarçaya. Jednakże już wówczas Debiernie pisał: „nie można twierdzić na pewno, że radioaktywna ta substancja pójdzie śladem toru we wszystkich jego reakcyach“.



I rzeczywiście, ilość toru, jaką z wielkim trudem otrzymać można z ziem rzadkich blendy smolistej, jest niezmiernie mała, a chociaż tor ten jest mocno aktywny, to jednak zawiera on dość drobny tylko ułamek całej ilości aktynu, znajdującego się w owych ziemiach, ponieważ po usunięciu z nich toru, zawierającego aktyn, aktywność tych ziem nie o wiele się zmniejsza. Rozdzielając dalej, można stwierdzić, że aktywność ześrodkowuje się w ziemiach cerowych i że w tych ostatnich, część cerowa jest bardziej aktywna, aniżeli część lantanowa lub dydymowa. Tych to substancyj, których skład pod względem chemicznym jest zmienny, Debierne użył do zbadania własności radioaktywnych aktynu i, jak dotąd przynajmniej, nie zdołał znaleźć ani jednego faktu, któryby pozwolił ustalić jakąkolwiek różnicę w rodzaju aktywności tych rozmaitych próbek.

Co dotyczy radioaktywności, przypomnieć się tutaj godzi, że jeśli promieniowanie aktynu mało różni się od promieniowania radu, to zato emanacja pierwszego ciała pozwala je scharakteryzować z wielką łatwością. Wbrew temu, co spostrzedz można dla radu, emanacja aktynu wydziela się bardzo łatwo ze związków stałych, a jonizacja, przez nią wytwarzana, jest daleko silniejsza od tej, jaką sprowadza promieniowanie ciała stałego. Emanacja ta wywołuje fosforescencję rozmaitych substancyj, w szczególności siarczku cynku, który podobnie jak od radu, okazuje zjawisko iskrzenia się, odkryte przez Crookesa. Wreszcie, prawo ubywania emanacji aktynu streszcza się w tem, że emanacja ta zmniejsza się do połowy po upływie 4-ch sekund, oraz radioaktywność indukowana spada do połowy po 40 minutach. Te stałe czasu są dla aktynu liczbami charakterystycznymi, które możnaby przyrównać do odległości linii widmowych, odległości cechujących pierwiastki chemiczne.

W kilka lat po podaniu do wiadomości wyników prac Debiernea nad aktynem, Giesel ogłosił o istnieniu substancji radioaktywnej, której pierwotnie nadał miano „ciała emanacyjnego“, a następnie nazwę „emanu“ (emanium). Główne własności tego ciała, wskazane przez Giesela, są następujące: substancja radioaktywna zostaje w procesie strącania siarczynu baru, zawierającego rad, a otrzymanego z blendy smolistej; strąca ją także wraz z ziemiemi rzadkimi kwas szczawowy, a badanie spektroskopowe, dokonane przez Rungego i Prechta, wykazało, że produkt najbardziej aktywny, jaki otrzymał Giesel, zawiera głównie lantan oraz nieco ceru. W stanie związku stałego substancja ta, ów eman, wydziela również znaczne ilości emanacyj, które wywołują fosforescencję i iskrzenie się siarczku cynku. Lecz Giesel nie podał dotąd stałych czasu, charakterystycznych dla zanikania tej emanacji, ale stwierdził taki sam wpływ aktywacji na sole barowe, jaki wywiera aktyn i jaki opisano poprzednio.

Uderzające analogie, które zachodzą pomiędzy substancją Giesela a aktynem, naprowadziły Debiernea na myśl, że dwa te ciała są ze sobą identyczne. Pogląd ten przyjął Rutterford w książce swej „O radioaktywności“. Wreszcie, w czasie niedawnej bytności Giesela w Paryżu, Piotr Curie, pani Curie, Giesel i Debierne dokonali kilku spostrzeżeń porównawczych nad zjawiskiem fosforescencji, wywołwanem przez emanacje dwu powyższych substancyj i otrzymali wyniki identyczne.

Identyczność ta stwierdzona została świeżo w pracy panny Brooks nad radioaktywnością indukowaną. Badając próbki substancji, sprowadzone od samego Giesela, autorka otrzymała dla stałej czasu (w prawie ubywania radioaktywności indukowanej) tę samą liczbę, którą Debierne otrzymał z aktynem; panna Brooks wnioskuje stąd, że dwie te substancje są identyczne.

Nie ulega więc wątpliwości, że lantan aktywny Giesela zawiera tę samą substancję radioaktywną, co i tor aktywny, spreparowany przez Debiernea. Nadto, posługując się bardzo aktywnymi preparatami, Debierne zdołał otrzymać zjawiska fosforescencji przynajmniej tak świetne, jak te, o których mówi Giesel.



Wobec tego substancję radioaktywną Giesela należy oznaczać wyłącznie mianem aktywnu, a wszystkie prace, poświęcone „ciału emanacyjnemu lub emanowi“, odnieść do pierwiastku radioaktywnego, aktywnu.

Zresztą, łatwo jest zrozumieć, że różnice w naturze pierwiastków, towarzyszących aktywnowi, są zależne od bardzo małej jego ilości, oraz że zachodzi wielka analogia pomiędzy własnościami chemicznymi toru a różnych ziem rzadkich i wreszcie, że używane bywają różne metody koncentracji.

Tak np. krystalizacja cząstkowa części lantanowo-dydymowych może dać wynik wręcz odwrotny w porównaniu z tym, jaki otrzymał Giesel.

P. Urbain, dokonał w swem laboratorium krystalizacji cząstkowej podwójnego azotanu manganu i ziem aktywnych: lantanu, dydymu i t. d., otrzymanych z blendy smolistej. Po 1500 krystalizacjach lantan, praeodym, neodym i samar pooddzielały się w porządku wyżej wymienionym, przyczem części lantanowe, które są najmniej rozpuszczalne, okazały się prawie zupełnie obojętnymi, gdy tymczasem części najbardziej rozpuszczalne: neodym i samar ujawniały niezmiernie wysoki stopień aktywności. Tym więc sposobem zdołano niejako ześrodkować aktywność na neodymie i samarze.

Poznać dokładnie własności chemiczne aktywnu będzie można dopiero wtedy, gdy otrzymamy to ciało w stanie czystym w ilościach, nadających się do badania.

(Debierne, *Compt. Rend.* 3 października 1904).

H. S. B.

Zastosowania podsiarczynów (hydrosiarczynów) w kolorystyce¹⁾.

Znakomity środek redukujący, produkt połączenia podsiarczynu metalu alkalicznego i aldehydu mrówkowego znajduje się obecnie w handlu w dwu postaciach: „podsiarczyn NF“ (hydrosulfit NF) (Hoechst) i hiraldyt (Cassella). Pierwszy jest pomysłem grupy chemików z fabryki „E. Zündla“ w Moskwie, a mianowicie: Schwarza, Baumanna, Sundera i Thesmara, a drugi patentowany został przez L. Descamps z Lille.

Z bardzo licznych zastosowań pomienionych, prawie identycznych preparatów, zwraca uwagę użycie ich do przygotowania „płynów do napajania“ (napojów) z barwników nierozpuszczalnych, gallocyaninowych. Dodany do nich podsiarczyn przeobraża je w rozpuszczalne leukozasady, co sprawia, że płyn do napajania zachowuje niezmiennie swą klarowność

Dzięki temu sposobowi umożliwione zostało szersze zastosowanie pięknego barwnik de la Harpea i Vauchera, p. n. „fioletu modnego“, zapomocą którego osiągamy świetne tła fiołkowe i—po dodaniu błękitów alizarynowego lub galaminowego, niebiesko-fiołkowe, górujące pod względem trwałości nad podobnymi odcieniami, wydobywanymi przy pomocy barwników zasadowych.

Na ostatnie odcienie wpływa również dodatnio współdziałanie podsiarczynu, który może być dodawany wprost do kąpeli, zawierającej barwnik zasadowy, taninę i kwas octowy; albowiem jak wiadomo, kwas garbnikowy nie strąca leukozasad barwników anilinowych. W tych warunkach kąpiel pozostaje niezmiennie przezroczysta, a tła w niej zafarbowane są jednostajne i trwalsze na mydlenie; natomiast, rzecz szczególna, mniej odporne na wpływ światła.

Pomienioną jednostajność tła, nader trudną do osiągnięcia w kadzi indygowej, łatwo możemy uzyskać, przygotowując poprostu napój (płyn do napajania) indygowy

¹⁾ Bulletin de Mulhouse 1904, str. 36–66; por. „Chemik Polski“ 1903, str. 616, 952, 1043, 1079; tamże 1904, str. 130, 256.



z podsiarczynem i przepuszczając przez niego tkaninę raz jeden. Tło jest jednolite, ale z powodu ufarbowania powierzchniowego, niezbyt trwałe na mydlenie.

W drukarstwie pierwszy C. Kurz zastosował hydrosiarczyn formalinowy; listem ochronnym zastrzegł on sobie sposób wywabowy, oparty na „wspólnem działaniu“ związków dwusiarczynowych ketonów, aldehydów i pyłku cynkowego, reakcyi uprzednio wskazanej przez A. Pelizzę i L. Zuberę. Pasta wywabowa C. Kurza, złożona z zagęszczalnika gumowego, stałego podsiarczynu (Bad. fabr. aniliny i sody) i aldehydu mrówkowego nie ostała się w praktyce dla jej nadmiernej wrażliwości. Szybkie utlenianie się na powietrzu zniewala do zużycia preparatu w całości niezwłocznie po otworzeniu naczynia, szczelnie zamkniętego, w którym się go przechowuje (co oczywiście jest w praktyce fabrycznej rzeczą wielce niedogodną).

Nad sposobem rzezonym znacznie góruje metoda chemików moskiewskich łączenia hydrosiarczynów z aldehydem mrówkowym, podobnie jak to ma miejsce z siarczynami kwaśnymi. Podczas reakcyi bardzo żywej, z objawami wydzielania się znacznej ilości ciepła, następuje kondensacya obu związków, powstaje ciało krystaliczne przedtem nieznanne, prawdopodobnie dwupodsiarczyno-formalina.

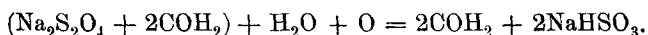
Jego sól sodowa w postaci małych igiełek, rozpuszczalnych w wodzie, łatwo się wytwarza przez dodanie 40%-go aldehydu mrówkowego do stałego hydrosiarczynu sodowego, który kolejno powstaje przez wydalenie zapomocą NaCl z roztworu wodnego.

Znacznie wolniej się tworzy w ten sam sposób podsiarczyn cynku, który trudniej się rozpuszcza w wodzie.

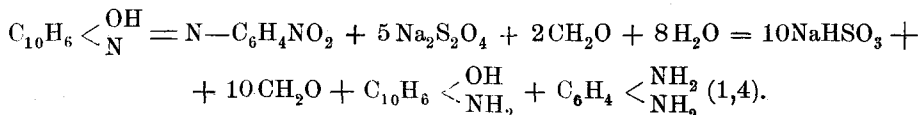
Właściwość zadziwiającą pomienionych produktów kondensacyi stanowi ich dość obojętne zachowanie się; w warunkach zwykłych niczem one nie zdradzają swej wybitnej siły odtleniającej. Ich roztwór nie redukuje ani karminu indygowego, ani miedzi amoniakalnej; nie można nawet przez mianowanie oznaczyć ich ilości; słowem, mniemaćby należało, że w chwili tworzenia uległy rozkładowi. Niemniej jednak siła redukująca ujawnia się energicznie, w całej pełni, w momencie właściwym, t. j. podczas parowania tkaniny, na której preparat wywabowy został wydrukowany.

Pomimo ich rozpuszczalności, produkty rzezone są nadzwyczaj trwałe, nawet podczas gotowania (z domieszką wszakże małej ilości kwasu) nie ulegają rozkładowi, jak również żadnej przemiany nie można zauważyć podczas stężania pod ciśnieniem (umiarkowanym). Zaznaczone powyżej niepospolite działanie redukujące, występuje podczas parowania, z większą energią w przypadku soli sodowej, aniżeli gdy użyta była sól cynkowa. W ostatnim razie należy parowanie przedłużyć (do 15 minut), albo też do soli cynkowej domieszać soli sodowej odpowiedniej. Octan sodu np. zachowuje się obojętnie, natomiast domieszka soli kuchennej może zredukować czas parowania do 4 minut.

W każdym razie powszechnie uznanie uzyskała w praktyce sól sodowa, produkt złączenia: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{COH}_2$. Podczas parowania rozszczepia się ona na aldehyd mrówkowy i podsiarczyn sodowy. Pierwszy ma za zadanie zachowanie podsiarczynu w stanie niezmiennym aż do chwili parowania. Reakcyja następuje podług równania:



Niepospolity ten środek wywabowy szczególnie skutecznie działa na czerwień paranitranilinową, reakcyja idzie tu w myśl równania:



Powiększając zawartość soli w masie, możemy wywabiać w deseniach najdelikat-



niejszych, na tkaninach wszelkiej grubości, nawet drapanych. Wykluczone jest nadwężanie włókna a rysunek biały nie żółknie, czego, jak wiadomo, w razie użycia wywabów i ochron z solą cynawą, osiągnąć nie można.

Wogóle system rezerwowy niewątpliwie ustąpi miejsca wywabowemu. W ostatnim, wykonywanym na tkaninie uprzednio już ufarbowanej, unikamy niedogodności dotkliwej, związanej ze stosowaniem ochron, których sole bądź cynawa, bądź siarczynowa rozkładają kąpiel dwuazową, powodując pewną stratę paranitraniliny i komplikując bieg fabrykacyi.

Wywab biały udaje się bez zarzutu, niezależnie od natężenia czerwieni paranitranilinowej i od ilości ciała tłuszczowego zawartego w zaprawie. Czystości rysunku białego nie szkodzi nawet miedziowanie, któremu poddajemy tkaninę w celu przeobrażenia tejsze czerwieni w żywy, jasny brunat.

Nie mniejsze jest znaczenie nowej soli wywabowej dla tła brunatnego ciemnego, otrzymywanego zapomocą chryzoidyny.

Piękny ten brunat zajął należne mu miejsce wybitne w drukarstwie dopiero po wynalezieniu owego energicznego środka redukującego.

Zasady wytwarzania rzeczonyj barwy nakładanej (chryzoidyna, paranitranilina dwuazowana) podał przed 5 laty E. Blondel¹⁾, opisując sposoby przeobrażenia odcieni uzyskanych zapomocą barwników azowych w inne, mocniejsze. W tym celu niezaprawioną przędzę bawełnianą, ufarbowaną we wrzącej kąpeli, np. z 1% brunatu Bismarka (wezuwiny), 0,5% kw. octowego i 2% octanu sodu, wynalazca ponownie farbuję zapomocą 2%-ej paranitraniliny dwuazowanej i tym sposobem przemienia pierwotny odcień słabobronzowy (żółtawy) w mocny bronz czerwony.

W roku zeszłym wyżej wymienieni chemicy moskiewscy zastosowali sposób Blondela do wytworzenia brunatu na tkaninie, którą naprzód napaja się 2%-ym roztworem chryzoidyny, poczem przeprowadza przez kąpiel dwuazoparanitranilinową (2,7% p-nitraniliny). Po wypraniu i wysuszeniu drukuje się na niej wywab z hydrosiarczynu NF (hyraldytu W.), paruje 2 – 4 minut w kotle Mathera i Platta w obfitej parze, mydli, suszy i wreszcie chloruje.

Dalszy rozwój tej metody był już przedmiotem artykułu pomieszczonego w № 7 „Chemika Polskiego“ z r. b., str. 130.

Z szeregu innych zastosowań hydrosiarczynu wyliczamy następujące. Wywabia on barwniki azowe bezpośrednie na biało i wielobarwnie; w drugim tym razie dodajemy do wywabu białego barwników takich, które podczas parowania zostają zredukowane przez hydrosiarczyn na odpowiednie leukozasady; z ostatnich pod wpływem powietrza barwnik pierwotny zostaje odtworzony.

Przedewszystkiem stosuje się to do indyga. Dodając do niego hydrosiarczynu, możemy w sposób prosty i tani wykonać wywab indygowy, bez pomocy glukozy, na czerwieni bądź alizarynowej (tureckiej), bądź paranitranilinowej. Na ostatniej, zamiast obecnie rozpowszechnionej metody drukowania ochrony z taniny na naftolu, można też stosować jeden z żywych barwników gallocyaninowych, takich jak błękity celestynowy, galaminowy, fiolet modny, także fenocyaninę i t. d. razem z zaprawą chromową.

Pewną nadzieję powodzenia może tu mieć żywszy od poprzednich błękit pruski, który wytwarzamy, dodając żelazocyanku żelazowego do wywabu białego (podsiarczynowego).

Niektóre barwniki bezpośrednie, opierające się redukcji, znajdują tu również zastosowanie, np. żółć oksydwuaminowa, żółć tiazolowa, prymulina, tioflawina S i t. p., które utrwalają się zapomocą fosforanu sodowego.

Daleko trudniejsze i dotychczas niezupełnie rozwiązane jest zadanie łączenia

¹⁾ Revue gen. d. mat. color. 1899, str. 122.



z wywabem rzezonym barwników najżywszych, t. j. zasadowych, z których najczęściej używane są błękity: metylenowy, nowometylenowy i tioninowy; auramina, aurazyna, tioflawina T; rodaminy B i 6G, iryzamina G.

Do pokonania pozostaje trudność w samym przygotowaniu farby drukarskiej, z której w obecności hydrosiarczynu wydziela się laka z kwasu garbnikowego i barwnika, pomimo różnych środków zapobiegawczych. Między innymi zakłady hoechsteńskie próbowały zastąpić kw. octowy alkoholem i wodą, aby zmieszany z niemi hydrosiarczyn dodawać do barwnika rozpuszczonego w wodzie, glicerynie i odpowiednio zagęszczonego. Po druku parowano w przeciągu 4—5 minut, traktowano solą antymonową, utleniano zapomocą dwuchromianu sodowego, prano i mydłono. Też same zakłady zwróciły się jednak po pewnym czasie ponownie do domieszki kwasu, tym razem mrówkowego zamiast octowego i zdaje się nie bez powodzenia.

Jakby na przekór dla hydraldytu poleca firma L. Cassella i S-ka unikanie kwasu, owszem dodawanie nawet wodzianu sodu, co prawda w ilości znikomej. Zarówno barwnik jak tanina zostają rozpuszczone w glicerynie. Oczywiście w tych warunkach laka się strąca, należy więc jaknajdokładniej mleć farbę w młynku kulowym.

Dość szczęśliwie obchodzi pomienioną trudność A. Romann z Mulhouse, mianowicie w ten sposób, że ufarbowaną tkaninę naprzód zaprawia taniną i na niej drukuje wywab podsiarczynowy z domieszką barwników zasadowych. W tych warunkach obecność kwasu organicznego nie jest już potrzebna; barwnik wcale się nie strąca, farba się przechowuje bez zarzutu a druk wypada wyraziście. Poza tem pod wpływem taniny tło czerwieni paranitranilinowej przybiera odcień (lekko) niebieskawy t. j. upodabnia się do czerwieni alizarynowej (tureckiej). Po druku należy parować w przeciągu 4—5 min., rozwinąć tkaninę dla utlenienia w powietrzu, wreszcie traktować solą antymonową, prać i mydlić. Potrzebną czerń do druku obok wywabu przygotowujemy z kampezu, albowiem anilinowa brunatnieje pod wpływem par formalinowych, wydzielających się w kotle, gdzie tkanina podlega parowaniu.

Metodzie opisanej, która zresztą była już niejednokrotnie stosowana w innych rodzajach druku wywabowego, rokować można powodzenie. Zajmie ona niewątpliwie, wśród coraz liczniejszych zastosowań hydrosiarczynów, miejsce niepoślednie.

igb.

Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

Opracowane przez J. Bieleckiego i K. Jabłczyńskiego.

Przyrząd do wytwarzania czystego dwutlenku węgla.

Operacja polega na tem, że gazy generatorowe z węgla drzewnego spala się w piecu wapiennym lub magnezytowym, przez co korzysta się jednocześnie z dwu źródeł CO₂ i nie traci ciepła spalania. Aby uniknąć tworzenia się węglowodorów, do pieca wapiennego w punkcie spalania się gazów wprowadza się parę wodną.

Pary z pieca wapiennego idą najpierw do przyrządu oczyszczającego, napełnionego kawałkami czystego wapienia, po których ścieka mleko wapienne; tu gazy pozbywają się związków siarkowych a jednocześnie pyłu i sadzy. Stąd gazy wchodzi do pochłaniacza z roztworem K₂CO₃. Utworzony węglan kwaśny potasu przelewa się do kotłów, gdzie po ogrzaniu do 80° traci nadmiar CO₂. Ten ostatni po oziębieniu przepływa wreszcie przez szereg płóczek: 1) z wodą destylowaną dla przemycia, 2) z FeSO₄ dla usunięcia resztek siarki, 3) z nadmanganianem potasu dla zniszczenia



resztek organicznych, 4) z węglem drzewnym dla usunięcia zapachu i 5) z CaCl_2 , aby gaz osuszyć.

Rysunek całości przyrządu i części poszczególnych dołączony jest do patentu. (Pat. ross. 8842 10/IX-01—30/IV-04. Baron A. Taube w Petersburgu)

Przyrząd do nasycania podkładów i t. p. płynami gorącymi lub zimnymi.

(Pat. ross. 8846 31/VIII-02—30/IV-04. Giussani w Medyolanie)

Fotografia na warstwie metalowej.

Odbitki fotograficzne z podkładem metalowym dają tak delikatny rysunek i takie półtony, jakich nie można wydobyc na papierze światłoczułym. Z metali najbardziej się nadaje glin, ze względu na trwałość.

Warstwę metalową pokrywa się najpierw albo roztworem żelatyny bez lub z dodatkami, powodującymi jej twardnienie, jak z formaliną, alunem chromowym, chromianem i t. d., albo też powleka roztworem lub wreszcie ich mieszaniną. Po wysuszeniu tej warstwy na świetle wylewa się na nią warstwę emulsji światłoczułej; poczem postępuje, jak zwykle.

(Pat. ross. 8979 20/V-02—31/V-04. A. Huck, L. Fischer i H. Ahrle we Francji)

Produkt zastępujący olej lniany.

Do gruntowania przedmiotów, np. ścian, pod farbę olejną lub nawet do zastąpienia oleju lnianego w farbách olejnych, Zachow proponuje następującą kompozycję: 50 cz. nafty gotować z 6 cz. kleju dopóty, aż się pokaże piana brunatna, poczem w filtracji rozpuścić 25 cz. kalafonii.

Klej nie rozpuszcza się wcale w nafcie, lecz rozkłada się i produkty tego rozkładu działają na naftę, według mniemania wynalazcy, w sposób podobny (?) jak MnO_2 podczas gotowania na olej lniany.

(Pat. ross. 8983 13/VIII-02—31/V-04. C. Zachow z pod Berlina).

Sposób wytopienia miedzianych rud siarczkowych w piecu szybowym.

Treść patentu polega na wstawieniu do szybu rury sięgającej od otworu wylotowego aż do pasa wysokich temperatur; rura może być z żelaza lanego lub kutego, z ochładzaniem zapomocą wody lub bez; przez nią wyciąga się gazy spalania. Otóż wskutek zmniejszenia się oporu powiększa się ciąg w piecu i co za tem idzie proces utleniania Fe i S przebiega raźniej, wytwórczość pieca się zwiększa, a rozchód paliwa zmniejsza. Ciepło gazów spalania wyzyskane zostaje do ogrzania powietrza. Szyb ładuje się jak zwykle.

(Pat. ross. 8985 8/V-02—31/V-04. B. Pomerancow w Oranienbaumie).

Wyrób mleka żywicznego z mydła żywicznego.

Roztwór mydła żywicznego, ogrzany do 100° , wpędza się zapomocą injektora do wody, gdzie żywica wydziela się w postaci bardzo drobnej i trwałej emulsji.

(Pat. ross. 8986 26/X-02—31/V-04. M. Erfurt w Niemczech).

Wyrób substancji lepiącej w postaci tabletek

S. Schmalfluss miesza na sucho i w stanie sproszkowanym: gumę arabską, dekstrynę i cukier lub proszek mydlany; dwa te ostatnie ułatwiają rozpuszczanie się pierwszych. Mieszaninę prasuje się na sucho. Tabliczki łatwo się dają przenosić i przechowywać i z łatwością rozpuszczają się w wodzie.

(Pat. ross. 8977 13/VII-02—31/V-04. S. Schmalfluss w Kolonii).

Otrzymywanie wapnia metalicznego.

Próces polega na elektrolizie stopionego chlorku wapnia, przyczem jednak temperatura kąpeli nie powinna być wyższa od punktu topliwości wapnia metalicznego. Ten ostatni wydziela się w postaci masy gąbczastej, którą przez sprasowanie wprost



w elektrolicie zamienia się na masę zbitą o przekroju metalicznym i zawartości 90 $\frac{1}{10}$ Ca. Warunkiem jest niezbędnym, aby powierzchnia katody była znacznie mniejsza, niż anody.

(Pat. ross. 8998 3/IX-02—31/V-04. Fabryki elektrochemiczne w Biterfeldzie w Niemczech).

Sprawozdanie z posiedzenia Oddziału Chemicznego Łódzkiej Sekcji Technicznej w dn. 28 października. 1904 r.

Początek posiedzenia o godz. 9-tej wieczorem. Obecnych 14-tu członków; przewodniczył inż. Margulies.

Po odczytaniu i przyjęciu protokołu z poprzedniego posiedzenia, p. S. Nakielski mówił:

„O barwnikach kampegowych“.

Barwniki kampegowy należą do grupy barwników naturalnych, roślinnych. Pod ogólną nazwą barwników kampegowych podciągane są zwykle, jakkolwiek niesłusznie, prócz drzewa błękitnego (Blauhholz), drzewa żółte i czerwone. Prelegent zatrzymuje się przeważnie nad opisem szczegółowym drzewa błękitnego, które posiada największe zastosowanie w farbowaniu i drukowaniu towarów włóknistych. Opisuje fabryczne przyrządzanie ekstraktów płynnych i stałych, w końcu rozpatruje stosowanie jego w przemyśle farbiarskim. W dalszym ciągu prelegent zatrzymuje się nieco nad drzewem żółtem i czerwonym, wreszcie zapomocą zebranych danych statystycznych dowodzi, że zapotrzebowanie barwników tych, wbrew utartemu mniemaniu, nie tylko nie zmniejsza się, lecz wręcz przeciwnie wzrasta. Wwóz barwników tych przez Hamburg w r. 1903 wynosił 38,3 milionów kilogramów.

Za bardzo zajmujący i nadzwyczaj starannie opracowany odczyt podziękowano prelegentowi szczeremi oklaskami, poczem powstała dyskusya, której treścią głównie były zanieczyszczenia i zafałszowania ekstraktów, znajdujących się w handlu, jak również sposoby osuszania wartości tych barwników. Jednogłośnie uznano, że jedynie rozstrzygająca jest metoda porównawczego wyfarbowania.

Następnie przystąpiono do drugiego punktu porządku dziennego, którym były referaty pism chemicznych.

Referowali pp. Neumann: „Wspomnienie pośmiertne K. Winklera“; Łatkiewicz: „Ulepszenia w fabrykacji wiskozy“; „Obciążanie jedwabiu zapomocą chlorku cynowego“; Kosiński: „Zastosowanie ozonu do analizy ilościowej“; „Fluorescencya pochodnych benzolu“; „Reakcyje katalityczne pod dużem ciśnieniem i w wysokiej temperaturze“; Świerczewski: „O nowym przyrządzie Krüssa do oznaczania mocy oświetlenia powierzchni“.

W końcu po odczytaniu listu p. E. Trepki w sprawie popierania „Chemika Polskiego“ i wezwaniu do poparcia tak pożytecznego a jedynego polskiego pisma chemicznego, zamknięto posiedzenie o godz. 11-tej m. 10 wieczorem.

Sekretarz *E. Krasuski.*

Przemysł chemiczny Królestwa Polskiego w roku 1903.

Na szczególne wyróżnienie zasługuje sprawozdanie konsula austriackiego w Warszawie, p. Stefana Ugrona, który stara się możliwie dokładnie poznać warunki naszego rynku, aby przyjść z pomocą producentom austriackim w walce z dostawcami pruskiemi na rynek tutejszy.



Już w roku 1902, pisze konsul, dawały się odczuwać w Kr. Polskiem oznaki polepszenia sytuacji po kryzysie, jaki lat temu kilka zatrzymał bieg interesów handlowych nieomal na całym świecie. Świła nadzieja zupełnej poprawy stosunków i w rzeczywistości rok 1903 był do pewnego stopnia powolnym zwrotem do stanu normalnego, któryby wreszcie nastąpił, gdyby objawiające się z końcem roku zawikłania na Wschodzie nie wywarły nacisku na bieg spraw handlowych i nawet nie wstrzymały odradzającego się życia przemysłowego.

Cukrownictwo przechodziło w roku sprawozdawczym okres zamiany starego prawa cukrowego na nowe prawie we wszystkich państwach, z wyjątkiem państwa ross. Obowiązkowy wywóz cukru na rynki zachodnie, ustał prawie zupełnie po wprowadzeniu w życie konwencji brukselskiej. Wogóle, po zamknięciu wywozu na zachód, rynek warszawski stracił na znaczeniu dominującym, jakie zajmował wskutek położenia geograficznego.

Po wielce produkcyjnej kampanii w 1902/3 r., nastąpił rok nieurodzaju buraków. Obawy o produkcję cukru w kampanii 1903/4 r. nie okazały się płonne; wytwórczość 48 cukrowni w Kr. Polskiem spadła o 24% w porównaniu z r. 1902/3.

Gorzelnictwo należy do ważniejszych gałęzi wytwórczości kraju tutejszego i jest przedmiotem usilnych starań ze strony rolników; ze strony państwa znajduje również niejaki poparcie, tak że z roku na rok, stosunkowo wolno, lecz stale wzrasta. Dotychczas spirytus był prawie wyłącznie używany do picia; obecnie ujawniają się usiłowania, aby zastosować spirytus do celów technicznych; należy oczekiwać w tym kierunku znacznego postępu.

W roku sprawozdawczym gorzelnictwo nieszczególnie prosperowało, gdyż ziemniaki, z których u nas prawie wyłącznie pędzi się wódkę, nieodpisały (urodzaj był blisko o $\frac{1}{3}$ mniejszy niż w 1902 r.); wiele też gorzelników posłużyło się zaczęło kukurydzą, sprowadzaną z południa państwa, aby w ten sposób, choćby produkując nieco drożej, nie przerywać pracy.

Ilość gorzelników w Kr. Polskiem nie zmieniła się w porównaniu z 1902 r. i wynosiła 348; natomiast na Litwie liczba ich podniosła się ze 179 do 188. Wszystkie 536 gorzelników wyprodukowały 3 908 925 wiader spirytusu o mocy 40° (w 1902 r. 3 885 657 wiader), przyczem na tutejsze przypadało 2 463 526 wiader, a na litewskie 1 504 888.

Ponieważ od czasu wprowadzenia monopolu konsumpcyjnego wódki w Kr. Polskiem wciąż się zmniejsza, produkcja natomiast wzrasta, więc coraz to większą ilość spirytusu miejscowego Królestwo Polskie musi wysyłać w głąb państwa, a nawet zagranicę.

Dla przemysłu włóknianego rok 1903 nie był zły, a choć nędzne urodzaje w Królestwie spowodowały zmniejszenie zakupów przez szerokie warstwy narodu, tem niemniej w porównaniu z rokiem 1902 widoczne było polepszenie. Wzrastające ciągle stosunki handlowe z Syberją oraz powiększenie się sieci dróg żelaznych utworzyło nowe rynki zbytu i przysporzyło nowych kupców.

Natomiast, źle się na interesach odbiła spekulacja bawełny; szczególnie dotkliwa była raptowna wyższość cen w końcu roku 1903, kiedy właśnie fabrykanci łódzcy zwykli byli czynić zakupy; tylko kilku większych fabrykantów odrazu zabezpieczyło całe swe zapotrzebowanie; większość musiała kupować bawełnę po cenach coraz bardziej wzrastających. Prawda i to, że trzecią część zapotrzebowania rejonu tutejszego pokrywa bawełna środkowo-azyatycka i perska, lecz mimo to wahania cen w Ameryce wpłynęły niekorzystnie i na te ostatnie rynki, dostarczające surowego materiału. Aby się uwolnić od przemocy Ameryki, kilka firm łódzkich otworzyło w Azji Środkowej filie swoje do zakupu bawełny surowej, a urządziło na miejscu zakłady do jej oczyszczania.

W roku ubiegłym, czyniono starania, aby dla wspólnego zakupu bawełny złączyć te wszystkie firmy, jakie dotąd nie posiadają jeszcze swych własnych składów



w rejonie środkowo-azyatyckim produkcji bawełny. Ze względu, jak pisze konsul, że większa część tutejszych producentów czuje gruntowną niechęć do łączenia się w kierunku załatwiania interesów wspólnych, związek nie mógł dojść do skutku; przyczyną tej niechęci ma być według konsula względ, że „firma konkurencyjna mogłaby również korzystać z organizacji“; jest to punkt widzenia, jaki w wysoko kulturalnej Europie zachodniej i Ameryce dawno już został usunięty z obiegu. Jedyną korzyścią całej tej agitacji było zorganizowanie związku pod protektoratem giełdy do zbadania stanu plantancji bawełny w okręgu zakaspijskim, Turkiestanie, Persyi i innych.

Wwóz bawełny z zagranicy i z Azji Środkowej wyraża się w tysiącach pudów:

	z zagranicy	z Azji Środk.	całkowite zapotrzebowanie w państw. ross.
1898 . . .	9 960	3 800	13 760
1899 . . .	11 126	5 029	16 155
1900 . . .	10 289	7 638	17 927
1901 . . .	10 375	5 639	16 014
1902 . . .	10 886	4 897	15 783

Z liczb tych wynika, że do wyemancypowania się przemysłu bawełnianego od Ameryki należałoby zająć pod kulturę bawełny prócz obecnych 220 000 dziesięcin, jeszcze co najmniej 400 000 dziesięcin; ponieważ zaś roboty melioracyjne wypadają około 100 rb. na dziesięcinę, przeto dla przygotowania ziemi pod plantację wymagany byłby kapitał 40 milionów rubli.

Najwięcej bawełny azyatyckiej przerabia Łódź; w 1903 r. przybyło do Łodzi: 1384 wagony bawełny z zagranicy (z Liwerpoolu, Bremy), 1516 wagonów z państwa ross., a prócz tego 843 wagony odpadków bawełnianych, do wyrobu tańszych gatunków przędzy. Wysłano natomiast w tymże czasie z Łodzi 4358 wagonów towarów bawełnianych. W Łodzi i w blizkiem jej sąsiedztwie naliczono w 1903 r. około 800 000 wrzecion,

Pomimo wysokich cen na materiał surowy, ceny towaru gotowego nie zdołały podnieść się w tej samej mierze z powodu silnej konkurencji; starania kilku osób, aby utworzyć rodzaj kartelu, trustu lub wspólnej sprzedaży, rozbiły się z tych samych co powyżej już przytoczonych przyczyn. (Dok. nast.)

Wiadomości bieżące.

Działalność przemysłowa w Odessie. Pomimo kryzysu w państwie ross. napływają wciąż do urzędów podania o pozwolenie na otwarcie fabryk. Świeżo wniesiono także podanie na fabrykę zapalek i laku. Widocznie tania siła robocza i tanieść materiału spowodowały ten objaw, obliczony na gwałtowny wzrost zapotrzebowań po ustąpieniu obecnego przesilenia.

Przemysł torfowy w Rosyi północnej. W Petersburgu utworzyć się ma towarzystwo, które zajmie się eksploatacją niezmiernych obszarów torfowych wokoło Petersburga. Do usuwania wody z torfu towarzystwo ma zamiar zaprowadzić u siebie system elektryczny (na zasadzie elektroosmozy), wynaleziony w Niemczech i stosowany już w Prusach wschodnich.

Stosunki handlowe Persyi z Kr. Polskiem zapewne w niedługim czasie zwiększą się znacznie. Mianowicie dla towarów manufakturowych, wysyłanych do Persyi, ustanowione zostały trzy miasta: Odessa, Ba-

ku i Tyflis, jako miejsca składowe; towary, adresowane do tych miejsc i wysyłane następnie dalej, korzystać będą z taryfy bezpośredniej kaukasko-transkaspjskiej w czasie ich transportu kolejami w Rosyi europejskiej.

Zmiana podobna w taryfie pozwoli fabrykantom łódzkim trzymać na składzie w punktach pomienionych pewną ilość towaru i przez to szybko dostarczać żądany towar kupcom perskim; w ten sposób ułatwiona zostanie naszym fabrykantom konkurencja z dostawcami angielskimi w Persyi.

Towarzystwo rostowskiej manufaktury Inianej zmniejszyła kapitał akc. 1 mil. rb. do 600 000 rb.; akcyje towarzystwa w tym samym stosunku ulegają redukcji.

Tow. akc. walcowni rur i żelaza w Ekaterynosławiu otrzymało zezwolenie na redukcję kapitału akc. 3 450 000 rb. do 2 100 000 rb.



Fabryka wyrobów emaliowanych. Towarzystwo belgijskie „Emailleries de Lougansk, soc. anon.” uzyskało prawo do operacji w pañ. ross., celem prowadzenia fabryki naczyñ emaliowanych pod Ługańskiem w gub. ekaterynosławskiej.

Zjazdy górnicze. Postanowiono zwołać zjazdy nadzwyczajne przemysłowców górniczych z okręgów: Kr. Polskiego, Uralu i podmoskiewskiego dla wybrania przedstawicieli do rady górniczej.

„Simplicit”, nowy smar (pat. austr 8576) wprowadzony został do handlu przez jedną z firm chemicznych w Wiedniu. Jest to t. zw. rozpuszczalny w wodzie olej wazelinowy, który z wodą tworzy tłustą, białą emulsję, zastępującą wody mydlane, smary, olej rzepakowy i t. p. preparaty smarne w przemyśle żelaznym, podczas heblowania, wytłaczania, wydrążania i t. p. czynności. Simplicit jest zupełnie obojętny, gdy tymczasem zwykła, np. woda mydlana zawiera blisko 30% nadmiernego tęgę; wskutek tego nie wyżera żelaza i zabezpiecza go przed utlenieniem, jest przytem bardzo tani.

Kopalnie fosforytu. Donoszą z gub. mińskiej, że w okolicy Nowogródka odkryto bogate pokłady fosforytu, niestępujące co do składu chemicznego fosforytom podolskim i smoleńskim; zawartość w nich fosforanu wapnia wynosi przeciętnie 32,85%.

Wywóz gotowych skór i wyrobów skórzanych do Bulgarii. O ile Bulgaria jest pożądanym miejscem wywozu materiału surowego, o tyle znów skórzane fabrykaty gotowe znajdują w niej dobry pokup skutkiem braku na miejscu fabryk skórzanych. Tak np. w wóz towarów skórzanych w 1902 roku doszedł do sumy ogólnej; 51176 fr. z czego na Austryę przypadło 37381 fr., na Niemcy 6671 i na państwo ross. 8246 fr. W 1903 r. w wóz dosięgnął sumy 51471 fr. i jak w roku poprzednim głównie przypadał w udziale Austrii za sumę 33916 fr., następnie państwu niem. za 7088 fr. i rosyjskiemu za 8655 fr. Ze wszystkich wyrobów główny zbyt znajdują gatunki drugorzędne.

Klemens Winkler. Krótki życiorys zmarłego w dn. 8 października Klemensa Winklera podaje Chem. Ztg. w numerze 8 z roku bieżącego.

Winkler urodził się dnia 26 grudnia 1838 roku we Frejbergu w Saksonii, ojciec jego, kierownik fabryki farb niebieskich był uczniem Berzeliusa i wstawił swe imię pracami na polu hutnictwa. Dziad jego, a nawet i pradziad również byli hutnikami.

Młody Klemens Winkler poszedł w ślady swych poprzedników. Mając lat 18 wstąpił do akademii górniczej we Frejbergu. Ze wszystkich nauk najbardziej pociągala go chemia, a zwłaszcza chemia mineralna, którą się szczerze zajmował pod kierownictwem Breithaupta. W 20 roku ogłosił pierwszą swą pracę „O składowości kondurytu”, która od razu znamionowała w nim dzielność analityka.

Od 1859 do 1862 roku Winkler poświęcił się służbie państwowej; następnie wstąpił, jako chemik hutniczy, do fabryki farb niebieskich Pffennensiela. W 1864 r. ogłosił pracę swą o związkach krzemu. Z wdzięczając ogromnej swej pracowitości, ogłosił następnie szereg prac po części naukowych, a po części, odnoszących się do przemysłu. W 1873 roku; po usunięciu się prof. Th. Scheera powołany został na katedrę chemii w akademii frejberskiej, już jako profesor zwyczajny. Kztutkości i niezwykłej energii 29 letniego profesora zawdzięcza akademii górnicza swój rozkwit i sławę obecną. W 1896 r. został jej dyrektorem, po śmierci Richtera. Choroba zmusiła go w 1902 r. do ustąpienia z katedry; przeniósł się do Dreznę, gdzie poświęcił się działalności literackiej. Silne zapalenie płuc pozabawiło go życia.

Klemens Winkler nie ograniczał się na jednym kierunku badań. Zasłynął zwłaszcza od chwili odkrycia pierwiastku germanu, przewidywanego przez system peryodyczny. Przemysł chemiczny zawdzięcza mu metodę kontaktową w fabrykacji bezwodnika siarkowego. Może jeszcze ważniejsze są jego zasługi, dotyczące rozwoju analizy technicznej gazów, za którą to pracę otrzymał złoty medal Delbrücka. Z większych dzieł jego zasługują na wyróżnienie: „Anleitung zur chemischen Untersuchung der Industriegase“ (1876); „Lehrbuch der technischen Gasanalyse“ (1855), „Praktische Uebungen in der Massanalyse“ (1888). Zamiaru wydania wielkiego dzieła z chemii analitycznej nie mógł już dokonać.

TREŚĆ: Teorya i praktyka otrzymywania kw. siarkowego na drodze kontaktowej, p. d-ra Józefa Gruszkiewicza (dok.). — O aktywie, p. H. S. B. — Zastosowania podsiarczynów (hydrosiarczynów) w kolorystyce, p. igb. — Dział patentowy. — Sprawozdanie z posiedzenia Oddziału Chemicznego Łódzkiej Sekcji Technicznej w dn. 28 października 1904 r., p. sekretarza E. Krasuskiego. — Przemysł chemiczny Królestwa Polskiego w roku 1903. — Wiadomości bieżące.

Wydawca **J. Leski**

Redaktor **Br. Znatowicz**

Дозволено Цензурою. Варшава 26 Октября 1904 г.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego



Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej