

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 42.

19 (6) października 1904 r.

Rok IV

Obeeny stan przemysłu gazowego.

Przez d-ra B. Szolajskiego.

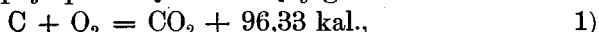
Przemiana węgla w gaz palny uskuteczniiona być może w sposób dwojaki, mianowicie albo przez suchą destylację, albo też przez spalanie. Sposób pierwszy prowadzi albo: 1) do tak zwanego gazu węglowego czyli świetlnego, a to wtedy, jeśli węgiel ogrzewany będzie z zewnątrz w naczyniu zamkniętym, jakim jest powszechnie w tym celu używana retorta, albo 2) do gazu tak zwanego koksowego, jeśli destylacja odbywać się ma nie w retortach, ale w komorach i to w bezpośredniej styczności z materiałem opałowym, dostarczającym ciepła.

Różnicę składu chemicznego tych dwu gazów uwidoczniają następujące przykłady:

	gaz świetlny	gaz koksowy
CO	6—8%	7%
H	46—48%	22%
CO ₂	1—1,5%	5%
CH ₄	34—38%	19%

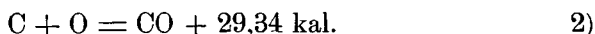
Gaz koksowy jest gazem węglowym, rozcieńczonym przez powietrze i już po części spalonym. Wartość opałowa gazu świetlnego wynosi około 5000 kal. na 1 m³, gazu zaś koksowego 3000—4000 kal.

Sposób drugi zamiany węgla na gaz palny polega na spalaniu. Właściwe spalanie węgla następuje przez łączenie się jego z tlenem na dwutlenek



przyczem 1 kg węgla daje 8088 kal.

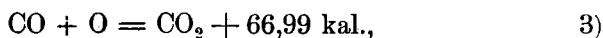
Jeśli natomiast węgiel łączy się z tlenem tylko na tlenek węgla, to proces taki nazywamy gazowaniem:



i w takim przypadku 1 kg węgla daje tylko 2463 kal.

Jeśli wreszcie węgiel spalany będzie naprzód na CO a następnie CO na CO₂, to reakcja wydzieli w drugiej fazie:





czyli 1 kg CO daje 2411 kal.

Suma równań 2-go i 3-go daje równanie 1-sze; stopniowe spalanie węgla nie daje zatem żadnej nadwyżki cieplnej. Pomimo to częściowe takie spalanie coraz bardziej jest stosowane w praktyce, a to z powodów następujących:

Do spalania CO na CO₂ nie potrzeba nadmiaru powietrza, gdy tymczasem do spalania węgla wprost na CO₂ konieczny jest sięgający blisko do 50% nadmiar powietrza. Nadmiar ten obniża temperaturę spalania, a tem samem i możliwość lepszego wyzyskania węgla. W razie jeśli gazy uchodzące mają wysoką temperaturę, ciepło ich może być zawsze użyte do ogrzewania powietrza, potrzebnego do reakcyi spalania, czego natomiast skutecznie się nie daje przez spalanie węgla. Spalanie gazów pozwala następnie utrzymać pewną oznaczoną temperaturę daleko łatwiej; przytem obsługa paleniska jest łatwiejsza, a gaz może być dowolnie odprowadzany i rozdzielany. W razie użycia do poruszania motorów gazy mogą być wprost spalane w motorach bez pośrednictwa pary, jak tego wymaga węgiel.

Czy dany proces jest spalaniem, czy też gazowaniem, zależy: 1) od rodzaju materiału opałowego i jego wielkości. 2) Od temperatury warstwy spalającej się. W 400° węgiel zaczyna się spalać na dwutlenek, w temperaturze, leżącej między 500° a 700°, powstaje wyłącznie CO₂, tak, że zawartość CO₂ w gazach dochodzić może do 20%. Z rosnącą dalej temperaturą tworzenie się CO₂ zmniejsza się, wzrasta natomiast tworzenie się CO. Powyżej 1000° powstaje niemal już wyłącznie CO. W paleniskach zwykłych temperatura spalającego się węgla leży powyżej 1000°—zazwyczaj między 1500° a 2000°, tworzy się zatem przeważnie tlenek węgla, i ten dopiero spala się ponad warstwą węgla a z nadmiarem powietrza na dwutlenek. 3) Od wysokości warstwy węgla i od szybkości spalania się jego. Ponieważ do wytworzenia CO₂ potrzeba dwa razy większej ilości powietrza, niż do wytworzenia CO, zatem powietrze w przypadku pierwszym dłużej musi pozostawać w styczności z węglem, niż gdy się tworzy CO. Dla tego też tworzenie się CO albo CO₂ zależy od stosunku wysokości warstwy spalającej się do szybkości krążenia powietrza; przez odpowiednie regulowanie tego stosunku otrzymać można w gazie pewien oznaczony stosunek CO do CO₂.

Niezbędnymi warunkami do wytwarzania tlenku węgla, a zatem i procesu gazowania są więc: temperatura wyższa od 1000° i odpowiedni stosunek wysokości warstwy węgla do szybkości powietrza. Piece stosowane w tym celu nazywamy generatorami, gaz zaś w nich wytworzony gazem generatorowym.

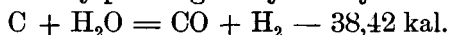
Skład takiego gazu, jest biorąc średnio: 23 — 27% CO, 2 — 7% CO₂, 50—65% N, 2—6% H.

Najważniejszymi i najlepszymi generatorami są piece wielkie. Ponieważ w procesie tworzenia się tlenku węgla w generatorze 69,5% wartości opałowej węgla przechodzi do gazu, reszta zaś utracą się przez promienio-



wanie i przewodnictwo, ważnym przeto warunkiem możliwie najlepszego wyzyskania wartości opałowej gazu jest natychmiastowe jego zużytkowanie, w tym bowiem tylko przypadku może być zarazem wyzyskane jego ciepło własne. Z powodu tego stosowanie gazu generatorowego do poruszania motorów, w którym to przypadku gaz musi być przed wejściem do cylindra maszyny ochłodzony, nie daje się przeprowadzić korzystnie, chyba tylko wtenczas, jeśli gaz jest produktem ubocznym, jak np. w piecach wielkich.

Ponieważ jednak nie zawsze daje się wyzyskać ciepło własne gazu, przeto połączono proces generatorowy z innym, dającym również gaz palny, ale zużywającym przytem pewną ilość ciepła. Procesem takim jest redukcya wody węglem, czyli tak zwany proces gazowy wodny:



Otrzymany w ten sposób tak zwany gaz wodny posiada następujący skład średni: 40% CO, 3—7% CO₂, 50% H, 3—6% N.

Proces polega na tem, że dostęp powietrza w generatorze przerywa się w chwili, kiedy warstwa węgla jest dostatecznie silnie rozżarzona i przepuszcza natomiast parę wodną. Po ukończeniu tego procesu zawartość generatora musi być znowu przez przepuszczanie powietrza rozgrzana. Proces przebiega zatem w dwu okresach: 1) „dmuchania na gorąco“, czyli wytwarzania gazu generatorowego w ciągu 4 — 10 minut i 2) wytwarzania gazu wodnego, co trwa 4—7 minut. 1 kg koksu (o wartości opałowej = 7000 kal.) daje 3,13 m³ gazu generatorowego (950 kal. na m³) i 1,13 m³ gazu wodnego (2654 kal. na m³). 42% wartości opałowej węgla przechodzi przeto w gaz generatorowy, 43% zaś w gaz wodny. Temperatura spalania gazu generatorowego wynosi około 1500° gazu zaś wodnego około 2400°.

Ten sam cel osiągnąć można inną jeszcze drogą, stosowaną w tak zwanym procesie Dellwika i Fleischera. Proces ten polega na spalaniu węgla naprzód na dwutlenek, nie na tlenek; poczem dopiero wpuszczana zostaje para wodna. Otrzymany w ten sposób gaz, tak zwany gaz wodny Dellwika, zawiera 10—18% CO₂, 1—20% CO i 50—52% H i posiada wartość opałową równą około 2500 kal./m³. Sposób Dellwika tem się więc różni od poprzednio opisanego, że z powodu spalania węgla w fazie pierwszej na CO₂, a nie na CO, faza ta trwa zaledwie 1³/₄ minuty, gdy właściwy proces gazowy 7—12 minut. Różnica ta tłumaczy się łatwo, spalanie bowiem węgla na CO₂ produkuje 8088 kal., zamiast 2464 kal., jakie wydziela węgiel, spalając się tylko na CO. Proces Dellwika zużywa wprawdzie mniej węgla, nie daje jednak gazu generatorowego; z tego powodu obadwa procesy się równoważą.

Najlepszym sposobem wyzyskania ciepła generatora jest sposób gazowy Dowsona, zwany również procesem gazowym mieszanym. W procesie tym przez generator równocześnie z powietrzem przepuszczana jest woda i to albo w postaci pary albo w postaci drobno rozpylonej wody. Gaz tak otrzymany, zwany gazem Dowsona albo gazem mieszanym lub półwodnym, zawiera



średnio: 23 — 27% CO, 6 — 7% CO₂, 17 — 18% H, 47—52% N, i posiada wartość opałową równą około 1300 kal./m³.

Najważniejszą zaletą procesu Dowsona jest to, że w przeciwieństwie do wszystkich innych procesów może być prowadzony ciągle bez przerwy. Z powodu też tego gaz ten ma obecnie najważniejsze zastosowanie między gazami, stosowanymi do poruszania motorów.

Tabliczka poniższa okazuje najlepiej, w jakim stosunku rozdziela się wartość opałowa węgla na opisane dotąd gazy. Przyjęto w niej czysty węgiel jako materiał surowy; temperatura gazów, opuszczających generator, =500° i promieniowanie nie przechodzi 5% wydzielonego ciepła.

	Wartość opałowa		Ciepło własne		Straty przez promieniowanie i przewodnictwo
	gazu wodnego	g. generator. g. mieszanego	g. wodnego	g. generator.	
gaz generatorowy		69,5		29,0	1,5
„ wodny sposobem dawnym	41,6	43,0	2,4	6,6	2,6
gaz wodny Dellwika	78,1		4,5	5,6	4,6
„ Dowsona		84,6		9,0	2,6

Ilość ciepła, dającego się wyzyskać, wynosi zatem w % wartości opałowej węgla dla:

gazu generatorowego	69,5%
„ wodnego I	84,6%
„ „ Dellwika	78,1%
„ Dowsona	84,6%

Wartość zaś opałowa pojedynczych gazów i temperatura ich spalania przedstawiają się w sposób następujący:

gaz świetlny i koksowy	4800—5200 kal.	2300—2400°
„ generatorowy	850—1000	1500—2000°
mieszany	1200—1400	
gaz wodny	2350—2600	2400—2800°

Przez ogrzanie powietrza, potrzebnego do spalania gazu, można temperaturę spalania odpowiednio jeszcze podnieść.

Przemysł gazowy datuje się już przeszło od 100 lat, t. j. od odkrycia gazu świetlnego i sposobu jego fabrykacji przez Murdocha. Idea podstawowa odkrycia Murdocha, a mianowicie wytwarzanie gazu palnego i świecącego przez ogrzewanie węgla bez dostępu powietrza, pozostała wprawdzie do dzisiaj tą samą, pomimo tego jednak przemysł gazowy przeszedł ogromne zmiany, szczególnie w latach ostatnich.

Już i znaczenie przemysłu gazowego jest dzisiaj zupełnie inne. Podczas kiedy w jego początkach wyłącznym zadaniem gazowni było produkowanie gazu o pewnej oznaczonej sile świetlnej, dzisiaj zcentralizowane zakłady gazowe dostarczają energii, zawartej w węglu, na dalekie odległości i do najrozmaitszych celów. Wydobywany jest z węgla nie tylko gaz świetlny, obecny bowiem przemysł gazowy obejmuje natomiast wszystkie wspomniane



wyżej procesy przemiany uboższych w gaz części węgla czy to na tlenek, czy na mieszaninę tlenku węgla z wodorem.

Niemniej gaz świetlny jest dzisiaj najważniejszym działem przemysłu gazowego. Pomimo silnej konkurencji elektryczności, zakłady gazowe rozszerzyły się w ostatnich 10-ciu latach zarówno pod względem ilości, jak i wielkości jak nigdy jeszcze dotąd. Tłumaczy się to nietylko rozpowszechnieniem światła gazowego, w szczególności żarowego, ale przede wszystkim coraz szerszym stosowaniem gazu do celów opałowych i do poruszania motorów.

Wiele dzisiejszych gazowni oddaje większą część produkowanego gazu dla techniki, wiele też powstaje gazowni w małych miastach nawet obok stacji elektrycznych jedynie w celu dostarczenia gazu, jako materiału opałowego.

Pierwsze początki stosowania gazu świetlnego wprost do poruszania motorów datują się od r. 1865-go, kiedy dzisiejsza fabryka motorów gazowych w Deutz pod Kolonią wprowadziła po raz pierwszy maszynę, poruszaną gazem świetlnym. Następstwem tego były już dalsze próby stosowania w tym samym celu, a w miejsce nie wszędzie dostępnego gazu węglowego, par benzyny lub spirytusu. Próby te doprowadziły do rozpowszechnienia, szczególnie w ostatnim dziesięciu lat, mniejszych motorów, samochodów i motorów Diesla. Wysokie stosunkowo koszty tak otrzymanej siły wywołały jednak dalsze zabiegi techniki, skierowane ku stosowaniu innych jeszcze gazów palnych, czy to dających się taniej otrzymywać, czy też wytwarzać z materiałów surowych tańszych. Próby, czynione w tym celu, wykazały przede wszystkim możliwość stosowania w tym kierunku i z równym skutkiem gazu wodnego. Okoliczność zaś ta, że gaz wodny pomimo swej wartości opałowej, równej tylko około 2400 kal., w przeciwieństwie do 5000 kal., jakie średnio daje metr sześcienny gazu świetlnego, można po wprowadzeniu małych tylko zmian w konstrukcji motorów równie dobrze stosować do ich poruszania, była zarazem dowodem, że wogóle i mniej wartościowymi gazami ten sam cel można osiągnąć. Skutkiem tego dalszym krokiem było stosowanie najprostszego gazu opałowego, a mianowicie gazu generatorowego. Gaz ten daje wprawdzie tylko około 1000 kal. na m^3 , jest jednak nietylko najtańszym ze względu na materiał surowy, ale najprostszym do otrzymania. Szczególniej ważnym momentem jest to, że w przeciwieństwie do gazu np. wodnego, którego fabrykacja nie daje się przeprowadzić bez przerwy i powoduje przeto liczne komplikacje, gaz generatorowy lub gaz Dowsona może być otrzymywany w sposób ciągły i w aparatach stosunkowo bardzo prostych. To też już od r. 1890-go szerokie zastosowanie znalazły motory, poruszane gazem generatorowym lub gazem Dowsona.

W ostatnich jeszcze czasach technika poczyniła dwa dalsze postępy, które spowodowały, że maszyna gazowa stanęła nie tylko na równi z maszyną parową, ale ją nawet przewyższyła pod względem wyzyskania energii cieplnej i korzyści ekonomicznych. Dwa te postępy odnoszą się do zużytkowania naj-



prostsze go gazu generatorowego, a mianowicie gazów wielkopieczowych oraz do budowy maszyn gazowych, t. zw. „ssących“.

Niezmiernie ilości gazów palnych, jakie wytwarzają piece wielkie (piec produkujący 300 t żelaza daje dziennie 1 350 000 m³ czyli 1000 m³ gazu na minutę), służyły dotychczas jedynie do opalania kotłów i ogrzewania powietrza. Stosowaniu ich wprost do poruszania motorów przeszkadzała mała ich wartość opałowa nie przechodząca 900 kal. na m³ i wielkie bardzo ilości pyłu przez nie unoszonego. Dopiero w ostatnich czasach przez usunięcie tego pyłu i konstrukcję dostatecznie dużych maszyn, mogących konsumować tak wielkie ilości gazu — stosowanie ich do poruszania motorów na wielką skalę stało się możliwem ¹⁾. Za dowód tego niechaj posłuży fakt, że w początku roku bieżącego w samych tylko Niemczech sprawność maszyn, idących przy pomocy jedynie gazów wielkopieczowych dosięgła 100 000 koni.

Drugi postępek dotyczy motorów. Podczas kiedy wielkie maszyny gazowe wymagały stosowania specjalnych generatorów i ciągłego ich regulowania, budowane dzisiaj motory gazowe ssące regulują same proces spalania, tak że obsługa ich ogranicza się niemal tylko na dosypywaniu materiału opałowego. W motorach gazowych dawniejszych sposób otrzymania gazu powodował, że cała aparatura znajdowała się pod pewnem ciśnieniem; przez użycie natomiast motorów ssących, które same utrzymują cyrkulację gazu w aparatach, te ostatnie znajdują się pod ciśnieniem zmniejszonym. Pierwsze próby stosowania motorów ssących dokonane zostały przez niemiecką firmę J. Pintsch w Fürstenwaldzie; nieco później przez fabrykę motorów gazowych w Deutz, która wybudowała do r. 1902 już przeszło 500 takich maszyn o sprawności 15000 koni. W porównaniu z maszyną parową motor gazowy a w szczególności motor gazowy ssący okazuje uderzające korzyści; przede wszystkim nie potrzeba urządzenia kotłowego i o 50% zmniejsza się zużycie materiału opałowego. Według A. Langena ²⁾ 50 konna lokomobila parowa wymaga 23 000 mk. kapitału zakładowego i 2200 mk. rozchodu rocznego na opał (1,22 kg węgla na każdego konia), podczas gdy równoważna maszyna gazowa ssąca wymaga tylko 20000 mk. kapitału zakładowego i zużywa opał za 1200 mk. nawet w razie użycia antracytu. I te jednak olbrzymie postępy nie położyły końca dalszym zabiegom techniki; odkąd się bowiem okazało, że nawet i tak mało wartościowe pod względem opałowym gazy, jak np. gazy z pieców wielkich dają się korzystnie użytkowywać do poruszania motorów, powstało zadanie nowe, wytwarzania gazów palnych z najgorszych, a zatem i najtańszych materiałów opałowych. Materiałami takimi są węgiel brunatny i torf. Technika rozwiązała i to zadanie, a jak zobaczymy nieco później istnieją nie tylko sposoby wytwarzania gazu palnego z węgla brunatnego, a nawet i torfu, ale stosowane są już w licznych miejscach urządzenia maszynowe posługujące się takimi właśnie gazami.

¹⁾ Por. Chemik Polski, 1903, str. 3.

²⁾ Z. d. Ingen. 1902, 1687.



Obecny stan pojedynczych gałęzi przemysłu gazowego przedstawia się w sposób następujący:

Gaz świetlny jest dotychczas jeszcze najważniejszym produktem przemysłu gazowego, a to wskutek jego wysokiej siły świetlnej i największej wartości opałowej. Własności te umożliwiają jego wielostronne zastosowanie i zapewniają mu nie tylko obecnie, ale i na daleką jeszcze przyszłość pierwszeństwo między gazami technicznymi. Siła jego świetlna jest tak duża, że może być stosowany jako źródło światła bez potrzeby karburowania; wysoka zaś wartość opałowa czyni go bardzo pożądanym materiałem opałowym i środkiem do poruszania motorów. Podczas kiedy przed laty dziesięciu część gazu świetlnego używana do celów technicznych wynosiła około 8%, dzisiaj wzrosła ona do 50%. Równoległe z temi zmianami zbytu zmieniło się całe znaczenie gazu świetlnego; zmieniły się również i wymagania stawiane, oraz i ocena jego dobroci. Podczas kiedy do niedawna dobroć gazu świetlnego oceniana była według siły jego świetlnej, jaką okazywał w zwykłych palnikach, a które mierzono przy pomocy fotometrów, dzisiaj ocena taka stała się bezcelową, wobec tego że większość gazu, spalanego dla otrzymania światła, zużywana jest w palnikach żarowych Auera, a tylko $\frac{1}{15}$ część całego produkowanego gazu spalana bywa w palnikach zwyczajnych. Światło Auera nie wymaga gazu silnie świecącego, lecz gazu o wysokiej wartości opałowej i wysokiej temperaturze spalania. Wobec tego pochodzenie gazu nie jest już tak ważnym momentem, a zakłady gazowe nie są związane koniecznością przerabiania tylko pewnego gatunku węgla. Miejsce fotometrów zająć przeto muszą kalorymetry.

Olbrzymi wzrost spożycia gazu węglowego spowodował oczywiście liczne postępy w jego fabrykacji, w szczególności zaś stosowanie coraz szersze mechanicznych urządzeń do transportowania materiału surowego i obsługi pieców, a tem samem prowadzenie całego procesu gazowego niezależnie od robotnika. O postępie pierwszym świadczą liczne nowe systemy mechanicznego transportowania i ładowania materiałów, postęp drugi zaś stanowi wprowadzenie pieców z retortami pochyłymi. O korzyści wynikającej ze stosowania retort pochyłych, a tem samem wyzyskania naturalnej siły ciężenia świadczy następujący rachunek wzięty z praktyki ¹⁾. Do oddestylowania 10 000 t węgla w przeciągu 17 $\frac{1}{2}$ dni potrzeba było dotychczas 80 pieców z 720 retortami leżącymi (długości 2,9 m), a do obsługi w przeciągu 24 godzin 226 (2 . 113) ludzi. Obecnie można tę samą ilość węgla przerobić w tym samym czasie w 46 piecach z 414 pochyłymi retortami o długości 4,83 m, do obsługi zaś potrzebnych jest w ciągu 24 godzin 78 ludzi (2 . 39).

Postęp w kierunku zastosowania używanych powszechnie w fabrykacji koks komór (zamiast retort) o pochyłym trzonie, nie dał się dotąd jeszcze osiągnąć, a to z powodu obawy, że destylacja na raz wielkich ilości węgla

¹⁾ Dr. E. Schiling. Z. angew. Chem. 1904, str. 359.



mógłby dać gaz gorszy. Próby dokonywane w tym kierunku zdają się jednak przemawiać za tem, że i gaz świetlny będzie mógł być z czasem wytwarzany w komorach. Przyczynić się do tego mogą badania Hilgenstocka nad przebiegiem destylacji węgla w wielkich retortach.

Inny przebieg destylacji, a przedewszystkiem zmienna wartość gazu zależna od wielkości przyrządu destylacyjnego, spowodowane są nadzwyczaj małym przewodnictwem cieplnym węgla. W piecach koksowych ogrzewanych z boków temperatura wzrasta powolnie warstwami, podczas gdy znajdujący się w środku pieca węgiel jest jeszcze stosunkowo chłodny. W warstwach żaru węgiel zamienia się w gaz, bogaty w węglowodory, i znajduje w środkowych chłodnych warstwach węgla ochronę przed działaniem gorąca, tak że węglowodorowe połączenia te, stanowiące źródło siły świetlnej gazu, nie ulegają rozkładowi. Retorty natomiast używane w gazowniach opalane są ze wszystkich stron i niema dla gazów takiej drogi, którąby one nie przechodziły przez warstwy silnie rozżarzone. Strata na wartości opałowej i świetlnej gazu, spowodowana drugorzędym jego rozkładem, jest wyłączną przyczyną, że stosowane są dotąd w gazowniach tylko retorty małe; dopiero badanie przebiegu destylacji w piecach koksowych, opalanych z boków, wykazało że i w większych retortach gaz bez straty wytwarzany być może.

Do polecanych w ostatnich czasach nowych form retort należy piec dwukomorowy Ed. Riepego i S-ki ¹⁾, stojący pośrodku między piecem koksowym, a retortą gazową. Przedstawia on retortę pochyłą leżącą, opalaną z boku, o wąskim a bardzo wysokim przekroju (48.200 cm). Nad tą retortą umieszczona jest równolegle komora węższa, ochraniana przed działaniem gazów paleniskowych grubymi ścianami, a służąca do odprowadzania wytworzonych już gazów. Połączone są zatem w tym systemie korzystne strony pieca koksowego i retorty gazowej.

O doświadczeniach z piecem komorowym referuje także H. Ries z Monachium ²⁾. W piecu zwyczajnym o 9 retortach zastąpił on każde 3 retorty odpowiednią dużą komorą. Wydajność gazu nie uległa wprawdzie zmianie, natomiast jednak jakość gazu nie dorównywała jakości gazu z małych retort.

Przekonanie, że powodem niemożliwości otrzymania dobrego gazu w większych retortach jest następny jego rozkład, zwróciło ponownie uwagę techników na retorty t. zw. stojące, korzystne szczególnie dla łatwości i taniości ich ładowania i opróżniania, a nie nadające się dotąd właśnie dla zbyt wielkiego w nich rozkładu wytworzonego już gazu. Th. Settle i W. H. Padfield ³⁾, starają się trudność tę ominąć przez napełnianie retort nie naraz, ale częściowo małymi ilościami tak, aby wpuszczona jednorazowo ilość węgla mogła wydzielić z siebie gaz, nim zostanie pokryta przez świeżą warstwę węgla.

Retorta Bueba (pat. niem. 140 928 ⁴⁾) jest prostopadle stojącym cylindrem, który całą jedną swą stroną połączony jest z kanałem odprowadzają-

¹⁾ J. Gasbel. 45, 806. ²⁾ J. Gasbel. 46, 640. ³⁾ J. Gaslighting 82, 807.

⁴⁾ J. Gaslight. 82, 667.



cym gaz już gotowy. Aby zaś węgiel nie wpadał do tego kanału, oddzielono go rodzajem żaluzji z szamotty. Retorta ogrzewana jest na całej powierzchni z wyjątkiem jej części stykającej się z kanałem. Gazy nim uchodzące ochraniają się zatem przed rozkładającym je wpływem żaru. W ostatnich wreszcie czasach próbowane są także i takie retorty stojące, w których zamiast kanału Bueba wpuszczana jest w środek retorty rura ochładzana parą wodną.

Z produktów ubocznych destylacji węgla amoniak wolny produkowany jest tylko w małych gazowniach w formie 1–3%-go roztworu. Po największej części amoniak przeprowadzany jest w siarczan; przemiana zaś w chlorek jest procesem dotąd bardzo rzadko stosowanym pomimo tego, że według Pfeiffra ¹⁾ fabrykacja chlorku amonowego daje się obecnie bardzo korzystnie przeprowadzić z oszczędnością 73% materiału opałowego. W r. 1901 wyprodukowano ogółem 523 000 t siarczanu (w Anglii 220 000 t, w Niemczech 130 000 t, w Ameryce 60 000 t) ²⁾. Produkcja soli tej w Anglii w r. 1902 rozdzielała się w następujący sposób: gazownie 146 000 t, piece wielkie 17 000 t, destylacja łupku 38 000 t, koksownie i gaz opałowy 20 500 t = 221 500 t. Do fabrykacji siarczanu amonowego M. Feldmann (pat. niem. 134 976) poleca, nowy przyrząd polegający na stosowaniu drugiego przemywacza z świeżym H_2SO_4 , a to w celu pochłaniania porywanego przez gazy amoniaku z przyrządu pierwszego, szczególnie z chwilą, kiedy kwas w przyrządzie pierwszym jest już prawie zużyty. Wydajność ma przez to wzrastać o 10%.

W przeciwieństwie do amoniaku siarkę usuwa się z gazów jedynie dla szkodliwości jej połączeń. Wydobywanie polega, przynajmniej w Niemczech, powszechnie na pochłanianiu siarkowodoru przez wodzian żelaza. Sposób ten został jeszcze ulepszony przez domieszywanie powietrza wprost do gazu (1 + 2%) bezpośrednio przed wejściem do przemywacza, przez co masa regeneruje się bezustannie ($2FeS + 2O = Fe_2O_3 + 2S$). Oczyszczanie takie wymaga jednak bardzo dużo miejsca, pojedyncze bowiem komory budowane są bardzo nisko. Z powodu tego Burschele (pat. niem. 144 004) poleca przemywanie wolnego od amoniaku gazu roztworem soli żelazowej, przyczem szybkość absorpcji zwiększona być może przez dodatek soli miedziowej. Stosowaniu tego sposobu przeszkadza jednak jeszcze brak odpowiedniego środka do regeneracji materiałów.

Podczas kiedy zadanie wydzielenia z gazu H_2S jest rozwiązane, inaczej się rzecz ma z innymi połączeniami siarki w gazie. Godną uwagi w tym kierunku jest publikacja R. Witzecka ³⁾, traktująca o CS_2 , COS , tiofenie i innych domieszkach gazu, z której wynika, że 21,7% siarki znajduje się w gazie w postaci tiofenu. Praktyczne znaczenie może mieć sposób wymywania CS_2 z gazu, opisany przez Franka ⁴⁾, a posługujący się aniliną. Przez stosowanie

¹⁾ J. Gasbel. 46, 1. ²⁾ J. Gaslight. 81, 354. ³⁾ J. Gasbel. 46, 21, 41, 67, 144, 164, 185. ⁴⁾ J. Gasbel. 46, 488.

aniliny w odpowiednim rozpuszczalniku i siarki, jako substancji kontaktowej, z CS_2 i aniliny tworzy się dwufenyloctan, reakcja zachodzi tak gładko, że służyć może do wydzielania CS_2 z gazu. W razie stosowania olejów smołowych jako rozpuszczalnika, absorbowany zostaje także i tiofen, tak że w gazie pozostaje tylko $\frac{1}{7}$ część siarki w postaci niewiadomej.

Nowsze sposoby wydzielania cyanu z gazu drogą mokrą polegają przeważnie na wymywaniu cyanu w płynach alkalicznych, z zawieszonym w nich tlenkiem żelaza i zdążają do przeprowadzenia całego procesu w możliwie małej przestrzeni i z chęcią otrzymania jaknajbardziej skoncentrowanych produktów cyanowych.

Największe znaczenie posiada stosowany coraz ogólniej sposób Bueba, polegający na przemywaniu gazu surowego, z którego amoniak nie został jeszcze wydzielony, roztworem siarczanu żelazawego. Amoniak i siarkowodór zawarte w gazie tworzą FeS i siarczan amonowy, cyanek zaś amonowy daje żelazocyjanek amonowy i błękit pruski, podczas gdy siarkowodór się wydziela. Otrzymany w ten sposób osad zawiera 12—13,5% błękitu i 6—7% amoniaku i może być albo wprost sprzedawany, albo też przerabiany w gazowni w następujący prosty sposób. Amoniak wolny zostaje odpędzony parą wodną, a osad odfiltrowany. Otrzymuje się przytem roztwór siarczanu amonowego i osad zawierający 30% błękitu.

Również i sposób wymywania naftalinu z gazu olejem antracenowym podany przez Bueba stosowany jest już powszechnie w gazowniach.

(Dok. nast.)

Związki magnezoorganiczne i ich zastosowanie w syntezie ciał organicznych.

W chwili, kiedy chemia organiczna zwróciła się w kierunku syntetycznym, t. j. w końcu pierwszej połowy ubiegłego stulecia, Frankland wyposażył ją (w r. 1849) w niezwykle ważną i wielostronną metodę syntetyczną, zapomocą związków cynkoorganicznych. Szereg nazwisk takich badaczy, jak: Wurtz, Frankland i Duppa, Freund, Butlerow, Wagner i inni, którzy poświęcili się wystudyowaniu i zastosowaniu owej metody, przemawia dostatecznie za jej ważnością. W miarę jednak pomnażania się ilości syntez, na tej drodze dostępnych, uwydatniły się i trudności z metodą cynkoorganiczną związane, a utrudniające powszechniejsze jej zastosowanie. Jeżeli pominiemy przypadki specjalne, syntezы zapomocą związków cynkoorganicznych mogą być przeprowadzone dwiema drogami: związek cynkoorganiczny wytwarzamy oddzielnie i działamy nim już jako takim na ciało reakcyjne, albo też obiedwie fazy reakcyi odbywamy w jednej, czyli wytwarzamy związek cynkoorganiczny w mieszaninie wszystkich ciał reakcyjnych i pozwalamy mu w chwili powstawania działać na ciało reakcyjne. W pierwszym przypadku otrzymujemy wprawdzie lepsze wydajności, ale mamy do czynienia z reakcją długą, uciążliwą i, z racji zapalności związków cynkoorganicznych w zetknięciu z powietrzem, niebezpieczną; w drugim względną szybkość i czystość reakcyi opłacamy miernymi, minimalnymi często wydajnościami. Wreszcie związki cynkoorganiczne okazały w wielu przypadkach niedostateczną zdolność reakcyjną.



Wszystkie te względy skłoniły, z natury rzeczy, badaczy do szukania innych związków metaloorganicznych o energiczniejszym składniku metalowym. W tych poszukiwaniach nieodzownie musiał zwrócić na siebie uwagę magnez, jako pierwiastek chemicznie wysoce czynny. Stosowaniu tego pierwiastku długo stała na zawadzie trudność otrzymania go w stanie dostatecznej czystości. Gdy tę trudność ostatecznie pokonano, Löhr, Fleck i Waga przystąpili do wytworzenia związków magnezoorganicznych. Rezultaty pierwszych tych prób były mało zachęcające: związki magnezoorganiczne, w przeciwieństwie do ciekłych cynkoorganicznych, okazały się ciałami stałymi i w zwykłych rozpuszczalnikach prawie nierozpuszczalnymi. Skutkiem tego związki magnezoorganiczne poszły w zapomnienie i dopiero w r. 1898 zwróciły znowu na siebie uwagę, kiedy F. Barbier¹⁾, działając jodkiem metylu na metyloheptenon w obecności magnezu, otrzymał alkohol trzeciorzędowy, dwumetyloheptenol—ciało drogą syntezy cynkoorganicznej nieotrzymywane, już bowiem Zajcew wykazał, że ketonów o ugrupowaniu $R-CO-CH_3$ nie można przeprowadzić w alkohole trzeciorzędowe zapomocą związków cynkoorganicznych.

Fakt ten zachęcił V. Grignarda do przeprowadzenia szeregu ścisłych badań nad reakcyjnością związków magnezoorganicznych; wyniki przeszły wszelkie oczekiwania. Mając na uwadze, stwierdzoną przez poprzednich badaczy, stałość i słabą rozpuszczalność związków magnezoorganicznych, Grignard pokusił się o wytworzenie związku magnezoorganicznego analogicznego z otrzymanym przez Franklanda i Wanklyna cynkometylem eterowanym $Zn(CH_3)_2 + O(C_2H_5)_2$, łatwo rozpuszczalnym w eterze. Cynkometyl eterowany Franklanda i Wanklyna posiada tę wadę, że można go przygotować jedynie przez ogrzewanie w rurach zatopionych, zresztą zaś udogodnień żadnych nie wprowadza; tymczasem analogiczny magnezometyl eterowany powstaje łatwo w zwykłej temperaturze, przez proste oddziaływanie magnezu metalicznego na jodek metylu w obecności eteru bezwodnego i jest ciałem w eterze łatwo rozpuszczalnym. Fakt ten był niezmiernie doniosły w dziedzinie syntez magnezoorganicznych, których liczba od tej chwili zaczęła się powiększać i to, jak zobaczymy, w bardzo szybkim tempie, a sama synteza zyskiwać na powszechności.

Zanim przejdziemy do szczegółowego rozpatrzenia syntez, dokonanych za pośrednictwem związków magnezoorganicznych, przytoczymy tu sposób przygotowania samych związków magnezoorganicznych na najprostszym przykładzie.

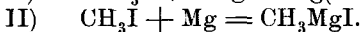
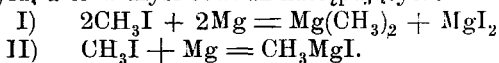
W kolbce, zaopatrzonej w rurkę dopływową i chłodnicę odwróconą, odważamy atom gramowy magnezu pod postacią heblowin i dolewamy przez rurkę dopływową 25 do 30 cm^3 mieszaniny 1 cząsteczki gramowej jodku metylu z równą objętością eteru bezwodnego. Następuje żywa reakcja, po której przejściu dodajemy szybko 200 do 250 cm^3 eteru bezwodnego i następnie kroplami resztę roztworu jodku metylu. Koniec reakcji przyspieszamy przez słabe ogrzewanie na kąpeli wodnej, poczem otrzymujemy prawie bezbarwny roztwór eterowy z nieznacznym zaledwie osadem. Tak wytworzony roztwór związku magnezoorganicznego gotowy jest do dalszej reakcji, wystarcza bowiem wlać powoli przez rurkę dopływową roztwór eterowy składnika, mającego wejść w połączenie ze związkiem magnezoorganicznym i ogrzewać na kąpeli wodnej, o ile tego zachodzi potrzeba. Produkt reakcji rozkładamy zapomocą zakwaszonej wody z lodem. Powstały związek magnezoorganiczny jest wrażliwy, równie jak cynkometyl, na wpływ wody, wilgotnego powietrza i bezwodnika węglowego, posiada jednak tę nad nim wyższość, że roztwór jego przechowuje się w suchym powietrzu bez zmiany i obawy zapalenia się i, co najważniejsze, reaguje niemal na wszystkie związki organiczne

Zastanawiając się nad budową tylko co otrzymanego związku magnezoorganicz-

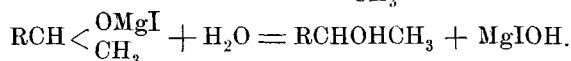
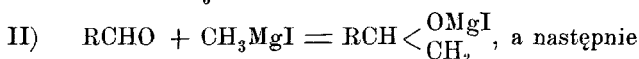
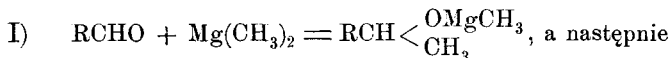
¹⁾ Compt. rend. t. CXXVIII, str. 110.



nego, dochodzimy do wniosku, że w reakcyi tej możebnem jest dwójakie działanie magnezu na jodek metylu, a to w myśl równań następujących:



Działanie w myśl równania I odpowiadałoby działaniu cynku; sprzeciwia się jednak temu fakt stwierdzony przez Löhra, że podobne związki magnezowe są ciałami stałemi mało rozpuszczalnymi w eterze i że w czasie ich otrzymywania nie daje się zauważyć wydzielania jodku magnezu. Natomiast na korzyść drugiego równania przemawia sposób oddziaływania związków magnezo-organicznych na rozmaite substancye organiczne, np. na aldehydy i ketony. Uwzględniając obiedwie możliwości budowy otrzymujemy równania:



W pierwszym przypadku połowę użytego pierwotnie jodku metylu stracić winniśmy pod postacią wydzielonego węgłowodoru, czyli że wydajność alkoholu trzeciorzędowego nie powinna przekraczać 50%. W przypadku drugim wydajność teoretyczna = 100%. Otóż praktyka poucza, że przedewszystkiem nie następuje wydzielanie się węgłowodorów, powtórę wydajność faktyczna alkoholu przewyższa stale 50%, a osiąga 80% i więcej.

A zatem związkom magnezoorganicznym przypisać należy wzór II w postaci ogólnej RMgX , gdzie R oznacza rodnik organiczny, zaś X-chlorowec.

Ta jednak budowa odpowiadać będzie związkom w stanie stałym, w jakim je otrzymał Löhr. Związki magnezoorganiczne otrzymane sposobem Grignarda (w roztworze eterowym) posiadać winny budowę nieco odmienną, usprawiedliwiającą zdolność ich łatwego rozpuszczania się w eterze. I rzeczywiście, jeżeli z roztworu eterowego związków magnezo-organicznych Grignarda odparowywać będziemy eter, to zauważymy, że ostatnia cząstka eteru na 1 cząsteczkę związku odparowuje się dopiero w silnej próżni w temperaturze 140—150°, ta więc cząsteczka eteru musi być związana chemicznie z cząsteczką związku magnezo-organicznego. A. Baeyer i V. Villiger ¹⁾ uważają połączenie to za pochodną oksonową (tlenu czterowartościowego) i nadają mu wzór:

$\text{C}_2\text{H}_5 > \text{O} < \begin{matrix} \text{MgR} \\ \text{X} \end{matrix}$. Grignard, wypróbując wzór ten drogą rozszczepiania ługiem, znalazł, że należy go raczej pisać

$\text{C}_2\text{H}_5 > \text{O} < \begin{matrix} \text{MgX} \\ \text{R} \end{matrix}$, tylko w tym bowiem razie można wytłumaczyć odporność chlorowca na działanie ługu. Mamy zatem dwa wzory dla związków magnezo-organicznych: RMgX dla odmiany stałej nierozpuszczalnej, i

$\text{C}_2\text{H}_5 > \text{O} < \begin{matrix} \text{MgX} \\ \text{R} \end{matrix}$ dla odmiany w eterze rozpuszczalnej.

Zajmiemy się teraz pytaniem, jakie wartości mogą być podstawiane na miejsce R i X. Co do R to mogą niem być wszystkie rodniki nasycone: alkyle, fenyle; X może być jod, brom, a w niektórych przypadkach, nawet chlor. Należy jedynie zauważyć, że pod względem zdolności reakcyjnej z magnezem, na pierwszym miejscu stoją haloidki tłuszczowe pierwszorzędowe, potem dopiero drugo- i trzeciorzędowe. Wszyst-

¹⁾ Ber., 1902, str. 1202.

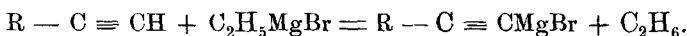


kim tym reakcyom magnezo-organicznym towarzyszy nieodzownie w mniejszym lub większym stopniu reakcyja Wurtza:



Natomiast haloidki tłuszczowe nienasycone są naogół słabo reakcyjne względem magnezu i dopiero w miarę oddalania się miejsca wielokrotnego wiązania od atomu chlorowca, reakcyjność ta wzrasta.

Reakcyja Wurtza i inne reakcyje uboczne występują tu zato w stopniu wyższym. Tak jednobromo- ω -styrol daje tylko w części reakcyję Grignarda ($C_6H_4 - CH = CHMgBr$), a w większej części dwufenylobutandien i fenyloacetylen. Magnezo-bromki pochodnych metylenu dostępne są tylko drogą uboczną, a to w myśl reakcyi Jotsitcha ¹⁾



Reakcyja magnezu na dwa chlorowce podstawione w jednej cząsteczce mało jest dotąd zbadana; jedynym znanym związkiem magnezoorganicznym tego typu jest: $BrMgC \equiv CMgBr$ i to drogą uboczną dostępny. Próba Tissiera i V. Grignarda ²⁾ działania magnezem na dwubromek etylenu dała w rezultacie etylen i bromek magnezu. Bodaj że i w tym przypadku reakcyjność chlorowców zależna jest od oddalenia względem siebie

(C. d. n.)

dr. J. Czajkowski.

Dział patentowy.

PATENTY ZAGRANICZNE.

Wyrób masy do zapalek.

Do wyrobu masy takiej polecane są w patencie połączenia siarkowe fosforu z metalami, jak np. tiopodfosforyny i tiofosforyny. Połączenia te nie zawierają wolnego fosforu i zapalają się łatwo, nie rozkładają się jednak pod działaniem wody, jak to czynią inne połączenia fosforu i pozostają wobec tego czynnymi nawet po zmoknięciu.

Tak np. mieszaninę 150 cz. tiopodfosforynu cynkowego, 200 cz. chloranu potasowego i 60 cz. tlenku żelaza zarabia się, jak zwykle wodnym roztworem kleju i przerabia dalej w znany już sposób. Dla otrzymania wspomnianych soli miesza się fosfor, siarkę i siarczek danego metalu w ilościach teoretycznych i mieszaninę tę wrzuca się porcjami do kotła żelaznego, podnosząc równocześnie temperaturę do 450°. Przez cały czas ogrzewania i podczas następnego ochładzania przepuszcza się przez przyrząd dwutlenek węglowy. Jako siarczki nadają się w szczególności siarczki antymonu, żelaza, miedzi i cynku.

(Pat. niem. 153 188, 29/XI-1902. Fabryka chemiczna Griesheim-Elektron we Frankfurcie n/M.).

B. S.

Stop glinowy.

Patent dotyczy stopów glinu z pewnymi metalami rzadkimi, wchodzącymi w stop jedynie w małych ilościach. Np. stopy z 97,5% glinu, 2% wanadu albo molibdenu, niobu lub tantalu i 0,5% wolframu. Wytwarzanie stopów takich może być uskutecznione w sposób dowolny. Posiadają one niemal ten sam ciężar właściwy co i glin, różnią się jednak od niego większą znacznie wytrzymałością na działanie zewnętrzne i na zużycie. Daje się również bardzo łatwo kuć i w dowolny sposób obrabiać; działaniu chemicznemu ulegają tylko w małym stopniu.

(Pat. szwedzki 17 683, 3/XII-02. I. Landin w Sztokholmie).

B. S.

¹⁾ Chem. Zeit., 1902, t. I, str. 356.

²⁾ Comptes rend., t. CXXXII, str. 836.



Otrzymywanie podsiarczynów metali.

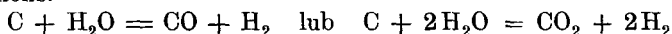
Sole te otrzymuje się przez dodanie do nasyconych roztworów SO_2 w wodzie, alkoholu, glicerynie lub t. p., metali, jak Zn, Sn, Fe i t. p. w postaci proszku i ilościach, odpowiadających zawartemu w roztworze SO_2 . Podsiarczyny te nadają się szczególnie do redukcji indyga i barwników siarkowych, do odbarwiania masy papierowej, w fabrykacji cukru, do oczyszczania wody i jako środek antyseptyczny.

(Pat. ang. 6933, 25/III-03. L. Descamps w Lille).

B. S.

Wytwarzanie gazu świetlnego.

W początku destylacji węgla przez retorty przepuszcza się bez przerwy parę wodną z pomocą odpowiednich rur, tak, aby para przechodziła przez warstwy węgla i koksu; wpływa ona wtenczas korzystnie na tworzenie się grafitu i części smolnych. Wydajność gazu wzrasta przytem na skutek działania pary wodnej na rozżarzony węgiel albo koks:



(Pat. niem. 153166, 31/XII-01. B. Duttchenhofer w Karlsruhe).

B. S.

Sposób polerowania marmuru, kamieni sztucznych i t. p.

Sposobem tym można nadać kamieniom gładką powierzchnię bez stosowania pracy ręcznej, a jedynie przez użycie kwasów rozcieńczonych, ważnym przytem momentem jest usuwanie powstających na powierzchni pod działaniem kwasu pęcherzyków gazowych, co daje się uskutecznić przez utrzymywanie kwasu w ciągłym ruchu. W przeciwnym bowiem razie pęcherzyki te pokrywają zupełnie powierzchnię kamienia i przeszkadzają dalszemu działaniu kwasu. Do celów powyższych najlepiej nadają się roztwory o zawartości $1-1\frac{1}{2}$ g kwasu w litrze wody.

(Pat. niem. 153813, 27/VI-02. Dr. C. Weigelt w Berlinie).

B. S.

Wytwarzanie ściślej i wytrzymałej na działanie kwasów warstwy na kamieniach lub gotowych przedmiotach.

Sposób opisany w patencie polega na tem, że kamień lub dany przedmiot pokrywa się mieszaniną stopionej siarki i drobno zmielonego ciała wytrzymałego na działanie kwasów, jak np. grafitu, przychem temp. pokrywano przedmiotu musi leżeć poniżej punktu topienia siarki. Pokrywanie to uskutecznia się najlepiej przez zanurzenie; w mieszaninie danego, wysuszonego przedmiotu, posiadającego odpowiednią temperaturę; stopiona masa nie wsiąka głębiej, tworzy natomiast warstwę stygającą natychmiast po wyjęciu, ściśłą, gładką i podobną do szkła. W ten sam sposób mogą być pokrywane również tylko pewne części przedmiotów, jak np. wewnętrzne ściany rur, naczyń i t. p.

(Pat. niem. 153637, 20/III-03 Fr. A. Werle w Wrocławiu).

B. S.

Sposób wytwarzania stałego podsiarczynu cynkowego, trudno w wodzie rozpuszczalnego.

Sposób polega na przepuszczaniu SO_2 przez pyłek cynkowy, rozrobiony w małej ilości wody, aż do zupełnego rozpuszczenia się cynku, przychem jednak temperatura nie powinna wzrastać ponad 45° . Do roztworu dodaje się następnie sproszkowanego NaHSO_3 , przez co osiada podsiarczyn cynkowy. Po odfiltrowaniu osadu powstaje, jako produkt uboczny, mocny roztwór kwaśnego siarczynu sodowego. Pozostający w podsiarczynie cynku w małych ilościach NaHSO_3 podwyższa działanie jego względem barwników.

(Pat. ang. 9360, 25/IV-03. Fabryka chem. Grünau Landshoff pod Berlinem).

B. S.



Wytwarzanie czystego tlenku glinowego.

Czysty i bezwodny Al_2O_3 otrzymywać można według patentu z bauksytu, kaolinu i innych materiałów glinowych przez traktowanie ich kwasami zawierającymi fluor, jak np. kwasem fluorowodorowym albo kw. krzemofluorowodorowym i następnie działanie przegrzaną parą wodną na wydzielony fluorek glinu. Wydzielający się w drugiej fazie procesu kwas fluorowodorowy zostaje skondensowany i służy do nowych operacji.

B. S.

(Pat. ang. 9024, 21/IV-03. C. A. Doremus w New-Yorku).

Przegląd literatury chemicznej.

Radioołów, radiotellur i polon.

Debierne przerobił na radioołów według przepisu Hofmana i Straussa znaczne ilości resztek z rudy smolistej po usunięciu z nich radu i przekonał się, że wydobyta w ten sposób substancja promieniotwórcza stopniowo przyjmuje własności radioołowiu, polonu i radiotelluru. Stąd Debierne wyprowadza wniosek, że nie należy trzech tych substancji promieniotwórczych odróżniać od siebie i że w blendzie smolistej istnieje tylko jedna substancja radioaktywna, strącająca się w roztworze kwaśnym przez H_2S ; tę substancję odkryła p. Curie-Skłodowska i nazwała polonem.

Debierne w wnioskach swych opierał się na identyczności promieni, wysyłanych przez radioołów, radiotellur i polon.

W zakończeniu Debierne czyni uwagę, że trwałość aktywności zależy od zewnętrznych, jeszcze nam nieznanych, warunków; w jednym razie (dla radioołowiu) promieniotwórczość przetrwała lata, gdy w innych (dla polonu) szybko zanikała.

(Debierne. C. r. d. l'Ac. des. Sc. **139**, str. 281).

a.

Żuźle wielkopieczowe i cement.

Według poglądów Zulkowskiego hydrauliczności, t. j. powodującymi twardnienie łączników hydraulicznych, są przedewszystkiem związki: metakrzemian dwuwapniowy, $SiO_2 \cdot 2CaO$ oraz glinian dwuwapniowy, $Al_2O_3 \cdot 2CaO$. Twardnienie polega na hydratyzacji tych związków i na połączeniu z tem zwiększaniu objętości. Z danych analitycznych oraz z ilości wody, potrzebnej do hydratyzacji, oznaczyć można w przybliżeniu skład łącznika hydraulicznego.

Na tej to zasadzie Canaris oblicza i zestawia zawartości procentowe oddzielnych związków w czterech następujących materiałach hydraulicznych:

	$Al_2O_3 \cdot 2CaO$	$SiO_2 \cdot 2CaO$	$SiO_2 \cdot Ca$	CaO	suma hydrauliczności
cement portlandzki	25,49	53,79	0,00	12,32	79,28
żuźel wielkopieczowy	34,27	50,17	6,86	0,00	91,30
cement żuźl. (żuźel + wapno)	26,36	38,60	5,28	12,10	70,24
cement portlandzki żelazny (cement portl. + żuźel)	28,12	52,60	2,06	8,62	82,78

Z tabliczki tej widać, że wysoko zasadowy żuźel posiada nawet więcej hydrauliczności od cementu portlandzkiego; różnica zaś na tem jedynie polega, że cement portlandzki zawiera wolne wapno, którego niema w żuźlu. Granulowany żuźel wielkopieczowy, powiedzieć można, jest więc tylko ubogim w wapno cementem portlandzkim. Żuźel sam bez dodatku wapna po zarobieniu wodą co prawda twardnieje, lecz bardzo wolno i nie osiąga prawie wcale trwałości. Podobnież cement portlandzki traci swe własności twardniące, skoro się mu odciągnie wolne wapno. To ostatnie działa więc niejako rozkładająco na krzemiany. W zwykłej temperaturze wpływ wapna jest dość



slaby; tem się tłumaczy, że cement żuźlowy, wytworzony wprost przez zmieszanie żuźla z wapnem, nie może, co do mocy, dorównać cementowi portlandzkemu. Natomiast jeżeli stopioną masę żuźlową granulować będziemy nie w czystej wodzie, lecz w mleku wapiennem, wtedy wapno spowoduje rozkład krzemianów i da cement, który ma być nieporównanej dobroci.

(C. Canaris. Stahl und Eisen, 24, str. 813).

a.

Oznaczanie wody w melasie.

G. Testoni proponuje następujący szybki sposób oznaczania wody w melasie: dokładnie odmierzone 50 cm^3 melasu mieszamy w kolbie na blisko 400 cm^3 z 200 cm^3 czystej terpentyny i destylujemy na kąpeli olejowej lub piaskowej. Autor radzi brać krótki oziębiacz. Para terpentyny porywa wodę z melasu; pierwsze krople pojawiają się już w temp. 90 — 95° C.; następnie temperatura stopniowo się podnosi aż do 155—160° C. i na tych się zatrzymuje. Destylat, zebrany w naczyniu mierzonym, prawie natychmiastowo rozdziela się na 2 warstwy: dolną z czystej wody i górną z terpentyny, nasyconej wodą; z tego to względu do oznaczeń brać zawsze trzeba terpentynę, uprzednio nasyconą wodą. Dobrze jest jeszcze przed ukończeniem destylacji ogrzać nieco oziębiacz, aby usunąć resztki wody, przylegającej do rurki oziębiacza. Odczytanie warstwy dolnej zakończy analizę, która trwa zaledwie godzinę i daje dokładniejsze rezultaty, niż zwykła przez ogrzewanie melasu w ciągu 7—8 godzin do temperatury 105 — 110°, w tym ostatnim bowiem razie produkty rozkładu związków azotowych łatwo się ulatniają i podnoszą znacznie liczbę zawartości wody w melasie.

(G. Testoni. St. Sper. agrar. ital. 37, str. 366. Chem. Cntr. Bl. 1904, II, 563).

a.

O dość częstem źródle błędów w analizach węgla.

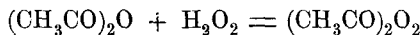
Alix i Bay na zasadzie licznych analiz stwierdzają, że węgiel zawiera zawsze większe lub mniejsze ilości węglanu wapnia, z którego podczas spalania uchodzi CO_2 ; przez co podnosi się zawartość C, a tem samem i wartość opałowa węgla. Np. badacze ci znaleźli 4,99% $CaCO_3$ w jednym ze zwykłych normalnych gatunków węgla gazowego z Saint-Etienne; odpowiada to 0,56% C. W innych gatunkach węgla znaleziono nawet jeszcze większe ilości węglanu wapnia.

(J. Alix i I. Bay. C. r. de l'Ac. des Sc. 139, str. 215).

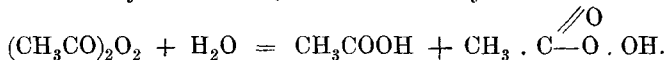
a.

Nadtlenki i nadkwas organiczne.

Ogólną metodą, prowadzącą do nadtlenków, a stąd do nadkwasów organicznych jest działanie H_2O_2 na bezwodniki kwasowe. Nef w ten sposób wytworzył nadtlenek octowy:

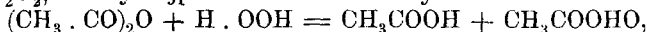


o budowie: $CH_3C \begin{array}{c} //O \\ \backslash \end{array} - O . O . O . O - C \begin{array}{c} //O \\ \backslash \end{array} . CH_3$. Z wodą, jak tego dowiedli Clover i Richmond, nadtlenek octowy rozkłada się na kwas octowy i na kwas nadoctowy:

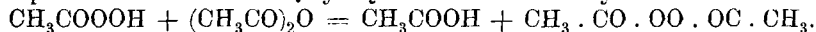


Ten ostatni daje się wykryć w obecności nawet H_2O_2 i nadtlenku octowego, działa bowiem natychmiastowo na KJ z wydzieleniem jodu, który może być odmianowany tiosiarczanem. Natomiast H_2O_2 i nadtlenek octowy działają na KJ zaledwie powoli.

Obecnie Clover i Houghton przekonali się, że bezwodnik octowy, rozpuszczony w wodnym H_2O_2 , tworzy najpierw kwas nadoctowy:

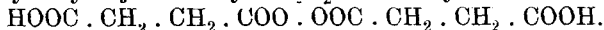


który dopiero z bezwodnikiem łączy się na nadtlenek octowy:

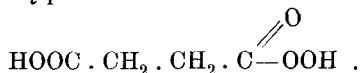


W ten sam sposób uczeni ci zapragnęli wytworzyć wyższe nadtlarki i nadkwasy, lecz okazało się, że na bezwodniki, trudno się anhydryzujące, również wolno działa także H_2O_2 . A więc bezwodnik propionowy daleko trudniej reaguje z H_2O_2 , choć wogóle w ten sam sposób, co i bezwodnik octowy.

Bezwodnik bursztynowy daje z wodnym H_2O_2 kwaśny nadtlenek bursztynowy:



Z wodą hydratyzuje się powoli na nadkwas bursztynowy:



W podobny sposób wytworzono kwaśny nadtlenek glutarowy. (Clover i Houghton. Am. Chem. J. **32**, str. 43).

Szybka metoda oznaczania całkowitej ilości siarki w żelazie.

2 g próbki badanej miesza się z 1 g najczystszej redukowanego wodorem pyłku żelaznego, którego zawartość siarki jest dokładnie znana. Mieszaninę przysypuje się na powierzchni w tyglu porcelanowym jeszcze jednym gramem pyłku żelaznego i przykrywa krążkiem z papieru szwedzkiego. Po nałożeniu przykrywki tygiel ogrzewa się w silnym płomieniu dmuchawki w ciągu 10 minut. Oziębioną zawartość tygla wsypuje się do kolbki, oblewa kwasem solnym i wydzielające się gazy przepuszcza przez amoniakalny roztwór $CdCl_2$, który po ukończeniu absorpcji siarkowodoru mianuje się roztworem jodu.

Metoda powyższa daje wyniki jaknajzupełniej zgodne z metodą grawimetryczną. (S. S. Knight. Am. Chem. J. **32**, str. 84, przez Centr. Bl. 1904, II, str. 793).

Wykrywanie niklu obok kobaltu.

Stanley Benedict podaje metodę wykrywania niklu obok kobaltu, o której pisze, że jest najprostszą i najłatwiejszą ze wszystkich nam dotąd znanych. Metoda polega na traktowaniu roztworu badanego nadmiarem ługu gryzącego; jeżeli w roztworze znajduje się jedynie kobalt, w takim razie tworzący się ciemno-niebieski osad prawie natychmiastowo przechodzi w jasno-różowy na skutek utworzenia się wodzianu kobaltowego. Natomiast w obecności niklu zamiana barwy następuje tem powolniej, im jest więcej niklu.

Wykonanie analizy odbywa się w sposób następujący: siarczki obu metali (obecność innych metali wpływa ujemnie na reakcję) traktujemy stęż. HNO_3 , roztwór odparowujemy do suchości i pozostałość rozpuszczamy w małej ilości wody. Z roztworu tego odmierzymy około 3 cm^3 do epruwetki i dolewamy 6 - 8 cm^3 5 n. NaOH; epruwetkę zatykamy palcem i wstrząsamy nią silnie. W obecności bardzo małej ilości niklu zmiana zabarwienia następuje dopiero po jakich 4—5 sekundach. Jeżeli zawartość niklu jest duża, to zmiana barwy opóźnia się o $1/2$ godziny lub więcej, przyczem ostateczna barwa osadu nie jest czysto różowa, lecz brudno szara. W razie zupełnej nieobecności kobaltu osad ma kolor blade-zielony i nie zmienia się już dalej.

Zwolnienie przemiany barwy polega prawdopodobnie na tworzeniu się kobaltynu niklawego.

(Stanley R. Benedict. Journ. Am. Ch. Soc. **26**, str. 695).

a.

Analiza siarki handlowej.

I. Ceruti proponuje w tym celu anilinę, która na gorąco rozpuszcza blisko 75% siarki; po dolaniu kwasów siarka z roztworu podobnego strąca się całkowicie. Ceruti podaje przepis następujący: wysuszony i zważony filtrerek fałdowany umocowuje się w lejku przy pomocy kawałka waty szklanej; do filterka wsypuje się 1 — 2 g siarki badanej i wlewa powoli 50 cm^3 aniliny, ogrzanej do 120—130°. Filterek wymywa



się alkoholem, suszy w 100° i powtórnie waży. Przyrost wagi odpowiada zanieczyszczeniom.

Filtrat miesza się z HCl, po oziębieniu filtruje przez zważony filtrerek, osad mywa i suszy w 100° lub lepiej, z powodu lotności siarki, w próżni nad H₂SO₄. Różnica na wadze daje nam zawartość czystszej siarki.

(I. Ceruti. Bull. Chim. Farm. 43, str. 421).

a.

Utlenianie antracenu na drodze elektrolitycznej.

Dotychczas proces zamiany elektrolitycznej antracenu na antrachinon połączony był z dużymi trudnościami, antraceni bowiem słabo rozpuszcza się w zwykłych rozpuszczalnikach. Fontana i Perkin uważają za najodpowiedniejszy do tego celu rozpuszczalnik mieszaninę acetonu z rozcieńczonym kwasem siarczanym. 100 g acetonu rozpuszcza w temp. 21° C. 1,053 g antracenu, w temp. 36° C. 1,664 g; rozpuszczalność antrachinonu wynosi odpowiednio 0,536 i 0,812 g.

Do celów utleniania elektrolitycznego najlepiej jest zmieszać 10 g antracenu z 550 cm³ acetonu + 100 cm³ 40% H₂SO₄. Nie należy się starać o klarowność płynu gdyż w miarę utleniania się antracenu, nowe jego ilości przechodzą do roztworu.

Elektrolizę uskutecznią się w naczyniu szklanym; elektrody platynowe oddzielone są diafragmą. Gęstość prądu 1—3 amp. na dm², temperatura ok. 40°. Przy anodzie antraceni zostaje utleniony na antrachinon. Po pewnym, oznaczonym czasie prąd się przerywa i płyn anodowy pozostawia na noc; wydzielony antrachinon filtruje się i oczyszcza.

Utlenianie odbywać można również w roztworze alkalicznym, tylko że wtedy wydajność antrachinonu jest bardzo mała; w roztworze kwaśnym osiąga ona 55%. Wyższą jeszcze wydajność, bo dochodzącą do 80%, otrzymuje się przez zastosowanie t. zw. przenośników tlenu; wtedy antraceni nie potrzeba nawet rozpuszczać, lecz tylko w postaci subtelnej zawieszać w płynie. Jako przenośników tlenu, Fontana i Perkin używali soli: chromu (chromianów i alunu chromowego), manganu (nadmanganianu lub MnSO₄) i siarczaniu ceru.

Dalsze poszukiwania uproszczyły o tyle metodę, że odbywać się już można bez przepony; wtedy jednak katoda powinna być mała, a natomiast anoda znacznie powiększona; rezultaty wypadają tak samo, jak z przeponą, tylko elektroliza trwa nieco dłużej.

Sposoby powyższe opatentowane zostały przez Fontanę, Perkina i fabrykę hoechstenską, oraz przez Darmstädtera, Le Blanca i Moesta.

(Elektr. Zeit. II, 99).

D.

Barwniki anilinowe, rozpuszczalne w oleju.

Barwniki anilinowe, za wyjątkiem fioletole metyloвого, wogóle nierozpuszczalne są w olejach i tłuszczach obojętnych; znamy natomiast liczne sposoby, aby je w tych płynach przeprowadzić do roztworu. Oto, np. większość barwników anilinowych rozpuszcza się w wysoko wrzących cieczach, jak oleju anilinowym, nitrobenzolu, fenolu i t. p.; roztwory podobne (najczęściej w oleju anilinowym) łatwo wprost już mieszają się z tłuszczami lub olejami.

Istnieje również sposób, który zaleca strącenie roztworu barwnika ługiem sodowym, a następnie przemycie, wysuszenie i rozpuszczenie osadu na gorąco w kwasie olejowym lub stearynowym; w ten sposób uzyskuje się łatwo rozpuszczalny w tłuszczach materiał barwiący. Podobnie, strącając roztwór barwnika zasadowego roztworem mydła, otrzymuje się rozpuszczalną w olejach sól jego stearynową.

Do bezpośredniego wytworzenia roztworu barwników anilinowych w olejach służy t. zw. oleje rozpuszczalne (sulfonowany olej rycynowy, zobojętniony ługiem).

A. Müller-Jacobs podaje nowy sposób przygotowania t. zw. przez niego barwników żywicznych, czyli rozpuszczalnych w olejach barwników anilinowych. Wyna-



lazca zaobserwował mianowicie, że osad po strąceniu mydła żywicznego solą jakiegoś metalu pochłania pewną ilość barwnika o naturze zasadowej. Jako przykład podaje następujący przepis: 100 cz. wag. żywicy, 10 cz. 96% NaOH, 33 cz. sody krystalicznej i 100 cz. wody gotuje się w ciągu godziny, dobrze miesza i dodaje 1000 cz. wody, przez co temperaturę obniża się do 50° C.; następnie wlewa się przefiltrowanego roztworu jakiegoś barwnika zasadowego (np. fuksyny, fioletu metyloвого, zieleni brylantowej, safraniny, chryzoidyny, auraminy, rodaniny, błękitu metylenowego i t. p.) w ilości 5 — 15% w stosunku do ilości żywicy. Późem dolewa się małemi porcjami rozcieńczonego roztworu soli metalu i miesza. Strąca się osad, który przemywa się na płótnach lub w prasie filtrowej. Pozostałą po wymyciu pastę suszy się w 40 — 50° C. aż do stałej wagi. Otrzymuje się bardzo lekką, miękką, bezkształtną masę, o świeżej, ładnej barwie, która ani w zimnej ani w gorącej wodzie nie ulega zmianie.

Z soli metalowych najlepiej używać siarczanu cynku (do powyżej wskazanych ilości wystarcza 55 cz. siarczanu cynku rozpuszczonych w 100 cz. wody); również dobrze służyć mogą sole glinu, żelaza, niklu, manganu, wapnia, strontu, baru lub magnezu.

(Chem. Revue. № 10 r. 1904).

Wykrycie aldehydu mrówkowego w mleku.

Do 5 cm^3 mleka dolać 5 cm^3 50%-owego H_2SO_4 i 5 kropeł 1%-owego roztworu $FeCl_3$; po zmieszaniu gotować. W razie obecności aldehydu występuje po 5 — 6 minutach zabarwienie fiołkowe, które następnie przechodzi w brunatne. Reakcyja pozwala na wykrycie 1 mg formolu w 1 l mleka.

(Ann. Chim. anal. appl. 9, str. 254).

a.

O samooczyszczaniu się od żelaza roztworów manganowych.

Kassner zaobserwował, że 36,95%-owy roztwór obojętny siarczanu manganu z zawartością 0,006% Fe_2O_3 , stojąc w zlewce, przykrytej bibułą, wydzielił po pewnym czasie całkowitą ilość żelaza w postaci osadu brunatnego. Obserwacyja ta może mieć pewną wartość dla praktyki w tych razach, gdy chodzi o oczyszczanie roztworów manganowych od żelaza, znajdującego się tamże w postaci soli żelazawej.

(Arch. d. Ph. 242, str. 407).

S. R.

Zastosowanie pumeksu do spopielenia substancyj organicznych.

Geneuil zaproponował magnezję do przyspieszania i ułatwienia procesu spopielenia materyałów organicznych; w tym samym celu Vanderbroek stosuje ZnO . W obu jednak razach oznaczenia alkaliów nie można już następnie wykonać. Natomiast według Duyka znakomicie się w tym celu nadaje sproszkowany i odsiany przez sitko (№ 5) pumeks; przed użyciem należy go wyprażyć. Spopielenie substancyi, zmieszanej pół na pół na wagę z pumeksem, idzie bardzo szybko, przyczem pumeks nie wpływa wcale na dalszy bieg w oznaczaniu alkaliów.

(Duyk. Ann. Chim. anal. appl. 9, 252).

a.

BIBLIOGRAFIA.

MARCKWALD E. Ueber Herkommen u. Chemie d. Kautschuks. Drezno. 1904. Mk. 1,50.

KÖNIG E. Die Farbenphotographie. Berlin. 1904. Mk. 2,50.

BISCHOFF C. A. Materialien d. Stereochemie. Brunświk. 1904. Mk. 90.

BOUCHONNET A. Manuel de Chimie par questions et réponses. Paryż. 1904.

BOTLÄNDER i KERP. Fortschritte d. Chemie u. verwandter Teile anderer Wissenschaften za r. 1903. Zesz. I. Brunświk. 1904. Mk. 9.



- LINEBARGER C. E. Elementary Chemistry. Chicago. 1904. Dol. 1.
 SHEPARD J. H. Elements of inorganic Chemistry. Boston. 1904. Dol. 1, 12.
 WHITMORE J. The chemistry manual. Chicago. 1904. Dol. 0,60.
 ZESCHKE L. Die neue Lösungs u. elektrochemische Theorie. Berlin. 04. Mk. 1.
 CARRÉ P. Précis de chimie industrielle. Paryż. 1904.

Wiadomości bieżące.

Przepisy dotyczące przywozu z zagranicy smoly (gudronu) do wyrobu brykietów z mialu węglowego. 1) Przywóz z zagranicy bez cła smoly zezwala się jedynie do wyrobu brykietów z mialu węglowego i to wyłącznie fabrykom, je wyrabiającym.

2) Przy odbiorze smoly z komory celnej powinno być przedstawione świadectwo miejscowego inżyniera górniczego lub jego pomocnika lub też zarząd górniczego, że fabryka, sprowadzającą smolę, może rzeczywiście przerobić w ciągu roku sprowadzaną ilość smoly.

3) Smoła zostaje wypuszczona z komory dopiero po złożeniu kaucyi, równej wysokości cła. Kaucya zostaje zwrócona w całości po zaświadczeniu przez miejscowego inżyniera górniczego, lub jego pomocnika, lub zarząd górniczy, że cała partya smoly dostarczona zastała na miejsce przeznaczenia. Po trzech miesiącach od czasu wypuszczenia smoly z komory kaucya zaliczona zostanie na rachunek cła, jeżeli wspomniane wyżej świadectwo nie zostanie doręczone komorze.

6) Przywóz smoly bez cła może być przez fabrykę uskuteczniany nie częściej niż 4 razy do roku; w wyjątkowych razach zezwolenie udziela departament górniczy.

8) Fabryki brykietów winny mieć specjalne pomieszczenia na smolę przywożoną z zagranicy bez cła i prowadzić ściśle jej rachunek w książkach specjalnie ku temu celowi ustanowionych.

9) Miejscowy inżynier górniczy lub jego pomocnik lub też miejscowy zarząd górniczy ma w każdej chwili prawo skontrolować, o ile smoła jest używana do właściwych celów.

10) Smoła przywożona z zagranicy bez cła nie może być sprzedawana bez opłacenia cła. W razie zatrzymania lub zmniejszenia fabrykacyi brykietów pozostała smo-

ła może być sprzedana za osobnem zezwoleniem oddziału przemysłu i po opłaceniu cła, a również może być odstąpiona innej podobnej fabryce, choć także za specjalnem zezwoleniem oddziału przemysłu.

11) Wszelkie nadużycia w razie sprzedaży smoly lub użycia jej do innych celów będą ścigane na podstawie przepisów o nieprawnym przewozie towarów z zagranicy bez cła.

Reszta paragrafów, a mianowicie 4, 5, 7 i 12 odnoszą się do formy świadectw i do przepisów kancelaryjnych.

Huta żelazna „Br. Hantke“ w Częstochowie puściła w ruch drugi piec wielki, przez co podniosła dzienną produkcję surowca do 21000 pudów i zajęła pierwsze miejsce w rządzie wytwórców żelaza lanego w Kr. Polskiem.

Z niemieckiego przemysłu chemicznego. „Berliner Tageblatt“ podaje następującą wiadomość: po złączeniu się firm: Cassella i fabryki farb w Hechście celem wspólnego prowadzenia interesów, wyrażano ogólnie przypuszczenie, że za tą kombinacją pójdą i inne podobne. Przypuszczenia okazały się słuszne. Według wieści prywatnych pomiędzy złączonymi fabrykami: Cassella i hechsteńską z jednej strony a badęńską fabryką aniliny i sody z drugiej prowadzone są rokowania w kwestyi fabrykacyi indyga. Jednocześnie mówiono otwarcie na giełdach o mogącym nastąpić porozumieniu pomiędzy fabryką hechsteńską a niemiecką rafineryą złota i srebra w Frankfurcie; ta ostatnia, jak wiadomo, prowadzi na wielką skalę fabrykację produktów chemicznych.

Klemens Winkler zmarł w dn. 8 października r. b. Liczył lat 66. W spuściźnie pozostawił wiele prac naukowych i wiele metod analitycznych. Był jednym z pierwszych kierowników budzącego się do życia niemieckiego przemysłu chemicznego.

TREŚĆ: Obecny stan przemysłu gazowego, p. d-ra B. Szolajskiego. — Związki magnezooorganiczne i ich zastosowanie w syntezie ciał organicznych, p. d-ra J. Czajkowskiego. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Bibliografia. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

