

CHEMIK POLSKI

CHASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII

TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 48.

27 grudnia 1905 r.

Rok V

Żuzel wielkopiecowy w świetle teorii Zulkowskiego.

Przez Jana Lombardo, chemika-technologa.

Sprawa budowy cząsteczkowej zapraw hydraulicznych była zadaniem trudnem do rozwiązania i czy ono już dziś jest rozwiązane trudno powiedzieć. Badania w tym kierunku wykrywają nowe zjawiska, więc jest rzeczą możliwą, że poglądy i teorye zmieniają się.

W ostatnich czasach przekonano się, że chcąc mówić o budowie cząsteczkowej zapraw hydraulicznych, należy brać pod uwagę osobno cement, wychodzący z pieca, t. j. klinkier cementowy, osobno klinkier zleżały, osobno cement zmielony, a osobno cement związany, gdyż we wszystkich tych warunkach, jak w dalszym ciągu się przekonamy, cement i w ogólności zaprawy hydrauliczne ulegają daleko idącym zmianom.

Zulkowski dąży do otrzymania na drodze syntetycznej wszystkich związków, jakie przypuszczał w cemencie, badał ich skład, zachowanie się względem wody, własności fizyczne i chemiczne i na tej podstawie doszedł do oznaczenia budowy cząsteczkowej zapraw hydraulicznych.

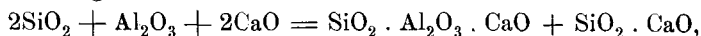
W tym celu stapiał on mieszaniny kwasu krzemowego i tlenku glinowego z taką ilością tlenku wapniowego, aby stosunek ilości cząsteczek zasadowych do ilości cząsteczek kwasowych, zwany przez niego stopniem nasycenia, był większy od 1. Powstaje wtedy nie krzemian glinowo-wapniowy, ale krzemian glinowy i krzemian wapniowy według równań:

- 1) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{CaO} = \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$
- 2) $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} = 2(\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}) + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$
- 3) $\text{SiO}_2 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} = \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} + 2(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO})$

i we wszystkich tych mieszaninach stopień nasycenia = 1. Prócz tego:

- 4) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{CaO} = \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$
- 5) $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CaO} = \text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$
- 6) $2\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CaO} = 2(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}) + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$

w których to przypadkach stopień nasycenia jest większy od 1. Podczas stapiania dwu cząsteczek Al_2O_3 z dwiema cząsteczkami CaO otrzymuje się według najnowszych badań związki według równania:



gdyż stopień nasycenia = $\frac{2}{3}$, jest mniejszy od 1, a więc musi się tembardziej tworzyć krzemian glinowo-wapniowy.

Ponieważ cement i żuzle wysokopiecowe są związkami, których stopień nasycenia jest większy od 1, przeto przypuszczać należy, że zawierają one krzemian wa-



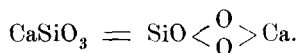
pniowy i glinian wapniowy. Przypuszczać należy, że w ogólności MgO zachowuje się jak CaO, a Fe_2O_3 jak Al_2O_3 .

Wszystkie powyższe związki Zulkowski otrzymał na drodze syntetycznej przez stapianie tlenków w rozmaitym stosunku, odpowiadającym ciężarom cząsteczkowym. Związki te nazwał on hydraulitami, ponieważ posiadają własności łączenia się z wodą i twardnienia.

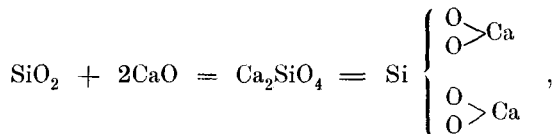
Hydraulity syntetyczne zarabiane były z wodą. Oznaczano czas wiązania i ilość wody chemicznie związanej, która wyjaśniła przebieg wiązania i skład cząsteczkowy hydraulitów.

Nie ulega wątpliwości, że żużel wielkopiecowy składa się z krzemianu wapniowego, ale czy ten krzemian jest pochodny kwasu metakrzemowego H_2SiO_3 , czy ortokrzemowego H_4SiO_4 było kwestią do rozwiązania.

Zulkowski skonstatował, że podczas stapiania kwasu krzemowego z nadmiarem wapna, tworzy się metakrzemian; gdy mieszać będziemy w stosunku jednej cząsteczki kwasu krzemowego do jednej cząsteczki tlenku wapniowego, otrzymujemy metakrzemian wapniowy:

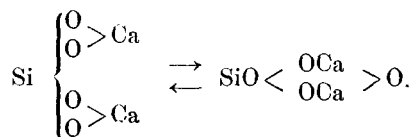


W razie użycia podwójnej ilości wapna otrzymamy ortokrzemian wapniowy:

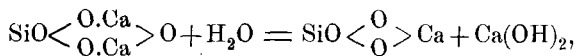


a więc obojętną sól kwasu ortokrzemowego.

Przez podniesienie temperatury do stanu rozmięczenia ortokrzemian wapniowy przechodzi w izomeryczny metakrzemian dwuwapniowy o budowie:



Przejście metakrzemianu w orto następuje w jeszcze wyższej temperaturze, w nadmiarze zasady i podczas powolnego oziębiania. Ruch atomów, wywołany przez podwyższenie temperatury i powstrzymany przez wprowadzenie stopionej masy do zimnej wody, powstrzymany zostaje i budowa meta zostaje zachowana. Zjawisko to posiada bardzo ważne znaczenie dla rozwoju teorii zapraw hydraulicznych, gdyż wyjaśniono, że i żużel zawdzięcza swe własności hydrauliczne granulowaniu w wodzie. Ortokrzemian wapniowy, jako sól obojętna, według Zulkowskiego nie jest zdolny łączyć się z wodą. Zupełnie inaczej zachowuje się izomeryczny metakrzemian dwuwapniowy, który, jako sól zasadowa, odznacza się wielkiem powinowactwem do wody i nie traci swego charakteru. Hydraulit subtelnie sproszkowany w zetknięciu się z wodą reaguje podług równania:



czyli



To oderwanie się tlenku wapniowego nie wyjaśnia jednak w sposób dostateczny własności hydraulicznych metakrzemianu dwuwapniowego i można przypuszczać, że twardnienie polega raczej na silnem powiększeniu objętości, spowodowanej powsta-



niem wodorotlenku wapniowego, posiadającego charakterystyczną własność powiększania swej objętości w wodzie. Metakrzemian wapniowy przeciwnie, powiększając swą objętość, nie łączy się z wodą. Pęcznienie to zwiększa się jeszcze bardziej w obecności zasad, przede wszystkim tlenku, a ściślej wodorotlenku wapniowego. Powiększające się ziarenka metakrzemianu wypełniają przestrzenie międzycząsteczkowe, zrastają się ze sobą i tworzą zbite twarde ciało. W tem właśnie powiększeniu objętości należy szukać przyczyny twardnienia hydraulitów. Na tem zapewne polega twardnienie trasów w wodzie wapiennej i to jest właściwością wielu związków, a szczególnie tych, które dają osady o znacznej objętości, np. wodorotlenek żelazowy.

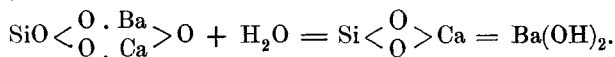
Z równania $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} + \text{Ca(OH)}_2$ widać, że wodzian metakrzemianu dwuwapniowego zawiera 9,45% wody.

Ortokrzemian wapniowy nie łączy się z wodą, a że związek o wzorze $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ zawiera od 0% do 9,45% wody, więc musi to być mieszanina, złożona z zasadowego metakrzemianu i ortokrzemianu.

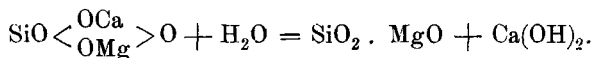
Jeżeli oznaczona ilość wody = w, zawartość hydraulitu w substancji można obliczyć ze stosunku: $H = \frac{100 \cdot w}{9,45}$, a więc oznaczenie wody hydratyzacyjnej daje możność oznaczenia budowy cząsteczkowej hydraulitu.

Krzemian trójwapniowy $\text{SiO}_2 \cdot 3\text{CaO}$ uważany przez wielu uczonych (le Chatelier, Rebufatt) za główny składnik portland-cementu, według badań Zulkowskiego nie istnieje zupełnie. Podczas stapiania trzech cząsteczek CaO z jedną cząsteczką SiO_2 powstaje mieszanina ortokrzemianu wapniowego z wapnem i metakrzemianem dwuwapniowym. Potwierdzeniem tego jest ta okoliczność, że kwas krzemowy nigdy nie występuje, jako sześciopasadowy.

Zulkowski przekonał się, że metakrzemian wapniowo-barowy $\text{SiO}_2 \cdot \text{BaO} \cdot \text{CaO}$, posiada znakomite własności hydrauliczne i tę ważną własność, że podczas wolnego ochładzania nie przechodzi w obojętny na wodę ortokrzemian. Z tego wynika, że żuźle, zawierające bar, pomimo wysokiej zasadowości są bardzo trwałe. Hydratyzacja daje się przedstawić przez równanie:



Według Zulkowskiego metakrzemian magnezowo-wapniowy $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO}$ znajduje się prawdopodobnie w żuźlu wielkopieczowym. Hydratyzacja odbywa się według równania:



Połączenie $\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}$ jest odporne na działanie wody. Cementy, które zawierają magnez w tej formie nie wykazują zjawiska pęcznienia, spowodowanego lasowaniem się tlenku magnezu, lecz ten w słabo wypalonych cementach może pozostać niezwiązany z kwasem krzemowym i wtedy powoduje pęcznienie. Hydraulit magnezowy posiada po związaniu bardzo małą wytrzymałość.

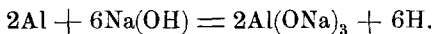
Glinian dwuwapniowy $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$, otrzymał Zulkowski przez stapianie jednej cząsteczki tlenu glinowego z dwiema cząsteczkami tlenku wapniowego. Glinian wapniowy zarobiony wodą wiązał w przeciągu dwu do trzech minut, uzyskując wytrzymałość bardzo znaczną.

Zulkowski nie podaje temperatury otrzymania glinianu wapniowego; w każdym razie musiała to być temperatura bardzo wysoka, gdyż tlenek glinowy występując w tym przypadku w nadzwyczaj słabym charakterze kwasowym nie łączy się łatwo z tlenkiem zasadowym CaO .

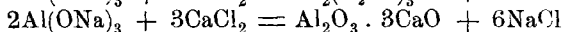
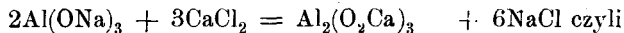
Nie mając do dyspozycji wysokiej temperatury otrzymał on glinian trójwapnio-



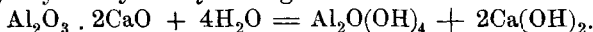
wy w inny sposób, a mianowicie na drodze mokrej i to w sposób następujący: Glin metaliczny łatwo rozpuszcza się w wodzianie sodowym według równania:



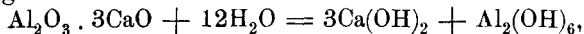
Wychodząc z tej zasady rozpuszczał on chemicznie czysty glin w wodzianie sodowym i otrzymywał po całkowitem zobojętnieniu wodzianu sodowego (przez glin) glinian sodowy, w którym przez podwójną wymianę z chlorkiem wapniowym według równania:



otrzymał osad biały krystaliczny, który po odsączeniu, wymyciu od chlorku sodowego, wyprażeniu i roztarciu zarobiony z wodą wiązał w przeciągu 5—10 minut na ciało białe, podobne do porcelany, na krawędziach przeświecające, o znacznej trwałości. Z ilości wody użytej do hydratyzacji aluminatu dwuwapniowego, przekonał się Żulkowski, że hydratyzacja odbywa się według równania:

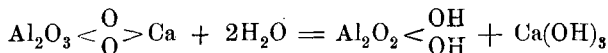


Z tego przykładu widzimy, że teoria zgadza się z praktyką, żuzle bowiem i cementy tem więcej wody potrzebują i tem szybciej ją wiążą, im bogatsze są w tlenek glinowy. a przyczyna znacznej twardości leży w znacznej rozszerzalności wodorotlenku glinowego. Otrzymamy glinian trójwapniowy przez podwójną wymianę powinienby hydratyzować się według równania:



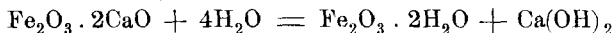
a więc powinienby się tworzyć wodorotlenek glinowy o znacznej objętości.

Aluminat jednowapniowy $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ zachowuje się podobnie, jak aluminat dwuwapniowy i łączy się z wodą według równania:



twardnieje również szybko na masę bardzo twardą.

Żelazian dwuwapniowy $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ (w tej formie prawdopodobnie znajduje się tlenek żelazowy w żuzłach) z wodą łączy się według równania:



topi się w temperaturze stosunkowo niskiej.

Dla łatwiejszego przeglądu C. Canaris sporządził następujące zestawienie:

Nazwa hydrauliczności	Wzór empiryczny	Reakcja łączenia się z wodą	% wody w hydrauliczności
Metakrzemian dwuwapniowy .	$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$	$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	9,45
„ wapniowy . . .	$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$	—	0
„ barowo-wapniowy	$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{BaO}$	$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{BaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} + \text{Ba}(\text{OH})_2$	5,45
Aluminat dwuwapniowy . . .	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	25,17
„ jednowapniowy . . .	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$	18,53
Żelazian dwuwapniowy . . .	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2$	20,98
Metakrzemian magnezowo-wapniowy	$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO}$	$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} \cdot \text{MgO} + \text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 \cdot \text{MgO} + \text{Ca}(\text{OH})_2$	—



Pierwsze trzy związki wiążą wolno i uzyskują znaczną wytrzymałość, czwarty i piąty wiążą szybko, dając ciała twarde, ostatnie dwa wiążą słabo i uzyskują wytrzymałość nieznaczną.

Teorye Zulkowskiego podają nam przedewszystkiem sposób oznaczania związków znajdujących się w żuzlu i obliczania ich ilości. Kwas krzemowy i tlenek glinowy łączą się ze sobą podczas procesu chemicznego, odbywającego się w piecu wysokim na krzemian glinowo-wapniowy. Jeżeli znajduje się taka ilość wapna, że stopień nasycenia większy jest niż 1, powstaje glinian wapniowy i krzemian wapniowy, a możliwym jest, że w wysokiej temperaturze ortokrzemian wapniowy przechodzi w metakrzemian dwuwapniowy.

Jako przykład niech posłuży analiza żuzła z pewnej huty żelaznej wykonana przez C. Canarisa.

	%	Cież. cząst..	Ilość cząsteczek	
SiO ₂	22,20	: 60,4	= 0,366	} 0,526
Al ₂ O ₃	16,34	: 102,2	= 0,160	
CaO	50,36	: 56,0	= 0,900	} 0,961
MgO	1,91	: 40,4	= 0,047	
FeO	1,04	: 72,0	= 0,014	
K ₂ O	0,48	: 94,3	= 0,005	} 0,016
Na ₂ O	0,67	: 62,0	= 0,011	
CaSO ₄	1,87	: 136,0	= 0,013	
CaS	3,6	: 72,0	= 0,050	

Potasowce łączą się z krzemionką na krzemiany rozpuszczalne w wodzie o wzorze KNaSiO₃, 0,016 cząsteczki potasowca zużywa 0,016 cząstecz. SiO₂ do swego nasycenia się a dla utworzenia krzemianu wapniowego pozostaje 0,350 cząsteczki SiO₂.

Stopień nasycenia żuzła średnio wynosi $\frac{0,971}{0,510} = 1,9$; należy więc uważać go za wysoko zasadowy.

Cała ilość cząsteczek wapna t. j. 0,961 rozdziela się na 0,160 cząsteczki Al₂O₃ i na 0,350 cząsteczki SiO₂ według zestawienia:

0,160 cząsteczki	Al ₂ O ₃ .2CaO	zawierają	0,320 cząsteczki	CaO
0,291	"	SiO ₂ .2CaO	"	0,582 " "
0,059	"	SiO ₂ .CaO	"	0,059 " "
		razem	0,961	cząsteczki zasad,

a więc skład cząsteczkowy żuzła wygląda tak:

0,160 cząsteczki	Al ₂ O ₃ .2CaO	0,291 cząsteczki	SiO ₂ .2CaO
0,059 "	SiO ₂ .CaO	0,013 "	CaSO ₄
0,016 "	KNaSiO ₃	0,050 "	CaS

Mnożąc ilość cząsteczek przez ich ciężar cząsteczkowy otrzymamy procentowy skład żuzła:

0,160	×	214,2	=	34,37%	Al ₂ O ₃ .2CaO.
0,291	×	172,4	=	50,17%	SiO ₂ .2CaO.
0,059	×	116,4	=	6,86%	SiO ₂ .CaO.
0,016	×	138,7	=	2,22%	KNaSiO ₃
0,013	×	136,0	=	1,87%	CaSO ₄
0,050	×	72,0	=	3,60%	CaS.

Gdy żuzel ten w stanie stopionym wprowadzamy do zimnej wody, metakrzemian dwuwapniowy zatrzymuje swą budowę i własności hydrauliczne, natomiast ochładzając go powoli na powietrzu powodujemy przemianę metakrzemianu na orto, a ta odmiana nie posiada własności hydraulicznych.



Powyższe obliczenie można zastosować do cementu otrzymanego z żużla i do cementu portlandzkiego.

Przez zmieszanie 100 cz. powyżej podanego żużla z 30 cz. suchego zgazzonego wapna otrzymamy cement żużlowy o składzie następującym:

23,36% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ 38,60% $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ 5,28% $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$
 1,70% KNaSiO_2 1,44% CaSO_4 2,77% CaS 23,08% Ca(OH)_2

Podobne warunki jak w wielkim piecu spotykamy i w piecu cementowym, gdyż te same pierwiastki łączą się ze sobą wobec nadmiaru wapna i Żulkowski udowodnił przez swe syntezę, że w tych warunkach powstają te same związki, co w piecu wielkim, a nawet zdaje się, jakoby z nadmiarem wapna hydrauliczność łatwiej powstawała. Zachodzi jednakże w tym przypadku to niebezpieczeństwo, że w wysokiej temp. powstaje ortokrzemian dwuwapniowy i z tego wywnioskować można dla czego klinkier cementowy stopiony odznacza się słabą siłą hydrauliczną.

Obliczmy w powyższy sposób ilość hydrauliczności w portland-cemencie, a otrzymamy wyniki następujące:

SiO_2	19,98% :	60,4	cięż. czast.	0,331	cząsteczki	} 0,450
Al_2O_3	12,16% :	102,2	"	"	0,119	
SO_3	4,38% :	80,0	"	"	0,055	} 0,055
CaO	60,28% :	56,0	"	"	1,076	
MgO	2,48% :	40,4	"	"	0,061	} 1,137
H_2O	0,56% :	94,3	"	"	0,006	
Na_2O	0,76% :	62,0	"	"	0,013	} 0,019

Na 0,019 cząsteczki potasowców przypada 0,019 cząsteczki SiO_2
 " 0,055 " SO_3 " 0,055 " CaO ,

a więc dla utworzenia hydrauliczności pozostaje 0,450—0,019 cząsteczek kwasowych, a 1,137 — 0,055 = 1,082 cząsteczek zasadowych, a stopień nasycenia cementu

$$\text{wynosi } \frac{1,082}{0,431} = 2,51.$$

Skład cząsteczkowy i potrzebna ilość wody hydratyacyjnej przedstawia się w sposób następujący:

0,119 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$	cząsteczki	wymaga	$4 \times 0,119 = 0,476$	cząsteczki H_2O
0,312 $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$	"	"	$1 \times 0,312 = 0,312$	"
0,220 CaO	"	"	$1 \times 0,220 = 0,220$	"
0,055 CaSO_4	"	"	$1 \times 0,055 = 0,055$	"
0,019 KNaSiO_3	"	"	0,000	"
		Razem	1,063	"

a skład procentowy cementu przedstawia się w sposób następujący:

0,119	$\times$	214,2	=	25,49%	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$
0,312	$\times$	172,4	=	53,79%	$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$
0,220	$\times$	56,0	=	12,32%	CaO
0,055	$\times$	13,6	=	7,48%	CaSO_4
0,019	$\times$	138,7	=	2,64%	KNaSiO_3

100 cz. tego cementu według poprzedniego obliczenia wymagają 1,063 cząsteczki = 19,13 cz. cięż. H_2O .

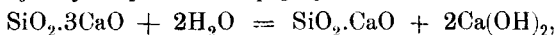
Ciepota związana cementu = 119,13 cz. cięż., a zawartość wody w nim wynosi (119,13 : 19,13 = 100 : x) 16,06% i w rzeczywistości znaleziono w stwardniałym cemencie, leżącym 3 miesiące w wodzie 16,48%. Błąd ten 0,42% jest bardzo nieznaczny, jeśli się uwzględni trudność dokładnego oznaczenia.



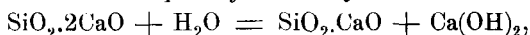
Według powyższego oznaczenia cement zawiera około 12% wolnego wapna, ilość ta, według dotychczasowych poglądów, jest bardzo wielka, a wolne wapno wskutek silnego powiększania swej objętości w wodzie powodowałoby pęcznienie i pękanie cementu. Tymczasem, jak wyżej wykazano, twardnienie cementu polega właśnie na powiększeniu objętości poszczególnych cząstek.

By się przekonać o słuszności tych zapatrywań, C. Canaris jr. wykonał następujące doświadczenie. Wysokozasadowy żużel wielkopiecowy zmieszano zapomocą młynka z 10% palonego wapna i sporządzono ciałka próbne, które w wodzie nie pęczniały, a nawet przetrzymały próbę suszenia i gotowania. Gdy zaś zmieszano ten sam żużel z tą samą ilością wapna, ale tylko powierzchownie, próby nie wytrzymały. Z tych prób wynika konieczność dokładnego sproszkowania i pokazuje się, że cement, chociażby zawierał niedopał, pęcznieć nie będzie, jeśli się go miało zmieć. Technicy, którzy zgadzają się na zawartość wolnego wapna w cemencie, nawet w większych ilościach, uważają je za przepalone, a więc nieczynne, tymczasem C. Canaris pomimo kilkakrotnego palenia wapienia w temperaturze bardzo wysokiej nie zdołał go pozbawić dążności do łączenia się z wodą, a nawet cement żużlowy, sporządzony z niego, okazał się pod każdym względem normalny.

Jak wyżej wspomnieliśmy, istnieje bardzo wielu techników, którzy są tego przekonania, że cała ilość wapna jest połączona z SiO_2 na krzemian trójwapniowy, a połączenie to hydratyzuje się w sposób następujący:



dla przykładu porównajmy z tem równaniem równanie, według którego przebiega reakcja między krzemianem dwuwapniowym a wodą:



to w tym przypadku widzimy, że zawsze tworzy się metakrzemian wapniowy, który przez własność rozszerzania się powoduje twardnienie, a czy kwas krzemowy z tlenkiem wapniowym jest związany na trójkrzemian, czy są one wolne, jest to dla praktyki obojętnem.

Obliczmy w końcu skład cementu żelaznego, który sporządzono z 70 cz. cementu portlandzkiego i 30 cz. żużla, to otrzymamy:

28,12% $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$, 52,60% $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$, 2,06% $\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$,
8,62% CaO , 2,32% KNaSiO_3 , 5,80% CaSO_4 , 1,08% CaS .

Dla przeglądu zestawimy wszystkie zaprawy wodotrwałe w następujący sposób:

	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO}$ %	$\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}$ %	$\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$ %	CaO %	Suma hydratów %
Żużel	34,27	50,17	6,86	0,00	91,30
Cement żużlowy . . .	26,36	38,60	5,28	12,10	70,24
„ portlandzki . .	25,49	53,79	0,00	12,32	49,28
„ żelazny . . .	28,12	52,60	2,06	8,62	82,78

Z tego zestawienia można wyciągnąć bardzo ważne wnioski. Przedewszystkiem więc pokazuje się, że wysokozasadowy żużel wielkopiecowy posiada te same hydraty co portland-cement i to w ilości większej, oba zaś produkty posiadają ten sam skład, tylko portland-cement zawiera większą ilość wolnego wapna, granulowany więc żużel jest poprostu cementem portlandzkim ubogim w wapno.

Gdy porównamy cement żużlowy z cementem portlandzkim, pokaże się, że cement



portlandzkim jest mieszaniną związków znajdujących się w żuźlu z taką ilością wapna, która zostaje związana podczas wypalania, gdy tymczasem cement żuźlowy jest mieszaniną żuźla i tlenku wapniowego. Dalej widzimy, że cement portlandzki przez dodatek żuźla nie tylko nie traci na wartości, ale owszem zyskuje, gdyż ilość hydratytów w takiej mieszaninie jest większa niż w cemencie portlandzkim. Z drugiej strony cement żelazny zawiera o 4% mniej CaO wolnego, co również przemawia na jego korzyść, gdyż krystaliczny wodzian wapniowy występujący w związanym cemencie jest w mniejszej ilości i nie osłabia zaprawy.

Żuźel wielkopieczowy zarobiony z wodą bez dodatku wapna nie zawsze wiąże, a jeśli wiąże, to bardzo słabo się trzyma, szczególnie na powietrzu; tak samo zachowuje się i cement, jeśli mu się odbierze wolne wapno. Z tego widać, jak ważną rolę odgrywa wolne wapno w cemencie. Działanie wapna na żuźel Zulkowski wyjaśnia w następujący sposób. Żuźle są stałymi hydratytami, których cząsteczki są niejako uwieszone przez związki im towarzyszące. Wapno wskutek swych własności uwalnia hydratyty od ciał osłaniających ich cząsteczki i daje im przez to możliwość łączenia się z wodą.

Z ostatniej tabeli widzimy, że żuźle składają się przeważnie z hydratytów, bo posiadają ich 90,30%, a ilość ciał osłaniających je tylko 9,70%, a więc w tym przypadku chyba nie można polegać na teorii Zulkowskiego, gdyż 90,30% hydratytów nie potrafi osłonić 9,70% ciał obojętnych. Na tej podstawie C. Canaris przypuszcza, że cząsteczki hydratytów wskutek wysokiej temperatury stapiają się ze sobą, a nawet do pewnego stopnia łączą się chemicznie i są niejako umorzone pod względem powinowactwa do wody, a wapno rozbija te cząsteczki, przetwarza i daje im pewien zasób energii i zdolności łączenia się z wodą.

Żuźel ochłodzony zwolna nie posiada własności hydraulicznych. Zulkowski tłumaczy to zjawisko tem, że metakrzemian dwuwapniowy przechodzi w ortokrzemian, tymczasem jak widać z tabelki posiada 40% innych hydratytów silnych, które nie ulegają tym zmianom co metakrzemian dwuwapniowy, więc żuźel powinien twardnieć i to dość silnie, a jednak tego zjawiska nie spostrzegamy. Należy więc przypuszczać, że powinowactwo hydratytów do wody jest rzeczywiście osłabione.

Podczas ziarnowania żuźla już następuje pewne rozluźnienie cząsteczek hydratytów i to zjawisko można łatwo skonstatować działając kwasem octowym rozcieńczonym na żuźel mielony i ziarnowany; pierwszy ulega rozkładowi, tlenek glinowy, żelazowy i wapniowy przechodzą do roztworu, a drugi nie.

Oznaczanie siarki w żelazie. ¹⁾

Najczęściej używane metody oznaczania siarki w żelazie opierają się na: 1) utlenianiu wydzielonego podczas rozpuszczania żelaza w kwasie solnym lub siarczanym siarkowodoru na kwas siarczany i osadzeniu tego ostatniego zapomocą chlorku barowego, lub 2) przepuszczaniu go przez roztwory rozmaitych soli metali i oznaczanie siarki z ilości wydzielonego siarczku. Oparte na tych reakcyach metody posiadają dwie niedokładności, a mianowicie podczas rozpuszczania żelaza w kwasach:

1) Część siarki pod wpływem współczesnego działania kwasu na węglík żelaza

¹⁾ Dr. C. Krug, Eine Kritik der Schwefelbestimmung im Eisen. Stahl u Eisen 1905 № 15 str. 887.



i siarczek żelaza wydziela się w postaci $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, nie rozkładającego się ani zapomocą odczynników utleniających, ani w przepuszczaniu przez roztwory soli metali;

2) często znajduje się ona w osadzie pozostałym po rozpuszczeniu żelaza w HCl i H_2SO_4 , jak to wykazał Meinecke.

Z tego powodu próbowano zawartą w żelazie siarkę utleniać bezpośrednio na kwas siarczany i oznaczać ją zapomocą chlorku barowego. Lecz siarczan barowy w obecności dużych ilości soli żelazowych pozostaje częściowo w roztworze i prawie zawsze zanieczyszczony jest żelazem. Finkener wykazał, że znaczne ilości innych soli, szczególnie alkalia przeszkadzają całkowitemu osadzaniu kwasu siarczanego. Silberberger zaproponował strącanie kwasu siarczanego zapomocą roztworu alkoholowego chlorku strontowego, otrzymany tą drogą osad miał być zupełnie wolny od żelaza. Badania Lungego dowiodły, że metoda ta nie może być zupełnie stosowana.

Z poprzednich roztrząsań wynika potrzeba posiadania odczynnika, który osadza żelazo z roztworu związałyby kwas solny, gdyż ten ostatni w dużym nadmiarze przeszkadza również całkowitemu strącaniu siarczanu barowego. Odczynnik ten nie powinien wpływać ujemnie na następne strącanie siarczanu barowego.

Krug proponuje tlenek srebra, otrzymany przez rozpuszczenie azotanu srebrowego w wodzie i osadzenie zapomocą niewielkiego nadmiaru wodzianu potasowego. Tak otrzymany tlenek srebra, wymyty gorącą wodą, jest zupełnie wolny od alkaliów.

Gdy roztwór chlorku żelazowego traktować będziemy zawieszonym w wodzie tlenkiem srebra, strącimy żelazo jako wodzian, a kwas solny jako chlorek srebra. Po przesączeniu otrzymujemy roztwór, nie zawierający ani żelaza, ani kwasu solnego; w roztworze tym znajduje się trochę rozpuszczonego tlenku srebra, w celu wydzielenia dodajemy kilka kropel kwasu solnego.

Pozostało stwierdzenie, czy kwas siarczany przechodzi ilościowo do przesącza.

Dokonano tego zapomocą doświadczeń nad specjalnie przygotowanym bezwzględnie czystym chlorkiem żelazowym, do którego dodano pewną objętość rozcieńczonego kwasu siarczanego, zawierającego oznaczoną poprzednio zapomocą chlorku barowego ilość SO_3 .

Do rozcieńczonego, ciepłego roztworu powyższego dodano zawieszonego w wodzie tlenku srebra w ilości niezbędnej do zupełnego strącenia żelaza. Roztwór miał reakcję słabo alkaliczną. Pozostały osad przemywano długo wodą gorącą z powodu trudności wyługowania z osadu siarczanu srebra. Z filtratu, którego objętość wynosiła 1 l, odparowanego do 50 cm^3 , srebro strącono przez dodanie kilku kropel kw. solnego. Powstały chlorek srebra odfiltrowano: w filtracie strącono kwas siarczany chlorkiem barowym.

Rezultaty otrzymane w ten sposób były następujące: Wzięte do analizy 10 cm^3 H_2SO_4 wykazały $0,0419 \text{ g SO}_3$. Po zmieszaniu 10 cm^3 H_2SO_4 z chlorkiem żelazowym zawierającym 5 g Fe otrzymano $0,0418 \text{ g}$ i $0,04220 \text{ g SO}_3$. Krug dochodzi do przekonania, że można przyjąć tę metodę, jako podstawową do oznaczenia siarki w żelazie. Jedyne możliwe zarzut, że pochłaniania ona dużo czasu, nie powinien być brany w rachubę. Znany metodę, która dając takie same rezultaty w krótszym czasie, jest daleko prostszą. Jest to ogłoszona w 1892 r. metoda Rothego.

Krug sprawdza dokładność jej przez wykonanie wszystkich przepisanych przez Rothego operacyj ze specjalnie przygotowanymi czystymi odczynnikami: chlorkiem żelazowym i mieszaniną kwasu solnego z eterem. Jak wiadomo metoda ta opiera się na rozpuszczalności chlorku żelazowego w eterze i nierozpuszczalności w nim kwasu siarczanego. Esktrakcja dokonywa się w podwójnym rozdzielaczu, dającym możność przez szereg wyklócań skupienia całej ilości kwasu siarczanego i solnego w dolnej części rozdzielacza, całej ilości zawartego chlorku żelazowego w górnej części w roztworze eterowym. Objętości roztworów muszą być zastosowane do pojemności na-

czyń. Zebrany w dolnej części rozdzielacza kwas siarczany odparowuje się na kąpeli wodnej, zgęszcza i osadza chlorkiem barowym.

Otrzymano następujące rezultaty: 10 cm^3 kwasu siarczanego zawierały 0,0421 g SO_3 ; po dodaniu roztworu żelazowego i następnej ekstrakcyi otrzymano 0,0422 SO_3 i 0,0421 SO_3 .

Z liczb tych widać, że metoda eterowa może być zupełnie dobrze stosowana do oznaczania kwasu siarczanego w stężonych roztworach żelazowych.

Porównajmy oznaczenia siarki w rozmaitych gatunkach żelaza według metody eterowej i bromowej Johnstona. Rozpuśćmy w kolbie pojemności 500 cm^3 5 g żelaza w 50 cm^3 kwasu azotowego (c. wł 1.4). Gdy czerwono-brunatne dymy tlenków azotowych wydzielią się zupełnie, ogrzewamy stopniowo do wrzenia. Gdy żelazo zupełnie rozpuści się dodajemy 0,25 g azotanu potasowego rozpuszczonego w wodzie, aby związać powstały przez utlenianie siarki. Kwas siarczany, w przeciwnym razie w czasie prażenia azotanu żelazowego kwas siarczany ulotni się.

Odparujmy do suchości i prażmy azotan żelazowy w celu otrzymania tlenku żelazowego. Po ochłodzeniu rozpuśćmy go w 50 cm^3 kwasu solnego, odparujmy kilkakrotnie z kwasem solnym do przestania wydzielania się chloru. Otrzymany roztwór chlorku żelazowego przelejmy do zlewki i przefiltrujmy w celu oddzielenia węgla i krzemionki. Filtrat odparujmy do gęstości syropu i po ochłodzeniu przelejmy do aparatu Rothego w celu wyklócenia z eterem.

Rezultaty otrzymane były następujące:

	Metoda bromowa	metoda eterowa
	%S	%S
Szara surówka	0,165	0,183
2,29% C	0,160	0,182
	—	0,183
	—	0,182
Szara surówka	0,135	0,158
3,67% C	0,133	0,156
Szara surówka	0,410	0,441
2,73% C	0,411	0,438
Stal martinowska	0,077	0,077
0,08% C	0,077	0,078
Stal tomasowska	0,065	0,067
0,10% C	0,067	0,078

Cyfry te wykazują, że metoda eterowa w porównaniu z metodą bromową daje rezultaty wyższe. Różnice w oznaczaniu siarki w surówce są największe, gdyż wysokie zawartości węgla i siarki najlepiej sprzyjają tworzeniu się siarczku metylowego. Gdy oznaczamy siarkę w stali, różnice te równają się zeru, lub są tak nieznaczne, że w praktyce nie posiadają znaczenia.

St. Piłarski.

Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

Opracowane przez inż. W. Jakubowskiego.

Sposób przygotowywania cegły wapienno-piaskowej.

Proponowany sposób przygotowywania cegły wapienno-piaskowej daje możliwość otrzymywania cegły o znacznej twardości i zmniejszenia ilości zużywanego wapna.



Sposób polega na tem, że do zwykłego lasowanego wapna dodaje się jakiegokolwiek rozpuszczalnej soli żelaznej i mieszaninę zagrzewa się do 100° C. Przygotowane w ten sposób wapno miesza się z połowiczną objętością piasku i miele na możliwie drobny proszek; ostatnia operacja znacznie ułatwia się, jeżeli zostawimy wymienioną mieszaninę przez pewien czas na powietrzu. Otrzymany proszek miesza się z odpowiednią ilością piasku kwarcowego, zwilża się i formuje prasowaniem w odpowiednią formę. Dla nadania sformowanej w ten sposób cegle odpowiedniej twardości, poddaje się działaniu pary o wysokim ciśnieniu, jak zwykle.

Treść patentu. Sposób przygotowywania cegły wapienno-piaskowej polega na tem, że do lasowanego wapna dodaje się rozpuszczalnej soli żelaznej, następnie mieszaninę zagrzewa się do 100° C., miesza się z piaskiem i miele na drobnutki piasek, poczem miesza się wiadomym sposobem z piaskiem, zwilża, formuje i działa parą o wysokim ciśnieniu.

(Pat. ross. 10158 z dn. 30/VI-1905 st. st., zameldowany dn. 12/V-03 st. st. przez O. H. Andersona w Sztokholmie i J. Millena w Petersburgu).

Sposób przygotowania płynu przeciw-ogniowego.

Sposób przygotowania płynu przeciw-ogniowego polega na tem, że do beczki, o pojemności około 200 l, nalewa się 100 l czystej wody studziennej, dodaje się 0,25 kg krochmalu pszennego, 0,5 kg węglanu sodu i 3 kg chlorku sodu, poczem zawartość beczki miesza się tak długo, dopóki sole nie rozpuszczą się zupełnie. Następnie, wolno mieszając, dodaje się ostrożnie 5 łytów 36 Bé. roztworu metakrzemianu sodu; tworzący się osad, mający wygląd lekkich płatków, przyjmuje raptownie konsystencję kłajstru. Wówczas, mieszając roztwór należycie, dodaje się 95 l wody oraz 1 kg chlorku wapnia i 0,5 kg chlorku magnezu, rozpuszczonych w 5 l wody, a gdy nowa mieszanina stanie się zupełnie jednolitą, dodaje się do niej 0,5 kg fenolatu wapnia i znów miesza się całą mieszaninę dokładnie.

Treść patentu. Sposób przygotowania płynu przeciw-ogniowego polega na tem, że do wodnego roztworu krochmalu pszennego, siarczanu magnezu, węglanu sodu, metakrzemianu sodu, chlorku wapnia i chlorku magnezu dodaje się fenolatu wapnia.

(Pat. ross. 10159 z dn. 30/VI-1905 st. st., zameldowany dnia 2/XII-03 st. st. M. Eberhardt w Monachium).

Sposób przygotowywania buraków lub trzciny cukrowej dla wyciągania z nich soku.

Proponowany sposób ma na celu zwiększenie wydajności cukru podczas wyciągania soku z rozdrobnionych buraków lub trzciny cukrowej zapomocą ługowania lub też prasowania. Do wskazanego celu prowadzi przedwstępne traktowanie materiału, zapobiegające rozkładowi surowego materiału cukrowego. Sposób polega na tem, że rozdrobnione buraki lub trzcinę cukrową, przed wyciąganiem z nich soku, wprowadza się do kręcącego się ogrzewanego bębna, którego oba końce zaopatrzone są w odpowiednie zamknięcia, zapobiegające przedostawaniu się powietrza zewnętrznego. Jednocześnie z burakami lub trzciną w postaci rozdrobnionej, wprowadza się do bębna i gazy paleniskowe.

Gazy paleniskowe, wprowadzone do bębna z tego samego końca, co i materiał cukrowy, wychodzą wraz z materiałem z przeciwległego końca, gdzie się oddzielają od krajanki. Następnie materiał cukrowy ogrzany do $50 - 100^{\circ}$ C. (najkorzystniej do 85° C.) wprowadza się do przyrządu ekstrahującego, dając baczenie, by wprowadzony materiał nie oziębł się zbyt, gazy zaś wyprowadza się na zewnątrz zapomocą odpowiednich przyrządów. Gazy paleniskowe można wprowadzać do bębna również i z tego końca, przez który wyprowadza się krajankę i wyprowadzać przez ten koniec, przez który wprowadza się zimny materiał.



Odmiana sposobu wyżej przytoczonego polega na tem, że ogrzewanie buraczanego lub trzcinowego materiału gazami paleniskowemi, ubogiem w tlen, rozpoczyna się jeszcze w przyrządach rozdrabniających buraki lub trzcinę cukrową, przyczem gazy dopływają w dostatecznej ilości do przyrządu i przechodzą przez ten ostatni w ten sposób, że obnażające się powierzchnie buraków lub trzciny, bezpośrednio stykają się z niemi jeszcze podczas swego obnażania. Dalsze ogrzewanie rozdrobnionego materiału następuje w odpowiednich zamkniętych przestrzeniach zapomocą tychże gorących gazów paleniskowych, po wyjęciu materiału z przyrządu rozdrabniającego i przed prasowaniem.

Treść patentu. 1) Sposób przygotowania buraków i trzciny cukrowej dla wyciągania z nich soku polega na tem, że rozdrobnione buraki albo trzcinę cukrową poddaje się, przed wyciąganiem soku, działaniu dostatecznej ilości gorących gazów paleniskowych, dopóki wspomniany materiał nie zagrzeje się do temperatury 50—100° (najkorzystniej do 85°).

2) Odmiana sposobu, wskazanego w p. 1, polega na tem, że buraki albo trzcinę cukrową poddaje się działaniu gazów paleniskowych podczas rozdrabniania.

(Pat. ross. 10211 z dn. 30/VI-1905 st. st., zameldowany dn. 30/VII-1903 przez C. Steffena z Wiednia).

Sposób przygotowania ekstraktu słodowego, zawierającego dużą ilość dyastazy.

Dla przygotowania ekstraktu słodowego, zawierającego znaczną ilość dyastazy, według proponowanego sposobu z ześrutowanego słodu przygotowuje się zacier na wodzie w temperaturze nie wyższej, niż 25° C.; na tym roztworze przygotowuje się zacier drugiej porcy słodu i t. d., dopóki nie otrzyma się wyciągu o żądanym ciężarze właściwym, poczem roztwór filtruje się dla oddzielenia mechanicznych domieszek. Pozostały po wyługowaniu śrut traktuje się wodą, ogrzaną do 50° C., dopóki cała ilość krochmalu nie przejdzie w stan rozpuszczalny; po zgęszczeniu roztworu pochodne krochmalu przechodzą w ekstrakt słodowy, wskutek obecności dyastazy.

Treść patentu. Sposób przygotowania ekstraktu słodowego, zawierającego dużą ilość dyastazy polega na tem, że oddzielne dawki śrutowanego słodu traktuje się kolejno jedną i tą samą ilością wody w temperaturze nie przewyższającej 25° C. i otrzymany wyciąg, po precedzeniu, miesza się ze zgęszczonym ekstraktem, pozostałym od poprzedniego traktowania śrutu, podczas tworzenia z niego zacieru wodą, ogrzaną do temperatury 50°.

(Pat. ros. 10250 z dn. 31/VII-1905 st. st., zameldowany dn. 22/III-1904 st. st. przez Z. Bacha w Rydze).

PATENTY ZAGRANICZNE.

**Sposób wytwarzania środka wiążącego w celach fabrykacji koksu
lub brykietów z węgla źle spiekającego się.**

W znanym sposobie wyrabiania podobnych środków z węgloworów przez zmydlenie ich alkaliami patent poleca traktowanie takich węglowodorów, jak np. odpadki naftowe, smoła gazowa lub koksowa po uwolnieniu ich od wody i części łatwo lotnych (jak benzol, toluol i t. p.), a przed dodaniem ich do masy brykietowej i przed zmydleniem, ozonem lub nadtleniem chloru. Operacja ta powoduje utlenienie masy, wskutek czego powstają części żywiczne i masa tęższe do tego stopnia, że otrzymać można produkt zupełnie twardy, nadający się w szczególności do fabrykacji koksu. Tak traktowane węglowodory dają się bardzo łatwo zmydlać. Drobnio zmielony węgiel miesza się z alkaliemi, jak np. dolomitem lub świeżo gaszonem wapnem i dodaje



odpowiednią ilość utlenionej smoły. Masę miesza się następnie w ogrzonym stanie i przerabia na bardzo prędko twardniejące brykiety.

(Pat. niem. 161 950, 20/II-03. Societ  anonyme des combustibles industriel Haine-St. Paule w Belgii). B. S.

Otrzymywanie kwasu solnego i bromowodorowego.

Obadwa te kwasy otrzymać można przez przepuszczanie mieszaniny danego halogenu z wodorem przez substancje kontaktowe. Sposób ten jednak jest bardzo skomplikowany i o bardzo małej wydajności. Ulepszenie będące przedmiotem patentu polega na tem, że zamiast substancji kontaktowej stosowane są pewne chlorki metali, a proces cały przechodzi drogą czysto chemiczną. Pewne chlorki, lub chlorki zasadowe, a także i wodziany pochłaniają mianowicie chlor i wodór—przechodząc w chlorki, które pod wplywem gorąca ulegają w obecności wody rozkładowi na chlorki zasadowe, albo też wodziany i kwas solny. Do takich nale , np. chlorki glinu, cynku lub cyny. Powstające w rozkładzie chlorki lub wodziany służyć mogą ponownie do pochłaniania chloru i wodoru.

Reakcje te zachodzą już i w wodnych roztworach, o czym świadczy kwaśna reakcja takich roztworów. Praktycznie proces daje się przeprowadzi  albo w ten sposób, że mieszanin  gazów otrzymana przez elektroliz  chlorków nasycy się par  wodną i przepuszcza się przez ciała porowate, nasycone odpowiednimi chlorkami, albo też przez przepuszczanie tych gazów przez roztwory wodne chlorków ewentualnie z użyciem ciśnienia. Najodpowiedniejszą temperatur  jest temp. 100 , a tylko w przypadku stosowania chlorku cynowego temperatura ta leży znacznie niżej.

(Pat. franc. 352 419, 15/III-05. F. J. Hoppe).

B. S.

Odwadnianie wodzianów alkalicznych.

Dotychczasowe sposoby odwadniania wodzianów alkalicznych połączone są z wieloma trudnościami. Z pomiedzy nich największe jest zbytnie zużywanie si  naczyń szczególnie żelaznych i spowodowane tem zanieczyszczenie gotowego materiału. W razie użycia naczyń żelaznych lub niklowych, metale te przechodzą w temp. czerwonego żaru częściowo w stopioną mas  wodzianu i ulegają przez to bardzo szybkiemu wchłonięciu. W przypadku niklu (pat. niem. 82 876) przyłacza się jeszcze i ta niedoɡodno  , że z powodu elektrolitycznego wydzielania się tlenu powstaje zawsze nadtlenek potasowy, przechodzący w mas  wodzianu. Produkt zaś ten uboczny szkodliwy jest w fabrykacji indyga. Patent niniejszy usuwa wszystkie te trudności przez to, że odwadnianie wodzianów przeprowadza w znacznie niższych temperaturach wskutek stosowania zmniejszonego ciśnienia. Dla wodzianu sodowego wystarcza w tych warunkach temp. 180 , dla wodzianu za  potasowego temp. 260 —zatem temperatury leżące poniżej punktu topienia.

Podczas odparowywania roztworu o 50  Be masa gęstnieje, te je i może być za użyciem odpowiedniego mieszadła przeprowadzona wprost w suchy proszek.

(Pat. franc. 352 076, 6 III-05. Bad. fabr. aniliny i sody).

B. S.

Elektrolityczny sposób wydobywania cynku z rud.

Sposób polega na tem, że rud  cynkową, zawierającą cynk w postaci tlenku, węglanu lub krzemianu, albo też rud  wyprażoną, ogrzewa się w elektrycznym piecu bez żadnych dodatków redukujących. Cynk ulatnia się wtedy w formie tlenku, a proces przechodzi z bardzo dobrą wydajnością, jeśli para cynkowa odprowadzana zostaje szybko. Dalszy przerób tlenku odbywa  si  może zwykłym sposobem metalurgicznym lub też elektrolitycznie.

(Pat. niem. 162 762, 20/IX-04. Dr. K. Kaiser z Berlina).

B. S.



Przegląd literatury chemicznej.

Mieszaniny kwasów siarczanego i azotowego.

Mieszaniny stężonego kwasu siarczanego i azotowego używane są do nitrowania i dostarczone są gotowe do fabryk barwników, materiałów wybuchowych i wielu innych.

Oznaczane są zwykle: ilość kwasu azotowego, azotowego i siarczanego, zawarte w mieszaninie. Powszechnie przyjęte metody, podane przez G. Lungego w „Taschenbuch f. Sodafabrikation“, wyd. 3, str. 224 i „Chemisch. techn. Untersuchungsmeth.“ tegoż autora, wyd. 3, t. I, str. 332 polegają na 1) oznaczeniu ogółu kwasów zapomocą mianowania, 2) oznaczeniu kwasu siarczanego przez usunięcie kwasów azotowego i azotowego po dodaniu wody i odparowaniu i mianowanie pozostałości, 3) oznaczenie kwasu azotowego zapomocą mianowania nadmanganianem. Ilość zawartego kwasu azotowego oznacza się pośrednio przez odjęcie wielkości (2) i (3) od (1). Dla kontroli oznaczona bywa ogólna ilość kwasów azotu zapomocą nitrometru (4). HNO_3 oznacza się wtedy przez odjęcie (3) od (4).

Praktyka handlowa doprowadziła do sporów wskutek niedokładności, leżących w samych metodach. Wskutek tego G. Lunge i E. Berl podjęli nowe badania nad tym przedmiotem w celu wykrycia źródła błędów. Dokonali oni szeregu badań naprzód z przyrządzoną przez siebie teoretyczną mieszaniną i zastosowali metody pośrednie i bezpośrednie, następnie do mieszanin spotykanych w handlu i doszli do następujących wniosków:

1) Badanie mieszanin kwasu azotowego i siarczanego, należy prowadzić w następujący sposób: oznaczamy a) ogół kwasów b) tylko zapomocą nadmanganianu potasowego c) sumę azotu zapomocą nitrometru. Kwas azotowy otrzymamy przez odjęcie b od c, a kwas siarczany c od a.

2) W przypadkach wyjątkowych można oznaczać kwas siarczany bezpośrednio drogą wagową. Kwas azotowy można oznaczać zapomocą metody nitronowej, uwzględniając kwas azotowy podług 1b. Ta ostatnia metoda może jednak dawać zaniżkie rezultaty dla kwasu azotowego.

3) Metoda odparowywania nie powinna być używana do dokładniejszych oznaczeń, gdyż wykazuje ona zamało kwasu siarczanego, a przez to samo i zawiłe kwasu azotowego (pośrednio. Błąd ten bywa jednak w wielu przypadkach niezbyt wielki).

(G. Lunge i E. Berl. Zeit. f. ang. Chemie, 43, 1681—1687, 27/XI-05).

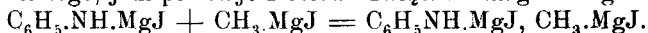
B. M.

O działaniu haloidków alkylomagnezu na aminy i sole amonowe.

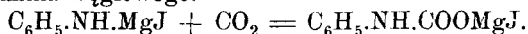
Jeżeli do związku magnezoorganicznego, spreparowanego z 2at. Mg i 2 cząsteczek CH_3J dodamy po kropki 1 cząsteczkę aniliny, to następuje szybkie wydzielanie się metanu. Po ogrzaniu mieszaniny do wrzenia otrzymujemy ciecz, nie pochłaniającą zupełnie suchego dwutlenku węgla. Jeżeli jednak do cieczy tej dodamy drugą cząsteczkę aniliny, co powoduje znowu wydzielanie się metanu, to mieszanina po ostudzeniu pochłania CO_2 bardzo energicznie. Przyczyny tego zjawiska szukać należy w następującym przebiegu reakcji. Początkowo jeden wodór aniliny wymienia się na jednowartościową resztę haloidku magnezu, przez co powstaje jednocześnie metan: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{CH}_3\text{MgJ} = \text{C}_6\text{H}_5\text{NH.MgJ} + \text{CH}_4$. Tworzący się tu jodek aminomagnezu, zarówno jak i jodek alkylomagnezu, absorbuje CO_2 , gdyby więc oba te związki znajdowały się w mieszaninie reakcyjnej w stanie wolnym, mieszanina ta musiałaby pochłaniać dwutlenek węgla, jeżeli tak nie jest, to przypuszczać należy, że oba



te ciała, t. j. jodek aminomagnezu i alkylomagnezu tworzą jakiś podwójny związek, może podobny do tego, jaki powstaje z eteru i związków magnezooorganicznych:



Kiedy zaś do mieszaniny dodamy znowu aniliny, to nietrwały ten związek rozpada się, CH_3MgJ reaguje z aniliną według wzoru przytoczonego wyżej, i w rezultacie mamy tylko związek $\text{C}_6\text{H}_5\text{.NH.MgJ}$, który, jak to już zaznaczyliśmy, jest zdolny do przyłączania bezwodnika węglowego:



zupełnie analogicznie przebiega reakcja, jeżeli ją zastosujemy do innych amonów pierwszorzędowych lub drugorzędowych.

Większość soli amonowych ulega także rozkładowi pod wpływem magnezooorganicznych związków. Jeżeli np. do roztworu jodku metylomagnezu wrzucimy suchy sproszkowany chlorek amonu, to następuje spokojne i trwałe wydzielanie się metanu, a salmiak znika stopniowo, na jego zaś miejsce zjawia się ciężka oleista warstwa, na dnie kolby. Po pewnym czasie eter nad tą warstwą nie zawiera już ani śladu CH_3MgJ .

Reakcja między salmiakiem a jodkiem metylomagnezu przebiega w zwykłej temperaturze według wzoru: $2\text{CH}_3\text{MgJ} + \text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{CH}_4 + \text{NH}_2\text{MgJ} + \text{MgJCl}$. W temperaturze wyższej można wszystkie atomy wodoru w amoniaku wymienić na reszty magnezohaloidowe, można więc mniejszą ilością salmiaku rozłożyć pewną ilość magnezooorganicznego związku.

Podobnie do salmiaku zachowują się w tej reakcji i inne sole amonowe: bromek, jodek, węglan, siarczan, azotan i chromian. Wszystkie te sole z wyjątkiem tylko chromianu reagują z bromkiem i jodkiem etylomagnezu.

Powyższą reakcję można wyzyskać w różnych celach. Przedewszystkiem nadaje się ona do rozkładu związków magnezooorganicznych w tych razach, gdy chcemy uniknąć stosowanej zazwyczaj w tych wypadkach wody. Następnie daje ona możliwość łatwego otrzymania zupełnie czystych węglowodorów nasyconych, wreszcie zapomocą tej reakcji można otrzymać cały szereg ciekawych związków nieorganicznych.

(J. Houbesz. Ber. 38. 3017).

Fr. Zn.

Działanie chemiczne radu.

G. Bellini i M. Vaccari umieszczali w podwójnej cieniutkiej rurce szklanej 5 mg bromku radu i obwijali preparat blaszką glinową, wskutek czego zewnętrzne działanie tego preparatu sprowadzało się przeważnie do wpływu β - i γ -promieni. Wystawiony na działanie tego preparatu jodoform, rozpuszczony w chloroformie, rozkłada się bardzo szybko, również z roztworu sublimatu w kwasie szczawiowym strąca się kalomel. Szkło nabiera ciemno-fioletowej barwy. Z dwu prób roztworu jodowodoru jedną wystawiono na działanie promieni preparatu radowego, drugą trzymano w ciemności. Po czterech dniach pierwsza zciemniała znacznie, niż druga. Jeżeli porównamy szybkość, z jaką odbywał się rozkład w obu próbach, to stosunek ten wyniesie 1,1 : 1.

Roztwory jodków propylu i izopropylu, nie zmieniające się w ciemnym pomieszczeniu, ulegają rozkładowi, zresztą powolnemu, pod wpływem preparatu radowego. Wogóle są można powiedzieć, że reakcje chemiczne, odbywające się pod wpływem promieni preparatu radowego, są bardzo podobne do tych, które zachodzą pod wpływem promieni pozafioletowych i promieni X; reakcje zaś, wywoływane przez widzialne światło, nie są czułe na działanie promieni radowych.

rad au (Cblt. 1905, II, 1077).

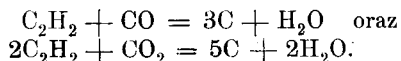
Fr. Zn.

Produkcja sadzy i grafitu z acetylenu i węglików metalicznych.

Sadze i grafit znajdują szerokie zastosowanie w farbiarstwie, elektrotechnice i elektrochemii. Otrzymywano pierwsze z nich przez spalanie bogatych w węgiel zwią-



ków organicznych, np. żywic olejów i smół. W Ameryce Północnej używano do tego celu gazów, pochodzących ze studni naftowych. We wszystkich tych operacjach jednak węgiel nie był otrzymywany ilościowo w formie sadzy, gdyż część jego ulegała spalaniu. Prof. A. Frank z Charlottenburga podaje nowy sposób otrzymywania tego produktu, opierający się na działaniu iskry elektrycznej na skompresowany acelen wraz z CO lub CO₂. Reakcja przebiega ilościowo podług wzoru:



Początkowe ciśnienie C₂H₂ + CO wynosi co najmniej 6 atmosfer, a w chwili wybuchu 40—50 atm. Współczesna technika może sobie dać radę z takimi ciśnieniami. Produkcja węglików wapnia zyskuje nowe szerokie pole działania. Sadze otrzymane tą drogą, posiadają cenne zalety: są zupełnie czyste, delikatne, czarne i posiadają świetne cechy farbiarskie, przewyższające najlepsze marki amerykańskie. Ciężar właściwy dochodzi 1,93—2,0, gdy inne gatunki nie przewyższają 1,7. Przewodnictwo elektryczne jest również wysokie.

Otrzymany drogą ogrzewania węglików ziem alkalicznych w strumieniu CO lub CO₂, grafit posiada też wybitne cechy używalności technicznej. Reakcja podług wzoru $\text{CaC}_2 + \text{CO} = \text{CaO} + 3\text{C}$ przebiega ilościowo i daje grafit. Ciężar właściwy tego produktu = 2—2,05. Nadaje on się do celów elektrotechnicznych i metalurgicznych. (Z. f. Ang. Ch. 44, 1733, 1905). B. M.

Temperatura wrzenia metali alkalicznych.

Dotąd badano tylko punkty wrzenia potasu i sodu. Carnelley i Carleton Williams oznaczyli punkt wrzenia potasu pomiędzy 719° a 731°, a sodu pomiędzy 861° a 950°. Późniejsze badania Permana wykazały temperatury: 656—674° dla potasu i 743—746° dla sodu. Obecnie Ruff i Johannsen w celu oznaczenia bezpośrednio punktów wrzenia poddali metale alkaliczne destylacji w żelaznej retortie umieszczonej w piecu gazowym Rösslera i oznaczali temperatury metodą termoelektryczną. Znaleźli oni następujące wartości dla temperatur wrzenia w 760 mm:

Cs—670°, Rb—696°, K—757,5°, Na—877,5°, Li—powyżej 1400°.

Punktu wrzenia litu nie można było oznaczyć, gdyż retorta żelazna zaczynała się topić, zanim osiągnięto stałą temperaturę wrzenia.

(O. Ruff i O. Johannsen. Ber. 38, 3601, 1905).

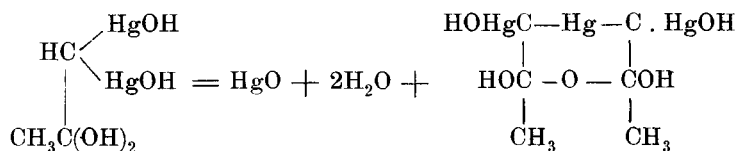
L. S.

O połączeniach ketonów i aldehydów z tlenkiem rtęciowym.

Z pośród licznych związków, powstających przez złączenie tlenku rtęciowego z aldehydami i ketonami, wyróżnia się swą łatwą rozpuszczalnością w wodzie i przystępnością otrzymania jeden, który tworzy się przez proste rozpuszczenie HgO w alkalicznym roztworze wodnym acetonu. Z takiego roztworu osiada ten związek po jakimś czasie w postaci nierozpuszczalnego bezpostaciowego osadu. Zdaje się, że zamiana ta odbywa się wskutek obecności jonów hydroksylowych; jeżeli bowiem usunąć te jony możliwie szybko, to połączenie tlenku rtęciowego i acetonu nabiera większej trwałości i tworzy zupełnie wyraźne sole chlorowcowe. Dane analityczne wykazują, że związek rozpuszczalny musi posiadać skład $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 3\text{HgO}$, nierozpuszczalny jest prawdopodobnie jego polimeronem. Budowa związku $2\text{C}_3\text{H}_6\text{O} \cdot 3\text{HgO} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{Hg}_2\text{O}_3$ wypływa z zachowania się jego: 1) względem kwasów chlorowcowodorowych, z którymi tworzy on sole $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Hg}_3\text{O}_3\text{X}_2$ według typu soli rtęciowych, 2) względem bromu, który rozszczepia cząsteczkę na bromek rtęciowy i dwubromoaceton, i 3) względem hydroksylaminu i fenylohydrazyny, z którą nie reaguje zupełnie. Stąd wnosimy, że 1) przy atomach rtęciowych istnieją dwie wodorotlenowe grupy, 2) że nowy związek jest pochodną niesymetrycznego dwurzęcioacetonu: $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} : \text{CH}(\text{HgOH})_2$, 3) że



cząsteczka nie zawiera żadnej grupy karbonylowej. Na podstawie powyższych danych tworzenie się związku $C_6H_{12}Hg_3O_5$ autorowie tłumaczą w następujący sposób. Ponieważ reakcja przebiega tylko w środowisku alkalicznym, to przypuścić należy, że aceton posiada w tych warunkach formę enolową: $CH_3 \cdot C(ONa) : CH_2$. Ten nienasycony związek przyłącza $Hg(OH)_2$ i daje $CH_3 \cdot C < \begin{smallmatrix} ONa \\ OH \end{smallmatrix} \cdot CH_2HgOH$; nowe te połączenie traci wodę, tworząc znowu związek nienasycony $CH_3 \cdot C(ONa) : C(HgOH)_2$, który w wodnym roztworze przybiera postać ketonową, traci wodę i tlenek rtęci i wydaje ostatecznie związek rozpuszczalny w wodzie według wzoru:



Mocne kwasy nieorganiczne, a nawet kwas octowy, rozkładają ten związek na aceton i odpowiednią sól rtęciową, pod wpływem zaś energicznego działania ługu powstaje t zw. merkabid acetonu $CH_3 \cdot CO \cdot C < \begin{smallmatrix} Hg_2O \\ HgOH \end{smallmatrix}$ obok wody i acetonu.

Homologony acetonu dają związki analogiczne, które jednak nadzwyczaj szybko zamieniają się na związki nierozpuszczalne. To samo stosuje się do aldehydu octowego i jego homologonów.

(Auld i Hantsch Ber. **38**, 2677).

Fr. Zn.

Promieniowanie metalów.

Metale: magnez, glin, cynk i kadm, umieszczone zaraz po odpolerowaniu na papierze, zmoczonym jodkiem potasu, dają odbitki wyraźne. W razie sprzyjających okoliczności, wystarcza przeciąg pół minuty, aby otrzymać odbitkę obrączki z magnezu, glin wymaga dwu minut, a cynk i kadm tyleż godzin, ile magnez i glin minut. Wymienione metale są elektrododatnie i stanowią szereg: $+Mg, Al, Zn, Cd-$. Żelazo, nikiel i kobalt, jak również metale elektrodjemne, nie działają na jodek potasu.

Na płytę fotograficzną metale elektrododatnie również działają. Dopiero po dłuższym przeciągu czasu powstaje nie widoczna odbitka, która, wywołana zwykłym sposobem, może być następnie utrwalona. Jeżeli odpolerowane sztabki metali pozostawimy na płycie fotograficznej w przeciągu 24 godzin, to otrzymamy od magnezu bardzo silną odbitkę, od glinu silną, słabiej odbije się cynk, a najslabiej kadm. Metale magnetyczne dają również odbitki na płycie fotograficznej, wymaga to jednak bardzo długiego czasu. Natomiast miedź nie daje odbitek.

Jeżeli badany metal umieścimy na papierze lub na płycie nie natychmiast po odpolerowaniu, to działanie jego znacznie się zmniejsza i mianowicie tem szybciej, im bardziej elektrododatnim jest dany metal, a więc im łatwiej się utlenia. Metale alkaliczne pokrywają się nawet w suchem powietrzu warstwą tlenku. Pomimo to udało się otrzymać odbitki i od potasu, sodu i litu. Płytę fotograficzną umieszcza się w eterze naftowym, badane metale alkaliczne rozcina się pod powierzchnią eteru naftowego i zlekka przyciska płaszczyzną przecięcia do płyty. Wywołując oczyszczone płyty po trzech godzinach otrzymujemy odbitki o sile odpowiedniej do miejsca, zajętego przez metal w szeregu: $+K, Na, Li-$.

W atmosferze starannie wysuszonego dwutlenku węgla metale zupełnie nie działają, wskutek tego należy przypuszczać, że odbitki wywołuje rozpoczynający się proces utleniania. Jeżeli metale umieścimy na pewnej odległości od płyty, wtedy widzimy na odbitce, że powietrze działa rozpraszająco. Wskutek tego opisane zjawisko na-



zwano promieniowaniem metali. Chemiczne zjawisko utleniania zostaje zapoczątkowane przez promieniowanie.

Przyczyną tego promieniowania, zdaniem autora, jest ciśnienie roztworowe, pojęcie wprowadzone z powodzeniem przez Nernsta do elektrochemii. Wskutek ciśnienia roztworowego wylatują w otoczenie danego metalu jony dodatnie. Przez to otaczające powietrze otrzymuje ładunek dodatni, sam zaś metal ładunek ujemny. Skutek będzie tem większy, im większe jest ciśnienie roztworowe danego metalu, czyli innymi słowami, im łatwiej się on utlenia.

Wskutek uderzeń jonów metalu następuje objętościowa jonizacja powietrza, przez co sól srebrna na płycie fotograficznej, lub jodek potasu na papierze zostają również zjonizowane. Lecz zjonizowane powietrze staje się przewodnikiem elektryczności, otóż autor stwierdził to zapomocą metody elektrostatycznej. *L. S.*

(F. Streintz. Ztschr. f. angew. Ch. № 41, 1905, str. 1631).

Ługowanie srebrnonośnych koncentratów zapomocą cyanku potasowego.

Hugh G. Elwes ogłasza rezultaty swych doświadczeń nad dobywaniem złota i srebra z koncentratów, t. j. siarczków metali ciężkich, otrzymanych przez sortowanie drogą mokrą złotonośnych rud podczas amalgamacji. Twierdzi on, że temu procesowi mogą się poddać i najbardziej odporne materyały. Przepalał on w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny z 5% NaCl odpowiednie rudy i po ostygnięciu ługował je zapomocą 0,5%-owego roztworu cyanku potasowego w ciągu 48 godzin. Otrzymał on 96% Au i 81% Ag. Zużycie KCN wynosi 1,3 fun. na tonę rudy. Te same rudy bez wypalania dały bardzo złe rezultaty.

Dalej, srebrnonośny pirit, mający 40% S, 0,5% Cu i 0,3% Sb rozdrobiony, wypalony z 8% NaCl w ciągu pół godziny, a następnie wyługowywany w ciągu 15 godzin zapomocą 0,6% roztworu KCN dał 89% Ag, zużywając 5 fun. KCN na tonę rudy. Koszt wypalania wynosił 7 marek, robocze ręce 2 mk., cyanek 4,20 mk., razem 13,20 marek. Wartość zawartego srebra wynosiła 114 mk., otrzymanego 101,46. Rudy piritowe, zawierające antymon, poddane zostały tej samej operacji wypalania i ługowania 0,6%-owym roztworem KCN i dały 89% Ag. Rudy, zawierające wiele manganu, dały 84 i 87% Ag. *B. M.*

(Hugh. G. Elwes. Eng. and Min. Journal. 1905, 80, 109).

Analizy krzemianów.

Stwierdzono, że podczas przemywania gorącą wodą osadu żelatynowego krzemionki, wydzielonej zapomocą kwasu solnego z krzemianów potasowych, rozpuszczają się wielkie ilości krzemionki i że analizy krzemianów ujawniają zawsze zanizkie liczby. Błędy te znajdują się w prostej zależności od sposobu przemywania. Ed. Jordis i W. Ludewig przez szereg doświadczeń stwierdzili następujące fakty: 1) czyste krzemiany barowe wykazują minimalną rozpuszczalność krzemionki, 2) krzemiany strontowe dają straty do 10% SiO₂, 3) krzemiany wapniowe do 15% SiO₂. W obecności alkaliów: 1) strata krzemianów barowych wynosi 20% SiO₂, 2) krzemianów strontowych — 18% SiO₂, 3) krzemianów wapniowych — 22,5% SiO₂. Stąd wynika szereg wskazówek praktycznych: a) naczynia z krzemianami zakrywać zawsze szkiełkami od zegarków przed dodaniem roztworów, b) roztwory dodawać do zimnych naczyń, c) nigdy nie dodawać ani gorących płynów ani wody; przed dodaniem kwasu solnego zwilżyć krzemiany kilku kroplami wody, d) nie stawiać naczyń na gorące kąpiele wodne i ogrzewać je stopniowo. *B. M.*

(Ed. Jordis i W. Ludewig. Ztsch. anorg. Chem. 1905, 47, 180).



Sprawozdanie.

DR. JULIAN SCHRAMM. *Podręcznik analizy chemicznej jakościowej*. Wydanie 3-ie. Nakładem autora. Skład główny Gebethner i Wolff. Kraków. 1906. Str. 297. Rycin 10.

Trzecie wydanie podręcznika znacznie różni się od dwu poprzednich układem, słownictwem i uwzględnieniem najnowszych punktów widzenia. Wprowadzenie rozdziałów o jonizacji, prawie działania mas i hydrolizie dodaje życia całemu układowi, daje mu to, co z chemii analitycznej robi zajmującą, logicznie powiązaną naukę ścisłą, pozbawiając ją suchości i receptowości. Obecne wydanie „Podręcznika analizy chemicznej jakościowej” stoi na wysokości wymagań współczesnych. Część pierwsza przedstawiająca czynności analityczno-chemiczne zaznajamia czytelnika z głównymi operacjami podstawowymi na drodze suchej i mokrej oraz z pojęciami podstawowymi analizy chemicznej. Część druga charakteryzuje poszczególne grupy analityczne, dzieląc wszystkie pierwiastki metaliczne (katjony) na cztery grupy analityczne. Do pierwszej zaliczone są wszystkie metale ciężkie, opadające jako siarczki pod działaniem siarkowodoru, do drugiej glinowce, do trzeciej ziemie alkaliczne, do czwartej zaś potasowce. Każda grupa posiada oprócz szczegółowych swych przedstawicieli i charakterystykę cech ogólnych na końcu rozdziału. Po rozpatrzeniu własności głównych przedstawicieli wszystkich grup, autor przechodzi do charakterystyki metali rzadkich, uwzględniając ten sam podział na grupy. Dział drugi zajmuje się charakterystyką metaloidów (anjonów) szczegółową i ogólną i uwzględnia wszystkie odpowiednie pierwiastki.

Część trzecia podręcznika podaje w skróceniu schematyczny przebieg analizy jakościowej drogą suchą i mokrą, opisując szczegółowo cały szereg operacji, stanowiących istotę prac laboratoryjnych. W dodatku umieszczony jest wykaz odczynników.

W tem wydaniu autor uwzględnia terminologię, przyjętą przez Akademię Umiejętności w Krakowie i z wyjątkiem kilkakrotnie użytego wyrazu „drobina”, zamiast przyjętej „cząsteczka” wszędzie pozostaje jej wiernym.

B. Miklaszewski.

Wiadomości bieżące

Wwóz z Niemiec do Rosyji zmniejszył się w r. 1904 wskutek wojny o 63 mil. mk. w stosunku do r. 1903; natomiast wywóz do Japonii wzrósł o 12 mil. mk., w czem główną rolę grają środki farmaceutyczne i przyrządy lekarskie. Zmniejszył się również wywóz z Niemiec do Hiszpanii, Kanady oraz do Afryki południowej, natomiast wzrósł do Austro Węgier, Szwajcaryi, Szwecyi, Argentyny i Chin.

Huta miedziana w Kiadabeka na Kaukazie. Huta miedziana Kiadabecka odznacza się tem, że za paliwo używa wyłącznie ropy doprowadzanej ze stacyi Dollior przez rurociąg, mający 29 mil długości. Pud ropy kosztuje na miejscu 16 kopiejek. Liczy się, że 54 t ropy posiadają tę samą wartość ciepłokową co 100 t węgla i 250 t drzewa.

Ropa służy do wszelkich operacji: do opalania pieców płomiennych, wypalania, topienia, rafinerji, do opalania kotłów, wypalania wapnia i t. d. Rudy są przeważnie piritowe, zawierają one wiele blendy i siarczanu barowego. Rudy z większą niż 5% ilością miedzi przetapiane są w hucie; uboższe przerabiane drogą mokrą; mające poniżej 2% sprzedawane do fabryk kwasu siarczanego w Baku. Grube kawały są wypalane w stojących prażakach, mniejsze w piecach płomiennych, miał w piecach Gentenhofera. Topienie odbywa się obecnie w piecach płomiennych. Topienie na kamień (25 — 30%) miedziany spotyka wiele trudności wobec wydzielania się żelaza i zbierania się cynku w kamieniach. Szlaki zawierają 0,4 — 0,8% Cu; są



one zasadowe i mają 5% ZnO. Ilość zużytej ropy w piecach do topienia wynosi 18% wagi wypalanej rudy. Miedź czysta kładabecka posiada 99,57% Cu (obok tego 0,06 - 0,1% Ag+Au, 0,027% Pb, 0,038% As, 0,06% Sb, 0,031% Ni, 0,009% Fe). Rafinacja 3600 fun surowej miedzi wymaga 2700 funtów ropy.

(Eng. and Min. Journal 1905, 80, 203. G. Köller).

Oddawna w bliskości Santa-Cruz w Portugalii północnej obserwować można u źródła rzeczki Tuello oryginalne zjawiska świetlne, które, zdaniem nauczyciela gimnazjalnego José Rodriguesa, spowodowane są emanacją minerałów, zawierających rad; minerałów tych znajdują się tam znaczne ilości; promieniają one i wydławiają elektroskop.

Norsk Elektrochemisk Selskab (w Norwegii) zamierza użytkować siłę wodną wodospadu Rjukanfor (220 000 koni parowych) w celu fabrykacji saletry z azotu powietrza sposobem Birkelanda-Eydeka. Próbną fabrykę o sile 200 koni parowych już jest w ruchu w Notodden.

W Bilbao powstało tow. akc. z kapitałem 800 000 peset, w celu eksploatacji kopalni siarki, położonych koło Moratella i Hellinu.

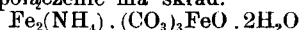
Na Alasce, w bliskości przylądka Księcia Walii znaleziono duże pokłady cyny, ciągnące się 25 mil. ang. wzdłuż i 10 mil. wszerz. Podług obliczeń pokłady te starczą na dłuższą eksploatację po 97 000 t rocznie. Zawartość cyny w pokładach tych dochodzi do 58 76%

Standard Oil Company zakłada obecnie drugą rurę z Kanzas nad wybrzeże morskie; przesterzeń ta wynosi 1700 mil ang., a w rurze tej dziennie transportować będzie można 10 000 do 15 000 beczek ropy. Koszty instalacyjne wyniosić będą 4 mil do 4 500 000 dolarów.

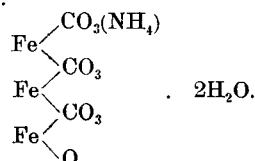
Olbryzie pokłady sody znaleziono w angielskiej kolonii w Afryce wschodniej, między Mombasą a Victorią Nyanzą. W celu eksploatacji tych pokładów utworzył się niedawno syndykat, który działać będzie w porozumieniu z przedstawicielami angielskiego przemysłu sodowego.

Litopon, poddany działaniu promieni słonecznych, dotychczas ulegał pewnym zmianom chemicznym, przez co ustępował w wartości, jako farba, bieli ołowianej. Natomiast otrzymany według nowego patentu d-ra Albertiego z Goslar (pat. niem. 163 455) jest on podobno pozbawiony tej wady; należy mianowicie otrzymany w zwykły sposób litopon po wyprażeniu i przemyciu poddać działaniu nadtlenu baru; dodaje się 2% BaO₂ do litoponu i miesza się w zwykłej temperaturze.

Nowe połączenie żelaza z kwasem węglowym i węglanem amonowym Hauser otrzymał w odpowiednich warunkach z węglanu żelazawego i węglanu amonu. Nowe to połączenie ma skład:



i budowę:



W celu ekstrakowania tłuszczów, olejów, żywic i t. p. dotychczas używano, jak wiadomo, eteru, siarczku węgla lub węglowodorów i t. p., t. j. substancyj łatwo palnych i często pozostawiających niemiły zapach; z tego względu A. Sachs z Kopenhagi proponuje w patencie niemieckim 163 057 użycie do celów wyciągowych płynnego bezwodnika węglowego. Ekstrahowanie odbywa się w zamkniętych przyrządach, na zimno. Bezwodnik węglowy rozpuszcza oleje, tłuszcze, żywice z łatwością, nie pozostawia niemiłego zapachu i jest niepalny. Można go po użyciu znów regenerować.

Dochody fabryk. Tow. akc. fabryk zapalek Worożcowa i Łeginowa w Ekaterynburgu osiągnęło w 1904/5 r. 31 444 rubli zysku, wobec 34 712 rb., osiągniętego w roku ubiegłym. Dywidendy wypłacono 7% od kapitału zakładowego 400 000 rb.

Zjednoczone fabryki chemiczne w Leopoldshall, tow. akc., osiągnęły w roku 1904/5 zysku 857 145 mk., z czego 420 000 marek spisano na amortyzację, a dywidendy wypłacono 5%.

TREŚĆ: Żużel wielkopieczowy w świetle teorii Zulkowskiego, p. Jana Lombardo, chemika-technologa — Oznaczanie siarki w żelazie, p. St. Pilarskiego. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej — Sprawozdanie, p. B. Miklaszewskiego. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.



Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej