PODRĘCZNIK
TECHNOLOGII CHEMICZNÉJ.

54 : 66

RUDOLF V. WAGNER.

PODRĘCZNIK
TECHNOLOGII CHEMICZNÉJ,

TŁUMACZYŁ Z OSTATNIEGO WYDANIA

Julijan Grabowski

KANDYDAT NAUK PRZYRODNICZYCH, DOKTOR FILOZOFII, PROFESSOR TECHNOLOGII CHEMICZNÉJ I PRZEŁOŻONY SZKOŁY CHEMII INSTYTUTU CHEMICZNO-PRZEMYSŁOWEGO W KRAKOWIE, CZŁONEK KORRESPONDENT AKADEMII UMIEJĘTNOŚCI W KRAKOWIE, CZŁONEK KRAJOWÉJ RADY GÓRNICZÉJ WE LWOWIE ETC.

260
I e
I f

E7

WARSZAWA.

NAKŁAD SPÓŁKI WYDAWNICZÉJ KSIĘGARZY:

GEBETHNER i WOLFF. | MAURYCY ORGELBRAND.
MICHAŁ GLÜCKSBERG. | G. SENNEWALD.
EDWARD WENDE.

1879.

POLITECHNIKA WARSZAWSKA
GŁÓWNA BIBLIOTEKA NAUKOWA
MD.211

Дозволено Цензурою.

Варшава, 27 Іюля 1879 года.

POLITECHNIKA WARSZAWSKA (I)
C. 106831
Biblioteka Główna

Druk J. Bergera w Warszawie, Elektoralna Nr. 14.

BZ07Pk/011-43

WSTĘP.

Praktyczna działalność człowieka objawia się w trojaki sposób, może być: produkcyjną, przetworczą i zamienną. Do działalności produkcyjnéj odnosi się np. gospodarstwo rolne, leśne i t. p.; do drugiéj—fabrykacyja; do trzeciéj—handel. Sposoby traktowania surowych materyjałów, przetwarzania i oczyszczania ich, stanowią oddzielną sztukę. Nauka zajmująca się nią zowie się technologiją w najogólniejszém znaczeniu. Sposoby i czynności wchodzące w jéj zakres należy odróżniać z jednéj strony od rzemiosł, których celem jest z gotowych już przetworów przygotowywać przedmioty natychmiastowego użytku; z drugiéj strony—od sztuk mających piękno na celu.

Technologija jest gałęzią praktycznych umiejętności, ale niéma ściśle określonych granic. Obejmuje ona zastosowanie zasad i danych mechaniki, cynematyki (nauki o ruchu), korzysta ze zdobyczy naukowych przyrodoznawstwa, ale takich tylko, które służą do praktycznego użytku. Z nieprzebranéj, ogromem swym imponującéj wiedzy świata materyjalnego wybiera tylko to, co zaspakaja materyjalne potrzeby człowieka, kierując się wszędzie i zawsze zasadami i prawami, jakie wiedzę tę stanowią.

Traktowanie surowych naturalnych materyjałów lub surowych przetworów fabrycznych, produktów, może mieć na celu jedynie lub przeważnie zmianę ich postaci zewnętrznéj, albo téż zmianę ich wewnętrzną, chemiczną i dlatego można podzielić technologiję na mechaniczną i chemiczną. Pierwsza więc, t. j. technologija mecha-

niczna zajmuje się np. obrabianiem mechaniczném drzewa, odlewaniem żelaza, przygotowaniem z niego blachy, drutu; wyrobem monety ze złota i srebra;—armat, dzwonów i t. p. ze spiżów miedzi;—nici i tkanin z włókien roślinnych;—papieru ze szmat i t. p.

Do drugiéj t. j. do technologii chemicznéj należą takiego rodzaju czynności, jak np. otrzymywanie metali z ich rud, kwasu siarczanego z siarki; bieli ołowianéj z ołowiu; bieli barytowéj i chlorku barytu ze spatu ciężkiego, z witerytu; siarczanu glinu, ałunu i sody z kryjolitu; siarczanu sodu i sody z soli kuchennéj; chlorku potasu, bromu, siarczanu potasu i potażu z karnalitu i kainitu; niebieskiéj i zielonéj farby, grynszpanu i niebieskiego koperwasu z miedzi; parafiny, fotogenu z torfu i lignitu; jodu z wodorośli morskich; piwa ze zbóż; wódki z kartofli i t. p.; koksu, amonowych soli, berlińskiego błękitu, gazu i smoły z węgli kamiennych; benzolu, fenolu, kresolu, aniliny, antraceny, asfaltu, naftaliny, daléj—farb anilinowych, kwasu pikrynowego, izopurpurowego z tejże smoły i t. p. Galwanoplastyka i fotografija również się tutaj odnoszą. Ta ostatnia zwykle traktowaną jest oddzielnie.

Rzadko która fabrykacyja jest czysto mechanicznéj lub chemicznéj natury, najczęściéj dwa te rodzaje czynności łączą się lub naprzemian po sobie następują, np. w szklarstwie, przygotowanie zaprawy, kształtowanie przedmiotów ze szkła i t. p., jest czysto mechaniczną czynnością, a znów otrzymywanie szkła, oczyszczanie massy i zabarwianie, jest chemiczną czynnością; w cukrownictwie, otrzymywanie soku z trzciny lub z buraków jest czysto mechaniczném, zaś oczyszczanie soków jest chemiczném. Toż samo w krochmalnictwie, garbarstwie, farbierstwie, ceramice. Nauka o paliwach i pyrotechnika, należą wyłącznie do technologii chemicznéj.

Ważne wiadomości dla każdéj fabrykacyi, odnoszące się właściwie do mechaniki praktycznéj (o motorach, transmisyi, maszynach i t. p.) traktują się w części i w technologii mechanicznéj. Tu odnoszą się również ulepszenia mające na celu zaoszczędzenie surowego materyjału, zaoszczędzenie paliwa (przez zużytkowanie gazów wylotowych pieców wielkich, przez zaprowadzenie regeneracyjnego systematu Siemensa, pieców Gerstenhöfera i Hasenclevera, hydrometalurgicznéj metody, przez zastosowanie sposobu Solvay'a przy otrzymywaniu sody z soli kuchennéj i t. p.); zaoszczę-

dzenie czasu przez uproszczenie pojedynczych czynności, jak np. kruszenie, proszkowanie, sortowanie, mięszanie, prasowanie, mycie, ługowanie, odparowywanie, krystalizowanie, oziębianie, destylacyja i t. p.; daléj, przez zaprowadzenie pomocniczych przyrządów, np. wentylatorów, przyrządów do ochładzania, monte-jus i t. p.; przez zamianę biegu przerywanego na ciągły, np. ulepszenia Siemensa w szklarstwie, piece Hoffmanna i Lichta do wypalania cegły, nieprzerwana destylacyja olejów mineralnych, piec pudlowy Danksa i t. d.

Ciągła i nieprzerwana czynność jest głównym warunkiem dochodności wszystkich tych fabrykacyj, które z natury swojéj pozwalają na to. Wszystkie fabrykacyje powinny mieć na celu otrzymywanie jak można najwięcéj głównego produktu, w jak najkrótszym czasie, sposobem najprostszym i najtańszym, a zamiast odpadków otrzymywanie ubocznych produktów. Jest to, rozumié się, ideał do którego ciągle zbliżać się powinny. W miarę zbliżania się do niego, stają się doskonalsze, a tém samém większy przynoszą dochód.

TREŚĆ.

Wstęp.—Określenie technologii.—Technologija mechaniczna i technologija chemiczna.

DZIAŁ I.

CHEMICZNA METALURGIJA, SPIŻE I PRZETWORY METALOWE.

(Stron. 1 — 156).

Określenie metalurgii chemicznéj 1. — Rudy 1. — Mechaniczne przygotowanie rud 2. — Chemiczne przygotowanie rud 2. — Mięszanie rud 3. — Namierzanie 4. — Produkty hutnicze 4.—Żużle 4.

Żelazo 5. — Żelazo w naturze 5. — a) Surowiec 7.—Wytapianie surowca 7.—Teoryja wytapiania 7.—Opis wielkich pieców 9.—Miechy 10. — Bieg pieca wielkiego 10.—Proces chemiczny wewnątrz pieca 11. — Zastosowanie gazów wylotowych do wyrobu salmiaku 13. — Surowiec 13. — Surowiec biały 13. — Surowiec szary 14. — Produkcyja 15. — Odlewy żelazne (przetapianie surowca) 16.—Formowanie 17. — Wykończanie 18. —Emaliowanie naczyń surowcowych 18. — b) Żelazo kute czyli sztabowe 19. — Świeżenie ogniskowe 19.—Metoda szwedzka 20.—Proces pudlowy 21. — Piece pudlowe 21. — Teoryja pudlowania 22.—Pudlingarnie gazowe 22. — Metoda Ellershausena 23.—Walcowanie żelaza sztabowego 23. — Wyrób drutu 24. — Własności żelaza sztabowego 25. — c) Stal 26. — I. Stal naturalna 27.—1) Stal ogniskowa 27. — Stal pudlowa 28. — 3) Stal Bessemera 28.— 4) Stal Uchatiusa i Martina 29. — 5) Stal Heaton'a 30. II. Stal cementowa 30. — Stal lana 30. — Stal mięszana 31. — Stalowanie 31. — Własności stali 31.—Stal zawierająca różne metale 33.—Skład stali 33, — Stalorytnictwo 33—Obecny stan fabrykacyi stali 34. — Roczna produkcyja stali 34.

Preparaty żelazne 35.—Koperwas żelazny 35.—Otrzymywanie jego obok wyrobu ałunu 35,—Otrzymywanie jego w kopcach 35.—Zastosowanie 36.—Minija żelazna 36.—Żółty cyjanek potasu 36. — Zastosowanie 38. — Czerwony cyjanek 39, — Cyjanek potasu 39. — Błękit pruski 40. — Dawna metoda otrzymywania 40. — Nowsze metody 41.—Błękit Turnbulla 41. — Rozpuszczalny błękit pruski 42. — Własności 42.

Kobalt 42.— Kobalt w naturze 42.— Farby kobaltowe 42.—Szmalta 43.—Ultramaryna kobaltowa 44. — Coeruleum 44. Zieleń kobaltowa 44. — Tlenek kobaltu 44.— Chemicznie czysty tlenek kobaltu 45.— Azoton tlenku kobaltu 45.—Bronz kobaltowy 45.

Nikiel 45.— Nikiel w naturze 45.— Otrzymywanie niklu 46.— Stężanie rud niklowych 46.—Stężanie na kamień 46.—na szpajzę 47. — na miedź czarną 47. — Otrzymywanie niklu drogą suchą 48.—Otrzymywanie niklu drogą mokrą 48. — Własności niklu 49. — Zastosowanie niklu 50.—Produkcyja niklu 50.

Miedź 50. — Miedź w naturze 50. — Rudy miedzi 50. — Otrzymywanie miedzi 51. — Wytapianie miedzi w piecach szybowych 52. — Otrzymywanie miedzi rozetowej 54. — Likwacyja 55.—Przetapianie w piecu płomienistym 55.—Wyprażanie rud 56. — Przetapianie wyprażonych ród 56. — Wyprażanie piérwszéj matty miedzianéj 57. — Biały kamień miedziany 57. — Miedź czarna 57. — Wytapianie czystej miedzi 58. — Otrzymywanie miedzi z rud tlenowych 58. —Otrzymywanie miedzi drogą mokrą 58. — Miedź otrzymywana drogą galwaniczną 59.—Własności miedzi 59.—Produkcyja miedzi 60.

Alijaże miedzi 61. — Bronz 61. — a) Bronz na dzwony 61. — b) Alijaż na działa 61.—c) Bronz na posągi 61. — Mosiądz 62. — Wyrób mosiądzu 62. — Tombak, metal książęcy, similor, oreid, złoto mancheimskie i t. d., aichmetall, sterrometall i t. p. 63. — Farby bronzowe 63.— Nowe srebro 64. — Alfenid, srebro chińskie i t. d. 64. — Metal na zdawkową monetę 64.—Ortęć miedzi 65.

Przetwory miedziane 65.—Siarczan miedzi 65.—Podwójny siarczan miedzi 66. — Zastosowanie siarczanu miedzi 66. — Farby miedziane 66. — Brunszwicka farba zielona 67. — Zielona albo niebieska farba bremeńska 67. — Zieleń Casselmanna 68. — Zieleń mineralna 69.—Niebieska farba olejna 69.—Zieleń szwajnfurcka 69. — Cynian tlenniku miedzi 70.—Grynszpan 70.

Ołów 71.—Ołów w naturze 71.—Otrzymywanie ołowiu przez strącanie 72.— Otrzymywanie ołowiu przez prażenie 73.—Ołów hutniczy 74.—Świeżenie ołowiu 74.— Własności 74.—Użytki 75.—Fabrykacyja szrótu 75.—Alijaże ołowiu 76.

Przetwory ołowiane (z załączaniem chromowych) 77. — Massykot 77. — Glejta 77. — Minija 77. — Nadtlenek ołowiu 78. — Sole ołowiane 78. — Octan ołowiu 78. — Chromian ołowiu 78 i 80. — Chromian potasu 79. — Czerwona farba chromowa 81. — Tlennik chromu 81. — Wodan tlenniku chromu (zieleń Guigneta i t. p.) 82. — Ałun chromowy 82.—Chlornik chromu 82. — Biel ołowiana 82.—(Metoda holenderska 82. — Metoda angielska 83.—Metoda francuzka 84).—Biel ołowiana z siarczanu ołowiu 85. — Teoryja wyrobu bieli ołowianéj 85.—Biel ołowiana z chlorku ołowiu 86. — Zasadowy chlorek ołowiu 86.— Własności bieli ołowianéj 86.—Fałszowanie bieli ołowianéj 87.—Zastosowanie 87.

Cyna 87.—Cyna w naturze 87. — Otrzymywanie cyny 88. — Własności cyny 89. — Zastosowanie cyny 89.—Cynowanie (pobielanie) 90.—Mora metaliczna 90.

Przetwory cynowe 90.— Złoto musywno 90. — Sól cynowa 91.— Cynian sodu 92. Sól pinkowa 92.

Bizmut 93.—Bizmut w naturze i otrzymywanie go z rud 93.—Własności 93.— Zastosowania 94.

Cynk 94.—Cynk w naturze 94. Destylacyja cynku w muflach 95.—Destylacyja cynku w rurach 95.— Pędzenie cynku w tyglach 96. — Wydzielanie cynku za pomocą ogrzewania gazem 97.—Otrzymywanie cynku z blendy 97.—Własności cynku 97.—Zastosowanie cynku 98.—Produkcyja cynku 98.

Przetwory cynkowe 99.—Biel cynkowa 99.—Siarczan cynku 99. - Chromian cynku 99.—Chlorek cynku 100.—Sól do lutowania, tlenochlorek cynku 100.

Kadm 100. — Kadm w naturze, jego otrzymywanie i zastosowanie 100. — Alijaż Wood'a, żółta farba kadmowa 101.

Antymon 101.—Antymon w naturze 101.—Wytapianie siarku antymonu 102.—przez wyprażanie, przetapianie 103.—Własności antymonu 103. — Alijaże antymonu 104. — (Metal brytański, pewtermetal, argentyn, asberrymetal 104).

Ceramika 447. — Feldspat 447.—Glina 448. — Ziemia porcelanowa 448. — Własności gliny 449. — Rodzaje glin 450. — (Glina garncarska 450 — folarska 450. — Margiel 451. — Glina ceglarska 451). — Skład kaolinu 451. — Podział wyrobów glinianych 452. — I. Twarda porcelana 452.— Materyjały, mielenie i mięszanie ich 454. — Szlamowanie i suszenie massy 454—455.— Ugniatanie i gnojenie 456. — Formowanie 456. — Suszenie 458.— Polewa 458.— Nakładanie polewy 458. — Polewanie za pomocą posypywania 459 — za pomocą oblewania 460. — za pomocą par (napuszczania) 460. — Polewy lustrowe i flowing colours 460. — Kapsle czyli kasety 460. — Piec porcelanowy 461. — Wypalanie porcelany za pomocą gazu 462.—Wypróżnianie pieca 463. — Wady porcelany i polewy 463. — Malowanie na porcelanie 463.—Ozdabianie 465. — Błyszczące pozłacanie, posrebrzanie i platynowanie 465. — Litofany 466. — II. Porcelana miękka 466. — (Porcelana francuzka 466.— Porcelana angielska 467. — Parian i Carrara 467). — III. Wyroby kamienne 468.—Delikatna massa kamienna 468. — Wyroby gliniane Wegwood'a 468. — Zwyczajne wyroby kamienne 469. — Piece 469. — Terrality i Syderolity 471. — IV. Fajanse 471. — Majolika, delikatne, zwyczajne, emalijowane fajanse 472. — Przyozdabianie 473. — Flowing colours 47 .—Lustr 474. — Wazony etruskie 475. — Fajki 475. — Naczynia do chłodzenia wody (A'carrazas) 476. — V. Zwyczajne wyroby garncarskie 476. — Polewa 477. — Wypalanie 477. — VI. Wyrób cegły i drenów 478. — Terrakota 478 — Glina ceglarska 478. — Przygotowanie gliny 479. — Strychowanie (formowanie) cegieł 480. — Maszyny do formowania cegieł 481.— Cegły prasowane 483. — Wypalanie 484— w milerzach 484 — w piecach 484 Piece do ciągłego wypalania (piec pierścieniowaty Hoffmana i Lichta 487). Piec akiż P. Löffa 487.—Ceglarstwo polowe 487.—Klinker 488. — Dachówki 488. — Cegła dęta 489.—Lekkie cegły pływające 489.—Cegły ogniotrwałe 490.—Cegło kwarcowe (Dinasiejne) 491. — Rury gliniane 491. — Tygle 491. — Tygle szarmotowe, grafitowe, angielskie, spinelowe, bauksytowe, z gaizy 492.

Wapno 492. — Własności 493, — Wypalanie 493 — (w milerzach 493 — w piecach przerywanych 494 — w piecach ciągłych 496 — w piecach do podwójnego użytku 497). — Własności wapna wypalonego 497.—Gaszenie wapna 497.—Zastosowanie 498.

Zaprawa wapienna 459.— a) Zaprawa powietrzna 499. — Twardnienie jej 500.— b) Zaprawa wodna 501.—Wapno hydrauliczne 501. — Cement, tras, puzzuolany i santoryn 501.—Sztuczne cementy 502.—Cement portlandzki 503.— Cement niemiecki 505. — Konkreta 507. — Gipsowy cement Scotta 508. — Twardnienie cementu 508. — Selenitowy cement Scotta 510.—Magnezyjowy cement 510.

Gips 511.—Gips w naturze 511.—Własności 511.—Wypalanie 512. — Piece do wypalania 512.—(Piec Scanegatty'ego 513.—Piec Dumesnila 513).—Mielenie 514.— Zastosowanie 515. — Odlewy gipsowe 515. — Stiuk, scaliogla, analin 516. — Utwardnianie 516.—Cement marmurowy i piarian 516.

DZIAŁ IV.

CIAŁA ROŚLINNE I ICH ZASTOSOWANIA TECHNICZNE.

(Stron 518 — 744).

Technologija włókien roślinnych 518.—Włókno drzewne 518. — a) *Len* 519.— (Moczenie lnu 519.—Łamanie 519. Czesanie 521.—Wydajność, przędzenie 521.—Nici 521.— Płótna 522. — Rodzaje lnianych tkanin 522).—b) *Konopie* i inne ważne włókna przędzalne 522.—(Trawa chińska, pokrzywa zwyczajna, konopie Rammée, Rhea, Iute 522.— Poślubnik konopiowaty, konopie Sunn, Alleghany, len australski, konopie aloesowe, manilskie, ananasowe, pikaba 524). — Włókna z orzecha kokosowego 525. — c) *Bawełna* 525. — (Gatunki tejże 525. — Przędzenie 525. — Tkaniny 526. — Len bawełnisty 528. —

Odróżnienie bawełnianych nitek od lnianych w tkaninach 528 — Od jedwabnych 529 — od wełnianych 529.

Przygotowanie papieru 531. — Materyjały 532. — Krajanie szmat 534. — Mycie 534.—Rozdrabnianie 535—za pomocą stępy 535— holendra 536. — Bielenie 538. — Antichlor 539.— Niebieszczenie massy papierowéj 530. — Klejenie jéj 540. — a) *Papiér ręczny* 540.— Wyrób arkuszy za pomocą czerpania 541. — Formy 541. — Prasowanie i suszenie arkuszy 542. — Klejenie 542.—Gatunki papieru 543. — b) *Papiér maszynowy* 543. — c) *Tektura* i inne gatunki papieru 547.

Krochmal 550. — Własności 551. — Materyjały surowe 552. — Krochmal z kartofli 552.—Metoda Völkera 554. — Suszenie 555. — Otrzymywanie mączki z pszenicy 555. — Skład i zastosowanie mączki 558.—Mączka z ryżu 559.—Mączka z kukurydzy 559.—Mączka z kasztanów 559.—Aroow-root 560.—Cassava 560.—Sago 560.

Dekstryna 560.

Wyrób cukru 563. — Część historyczna i ogólna 563. — Własności i znajdowanie się cukru 563. — A) Cukier z trzciny cukrowéj 565. — Części składowe trzciny cukrowéj 566—Otrzymywanie piérwszego produktu z trzciny 567.—1)Wyciskanie soku 567.—2) i 3) Oczyszczanie i gotowanie soku 567. — Gatunki cukru surowego 568. — Wartość handlowa cukru 568.—Melassa 569.—Rafinowanie piérwszego produktu 569. — 1) Klarowanie 569. — 2) Filtrowanie 570. — 3) Gotowanie klersy 570. — 4) Krystalizowanie i oziębianie 570. — 5) Napełnianie form 570. — 6) Dekowanie i suszenie 571. — B) Cukier z buraków 571. — Część ogólna i historyczna 571.—Rodzaje buraków 572.—Skład chemiczny buraków 574.— Sacharymetryja 575. — Oznaczenie mechaniczne ilości cukru zawartéj w burakach 575. — drogą chemiczną 576. - metodą fizyczną 577.—Otrzymywanie cukru z buraków 578.—1. Czyszczenie buraków 578.—2)Otrzymywanie soku 579. — a) z miazgi przez prasowanie 580.— wytłoki 581. — b) z miazgi w centryfugach 581 — c) za pomocą maceracyi miazgi metodą Schützenbacha 582.—d) metoda dyfuzyi Roberta i osmozy Dubrunfaut 582. Zimna dyfuzyja 583—dyfuzor Roberta 584.—3. Defakcyja i saturacyja 584.—Odwapnianie soku kwasem węglanym 585.—Panwie Kleebergera 585.— Inne środki odwapniania 586.—Defakcyja za pomocą baryty 587.—4. Filtrowanie soku saturowanego 587.—Filtry 587.—filtr Taylora 588—filtr Dumonta 588. — Panwie 589—panwie o rozrzedzoném powietrzu 591. —Odparowywanie soków 594.— 5. Gotowanie soku do krystalizacyi 594.— 6. Cukier surowy (w głowach) 595.—Dekowanie 596.—Oczyszczanie w skrzynkach Schützenbacha: odśrodkowce 597.—Wybijanie i suszenie 598.—Melassa 598.—Kandys 599.— Dane statystyczne co do fabrykacyi cukru z buraków 600. — C. Cukier gronowy 600. — Znajdowanie się, skład i własności 600.—Cukier z kartofli 600. — a) gotowanie krochmalu z kwasem siarczanym 602.—b) oddzielenie kwasu 602.—Odparowanie i czyszczenie 603. — Skład chemiczny cukru 603.

Fermentacyja w zastosowaniu do przemysłu 604 — Fermentacyja alkoholowa 605.—Drożdże 606.— Warunki fermentacyi alkoholowéj 608 — wyrób win czyli winnictwo 608—piwowarstwo 609—gorzelnictwo 609—piekarstwo 609.

Wino 609.—Winorośl i jéj główne rodzaje 609. — Winobranie 610. — Wytłaczanie 611.—Otrzymywanie soku winnego 612— jego składowe części 612. — Ilość cukru w winogronach 612.—Fermentacyja soku winnego 613.—Spuszczanie i przechowywanie wina 614. Części składowe wina 615.—Choroby wina 620—kwaśnienie 620. — gorzknienie 620 — pleśnienie 621—gnicie 621—zatęchły zapach i smak 621.—Pastrowanie wina 621.—Klarowanie i gipsowanie wina 622. — Pozostałości od wyrobu win 623. — Wyrób win musujących 623.—Wyrób win musujących w ogólności 625.—Poprawianie wina 628.

Piwowarstwo 632 —Materyały do wyrobu piwa 632.— Chmiel 633. — Przechowywanie chmielu 634. — Chemiczna próba chmielu 634. — Surogaty chmielu 635. — Woda 635. — Ferment 636. — Warzenie piwa w szczególności 636. — Słodowanie 636. — I. Przygotowanie słodu 636. — a) rozmiękczanie i namaczanie 637. — b) kiełkowanie jęczmienia

638-c) suszenie słodu 639.—Przygotowywanie brzeczki piwnéj 641. — II. Warzenie brzeczki 641.— a) szrótowanie słodu 641. — b) zacieranie 642. — Metoda odwarowa 643. — Metod. bawarska 644. — Metoda szwabska 645. — Metoda wyciągowa angielska 645. — Wyciąg brzeczkowy 646. — Gotowanie brzeczki 647. — Przechowywanie chmielu 647. — Studzenie brzeczki 648.—Fermentacyja 649.—Fermentacyja dolna 650.—Fermentacyja w beczkach i fermentacyja 651. — Fermentacya górna 653. — Browar parowy 654. — Części składowe piwa 654. — Próby piwa 656—próba Ballinga 657. — Areometryczne analizy piwa 658 — a) ilość ekstraktu 659. — b) obliczenie ilości alkoholu 659. — Próba Fuchsa 661.—Produkty i odpadki browarne 662.—Opodatkowanie piwa 663. — Opodatkowanie słodu 663.—Opodatkowanie brzeczki 664.

Gorzelnictwo 665.—Alkohol i jego własności 665. — Materyjały do wyrobu spirytusu 666—A. Otrzymywanie brzeczki alkoholowéj 667. — Brzeczka ze zboża 667.—1) szrótowanie 667. — 2) zacieranie 667. — 3) chłodzenie brzeczki 668. — 4) fermentacyja brzeczki 668. — Zaciér z kartofli 669. — 1) przemywanie i gotowanie kartofli 669. — 2) rozcieranie 669. — 3) zacieranie 669. — 4) chłodzenie i dochładzanie 669. — Zacieranie za pomocą kwasu siarczanego 670. — 5) fermentacyja 671. — Spirytus z ryżu i kukurydzy 671. — Spirytus z buraków 671.—Spirytus z odpadków przy wyrobie cukru 672.—Spirytus z wina i wytłoków winnych 673. — B. Destylacyja przefermentowanéj brzeczki 673. — Ulepszone przyrządy destylacyjne 675. — Przyrząd Dorna 676. — Prz. Pistoriusa 677. — Prz. Gala 679. — Prz. Schwartza 680. — Prz. Siemensa 682. — Przyrządy stale działają 684. — Prz. Laugier'a 686. — Oczyszczanie okowity 687. — Wydajność alkoholu 689—Alkoholometryja 690. — Alkoholometr 690. — Stosunek gorzelnictwa do gospodarstwa rolnego 690.—Odpadki z gorzelni 690.—Szlempa 692.— Drożdże prasowane 692. — Podmłoda 693. — Opodatkowanie okowity 694. — Opodatkowanie produktu 694. — Opodatkowanie materyjałów surowych 695. — Opodatkowanie garncy 695. — Opodatkowanie kadzi fermentacyjnych 696.

Piekarstwo 696.—Wyrób chleba 696.—Szczegóły pieczenia chleba 697. — Zarabianie i gniecenie ciasta 697.— Ugniatanie 698. — Maszyny do ugniatania ciasta 698. — Piece piekarskie 699.— Surrogaty fermentu 700. — Wydajność 701. — Skład chleba 701. — Zanieczyszczanie chleba 702.

Octownictwo 702.—Ocet i jego powstawanie 702.—a) otrzymywanie octu z cieczy alkoholowych 703.—Ocet z alkoholu 703.—Zjawiska podczas tworzenia się octu 704.—Dawna metoda otrzymywania octu 704.—Pośpieszny wyrób octu 705. — Ocet z buraków cukrowych 707.—Ocet otrzymywany za pomocą Mycoderma aceti 708—za pomocą gąbki platynowéj 708.—Własności i próby octu 709.—Acetometrya 710.—Ocet przeznaczony do próby 710.— b) wyrób octu z octu drzewnego 711. — Ocet drzewny 711. — Oczyszczanie octu drzewnego 713.—Spirytus drzewny 714.

Przechowywanie drzewa 715.—O trwałości drzewa 715.—O właściwych sposobach przechowywania drzewa 717.—Wysuszenie 717.—Oddalanie soków 717.— Drenowanie wietrzne 719.—Chemiczna zmiana soków 719.—1) sposób M. Kyan'a 719.—2) sp. Burnett'a 720.—3) sp. Bethell's'a 721.—4) metoda Payne'a 721.—Ukamienianie drzewa 721.—Metoda Bouscherie'go 722.

Wyroby tabaczne 722.—Skład chemiczny liści tytuniowych 723. — Wyrób 724.— Sposób do palenia 725.—Tabaka do zażywania 726.—Podatek i cło od tytuniu 727.

Techniczne zastosowanie olejków eterycznych i żywic 728. — Olejki eteryczne i żywice w ogólności 728.—Otrzymywanie olejków eterycznych 728.— Otrzymywanie przez wyciskanie 728.—Wyciąganie za pomocą olejów tłustych 729. — Własności i użytki 729.—Parfumerstwo 729.—Fabrykacyja likierów 730. — Żywice 731. — Zastosowanie żywic do wyrobu laku 731.—Asfalt 732.—Kauczuk 733.—Rozczynniki 733. — Użytki 734. — Kauczuk wulkanizowany 734. — Kauczuk rogowy 735. — Produkcyja i konsumcyja kauczuku 735. — Gutaperca 736. — Rozczynniki dla gutaperchy 736. — Użytki 736. — Mięszanina

gutaperchy z kauczukiem 738. — Balata 738. — Pokosty 738. — Pokosty olejowe 738.—Pokost tapetowy 739.— Tusz drukarski 739. — Werniksy 739. — Lakiery 740. — Lakiery bezbarwione 740.—Lakiery terpentynowe 740. — Szlifowanie i polerowanie lakierowanych powierzchni 741.—Sposób Pettenkofera 741.—Wyrób kitów 741.—Kit 741.—Kity wapienne 742. — Kity olejowe 742. — Kity żywiczne 742. — Kity do spajania żelaza 744. — Kity krochmalowe 744.

DZIAŁ V.

SUBSTANCYJE ZWIERZĘCE I ICH TECHNICZNE ZASTOSOWANIE.

(Stron. 745 — 831).

Przerabianie wełny 745.—Pochodzenie i własności wełny 745.—Produkcyja wełny 746.—Chemiczny skład wełny 747.—Techniczne własności wełny 748.— Barwa i połysk 748.—I. Mycie 749.—II. Strzyżenie 749.—III. Sortowanie wełny 749. — Przerabianie wełny 750.—1). Pranie czyli mycie fabryczne 750. — 2) Farbowanie wełny 750. — 3) Spulchnienie 750. — 4) Tłuszczenie 750. — 5) Skrobanie czyli gremplowanie 750. — 6) Przędzenie 751. — 7) Właściwe przędzenie 751. — 8) Zwijanie 751. — Wełna sztuczna 752. — Rodzaje sukna 754.—Wełna czesana 754.—A. Materye gładkie 755.—B. Materyje kiprowane 755.— C. Materyje wzorzyste 755.—D. Materyje aksamitne 755.

Jedwab i jego zastosowanie 755.—Gatunki jedwabników 756.—Przyrządzanie jedwabiu 758.—Wyrób jedwabnych tkanin 760. — Odróżnienie jedwabiu od wełny i roślinnych włókien 761.

Garbarstwo 763.—I. *Garbarstwo zwykłe czyli czerwonoskórnictwo* 765.—Garbniki 765. Sumak 766.—Divididi 766.—Dębianki 767.— Chińskie dębianki 768. — Katechu 768. — Kino (ściągla) 769. — Oznaczenie wartości garbnikowych materyjałów 769. — Skóry 770.—Czynności garbarskie 770.—A. Oczyszczanie skóry 771.—1. Moczenie skóry 771.—2) Oczyszczanie miazdry 771.—3) Oczyszczanie skóry od strony włosów 771.—Usuwanie włosów 772.—4) Bajcowanie oczyszczonéj skóry 773.— B. Garbowanie skór bajcowanych 773. — 1) Garbowanie w dołach 773. — 2) Garbowanie w dębnicy 774. — Pospieszne garbowanie 775.— C. Wykończanie skór garbowanych 776.—Skrobanie 776.—Gładzenie 776. — Kryszplowanie 777.—Pomeksowanie 777. — Pantoflowanie 777. — Tłuszczenie 777. — Juchty 778. —Saian 779.—Kordyban 780.—Skóry lakierowane 780.— II. *Białoskórnictwo* 781.— Zwyczajne białoskórnictwo 781. — Węgierskie białoskórnictwo 783. — Skórki rękawiczniczе 783. — Sposób Knappa 784.—III. *Garbowanie tłuszczem* 785.—Wyrób irchy 785.—Pergamin 786. — Chagrin 786.—Rybia skóra 787.

Wyrób kleju 787.—Kléj ze skóry 788.—1) Nawapnianie 788.— 2) Gotowanie 78. Częściowe gotowanie 789.—Gotowanie za pomocą pary 790.—3) Formowanie galarety 79. 4) Suszenie kleju 790.—Kléj z kości 791.—Kléj płynny 792.—Próby kleju 792. — I. Chemiczne próby kleju 793.—II. Mechaniczne próby kleju 793.—Kléj rybi 794. — Surogaty kléjowe i wyroby z kleju 795.—Kléj sérnikowy 796.—Kléj elastyczny 796.

Fosfór 796.—Otrzymywanie fosforu 796. — 1) Wypalanie kości 798. — 2) Rozkład kości kwasem siarczanym 798.—3) Destylacyja fosforu 798.—4) Oczyszczanie i przechowywanie fosforu 800.—Odlewanie fosforu 801.—Inne metody otrzymywania fosforu 802.— Metoda Donovana 802.—Metoda Flecka 803.—Metody: Gentele'go, Minary'ego, Gerland'a i Soudry'ego 804.—Własności fosforu 804.—Fosfór bezkształtny, amorfny czyli czerwony 804.—Własności 805.

Wyrób zapałek 806.—1) Wyrób drewienek 808.—2) Przygotowywanie massy zapałkowéj 810.—3) Maczanie i suszenie drewienek 812.—Zapałki bezfosforowe 813.

Węgiel z kości 815.—Własności 816.—Próby węgla z kości 816.—Brimmeyer'a doświadczenia 817.—Odżywianie węgla z kości 817.—Surogaty tegoż węgla 817.

Mléko 818. — Serwatka 819. — Zapobieżenie kwaśnieniu mléka 819. — Próba mléka 819.—Galaktoskop 820.—Użytek z mléka 820. —Masło 820. — Masielnice 821. — Chemiczna natura masła 821.—Sér 821.

Mięso i sposoby przechowywania go 824.—Części składowe mięsa 824.—Traktowanie mięsa 825. — Gotowanie 826. — Pieczenie 827. — Przechowywanie mięsa 827. — Metoda Appert a 827.—Odwodnianie i suszenie mięsa 828.—Solenie mięsa 829.—Wędzenie 830.

DZIAŁ VI.

FARBIERSTWO.

(Stron. 832—890).

Farbierstwo w ogólności 832. — Farbniki 832. — Laki 833. — Farby 833. — A. Farbniki otrzymywane ze smoły z węgla kamiennego 834.—Literatura przedmiotu 834. — Smoła z węgli kamiennych 834. — Benzol (benzyna, wodorek fenylu) 835. — Nitrobenzol 838. — Anilina 838. — I. Farby anilinowe 841. — 1) Czerwona farba 841. — 2) Fijoletowa farba 842.—3) Safranina 843.—4) Niebieska farba 844. — 5) Zielona farba 845. — 6) Żółta i pomarańczowa farba 846. — 7) Czarna farba 846. —8) Brunatna farba 846. — II. Farby fenolowe 847.—Farby z fenolu 847.—1) Kwas pikrynowy 847.—2) Brunatna farba fenolowa 848.—3) Brunatna farba granatowa 848.—4) Koralina 848.—5) Azulina 849. — 6) Farbniki ftaleinowe, przez A. Bayera otrzymywane 850. — Farbniki nitrobenzolowe 850. — III. Farby naftalinowe 850.—Naftalina 850. — Naftylamin czyli naftylijak 851. — 1) Żółta farba Martiusa 852.—2) Czerwona farba magdalowa 852.—3) Naftazaryna 853.—4) i 5) Fijoletowa i niebieska: farby naftalinowe 853.—IV. Farby ftaleinowe 853.—Eozyna 855.—V. Farby antracenowe 855.—Antracen 855. — VI. Farbniki z cynchoniny 857. — VII. Farbniki z rezorcyny 858. — VIII. Farbniki z kwasu moczowego 858. — IX. Farbniki merkaptanowe 858.—B. Farbniki z ciał roślinnych i zwierzęcych.—Czerwone farbniki 859. — Krap 859. — Laka krapowa 859. — Kwiat krapowy 860. — Azala 860. — Garancyna 860. — Garanceux 860.—Koloryna 860.—Czerwonodrzew (brazylia) 860.—Drzewo sandałowe 861.—Saflor 861. Koszenila 861.—Lac-Dye 862.—Orsela, persio i kudbear 862.—Mniéj ważne czerwone farbniki 863.—Niebieskie farbniki 863.—Farbniki indygowe 863.—Własności i synteza indygo 864.—Próby indygo 865—za pomocą chloru 865—przez redukacyją 865.—Próba Bolley'a 866.—Lindenlauba 866.—Penny'ego 866. — Błękit indygowy 866. — Produkcyja indyga 867.—Drzewo kampeszowe 867. — Lakmus 867. — Żółte farbniki 868. — Fizet 868.—Orlean 868. — Szakłak 868. — Kurkuma 868. — Wau 869. — Kwercytron 869. — Brunatne, zielone i czarne farby 869. — Bielenie 870. — Bielenie bawełny 871 — lnu 872 — jedwabiu 872 — wełny 873.

Farbowanie przędzy i tkanin 873.—Farbierstwo 873.—Bejce 874. — Farbowanie wełny 875.—Błękit indygowy 875.—Ługi indygowe 875.—Ług urzetowy 875—potażowy 876—żelazo-indygowy 876—moczo-indygowy 877—aurypigmentowy 877—cyno-indygowy 877. Saska farba niebieska 877. — Odżywianie indyga 877.—Farbowanie na niebiesko błękitem pruskim 878.—Farbowanie drzewem kampeszowém na niebiesko 878.—Farbowanie na żółto 878—na czerwono 878—na zielono 879.—Kolory mieszane 879.—Czarne farby 879. — Białe sukno 880.—Farbowanie jedwabiu 880.—Farbowanie bawełny 882 - farbowanie tejże na turecki kolor czerwony 882.—Farbowanie lnianych tkanin 883.

B. Urządzania opałowe 1048.—Opalanie 1048.—a) Ogrzéwanie mieszkań 1050.— Bezpośrednie opalanie 1050.—Opalanie kominkowe 1050.—Ogrzéwanie piecami 1051.— Piece przewodzące 1052.—Piece zapasowe 1052.—Mieszane piece 1053.—Piece do napełniania Wolperta i Meidingera 1055.—Piec Henschla 1056.—Ogrzéwanie powietrzem 1056. — Kaloryfery 1058. — Ogrzéwanie za pomocą kanałów 1059. — Ogrzéwanie gorącą wodą 1059. — Ogrzéwanie parą 1061. — Połączenie ogrzéwania parą z ogrzéwaniem wodą 1061. — Ogrzéwanie gazem 1061. — Ogrzéwanie bez zwyczajnych materyjałów opałowych 1062.—b) Opalanie kotłów 1063. — Ogólne pojęcie 1063. — Ogniska dym spożywające 1064. Ruszt schodowy 1065.—Ruszt piętrowy 1066.— Ruchome ruszty 1066. — Ruszt łańcuchowy 1066. — Obracający się ruszt Colliera 1067.—Ulepszone doprowadzenie paliwa 1067. — Pultowe palenie 1068. — Vogla trzęsący ruszt 1068. — Ruszt Boquillona 1068. — Przyrządy Cutlera i Georgea 1068.—Ruszt Fletschera 1069.— Przyrządy o nierównem zasilaniu rusztu 1069. — Spalanie dymu przez poboczne prądy 1070. — Palenisko Galla 1070.—Zestawienie 1071.

Antymonit 101.
Antymon metaliczny 103.
Antymon. przetwory 104.
Apretura tkanin drukowanych 889.
Argentan (nowe srebro) 50, 64.
Argentyn 104.
Argentyt 118.
Arsen 2, 105.
Arsenian kwaśny sodu 107.
Arsenillo 51.
Arsenki 4.
Arrow-root (mączka) 560.
Asberrymetal 104.
Asfalt 732.
„ sztuczny (smołowiec) 959.
Aspirator c. smoczek 941.
„ młynkowy 943.
Astralit 441.
Atakamit 51.
Atrament alizarynowy 870.
„ czerwony 861.
„ do kopiow. 870.
„ do znaczenia 132, 870.
Attenuacyja 657, 658.
Azala 860.
Azaleina 842.
Azolitmina 867.
Azot 310, 333.
Azotan amonu 346.
„ rozaniliny 842.
„ sodu 27.
„ srebra 132.
„ tlenku kobaltu 45.
„ „ potasu 45.
Azulina 847, 849.
Azuryt 51.

B.

Bagna solankowe 232.
Balata 738.
Banc à broches (maszyna przędzalna) 527.
Barwniki, ob. farbniki 833.
Baryt 587.
Barytokalcyt 493.
Basorabin 884.
Bassen wodny gazowy 945.
Batyst 522.
Bawełna 525.
„ strzelnicza 218.
Baverteen (barchan) 527.
Bejca (mordant) 873, 874, 884.
Bejca czerwona 387, 388.
Bejce dopełniające 875.
„ odbarwiające 875.
„ upiększające 875.
„ żrące 887.
Benzidam 839.
Benzol 835, 990.
„ handlowy czyli
Benzyna smołowa 835, 958.
Bezety 868.
Bezwodnik ftalowy 853.
„ kwasu antymonowego 104.
Bębny 199.
Białoskórnictwo 764, 781.
erlangskie 781, 783.
francuzkie 781, 783.
Knappa 781, 784.
pospolite 781.
węgierskie 781, 783.
Biegun dodatni 149.
„ ujemny 150.
Biel cynkowa 99.
„ łupkowa 86.
„ mleczna 533.
„ ołowiana 85.
Bielenie 870.
„ bawełny 871.
„ chlorowe 870.
„ jedwabiu 872.
„ łąkowe 870.
„ naturalne 870.
„ ozonowe 870.
„ świéc 910.
„ wełny 873.
„ wosku 913.
„ wyrobów lnianych 872.
Bielidło (Blanc de fard) 94.
Bitumy 978, 979.
Bizmut 2, 93.
Bizmutyn 93.
Bizmutyt 93.
Blacha 24.
„ biała 24.
Blacha cynowana 24.
„ czarna 24.
„ duża 24.
„ mała 24.
„ miedziana 180.
„ pobielana 24.
Blejwas 86.
Blenda cynkowa 94, 97.
„ węglowa (antracyt) 1029.
Bleu de France 42.
„ Raymond 42.
Bleunin 844.
Błękit anilinowy 881.
„ chinolinowy 857.
„ francuzki 878.
„ górny 69.
„ indygowy 863, 866.
„ królewski 43.
„ lepidynowy 857.
„ mineralny 41, 69.
„ naftylowy 881.
„ Napoleona 881.
„ pruski 40, 878.
„ Raymonda 881.
„ Thénarda 44.
„ Turnbulla 41.
„ ultramarynowy 394.
„ wapienny 69.
Błonnik roślinny (celuloza) 550.
Błota solne 223.
Błoto gliniane (sumpft) 479.
Błyszcz ołowiany (galena) 2, 71.
Bolus 451.
Bombyx cecropia 756.
„ cynthia 756.
„ Faidherbii 756.
„ leuca 756.
„ mylitta 756.
„ Pernyi 756.
„ platensis 756.
„ polyphemus 756.
„ selene 756.
Bor 374.
„ bezkształtny 374.
„ dyjamentowy 374.
„ krystaliczny 374.
Boraks 289, 364, 369, 371, 373.

Boraks jubilerski 373.
„ palony 373.
Boran srebra 437.
Bornit 50.
Boronatrokalcyt 372.
Brahma 580.
Braunit 142.
Braunsztejn 46, 142, 310, 403.
Braunsztejn handlowy 142.
Braunsztejnu przetwory 143.
Brazylina 861.
Breithauptyt 45.
Brenner gazowy 955.
Brom 269.
Bromek kadmu 101.
Bronz 61.
„ glinowy 62, 147.
„ kobaltowy 45.
„ na działa 61.
„ na dzwony 61.
„ na posągi 61.
Browar parowy 654.
Bryketta 957.
Brzeczka alkoholowa 667.
„ piwna 641, 646, 647, 648, 669.
„ ze zboża 667.
Buksyt 382.
Buraczanego soku próba 595.
Burak belgijski 573.
„ elektoralny 573.
„ francuzki 573.
„ imperial 573.
„ kwedlinburgski 573.
„ syberyjski 573.
„ szlązki 573.
Burgos lustr 474.
Burnonit 51, 71.
Butelka florentyńska 728.

C.

Caliche 190.
Carajur 863.
Cassava (mączka) 560.
Cassonade (cukier) 568.
Cegły chodnikowe 488.
„ dęte 489.
„ Dina 491.
„ dziurkowate 489.
Cegły garnkowate 489.
„ holenderskie 488.
„ kwarcowe 491.
„ lekkie pływające 489.
„ leśne 489.
„ ogniotrwałe 490.
„ polowe (Feldsteine) 487.
„ prasowane 483.
„ szarmota (Charmottesteine) 490.
„ tufowate 490.
„ wapienne 479.
Celoidyna 222.
Celuloza (błonnik roślinny) 550.
Cement 501.
„ angielski 503.
„ marmurowy 516.
„ naturalny 501.
„ portlandzki 503.
„ rzymski 503, 508.
„ Scotta 508.
„ sztuczny 501, 502.
Centryfugi (odśrodkowce) 581, 597.
Ceramika 447.
Cerczyn 978.
Cerezyna 914.
Ceroleina 914.
Ceroten 914.
Cerotynian cerylu 914.
Cerusyt 72.
Ceryna 914.
Chagrin 786.
Chalkantyt 65.
Chalkopiryt 50, 51.
Chemitypia 76.
China clay (glinka) 533.
Chléb 696.
„ biały 697.
„ mięsny 829.
„ zwyczajny 697.
Chlor 310, 312, 314, 865, 870.
Chloralum 388.
Chlorek cynku 100, 901.
„ etylenoplatyny 118.
„ glinu 146, 388.
„ magnezyi 323.
„ podw. glinu 146.
Chlorek podwójny sodu 146.
„ potasu 142, 158, 323.
„ rozaniliny 842.
„ sodu 142, 146.
„ srebra 437.
„ wapna 309, 318, 319.
Chlorki alkaliczne 309, 322.
Chlornik cyny 92.
„ chromu 82.
„ miedzi 311.
„ rtęci 112, 885.
„ złota 142.
Chloroform 866.
Chlorometryczna próba 320.
Chłodnica (Kühlstock) 645.
Chmiel 633.
Christoflemetal 64.
Chromian cynku 99.
„ ołowiu 78, 80.
„ potasu 79, 866.
„ wapnia 310.
„ zasad. ołowiu 81.
„ żółty potasu 79.
Chrysorhamnina 868.
Ciała gazowe 894.
„ płynne 894.
„ redukcyjne 886.
„ stałe 894.
„ zagęszczające 884.
Ciecz Kondy'ego 145.
Ciepła ilość 1001.
„ równoważnik mechaniczny 1005.
„ skutek gatunkowy 1004.
Ciepła skutek pyrometryczny 1004.
Ciepła stopień 1001.
Coeruleum (coelin) 43, 44.
Coniferyna 1007.
Creas (tkanina) 522.
Cukier 563.
„ Cassonade 568.
„ gronowy 563, 600.
„ izodulcyt 869.
„ krystaliczny 563.
„ lodowaty 599.
„ mléczny 819.
„ niekrystaliczny 563.
„ owocowy 563.
„ surowy 595.

Cukier Terresucre 568.
„ trzcinowy 563, 565.
„ z buraków 571.
Cwelich 522.
Cybuch hutniczy 414.
Cyjanek czerwony 39.
„ „ potasu 39, 870.
Cyjanin 857.
Cyna 87.
„ arkuszowa 88.
„ prętowa 88.
„ w kawałkach 88.
„ ziarnowa 88.
Cynchoninowe farbniki 857.
Cyndr węglany 480.
Cynfolija 89.
Cynian sodu 92.
Cynk 94.
„ kroplisty 95.
Cynkowe przetwory 99.
Cynober 2.
„ antymonowy 105.
„ naturalny 112.
„ preparowany 113.
„ (siarnik rtęci) 112.
Cynowe przetwory 90.
Czerń (sadza) platynowa 117.
Czerwiec lakowy 862
Czerwień karminowa 862.
„ paryzka 77.
Czerwonodrzew 860.
Czerwonoskórnictwo 765.

D.

Dachówki 488.
„ Blendsteine 488.
„ gąsiory 489.
„ holenderki 488.
„ kapowe 488.
„ karpiówki 488.
Dąb morski 174.
Defekacyja 584.
Deka 671.
Dekowanie cukru 596.
Dekstryna 560.
Destylacyjne przyrządy 675.
Dębianki 767.
Diastaza 670.
Dividivi 766.
Dmuchawka 972.
Dobierek (podpiwek) 663.
Dobor 8.
Dolomit 493.
Doły wapienne 498.
Drelich 522.
Drillot 768.
Drosselmaschine (przędzalna) 527.
Drożdże 606.
„ dolne 606.
„ górne 606.
„ funtowe 692.
„ podmłoda 693.
„ prasowane 692.
Druk bandanasowy 890.
„ enlewagowy 885.
„ tęczowy 886.
Drukowanie bawełnianych tkanin 886.
Drukowanie berylowe 890.
„ jedwabiu 890.
„ kotłowe 886.
„ mandaryn. 890.
„ płócien 890.
„ tablicowe 887.
„ tkanin 883.
„ wyrobów wełnianych 890.
Drut 24, 25.
Drutownica 24.
Drzewa czerwone albo prażone 1018.
Drzewa iglaste 1007.
„ kora stara 1006.
„ liściowe 1007.
„ łyko 1006.
„ miękkie 1007.
„ oś (rdzeń) 1006.
„ półtwarde 1007.
„ twarde 1007.
Drzewna smoła 1009.
„ woda 1008.
Drzewnik roślinny (celuloza) 550.
Drzewny ocet 1009.
„ popiół 1007.
„ węgiel 1009.
„ wyskok 1009.
Drzewo 715.
„ brazyl. 860, 861.
Drzewo fernambukowe 860.
„ fizetowe albo fustykowe 868, 878.
„ kampeszowe 867, 878.
„ limajskie 860.
„ opałowe 1006, 1008, 1009.
„ sandałowe 861.
„ sapanowe 860.
Dualin 218.
Dul (bryła żelaza) 20.
Dwuchromian potasu 79, 311.
Dwufenilijak 844.
Dwusiarczan sodu 289, 309.
Dwutlenek manganu 315.
„ ołowiu 78.
Dwuwęglan sodu 268.
Dyfuzyja Roberta 582.
„ zimna 583.
Dyjamenty borne 374.
Dym 1064, 1070.
„ cynkowy 95.
Dynamit 217.
„ węglisty 218.
Dysze 9.
Dzwon gazowy 945.

E.

Ebonit (kauczuk) 735.
Edukty 4.
Efflorescencyja 180.
Ekstrakt kampeszowy 867.
„ kubański 868.
Elektrolity 149.
Elektroliza 149.
Elektrotypija 155.
Elementa 443.
„ Bunzena 974.
Emalija alabastrowa 439.
„ lodowata 439.
„ mleczna 439.
Enlewagi 888.
Eozyna 855.
Erubescyt 50.
Erytrobenzyna 850.
Esencyja pereł wschodn. 445.
Eter keroselenowy 997.
„ kwasu olejowego 897.
„ naftowy 997.
Extractgehalt (piwny) 654.

F.

Fajans 471.
„ delikatny 453, 472.
„ ordynaryjny 472.
„ średniowieczny 453.
„ z polewą nieprzezroczystą 453.
Fajki gliniane 475.
Faleree 50, 51.
Farba bronzowa kobaltowa 43.
Farba brunatna indygowa 864.
Farba czarna żelazna 104.
„ czerwona chromowa 81.
Farba czerwona barmalowa 863.
Farba czerwona indygowa 864.
Farba fioletowa kobaltowa 43, 45.
Farba gwoździkowa 473.
„ niebieska saska 877.
„ pomarańczowa chromowa 81.
„ żółta cynkowa 100.
„ „ kadmowa 101.
„ „ kobaltowa 43.
„ „ machester. 869.
„ „ Martiusa 869.
„ „ morynd. 869.
„ „ neapol. 105.
Farbierstwo 832, 873.
Farbka do bielizny 867.
Farbniki 832.
„ chemiczne 833.
„ cynchoninowe 857.
„ czerwone 863.
„ cz. krapowe 859.
„ kw. moczow. 858.
„ merkaptan. 858.
„ mineralne 832.
„ naftylijakowe 851.
„ niebieskie 863.
„ nitrobenzolowe 850.
„ rezorcynowe 858.
„ roślinne 833.
„ zwierzęce 832.
„ żółte 868.
Farbowanie bawełny 882.
Farbowanie jedwabiu 880.
„ lnianych tkanin 883.
„ wełny 875.
Farby anilinowe 833.
„ farbierskie 833.
„ lakowe 833.
„ malarskie 833.
„ nierozpuszczalne 833.
„ olejne 834.
„ pastelowe 834.
„ rozpuszczalne 833.
„ ścienne 834.
„ antracenowe 855.
„ brunatne 869.
„ ciałowe 884.
„ czarne 869, 879.
„ drukowe 883.
„ fenolowe 847.
„ ftaleinowe 853.
„ kotłowe 883.
„ miedziane 66.
„ „bremeń. zielona 67.
„ „brunszwicka ziel. 67.
„ „zieleń Casselmana 68.
„ „ cesarska 69.
„ „ Gentelego 70.
„ „ mineralna 69.
„ „ papugowa 69.
„ „ szwainfurcka 69.
„ „ wiedeńska 69.
„ naftalinowe 850.
„ nakładowe czyli tablicowe 887.
„ ogniotrwałe 463.
„ muflowe 463.
„ topnikowe 464.
„ parowe 884, 887.
„ prawdziwe (ächt) 873.
„ niewłaściwe (unächt) 873.
„ przedmiotowe (substantive) 874.
„ przymiotowe (adjective) 874.
„ szklane miękkie 439.
„ „ twarde 439.
„ zielone 869.
Feldspat 382, 447.
Fenian Fire 305.
Fenol 853.
Fenolowe farby 847.
„ azulina 847, 849.
„ brunatna 847, 848.
„ „granatowa 848.
„ czerwona 849.
„ des Grénat soluble 847.
„ koralina 847.
„ kw. pikrynowy 847.
Ferment 636, 697.
Fermentacyja 604.
„alkoholowa 605.
„brzeczki alkoholowéj 668.
„ „kartoflanéj 671.
„ „dzika 671.
„ „bez deki 671.
„ „o przerwanéj dece 671.
„ „pod deką 671.
„ piwnéj 649.
„ „dolna 650.
„ „górna 650.
„masłowa 605.
„mleczna 605.
„samowolna 607.
„soku winnego 613.
„ „cicha 614.
Fermentu surrogaty 700.
Filipsyt 50, 51.
Filtry 476, 587.
Fizet 868.
Flanela 752.
Fleckwesser 322.
Floret 759.
Flowing colours 460, 474.
Flowing well 994.
Flyer (maszyna przędzalna) 527.
Forma 9.
„ z gliny 17.
„ z piasku 17.
Formy 457.
Fosfor 796.
„ amorfny 804.
„ bezkształtny 804.
„ czerwony 804.
Fosgenit 2.
Fotogen 929, 990.
„ lekki 990.
Frajbergit 118.
Franklinit 7.

Fryszerka 14.
Ftaleinowe farby 853, 854, 855.
Fuksyna 842.
Fulminatyna 218.
Funtowość solanki 235.
Fustyna 868.
Fuzetyna 868.

G.

Galaktoskop 820.
Galaktoza 819.
Galman właściwy 94.
„ zwyczajny 94.
Galwanografija 156.
Galwanoplastyka 150.
Galwanotechnika 149.
Gahnit 95.
Garanceux 860.
Garancyna 860.
Garbarstwo 763, 764, 765.
Garbnikan rozaniliny 842.
Garowy (metal nieszlachetny) 4.
Gay-Lussyl 493.
Gaz Baldamusa i Grünego 967.
Gaz drzewny 932, 960, 961.
„ Isoard'a 967.
„ karburowany 965, 967.
„ kreozotowy 971.
„ mixte de Leprince 965, 967.
„ naftowy 932, 969.
„ olejny 932, 968.
„ opałowy 1047.
„ oświetlający 934.
„ platynowy 964.
„ powietrzny 966, 967.
„ szyfrowy 969.
„ tłuszczowy 968.
„ torfowy 962.
„ węglowy 932, 934.
„ wodny 894, 931, 963.
Gaza lniana 522.
Gazometry 945, 953.
„ mokre c. wodne 953.
„ suche 953.
Gazu próby 950, 951.
Gazy wylotowe albo generatorowe 1046.
Gąbka platynowa 116, 117, 708.
Generator 22, 960.
Gesammtgehalt (moc piwa) 654.
Gęsi, gąski 11.
Gichta 4, 10.
Gips 511.
„ ałunowy 516.
„ palony 511.
„ Parian cement 516.
„ przepalony 511.
„ sztuczny (analin) 516.
„ włóknisty 511.
„ zbity 511.
„ ziarnisty 511.
Glazura porcelanowa 459.
Glejta 77.
„ ołowiana 135.
Gliceryna 896, 917.
Glicerynowa szlichta 918.
Glifografija 155.
Glin 146.
Glina 447.
„ ceglarska 451, 478.
„ chuda c. krótka 449.
„ fajkowa 475.
„ folarska 450.
„ garncarska 450.
„ Letten 451.
„ Löss 451.
„ ochrowa 450.
„ ogniotrwała 450.
„ plastyczna 449.
„ słona 223.
„ tłusta c. długa 449.
„ topliwa 450.
„ wapnista 450.
Glinka 376.
„ porcelan. 448, 533.
„ china-clay 533.
„ kaolin 533.
„ lenzina 533.
Glinkan sodu 386, 387.
Glinkany 375.
Glifografija 155.
Gnojówki 182.
Gorzelnictwo 665.
Grafit wielkopiecowy 9.
Granat syryjski 435.
Granit finlandzki (rapakiwi) 403.
Granuloza 552.
Grénat soluble 847.
Grundirsalz 92.
Grynsit 93.
Grynszpan destylowany 70.
„ krystaliczny 70.
„ obojętny 70, 71.
„ zasadowy 70.
Grzywna srebra mięszana 128.
„ „ szczera 128.
Guma plastyczna 736.
„ słoniowata 733.
„ twarda 735.
Gutapercha 736, 738.
Guzik 415.

H.

Haloidy 2.
Haloksylina 207.
Hallymetr 661.
Hausmanit 142.
Hematcina 867.
Hematinon 441.
Hematoksylina 867.
Hematyt brunatny 2.
„ czerwony 5.
Hertling 88.
Hutnicze przetwory 4.
Hydrocérames 476.
Hydrochinon 854.

I.

Igła próbna złota 139.
Il krzemionkowy (Kieselguhr) 451.
Indyga próby 865, 866.
Indyglicyna 863.
Indygo miedziane 69.
Indygowy błękit 863, 866, 875.
Indygowy kléj 864.
Indykan 863.
Inkrustacyje szklane 442.
Ircha 764, 785.
Izatyna 866, 867.
Izba 624.

J.

Janowiec farbierski 869.
Jedwab' 755.
„ do robót szydełkowych 759.
„ do szycia 759.
„ marabout 759.
„ odgumowany 872.
„ organsynowy 759.
„ poile 759.
„ souple 760.
Jedwabiu suszarnie 760.
Jedwabne materyje, aksamitne 761.
Jedw. m. gazy 761.
„ gładkie 761.
„ kiprowane 761.
„ wzorzyste 761.
Jedwabne tkaniny 760.
Jedwabników gatunki 756.
Bombyx cecropia,
„ cynthia,
„ Faidherbii,
„ leuca,
„ mylitta,
„ Pernyi,
„ platensis,
„ polyphemus,
„ Selene 756.
Jeziora słone 223.
„ sodowe 237.
Jęczmień 638.
Jod 269.
Jodek kadmu 101.
Jony 150.
Juchty 778.
Jutehanf (roślina) 523.

K.

Kadm 100.
Kadzie fermantacyjne 696.
Kalafonija 350, 356, 390.
Kaloryfery 1058.
Kamień ałunowy 375, 376.
„ cierniowy 232.
„ hydrauliczny wapienny 501.
„ lazurowy 388.
„ miedziany biały 57.
Kamień miedz. surowy 52.
„ „ właściwy 53.
„ mydlarski 350.
„ niklowy 46.
„ rafinowany 47.
„ surowy 47.
„ właściwy 47.
„ ołowiany 72.
„ próbierczy złota 139.
„ sodowy 350.
„ walowy 10.
„ wapienny 492.
„ litograficzny 492.
„ śmierdzący 493.
Kamienie sztuczne 505.
„ konkreta 507.
Kammertuch 522.
Kampanija 11.
Kanadol 997.
Kanały ogrzéwające 1059.
Kandys 599.
„ biały 599.
„ brunatny 599.
„ żółty 599.
Kaolin (glinka) 448, 451, 533.
Kapiszony 114.
Kapsle 17.
„ gliniane 460.
Karbolein 895.
Karbunkuł 435.
Karmin 862.
„ indyg. c. nieb. 867.
„ orselowy 863.
„ purpurowy 863.
„ saflorowy 861.
Karminowa czerwień 862.
„ laka 862.
Kartamina 861.
Kartofle 669.
Kasety gliniane 460.
Kassyteryt 2, 87.
Kation 150.
Katoda (biegun ujemny) 150.
Katehu 768, 869.
Kauczuk 733, 738.
„ ebonit 735.
„ rogowy 733, 735.
„ wulkanizowany 733, 734.
Kąpiel biała 349.
Kelp 174, 238, 282.
Kermes (Rothspiessglanzerz) 2.
Kerozyn 929, 998.
Kino 769.
Kiszka grochowa 829.
Kity 771.
„ diatyt 744.
„ do rur papiérowych 742.
„ do spajania żelaza 744.
„ glicerynowy 743.
„ krochmalowe 744.
„ metalowy 65.
„ morski 743.
„ olejowe 742.
„ skoroschnący 743.
„ wapienne 742.
„ zeiodelit 744.
„ żywiczne 743.
Klar (tkanina) 522.
Kléj 787.
„ białkowy 795.
„ elastyczny 796.
„ indygowy 864.
„ mineralny 428.
„ mydlany 353.
„ patentowany 792.
„ płynny 792.
„ rybi 794.
„ sérnikowy 795.
„ z kości 791.
„ ze skóry 788.
Kléju próby 792.
„ „ chemiczne 793.
„ „ mechaniczne 793.
„ surrogaty 795.
Knoty 903.
„ kręcone 903.
„ plecione 903.
Kobalt 42.
Kobaltyn 42.
Kocioł 253, 674.
Kokcynin 348.
Koks 334, 933, 956, 1036.
Kolodion 221.
Koloryna 860.
Koło garncarskie 456.
Komin opałowy 1049.
„ słowiański 1052.
Kondensator 239.
Konkreta angielska (kamień sztuczny) 507.

Konopie 522.
„ Alleghany 524.
„ aloesowe 524.
„ ananasowe 524.
„ manilskie 524.
„ pikaba 524.
„ Ramié 523.
„ Rheahnf 523.
„ sunn 524.
Koperwas cynkowy 99.
„ czarny 36.
„ gronowy 36.
„ podwójny 66.
„ tablicowy 36.
„ żelazny 35.
Kora garbarska 765.
Koralina 879.
Kordyban 780.
Koszenila 861.
„ leśna 862.
„ wyborowa (Mestica) 862.
Koza angorska 746.
Kranzlampe 920.
Krap (korzeń) 859, 878.
„ alizari 859.
„ łuskany c. nagi 859.
„ mutowy 859.
„ pełny 859.
Krapowy lak 859.
Krapowe czerwone farbniki 859.
Krapowy kwiat 860.
Kréda 493.
Kremserweiss 86.
Kreozot z węgla kamiennego 958.
Krew smocza 863.
Krochmal 550, 602.
Krokoit 72.
Krople szkła 412.
Kryjolit 265, 381.
Krystalina 839.
Kryształy komor ołowianych 291.
Krzemionka 401.
Krzesiwko chemiczne 117.
Krzyżak (Tümpelstein) 10.
Ksantorhamnina 868.
Ksantyn 859.
Ksyloidyna 198, 552.
Kudbear 862.
Kühlstock (chłodnica) 645.
Kukurbita 674.
Kupryt (Rothkupfererz) 2, 50, 51.
Kurkuma 868.
Kurkumina 869.
Kurz cynkowy 95.
Kwas antraceno-dwusiarczany 856.
Kwas antymonowy 403.
„ arsenawy 106, 403, 841.
„ arsenny 106.
„ azotny 191.
„ „ dymiący 197.
„ borny 289, 364, 366, 368, 401.
„ cerotynowy 914.
„ chromny 871.
„ (ciasto ferment.) 697.
„ euksantynowy 869.
„ garbnikowy 764.
„ indygo-siarczany 867.
„ karminowy 862.
„ krzemny 401.
„ mianowany 325.
„ moryno-garbnikowy 868.
„ nadmanganowy 871.
„ oksyfenowy 854.
„ olejowy 350.
„ pikrynowy 847, 869, 878.
„ podchlorawy 870.
„ pyrogallusowy 854, 867.
„ pyrosiarczany 288.
„ rozolowy 849.
„ ruberytrynowy 859.
„ sebacylowy 912.
„ siarczany 136, 287, 290, 299, 301, 333, 381, 602, 866, 899.
„ s. angielski 288, 289.
„ s. dymiący 287, 288.
„ s. komorowy 293, 296, 297.
„ s. nordhauzeński 287, 288.
„ s. panwiowy 298.
Kwas s. próbny 325.
„ s. z gipsu 300.
„ s. zwyczajny 288, 289.
„ siarkawy 282, 284, 294.
„ solny 305, 307, 310, 866.
„ węglany 256, 585.
Kwasu moczowego farbniki 858.
Kw. mocz. przetwory 833.
Kwasy tłuszczowe 895, 900.
Kwercytryna 869.
Kwiat salmijakowy 345.
„ siarkowy 278, 280.
Kwirl Morfita 356.
Kyjanol 839.

L.

Lac-Dye 862.
Lak do pieczętowania 731.
Laki 387.
Lakiery 740, 741.
Lakmus 867.
Laktoproteina 819.
Laktoza 819.
Lampantöl 349.
Lampy 919.
„ aerostatyczne 922, 925.
„ butelkowe 924.
„ Carcel'a 922, 926.
„ do nafty 929.
„ do oleju solarowego 929.
„ do studyjowania 924.
„ gazowe 956.
„ gąbkowe 922, 926.
„ hydrostatyczne 922, 925.
„ kinkietowe 924.
„ ligroinowe 922, 926.
„ mechaniczne 922, 926
„ parowe 929.
„ pompowe 926.
„ sprężynowe 927.
„ ssące 921, 922.
„ starożytne 922, 926.
„ statyczne 922, 926.
„ tłoczące 922.
„ wormskie 923.

Lampy zegarowe 926.
„ zwyczajne stołowe olejne 924.
Lapis 885.
Lauer winny 611.
Lauryt 115.
Lazuryt 41.
Len 519.
„ australski 524.
Lenzina (glinka) 533.
Lepidokrokit 6.
Letten (glina) 451.
Libidibi 766.
Ligroina 990.
Likier 625.
Likiery 730.
„ kremy 730.
„ ratafije 730.
„ wyborowe 730.
„ zwyczajne 730.
Likwacyja 53, 55.
Limonit 2.
Liquid Fire 305.
Litofany 466.
Lo-kao 879.
Löss (glina) 451.
Lubryka (Röthel) 451.
Lupa (bryła żelaza) 20, 21.
Lupulin (proszek) 633.
Lustr fajansu 474.
„ f. burgolustr 474.
„ „ kantarydowy 475.
„ „ miedziany 475.
„ „ migotka 474.
„ „ ołowiany 475.
„ „ platynowy 475.
„ „ złoty 474.
„ „ żółty metaliczny 475.
Luteolina 869.
Luttr (destylat surowy) 674.

Ł.

Ładunek 4.
Ławki pieca 406.
Łój 348.
„ malarski 347.
Ług 251, 350.
„ czerwony 266.
„ mydlarski 350.
„ 1-szy mocny 350.
„ 2-gi 351.
Ług mydl. 3-ci słaby 351.
„ spodni 353.
„ sody gryzącéj 381.
„ surowy 37, 182, 183.
„ żółty 316.
Ługi indygowe 875.
„ gorące:
„ potażowy 875, 876.
„ urzetowy c. waidowy 875.
„ zimne:
„ aurypigmentowy 875, 877.
„ cukrowe 877.
„ moczowy 875, 877.
„ z siarczanu tlenku żelaza 875, 876.
„ z tlenku cyny 875, 877.
Ługownik 247.
Łupek ałunowy 375, 376.
„ bitumiczny 988.
„ miedziany 51.
Łzy szkła 412.

M.

Maceracyja Schützenbacha 582.
Magistral (chalkopiryt) 121.
Magnetyt 46.
Magnez 148.
Majolika 453.
Makluryna 868.
Malachit 2, 50, 51.
Manganit 142.
Manganowe przetwory 142.
Maniok 560.
Marbele 414.
Margiel gliniasty 451.
„ wapnisty 451.
Marmur gipsowy 516.
Masielnice 821.
Masło 820.
„ galmanowe 347.
„ parafinowe 985.
Mascagnin 333.
Massa pyroforyczna 383.
Massykot 77.
Maszyna Congreve'go 201.
„ do paskowania 913.
„ ręcz. przędzal. 527.
Maszyny do wyr. cegieł 481.
„ kołowe 482.
„ naśladujące robotę ręczną 481.
„ stęplowe 482.
„ wstęgowe 482.
Materyjały opałowe 1000.
Materyje farbowane 832.
Matta miedziana 52.
„ piérwsza 53.
„ powtórna 57.
Mączka (skrobia) 550.
„ Arrow root 560.
„ cassava 560.
„ z kartofli 552.
„ z kasztanów 559.
„ z kukurydzy 559.
„ z pszenicy 555.
„ z ryżu 559.
Mąka 697.
„ górska 489.
Melassa 569, 598.
Metal brytański 89.
„ książęcy 63.
„ menniczy 63.
„ złożony 63.
Metale 2.
Metalochromija 155.
Metalurgija chemiczna 1.
Miał węglowy 1039.
Miargiryt 118.
Miazdra 771.
Miazga buraczana 580, 581.
Miech 10.
Miedziane przetwory 65.
Miedź 2, 50.
„ bąblasta 58.
„ biała Suchlera 64, 65.
„ cementowa 58.
„ czarna 46, 47, 52, 57.
„ garowa 52.
„ kowalna 52.
„ krążkowa 52.
„ pstra (Buntkupfererz) 2.
„ rodzima 50.
„ rozetowa 52.
„ surowa 52.
Mięsny preparat 828, 829.
Mięso 824.
Mięszanina Laminga 944.
Mięszaniny zapalne 212.

Migotka 474.
Mika rubinowa 6.
Milerz 1010, 1037.
„ do koksowania 1037.
„ dwu, trójwarstwowy 1010.
„ leżący 1011.
„ słowiański 1011.
„ tarcicowy 1011.
„ włoski 1010.
Milerze 277, 487, 493.
Milerzowe piece 1010.
Milleryt 45.
Mimetezyt 72.
Mineta 6.
Minija, minium 112, 403, 404.
Minija ołowiana 77.
„ najlepsza 77.
„ utleniona 78.
„ żelazna 36.
Mirycyna 914.
Mléko 818.
„ wapienne 498.
Młot wielki 20, 21.
Młynek do złota 134.
Młyny 200.
Moderator 927.
Moleskin (barchan) 527.
Moneta korony 139.
„ półkorony 139.
„ zdawkowa 64.
Monety szczerość 129.
Mora metaliczna 90.
Mordant (bejca) 877.
Moryna 868.
Mosiądz kowalny 62.
„ surowy 62.
„ właściwy 62.
Moszcz 628.
Mozdzierz probierczy prochu 208.
Mufa rury gazowéj 948.
Mufle 95.
Mulemaschine (przędzalna) 527.
Mureksyd (purpura amonu) 863.
Murki pieca 406.
Mydło 346.
„ barskie lekkie 361.
Mydło barytowe 363.
„ chemiczne 357.
„ cynkowe 363.
„ cynowe 87, 363.
„ eszwegerskie 357.
„ glicerynowe 361, 362.
„ glinkowe 363.
„ hiszpańskie 354.
„ kernowe (ziarn.) 352.
„ kokosowe 352.
„ krzemionkowe 359.
„ łojowe 352.
„ magnezyjowe 363.
„ manganowe 363.
„ marsylskie 354.
„ miedziane 364.
„ miękkie 352, 358.
„ migdałowe 359.
„ oliwne 355.
„ ołowiane 363.
„ palmowe 347, 352.
„ pełne 348, 352, 356.
„ piaskowe 359.
„ platynowe 364.
„ przezroczyste 361.
„ pumeksowe 359.
„ różane 361.
„ rtęciowe 364.
„ srebrne 364.
„ stroncyjanowe 363.
„ szlifowane 352.
„ tłuczone 361.
„ toaletowe 361.
„ tranowe 352.
„ twarde 352.
„ wapienne 363.
„ windsorskie 361.
„ z kości 359.
„ z kw. olej. 352, 355.
„ złote 364.
„ żółte 350.
„ żywico-łojowe 356.
„ żywiczne 352.

N.

Nabele 414.
Nabój 4.
Nacieki (stalagmity) 493.
Nadchloran potasu 324.
Nadmanganian potasu 145.
Nadtlenek ołowiu 78.
Nafta 929, 1035.
„ niemiecka 984, 990.
„ smołowa 958.
Naftalin 850.
Naftalinowe farby 850.
Naftylamin czyli
Naftylijak 851.
Naftylijakowe farby 851.
N. błękit 851, 853.
N. f. czerwona Clavela 853.
„ „ magdalowa 851, 852.
„ fijoletowa 851, 853.
„ naftazaryna 851, 853.
„ żółta Martiusa 851, 852.
Naftylowy błękit 881.
Nalewka 468.
Namiar 8.
Natriumstannit 92.
Navassyt 796.
Neftgil 977.
Negerum 672.
Nikelin 45.
Nikiel 45.
„ kostkowy, rozetowy 49.
Nitrobenzol 729, 838, 850.
N. ciężki, lekki 838.
Nitrobenzolowe farbniki 850.
N. crytrobenzyna 850.
Nitroglicéryna 213.
Nitromannit 212.
Nitrozwiązki 197.
Nos dachówki 488.
Nowy siarczannik 241.
Nożyce 414.

O.

Obojętny chromian ołowiu 80.
Ocet 702, 830.
„ drzewny 711.
„ owocowy 705.
„ piwny 705.
„ spirytusowy 704.
„ stołowy 705.
„ winny 704.
„ z alkoholu 703.
„ z buraków 705.
Ochra 451.
„ bizmutowa 93.

Octan glinu 387.
„ ołowiu 78.
„ rozaniliny 842.
Octowa pleśń (Mycoderma aceti) 708.
Octownictwo 702.
Octu próby 709.
Odazotniacz 293.
Odbieralniki gazowe 938.
Odkrywka 227.
Odlew kowalny 18.
„ surowy 18.
„ twardy 17.
Odlewy gipsowe 515.
„ żelazne 16.
Odpadki 4.
„ browarne 662.
„ gorzelnicze 690.
„ sodowe 257, 281.
Odśrodkowce (centryfugi) 581, 597, 612.
Ogień biały 107.
„ indyjski 105, 107.
Ognie kolorowe 213.
Ogniowe zaprawy 211.
Ognisko opałowe 1049.
Ogrzéwanie gazem 1061.
O. kaloryferami 1058.
O. kanałami 1059.
O. parą wodną 1061.
O. powietrzem 1056.
O. wodą gorącą 1059.
Okowita 687.
Oko wołowe 415.
Okras albo ochras 165.
Olbrot 916.
Olbrotowy oléj 916.
Oléj anilinowy 839.
„ bassiowy 347.
„ drzewny 919.
„ illipe 347.
„ karapowy 347.
„ koksowy 348.
„ konopny 349.
„ kreozotowy 958.
„ lniany 349.
„ mineralny 920.
„ m. hydrocarbūr 990.
„ olbrotowy 916.
„ palmowy 347.
„ parafin. 985, 990, 991.
Oléj petrosolarowy 998.
„ pittowy 929.
„ rycynowy z kleszczewiny 350.
„ rzepakowy 350, 919.
„ skalny 929, 969, 993, 994, 996.
„ smarowidłowy 991.
„ smołowy 958, 990.
„ solaronaftowy 929.
„ solarowy 929, 976, 989, 990.
„ sycylijski 993.
„ szyfrowy 965.
„ wulkanowy 991, 997.
Oleje do palenia 919.
„ eteryczne 894.
„ lotne 894.
„ mineralne 894, 991.
„ naturalne ziemne 894.
„ nielotne 894.
„ tłuste 729.
Olejek ananasowy 729.
„ chmielowy 633.
„ gorczycy 728.
„ gorzkich migdałów 728, 838.
„ gruszkowy 729.
„ jabłkowy 729.
„ pigwowy 729.
Olejki eteryczne 728.
Oliwa 349, 919.
„ dziewicza 349.
Ołów 71, 123.
„ bogaty 125.
„ hutniczy 74, 124.
„ miękki 74.
„ rogowy (Bleihornerz) 2.
„ twardy 74.
„ ubogi 125.
Ołowiane przetwory 77.
Opierment 107.
Orcyna 867.
Oreid 63.
Orlean 868.
Orsela 862.
Orselowa purpura 863.
Orselowy karmin 863.
Ortęć miedzi 65.
Ortoklaz 447.
Osmoza Dubrunfaut 582.
Ośrodek zapalny 212.
Ostawy 20.
Oświetlanie 891.
„ gazem 930.
„ lampowe 919.
Otwór roboczy pieca 406.
Owce 746.
Oziębialniki 675.
Ozokeryt 977.

P.

Pal wrzecionowy 1010.
Palenie pultowe Wedgewooda 1068.
Palenisko Galla 1070.
Paliwa sztuczne 1045.
Palmitan mirycylu 914.
Palnik Arganda 956.
„ bliźniaczy 955.
„ Dumasa 956.
„ gazowy 955.
„ jednootworowy 955.
„ koguto-ostrogowy 956.
„ lawowy 955.
„ manchesterski 955.
„ szparowy 955.
„ trójotworowy 955.
Palność 1001.
Panwie 589.
„ ołowiane 297.
Papiér 531.
„ bristol 548.
„ Izabella 548.
„ maché 548, 596.
„ maszynowy 543.
„ ręczny 540.
„ ze słomy (pâte-paille) 532.
Papyrus (krzew) 531.
Parafina 813, 976.
„ belmontin 977.
„ naturalna 988.
„ olejowa 988.
„ smołowa 988.
„ surowa 985.
Parafinowe masło 983.
Parafinowy oléj 985.
Parfumerstwo 729.
Pariancement (gips) 516.

Pâte-paille 532.
Peras 1045.
Pergamin 786.
Perły szklane 443.
P. sz. fałszywe 443.
„ markasytowe 446.
„ pełne c. topione 443, 444.
„ puste c. dęte 443, 445.
„ zwierciadłowe 446.
„ zwijane 445.
Persio 862.
Pewtermetal 104.
Pęcherzyki szkła 412.
Piasek gładki 449.
„ kobaltowy 43.
„ ostry 499.
„ złoty 133.
Piec Gerstenhofera 294.
„ Hasenclevera i
„ Helbiga 295.
„ kupolowy 16.
„ młynkowy 243.
„ pirytowy 294.
„ płomienisty 16, 242.
„ porcelanowy 461.
„ pudlowy 21.
„ ruchomy 244.
„ rusztowy 295.
„ szybowy 51, 52.
„ tarasowaty 294.
Pieca bieg 14.
Piece do cegły 487.
„ do koksowania 1038.
„ gazowe retortowe 936.
„ gipsowe 512.
„ leżące 469.
„ milerzowe 1010.
„ opałowe kominkowe 1051.
„ armatnie 1052.
„ mięszane 1051, 1053.
„ przewodzące 1051, 1052.
„ słowiańskie 1052.
„ szwedzkie 1052.
„ transparentowe 1052.
„ Wolperta i Meidingera 1055.
„ zapasowe 1051, 1052.
„ piekarskie 699.
Piece sodowe 242.
„ szklarskie 405.
„ poboczne 405.
„ Siemensa 408.
„ szkliwiarniki 411.
„ właściwe 405.
„ wapienne 493.
„ ciągłe 496.
„ przerywane 494.
„ podwójnego użytku 497.
Pieczeń 827.
Piekarstwo 696.
Pierścień pieca 406.
Piętro nawęglenia, odtlenienia 11.
Pinchbak 63.
Pink-colour (Nelkenfarbe) 473.
Pinny (pryzmy) 473.
Piorunian rtęci 113.
Pirantymonit 2.
Pirargiryt (Rothgiltigerz) 2, 118.
Piroksen 447.
Pirotyn 46.
Piryn 46.
Piryt miedziany (Kupferkies) 2, 281.
Piryt żelazny 280.
Piwa analizy 658.
„ próby 656.
Piwna brzeczka 641, 646, 647, 648, 664.
Piwo 651, 663.
„ beczkowe 651.
„ Bockbier 656.
„ białe 656.
„ Spatenbräu 656.
„ letnie 656.
„ młode 651.
„ Salwator 656.
„ Weissbier 655.
„ zimowe (Löwenbräu) 656.
Piwowarstwo 632.
Platyna 2, 114.
„ kuta, topiona 117.
Platynowa gąbka 708.
Pleśń octowa (Mycoderma aceti) 708.
Płomienność 1001.
Płomień 892.
Płótno 522, 523.
Podchloron cynku 323.
„ glinu 322, 388.
„ magnezu 323.
„ potasu 322.
Podmłoda (drożdże) 693.
Podpiwek (dobierek) 663.
Podsiarkon glinu 388.
„ sodu 287.
„ kwaśny sodu 286.
Podwój. koperwas 66.
„ siarczan miedzi 66.
„ „ żelaza 66.
Pokost tapetowy 739.
Pokosty olejowe 738.
Pokrzywa zwyczajna (Urtica dioica) 523.
Polewa bezkolorowa przezroczysta 472.
Polewa nieprzezroczysta 472.
„ porcelanowa 459.
Polewy emalijowe 458.
„ lustrowe 458, 460.
„ ołowiane 458, 477.
„ porcelanowej wady 463.
„ ziemiste 458.
Polibazyt 118.
Popielarz 165.
Popielnik opałowy 1049.
Popiół 1007.
„ leśny 165.
„ melassowy 170.
„ mydlarski 166.
„ ogniskowy 165.
„ sodowy 237, 238.
Porcelana angielska 453, 467.
„ biskwit (Biscuit) 453.
„ delikatna, miękka 452.
„ francuzka 452, 466.
„ karrara 453, 467. 463.
„ lana 440.
„ niepolewana 453.
„ parian 453, 467.
„ prawdziwa 453.
„ Réamura 410, 440.
„ szklista 441.

Porcelana właściwa twarda 452, 454.
Porcelany wady 463.
Poślubnik konopiowaty 524.
Pot wełny 38.
Potaż 157, 376, 401.
„ czysty 178.
„ gryzący 179.
„ handlowy 168.
„ kamienny 168.
„ perłowy 168.
„ proszkowaty 166.
„ rafinowany 173.
„ surowy 166.
„ wybity 166.
„ z feldspatu 163.
„ z melassów burak. 169.
„ z winazy 168.
Potażowary 165.
Pozłacanie porcelany 465.
Pozłotka 140.
Prassa winna Orthlieba 611.
Prassy drenowe 491.
Prawa elektryczne 150.
Preparat mięsny 828.
Preparaty żelazne 35.
Preparir Salz 92.
Próba chlorometryczna 320.
„ prochu 208, 209.
„ soku buraczanego 595.
Próby braunsteinu 143.
„ piwa 656, 657, 661.
„ srebra 130, 131.
Proces wodowęglowy White'a 963, 966.
Proch strzelniczy 198.
P. s. angielski gruboziarnisty 202.
Proch strzelniczy angielski cylindrowy 202.
Proch s. biały 209, 552.
„ chloranowy 211.
„ koloński 218.
„ krzemienny 202.
„ pikrynowy 207, 212.
„ pryzmatyczny 202.
„ trzaskający 189, 190.
Prochu próby 208.
„ zaprawa siwa 211.
Proustyt 118.
Proso morskie 174.
Proszek flawiny 869.
„ piorunujący Howarda 113.
Próżnia Torricellego 589.
Przedtrzonie 10.
Przepona (diafragma) 151.
Przestron 9.
Przestrzeń ogniowa 1063.
„ opałowa 1049.
Przetwory antymonowe 104.
„ cynkowe 99.
„ cynowe 90.
„ manganowe 142.
„ miedziane 65.
„ ołowiane 77.
„ rtęciowe 112.
Przędza 832.
Przędze fantazyjne 754.
Przędzy zasnowa 521.
Przyrządy destylacyjne 675.
Prz. d. Dorna 676.
„ Galla 676, 679.
„ Pistoriusa 676, 677.
„ Schwartza 676, 680.
„ Siemensa 676, 682.
Przystawa 9, 10.
Pudlingarnia 14.
Pumping well 994.
Purpura złota Kassyjusza 141, 436.
Purpuran amonu (mureksyd) 863.
Purpura orsełowa 863.
Purpuryna 859.
Puzzuolana 501, 502.
Pył cynkowy 95.
Pyrogen 929, 990.
Pyromorfit 72.
Pyronon 207.
Pyrotechnika 198.

R.

Rafinowany 4.
Rammelsbergit 45.
Rapakiwi 403.
Raszt 9.
Rausch (proszek) 766.
Realgar 107.
Redrutyt 50, 51.
Regulator ciśnienia gazu 949.
Retorta do rozkładu drzewa 960.
Retorty gazowe 935.
„ gliniane 935.
„ smołowe 979.
„ z blachy 935.
Rewdańskit 46.
Rezerwagi 884, 885.
Rezorcyna 854, 858.
Rezorcynowe farbniki 858.
Romancementy 508.
Ropa naftowa 993.
Rota-frotteur (maszyna przędz.) 527.
Rouille 198.
Rozeina 842.
Rozetowanie 54.
Rozmiękczanie 18.
Roztwór cynku 153.
„ cyny 153.
„ srebrny 152.
„ wodanu 331.
„ wodny 314.
„ złota 152.
Rtęciowe przetwory 112.
Rtęć 2, 108.
Rubin 435.
Ruda bizmutowa 93.
„ czerwona cynkowa 95.
„ iglasta 6.
„ żelazna bobowa 6.
„ „ ilasta 6.
„ „ łąkowa 6.
Rudy 1.
„ platynowe 115.
„ pojedyńcze, podwójne 2.
Rury gazowe 948, 949.
„ gliniane 491.
„ szklane 426.
Rusmas 107.
Ruszt opałowy 1049.
R. op. Boquillona 1068.
„ Fletschera 1069.
„ łańcuchowy 1066.
„ obrotowy 1066, 1067.
„ piętrowy 1066.
„ ruchomy 1066.
„ schodowy 1065.
„ trzęsący Vogla 1068.
Ruta morska 174.
Rybia skóra 787.

S.

Sacharymetryja 575.
Sadza cynkowa 95.
Sadzawki solankowe 232.
Safijan 779.
Saflor c. zaffer 42, 861.
Safranina 843.
Sago 560.
Saksifragin 207.
Saletra 180, 403, 404.
„ chilijska 191, 271.
„ konwersyjna 185.
„ naturalna 180.
„ rafinowana 184.
„ sodowa 190, 266, 311.
Saletry próba 188.
„ wykwit 181.
Salin 171, 172, 173.
Salmijak 343.
„ krystaliczny 345.
„ sublimowany 345.
Santal 861.
Santalina 861.
Santoryn 501, 502.
Saturacyja 584.
Scaliogli (mięszanina gipsowa) 516.
Ściskacz 907.
Selfactor (maszyna przędz.) 527.
Senarmontyt 101.
Sér 821.
Sérnik (twaróg) 821, 823.
Sérwatka 819.
Sferosyderyt 6.
Siarczan 306.
„ amonu 333, 345.
„ cynku 99.
„ glinu 375, 384, 387.
„ kwaśny sodu 309.
„ miedzi 65.
„ ołowiu 85.
„ podwójny miedzi 66.
„ „ żelaza 66.
„ potasu 161.
„ sodu 239, 289.
Siarek amonu 346.
„ antymonu 102, 104, 135.
Siarek arsenu 107.
„ kadmu 101.
„ miedzi 69.
„ sodu 351, 390.
„ srebra 118, 437.
„ węgla 303.
„ żelaza 35, 280.
Siarka 2, 135, 258, 276, 959.
Siarka czysta 260.
„ dziewicza 281.
„ końska 281.
„ rafinowana 260.
„ roślinna 282.
„ surowa 278.
„ topiona 281.
„ w pałeczkach 278.
Siarki metaliczne 4.
Siarkon barytu 286.
„ glinu 388.
„ wapnia 286.
Siarkosaletra 211.
Siarkowodor 282, 944.
Siła opałowa, spalenia 1001.
Similor 63.
Sita 201.
Sito Claytona 491.
Skóra 763, 764, 770.
„ jucht 778.
„ kordyban 780.
„ lakierowana 780.
„ rybia 787.
„ safijan 779.
Skórki rękawiczn icze 783.
Skorotopnik Baumé'go 189.
Skruber koksowy 940.
Skrzynia 9.
Skrzynka 17.
Skrzynki ogniowe 462.
Słód 636, 639, 641, 663.
„ szwelkowy 639.
Słodycz olejowa 351.
Słodziny 662.
Smalec 348.
Smaltyn 45.
Smarowidło belgijskie 985.
Smoczek (Exhaustor) 941.
„ Graftona 941.
„ parowy 942.
„ tłokowy 947.
Smoła 979, 981, 982, 983.
Smoła drzewna 711.
„ parowa 980, 981.
„ z węgla kamiennego 933, 957.
Smołowa parafina 988.
Smołowe oleje 835.
Soczewka achromatyczna 434.
Soda 237, 264, 401.
„ arakseńska 238.
„ Barilla 238.
„ chemiczna 238.
„ gryząca 266, 267, 381
„ kalcynowana 252.
„ krystaliczna 254.
„ naturalna 237.
„ palona 252, 390.
„ rafinowana 253.
„ Salicor 238.
„ surowa 238.
„ z roślin 237.
„ z wareków (tang) 238.
Soffiony sztuczne 367.
Sok buraczany 581.
„ roślinny 1007.
„ „ coniferina, wanilina 1007.
Sól cynowa 91.
„ czerwona 173.
„ do pultowania 100.
„ glauberska 305, 308, 390.
„ kuchenna 222, 264.
Sól k. kamienna 222, 227, 231.
„ morska 164, 223.
„ niedzielna 234.
„ sodowa 251.
„ trzaskająca 227.
„ warzonka 229.
Sól pinkowa 92.
„ śmierdząca 346.
„ Warrentrappa do bielenia 323.
„ zamrażająca 346.
„ złota 142.
Solanki 222.
„ naturalne, sztuczne 230.
Sole amonijakalne 329, 333.
„ gruzowe 227.
„ mineralne 944.
„ okruchowe 227.
„ ołowiane 78.

Sole potasowe z feldspatu 163.
Sole p. z popiołów rośl. 164.
„ z potu wełny owczej 176.
„ z wodorostów morskich 174.
„ z wody morskiéj 163.
Sole rozanilinowe 842.
„ tlenowe 2.
Sombreryt 796.
Sople (stalaktyty) 493.
Spadek 9.
Spat gipsowy 511.
„ żelazny 6.
Spirytus 666.
„ drzewny 714, 715.
„ „ surowy 714.
„ z buraków 671.
„ z kukurydzy 671.
„ z ryżu 671.
„ z wina 673.
„ wytłoków winnych 673.
Spiże 4.
Srebra próby 130.
Srebrna ciecz 422.
Srebro 2, 118.
„ błyskowe 124.
„ chińskie 4, 64.
„ fałszywe listkowe 89.
„ nowe (argentan) 50.
„ palone 126.
„ peruwiańskie 4.
„ rafinowane 121.
„ rogowe 2.
„ surowe 124.
„ szczere 126.
„ talérzowe 121.
„ zyrkowe 125.
„ żywe wątrobowe 108.
Środek dezynfekcyjny Kühne'go 145.
Stal 26.
„ Bessemera 27, 28, 29.
„ cementowa 27.
„ damasceńska 33.
„ fryszerska 27.
„ fryszowana 27.
„ lana 27.
„ maszynowa lana 34.
Stal mięszana 27, 31.
„ naturalna z rud 26.
„ n. c. odwęglona 27.
„ palona 27.
„ pudlowa 27, 28.
„ saletrowana Heatona 27.
„ surowcowa 27.
„ Uchatiusa i Martina 29.
„ wolframowa 33.
Stalagmity (nacieki) 493.
Stalaktyty (sople) 493.
Stali napuszczanie 32.
Stalowanie 31.
Stearyna 813.
Stefanit 118.
Stepy solne 223.
Stępy 200.
Stereochromija 429.
Sterrometal 63.
Stilpnosyderyt 6.
Stoczki 916.
Stop (Schmelze) 37.
Stopa monetarna 128.
Stopnie chlorometryczne 322.
Strycharz 480.
Suchar mięsny 829.
Suinter (Suintergas) 968.
Sukno 752, 754, 880.
Sulfat 390.
Sumak 766.
Surowiec (żelaza) 7, 9, 11, 13.
Surowiec biały 13, 19.
„ kwiecisty 13.
„ pstry 14.
„ szary 13, 14.
„ zadziorowy 14.
„ zwierciadlisty 13.
Surowy 4.
Surrogaty fermentu 700.
Suszarnie jedwabiu 760.
Światło Chatona 974.
„ elektryczne 972, 974.
„ karboksygenowe 895.
„ magnezyjowe 972, 973.
„ Tessié du Motay 973.
„ tlenowe 972, 973.
„ wapienne Drumonda 972.
Świéce 895, 903.
Świéce apolinowe 912.
„ belmontynowe 911.
„ łojowe 895, 910.
„ melanyłowe 912.
„ olbrotowe 916.
„ parafinowe 895.
„ stearynowe 895.
„ stoczki 916.
„ woskowe lane 911.
„ w. maczane 910.
„ zbytkowe 916.
Świéżenie fryszerkowe 19.
„ ogniskowe 19.
Syderolit 471.
Syderyt gliniasty, węglowy 6.
Syfon (zbiornik) gazowy 949.
Szafir 435.
Szakłak 868.
Szampanka 625.
Szarta 869.
Szarża 4.
Szczawian glinu 388.
Szczelina 9.
Szczery (metal szlachetny) 4.
Szkła wady 412.
Szkliwo (Fritte) 41.
Szkło 399, 401.
„ agatowe 441.
„ alabastrowe 440.
„ awanturynowe 441.
„ boraksowe 373.
„ butelkowe 424.
„ cybuchowe 404.
„ dęte 413, 424.
„ emalija 413, 439.
„ flintglas 400.
„ francuzkie 400.
„ glinowo-wapniowo alkalijowe 400.
„ guzikowe 402.
„ kryjolitowe 440, 441.
„ kryształowe (Klingglas) 400, 413, 430.
„ k. czeskie 400.
„ księżycowe (Mondglas) 415.
„ lane 426.
„ lodowate 441.
„ millefiorowe 442.
„ mléczne 440.
„ na szyby 400.

Szkło nitkowate 442.
„ odszklone 410.
„ opalowe 440.
„ optyczne 413, 431.
„ ozdobne 413.
„ petinetowe 442.
„ potasowo ołowiane 400.
„ pot. wapniowe 400.
„ prasowane 413, 426.
„ prawdziwe rubinowe 436.
„ ryżowe 440.
„ ryżowo-kamienne 440.
„ siatkowane 442.
„ sodowo-wapniowe 400.
„ straass 400, 413, 434.
„ taflowe 413, 416.
„ trzonowe 404.
„ walcowe 416.
„ właściwe 399.
„ wodne 134, 413, 426.
„ 427.
„ w. potasowo-sodowe 427.
„ w. preparowane 427.
„ w. utrwalające 427.
„ zabarwione 413.
„ złote 436.
„ zwierciadłowe 400, 418.
Szlamik słodzinowy 663.
Szlempa 674, 692.
Szlichta glicerynowa 918.
Szmalta 43.
Szmaragd 435.
Szpajza kobaltowa 2, 43.
„ niklowa 46.
Szrót centryfugowy 75.
„ dąst. łabędzi, sarni 76.
Szyb 9.
Szychta 4.

T.

Tabaczne wyroby 722.
Tabaka do zażywania 726.
Tama 10.
Tarcza szczotkowa 431.
Tarło (do włókien) 522.
Tektura 547, 548.
Temperatura 891.
Temperowanie 18.
Terracotta 478.
Tetraedryty (Fahlerze) 50, 51.
Terralit 471.
Terra salitrosa (caliche) 190.
Terresucre (cukier) 568.
Tęgosz właściwy 524.
Tężnie 230, 231, 232.
Tiers-argent 64.
Tiul 522.
Tiza 372.
Tkaniny 832.
T. kolorowe bawełniane 527.
„ lniane 522.
Tlen 871.
Tlenek antymonu 104.
„ bizmutu 402.
„ cynku 402.
„ kobaltu 44.
„ miedzi 437.
„ niklu 403.
„ ołowiu 402.
Tlenki 2.
„ metaliczne barwiące 438.
Tlenku żelaza roztwór 871.
Tlennik chromu 81.
„ żelaza 2, 437.
Tlenochlorek cynku 100.
Tłuszcz kokcynin 348.
„ mafurowy 348.
„ płynny 349.
„ stały 349.
„ z nasion 348.
Tłuszcze 347.
Topaz 435.
Topnik 374.
„ biały, czarny 189.
„ moguncki 434.
Topniki chemiczne 3.
Torf 979, 1019.
Tournantöl 349.
Towary delfickie 453.
Tran 349, 919.
Tras (Duckstein) 501.
Trawa chińska 523.
Trzewik z bronzu 200.
Trzon pieca 72.
Turnesol 868.
Tusz drukarski 739.
Tygiel 9, 16.
Tygiel pieca, upustowy 72.
Tygle angielskie 491, 492.
„ grafitowe 492.
„ ipserskie 492.
„ passawskie 492.
„ spinelowe 492.
„ szarmotowe 492.
„ szklarskie 404.
Tytuń 722.
„ do palenia 725.
Tytuniowe liście 723.

U.

Ujście 10.
Ultramaryna 388, 397.
U. biała 391.
U. kobaltowa 43, 44.
U. krzemionkowa 394.
U. kwasotrwała 397.
U. niebieska 391, 392.
U. sodowa 393.
U. siarczanowa 390.
U. sztuczna 389.
Upust 10.
Usta pęcherza 415.

V.

Vacuumapparate 591.
Varech 174.
Vraic 174.

W.

Wahadło balistyczne 208.
Walce papiérnicze 546.
Walentynit 101.
Waniliua 1007.
Wapienna zaprawa 499.
Wapień marglowaty 451, 493.
„ zbity 492.
Wapno 402, 492, 895.
„ chude 497.
„ gazowe 943, 959.
„ hydrauliczne 501.
„ palone 493.
„ sodowe 245.
„ skrzepłe 500.
„ tłuste 497.

War piwa ciepły, zimny 645.
Wau 869.
Wazony etruskie 475.
Wątek przędzy 521.
Wełna 745.
„ alpaka 746.
„ czesana 754.
„ kaszmirska 746.
„ kłaczkowata 875.
„ mohair 746.
„ przędzona 875.
„ sztuczna, mungo, schaddy 752.
„ wigoniowa 746.
Wełniane materyje aksamitne 755.
Wełny barwa, połysk 748.
Wentyl hydrauliczny 949.
Werniksy 739.
Węgiel 282, 390.
W. drzewny brunatny 987.
W. drz. czarny 1016.
„ czerwony 199, 203, 1016, 1018.
„ destylowany 199.
„ drobny 1017.
„ kowalski 1017.
„ miękki 1016.
„ pogorzel 1017.
„ prażony 1016, 1018.
„ torfowy 1023.
„ twardy 1016.
„ w kawałkach 1017.
„ włóknisty 1025.
„ ziemny 1025.
Węgiel kamienny 334, 335, 932, 1026.
W. k. antracyt 1029.
„ boghead 1034.
„ domowy 1031.
„ gazowy c. tłusty 932, 1031.
„ kennelski 932.
„ parowy 1031.
„ piaskowy 932, 1030.
„ siąkliwy 932, 1030, 1031.
„ spiekający się 1028, 1029, 1031.
„ świeczny (Cannelkohle) 932.
Węgiel szlempowy 171.
W. sztuczny (peras) 1045.
Węgiel tangowy 271.
„ wywarowy (salin) 171.
„ z kości 815.
Węglan amonu 332, 345.
„ potasu 157, 162.
„ sodu 253.
„ wapnia 493.
Węglane cegły (briketa) 1046.
Węgle patentowane Wylama 1046.
Węgle prasowane drewniane 1046.
Węgliki metaliczne 4.
Węglowy miał 1039, 1044.
Węzły szkła 412.
Węże Faraona 305.
Wieża Glovera 297.
Wild-silk 756.
Wilk kobaltowy 43.
Wilki wapna (todtgebranndt) 497.
Willow (przyrząd papiérniczy) 534.
Wina choroby 620.
W. ch. gęstnienie 620.
„ gnicie 621.
„ gorzknienie 620.
„ kwaśnienie 620.
„ pleśnienie 621.
„ zatęchły zapach 621.
Wino 609.
„ bukietowe 629.
„ młode c. zieleniak 615, 625.
„ musujące 623, 625.
„ palone 615.
„ wytrawne c. odleżałe 615.
Winorośl 609.
Włóknik mięsa (fibryna) 824.
Włókno bawełniane 531.
„ drzewne 518, 1007.
„ jedwabne 531.
„ konopne 530.
„ liściowe 524.
„ lniane 530.
„ łodygowe 523.
Włókno orzecha kokosowego 524.
„ przędzalne 522.
„ z łupin owocowych 524.
Woda 635, 636, 697.
„ amonijakalna gazowa 933, 956.
„ chlorowa 309.
„ do bielenia 322.
„ do plam 990.
„ drzewna 1008.
„ gazowa 335.
„ gruntowa 182.
„ smołowa 335.
„ utleniona 870.
„ wapienna 498.
Wodan tlenniku chromu 82.
Wodany tlenników 2.
Wodor 1001.
Wody pachnące 729.
Wolframian tlenku kobaltu 45.
Wongshy 869.
Wosk 913, 914.
„ ziemny (cerezyn) 978.
„ złotniczy 141.
„ żarzony 364.
Woszczyny 913.
Wulfenit 72.
Wyciągi pachnące 729.
Wydęcie 9.
Wykwit (efflorescencyja) 180.
Wykwity solne 223.
Wylot 10.
Wylotowe gazy 13.
Wyroby alfenidowe 152.
„ kamienne 453, 468.
W. k. bamboo 468.
„ bazaltowe 468.
„ biskwito-kamienne 468.
„ ceglarskie 454, 478.
„ delftyckie 475.
„ egipskie 468.
„ jaspisowe 468.
„ porowate gliniane 453.
„ z gliny ogniotrwałéj 454.
„ z terrakoty 454.
„ zwyczajne 453.
Wyroby tabaczne 722.

Wysiąk wapienny 493.
Wytłoki buraczane 581.
„ winne 611.

Z i Ż.

Zaciér z kartofli 669.
Zagęszczalnik 239.
Zapałki 806.
„ bezfosforowe 813.
„ drewienkowe 808.
„ fosforowe 808.
„ kongrewskie 807.
„ stoczkowe 815.
Zapałkowa massa Wiederholda 814.
Zaprawa prochu siwa 211.
Z. prochu do broni iglicowéj 212.
Zaprawa wapienna 499.
Z. w. hydrauliczna 499, 501.
„ powietrzna 499.
„ wodna 499, 501.
Zaprawy ogniowe 211.
Zasadowy chromian ołowiu 81.
Zasnowa przędzy 521.
Zbiornik 9.
Zbiorniki gazowe 945.
Z. g. teleskopowe 945.
Zboże 633.
Zdawkowa moneta 64.
Zgarniacze 414.
Zgęszczalniki (kondensatory) gazowe 939.
Zieleniak, wino młode 615.
Zieleń Guigneta 82.
„ Rinmana (kobaltowa, saska) 43, 44.
„ szmaragdowa 82.
Ziemia ałunowa 375, 376, 1025.
Ziemia porcelanowa 448.
„ wymoczkowa 451.
Zinnzwitter 88.
Zlewki szkła 425.
Złoto 2, 465.
„ listkowe 140.
„ manchejmskie 63.
„ musywne c. żydowskie 90.
„ talmowe 141.
„ wkropione w rudy 134.
„ w stanie rodzimym 133.
Złotodrzew węgierski 868.
Zwierciadła lane 419.
Z. platynowe 423.
Źródła słone 222.

Ż.

Żaba (Kapsel) 929.
Żagiel 1013.
Żarna garncarskie 477.
Żelaziak brunatny 6.
„ czerwony 5, 6.
„ gliniasty 6.
„ krzemionkowy 6.
„ magnetyczny 5.
Żelazne preparaty 35.
Żelazo 5.
„ chromowe 7.
„ galwanizowane 98.
„ glazurowane 19.
„ gwoździarskie 24.
„ karbowane 24.
„ kruche 26.
„ kute c. sztabowe 19, 23, 25.
„ kwadratowe 24.
„ lane 13.
„ modelowe 24.
„ okrągłe 24.
„ płaskie 24.
„ spajalne 26.
„ spawalne 26.
„ skuwalne 26.
„ surowiec 7.
„ tytanowe 7.
Żelazocyjanek żółty potasu 36.
Żelazocyjanek potasu czerwony 39, 870.
Żółć szklana 411.
Żółtodrzew 868, 878.
Żużel garowy, surowcowy 20, 53, 72.
Żużle 4.
„ krystaliczne, szkliste 5.
Żywica chmielowa 634.
Żywice 728, 731.
Ż. miękkie c. balsamy 731.
Ż. twarde c. właściwe 731.

DZIAŁ I.

METALURGIJA CHEMICZNA, SPIŻE I PRZETWORY METALOWE.

METALURGIJA W OGÓLNOŚCI.

Określenie i zadanie metalurgii chemicznéj.

Metalurgija w najogólniejszém znaczeniu tego wyrazu, oznacza naukę tak chemicznych jak i mechanicznych procesów i robót, przy pomocy których otrzymywać można metale i pewne ich połączenia na wielką skalę, w hutach. My tutaj wyłącznie zajmować się będziemy tylko chemiczną stroną procesów hutniczych, śledząc zmiany, jakim ulega ruda w ręku hutnika, dopóki z niéj nie zostanie wydzielonym czysty metal, lub jaki inny produkt hutniczy. Metale, których otrzymywaniem zajmuje się metalurgija, nie są zbyt liczne, a najważniejsze z nich są: żelazo, kobalt, nikiel, miedź, ołów, chrom, cyna, bizmut, cynk, antymon, arsen, rtęć, platyna, srebro i złoto. Z wyjątkiem chromu i kobaltu, (który to ostatni przy pomocy metody Fleitmanna, dopiéro od roku 1862 otrzymuje się na wielką skalę drogą metalurgiczną), wszystkie inne metale w hutach, otrzymują się prawie wyłącznie tylko w stanie metalicznym. Wyjątek pod tym względem stanowią: nikiel, arsen i antymon, z których już w hutach wyrabiają niektóre przetwory chemiczne. Glinu i magnezu nie otrzymują w hutach lecz w fabrykach chemicznych.

Metalurgija jako część technologii chemicznéj, zajmuje się ugruntowaniem, na podstawach fizyki i chemii, procesów hutniczych, według których odbywa się wydzielanie metali. Ztąd więc nauka metalurgii (Metalurgische Hüttenkunde) ma za zadanie opisanie i objaśnienie robót, opartych na powyższych podstawach.

Rudy.

Tylko niektóre z metali znajdują się w przyrodzie w stanie rodzimym, a największa ich liczba występuje pod postacią najrozmaitszych połączeń chemicznych, jakiemi są tak zwane rudy t. j. mięszaniny jednego lub więcéj takich połączeń, z towarzyszącemi im skałami, lub też w ogólności minerały, które ze względu na ilość zawartego w nich metalu, zasługują na uwagę górnika i hutnika. Rudy są dla hutnika materjałem surowym, który on dopiéro przerabia. Najczęściéj w połączeniach z metalami występują w rudach tlen i siarka.

Metale w rudach znajdują się:

1) W stanie rodzimym, do tych należy: złoto, srebro, platyna, rtęć, miedź i bizmut.

2) W połączeniu z siarką, antymonem, lub arsenem, a mianowicie:

a) jako rudy pojedyncze, np.: cynober (Hg S), błyszcz ołowiany (galena Pb S), szpeiskobalt (Co As).

b) jako rudy podwójne czyli złożone, np.: miedź pstra (Buntkupfererz, $Fe_2 S_3$, 3 Cu_2 S), piryt miedziany (Kupferkies, $Fe_2 S_3$, Cu_2 S), pirargiryt (Rothgiltigerz $Sb_2 S_3$, 3 Ag S).

3) W połączeniu z tlenem

a) jako tlenki, np.: tlennik żelaza ($Fe_2 O_3$), kassyteryt ($Sn O_2$), kupryt (Rothkupfererz, Cu_2 O);

b) jako wodany tlenników np. limonit (hematyt brunatny, Brauneisenstein, $Fe_2 O_3$, 3 H_2 O);

c) sole tlenowe, np. malachit ($Cu CO_3 + Cu (OH)_2$).

4) W połączeniu z siarką i tlenem np. pirantymonit (kermes, Rothspiessglanzerz, 2 $Sb_2 S_3 + Sb_2 O_3$).

5) W połączeniu z haloidami, np.: srebro rogowe (Ag Cl).

6) W połączeniu z haloidami i tlenem np. fosgenit (ołów rogowy, Bleihornerz, $Pb CO_3 + Pb Cl_2$).

Mechaniczne przygotowywanie rud. Zwykle wszystkie rudy natrafiane w żyłach, pokładach i gniazdach, są pomięszane z innemi rudami, lub zanieczyszczone skałami je otaczającemi, i dla tego po największéj części muszą być rozdrabniane i oddzielane od obcych rud i domięszanych ciał ziemistych lub skalistych (złoże, skały głuche). Robota mająca to na celu, czyli innemi słowy, to mechaniczne oczyszczanie górniczo otrzymanych rud, nazywa się pierwszém lub też mechanicznem, albo górniczém ich przygotowaniem (*Aufbereitung*) i jest ostatnią robotą górniczą. To przygotowywanie często odbywa się już w saméj kopalni, odrzucając na bok głuche t. j. nieprzydatne kawałki. Zwykle rudy sortują na trzy kopce: pierwszy kopiec zawiera rudę tak bogatą (*Stuferze*), że ją można odrazu w hucie przetapiać; drugi kopiec obejmuje rudę średnią, która przed swém przerabianiem musi być jeszcze mechanicznie oczyszczaną od ciał skalistych; zaś trzeci kopiec zawiera prawie wyłącznie tylko samo złoże, tak iż niewielka ilość zawartego w niém metalu, nieopłacałaby kosztów jego wytapiania. Mechaniczne przygotowywanie rud odbywa się albo tylko ręcznie (na sucho), lub też i za pomocą maszyn (sztuczne przygotowywanie, albo na mokro). To ostatnie zawsze jednak bywa poprzedzane ręcznem, gdyż maszynowe czyli mokre przygotowywanie, powinno tylko uzupełniać to, czego nie można dokonać na drodze ręcznéj czyli suchéj.

Chemiczne przygotowywanie rud. Przy pomocy mechanicznego czyli górniczego przygotowywania, otrzymujemy rudy, zawierające już tyle metalu, aby je można było w hutach przetapiać. Zanim jednak przystąpi się do wytapiania, w wielu razach rudy muszą być jeszcze chemicznie przygotowywane (*Vorbereitung*), co odbywa się albo przez wystawianie ich na wietrzenie i wyleżenie się na wolném powietrzu, albo przez ogrzewanie bez przystępu powietrza, czyli wypalanie, lub ogrzewanie przy dostępie powietrza czyli wyprażanie (*Rösten*). Wietrzenie i wyleżenie na wolném powietrzu, ma na celu mechaniczne oddzielenie gliny i łupku gliniastego od bryłek rudy, jak to głównie zdarza się przy rudach żelaznych i galmanie; albo też jeszcze niekiedy i utlenianie żelaza i domięszanego siarku żelaza na siarczan żelaza, który następnie przez

deszcz spłukanym zostaje. Wypalanie albo palenie (kalcynowanie, *Mürbebrennen*) niektórych rud, jak np.: żelaziaka, galmanu, łupku miedzianego i t. d., ma na celu spulchnienie, już to przez wypędzenie z nich ciał lotnych, jak np. wody, kwasu węglanego i ciał bitumicznych, już też skutkiem samego tylko działania ciepła. Prażenie wywiera podobne działanie jak wypalanie, wszakże jeszcze znacznie głębiéj sięgające; ogrzewa się bowiem rudy albo same, albo z dodatkami jak np. z solą kuchenną, do temperatury za słabéj do ich stopienia, lecz wystarczającéj, aby powietrze na rudę chemiczny wpływ wywrzeć mogło.

Prażenie ma zawsze na celu utlenianie, często wszakże połączone jest z odpędzaniem niektórych utlenionych produktów. I tak np. żelaziak magnetyczny ($Fe_2 O_3$, FeO) przy prażeniu bez żadnego odpędzania, zwolna przechodzi w tlennik żelaza; gdy tymczasem prażenie innych rud, połączone z odpędzaniem, może się odbywać w trojaki sposób, a mianowicie:

1) Może być odpędzaniem pewnych części składowych po ich poprzedniém utlenieniu; temu rodzajowi wyprażania, zwykle poddają się połączenia siarki, arsenu i antymonu; przyczém ulatniają się: kwas siarkawy, arsenawy i antymonawy, i występuje czysty metal, jak np. przy prażeniu cynobru; albo też powstaje tlenek lub siarczan metaliczny. Ulatniające się ciała w części dają się zbierać, jak np. kwas arsenawy, lub też zastosowywać do różnego rodzaju fabrykacyj, jak np. kwas siarkawy do wyrobu kwasu siarczanego i t. d.

2) Odpędzanie niektórych części składowych przez odtlenianie zdarza się rzadziéj, a głównie przy ogrzewaniu siarczanów i arsenianów z węglem, przyczém siarka odchodzi jako kwas siarkawy, arsen zaś czysty ulatnia się.

3) Odpędzanie przez zamianę na chlorki metaliczne następuje wówczas, jeżeli przy prażeniu rud z solą kuchenną przy dostępie powietrza, wytwarzają się lotne związki chlorowe, jak to ma miejsce przy wydzielaniu srebra według metody europejskiéj amalgamowania, albo według metody Augustina.

Mięszanie rud. Po chemicznem przygotowaniu rud, następuje robienie namiaru, co zwykle połączone jest już z wytapianiem, mającém na celu wydzielenie metalu, albo jego odpowiedniego połączenia. Chemiczne działania, przy pomocy których odbywa się to na wielką skalę, nazywają się procesami hutniczemi.

Bardzo rzadko pojedyncze gatunki rudy, już same przez się mają dobry namiar, a najczęściéj rudy uboższe trzeba mięszać z rudami bogatszemi, aby tym sposobem otrzymać mięszaninę zawierającą średnią, oznaczoną ilość metalu. Ta robota nazywa się doborem rud (*Gattiren*, *Maschen*, *Mischen*, *Möllern*), i zwykle bywa połączoną z domięszywaniem złoża towarzyszącego rudom, w tym stosunku, aby następnie przy wytapianiu otrzymać żużel odpowiednich własności. Jeżeli nie można rudom przez samo ich mięszanie nadać pożądanych własności, w takim razie dodają się jeszcze niektóre obce ciała, zwane topnikami (*Zuschläge*, *Flüsse*). Topniki działają albo chemicznie, albo też służą tylko do zwiększenia topliwości massy, i łatwiejszego osadzenia się wydzielonych metali, i te ostatnie jedynie są właściwemi topnikami. Do pierwszych czyli chemicznych, należy: węgiel, wapno palone, sól kuchenna, dodatki prażonkowe (*Rostzuschläge*), następnie tak zwane właściwe topniki chemiczne (*Schmelzzuschläge*), a mianowicie: kwarc, niektóre krzemiany, (hornblenda, feldspat, augit, chloryt i żużle), minerały wapienne: wapień, flusspat, gips, a daléj spat ciężki; minerały glinkowe: glina, łupek gliniasty i t. d.; sole, a mianowicie: potaż, boraks, sól glauberska, saletra; topniki metaliczne: żelazo (przy rozkładzie cynobru i błyszczu ołowianego), cynk (przy oddzielaniu srebra od ołowiu), arsen (przy wzbogacaniu wilków niklowych i kobaltowych), zendra

żelazna, żelaziak czerwony i braunstein (przy świeżeniu surowca). Wreszcie należą tu jeszcze różne sole mineralne, między któremi, szczególniéj zasługują na uwagę żużle, zawierające wiele tlenku żelaza, i działające raz swym tlenem, (np. przy świeżeniu żelaza), drugi raz znów ilością zawartego w nich żelaza, jako środek strącający (np. do strącania ołowiu z błyszczu ołowianego). Przejście od topników działających chemicznie, do właściwych czyli fizycznych, t. j. przedewszystkiém ułatwiających topienie rudy, stanowią topniki działające redukująco, np. mieszanina kamienia winnego z saletrą (topnik czarny, *Schwarzer Fluss*). Do topników właściwych czyli fizycznych należy zaliczyć flusspat, boraks i sól kuchenną. Nie należy jednak zapominać, że zachowanie się wszystkich tych topników, może się najrozmaiciéj zmieniać, zależnie od składu i sposobu przetapiania danych materyjałów.

Namierzanie. Mięszanie rudy z topnikami w odpowiednich stosunkach, nazywa się namierzaniem (*Beschicken*, *Auflaufen*) albo właściwém robieniem namiaru. Wielkość namiaru, przerabiana w pewnym oznaczonym czasie, (zwykle co 12 lub 24 godzin), nazywa się szychtą (zmianą) (*Schicht*), a namiar wraz z paliwem na raz dawany do pieca, nazywa się gichtą albo szarżą (*Gicht* albo *Charge*), ładunkiem lub nabojem.

Produkty hutnicze. Przez roboty hutnicze otrzymują się produkty, które odróżniamy jako 1) edukty, 2) przetwory hutnicze (*Hüttenfabricate*), 3) przetwory pośrednie i 4) odpadki. Do pierwszych należą ciała już gotowe w rudach, a podczas wytapiania wydzielające się tylko ze swych połączeń, lub zanieczyszczeń, a więc metale, które znów zależnie od ich czystości, oznaczamy przy metalach szlachetnych przymiotnikiem szczery (*fein*), np. szczere srebro, szczere złoto (*Feinsilber*, *Feingold*), a przy metalach nieszlachetnych—garowy (*gar*) lub surowy (*roh*), np. miedź garowa (*Garkupfer*), żelazo surowe czyli surowiec (*Roheisen*), a w razie wyższego stopnia ich czystości, przymiotnikiem rafinowany. Do drugich t. j. do przetworów hutniczych, należą takie produkty, które nie znajdowały się gotowe w rudach, lecz powstają dopiero przez przygotowywanie, mięszanie i namierzanie rudy, skutkiem wzajemnego na siebie działania rudy, złoża i topników. Przetwory hutnicze stanowią już przedmiot handlu. Tu należą więc: ołów zawierający jeszcze arsen i antymon (*Hartblei*), stal i arsenikalia (kwas arsenawy, aurypigment i realgar, siarek antymonu i t. d.). Produkty pośrednie otrzymują się wtedy, jeżeli przy otrzymywaniu eduktów pozostają produkty poboczne, zawierające jeszcze tyle metalu, iż dalsza ich przeróbka może się opłacić. W razie zaś przeciwnym, jako niewarte przerabiania nazywają się odpadkami i zostają wyrzucane. Produkty pośrednie są spiżami, (np. srebro talerzowe, złożone ze srebra, miedzi i ołowiu; ołów hutniczy (*Werkblei*), złożony z ołowiu i niewielkiéj ilości srebra i miedzi), siarkami metalicznemi (*Steine*, *Leche*), arsenkami (np. wilki kobaltowe i niklowe), węglikami metalicznemi (np. surowiec i stal) i tlenkami (np. glejta ołowiana).

Żużle. Najważniejszemi odpadkami hutniczemi są żużle (czyli szlaki) t. j. szkliste i emalijowate massy, pozostające prawie przy każdém hutniczém wytapianiu. Najważniejszemi są żużle, będące połączeniami kwasu krzemnego z ziemiami (szczególniéj z wapnem, magnezyją i glinką), z tlenkami metalicznemi (tlenkiem żelaza i tlenkiem manganu i t. d.) Powstają one podczas wytapiania z topników i domieszek zawsze towarzyszących materyjałom surowym, a przy wydzielaniu metali odgrywają nader ważną rolę, albowiem otaczając współcześnie z niemi wydzielające się cząstki metalu, albo siarku metalicznego, chronią je od utleniającego działania powietrza, i zarazem ułatwiają ich zbieranie się. Prócz tego żużle przynoszą jeszcze znakomite usługi, przez zastosowanie ich zamiast

świeżych topników, i często, z powodu znaczniejszéj ilości zawartego w nich metalu, bywają oddzielnie przetapiane. Własności żużli przedewszystkiém są zależne od ilości zawartéj w nich krzemionki, i pod tym względem dzielą je na podjedno- dwu- i trójkrzemiany (*Sub- Singulo- Bi- und Trisilicate*). Zkąd stosunek tlenu kwasu krzemnego do tlenu zasad bywa w nich następujący:

w podkrzemianach jak 3 : 6
„ jednokrzemianach „ 3 : 3
„ dwukrzemianach „ 6 : 3
„ trójkrzemianach „ 3 : 1

Żużle bywają albo szkliste (*glasig*), albo krystaliczne. Z żużli krystalicznych często wydzielają się różne krzemiany, zupełnie identyczne z niektóremi minerałami np.: z augitem, oliwinem, wollastonitem, miką, idokrazem, chryzolitem, feldspatem i t. d. Mieszaniny jednokrzemianów w ogólności dają żużle łatwopłynne (zasadowe, *frische*, *basische*) i szybko krzepnące, gdy dwu i trójkrzemiany przeciwnie są gęste (kwaśne, *saigere*) i powolnie krzepnące.

Aby żużel można było uważać jako dobry i składem swoim odpowiedni danemu wytapianiu, wymaga się od niego następujących własności: 1) aby posiadał ciężar właściwy mniejszy od ciężaru właściwego wytapianego produktu, dla tego aby mógł zawsze pokrywać jego powierzchnię; 2) aby był jednorodnym w całéj swéj massie, ponieważ w razie przeciwnym, wytapianie byłoby nienormalném; 3) aby był dostatecznie łatwo-płynnym, ażeby wydzielające się cząstki metalu, z łatwością mogły opadać w płynnym żużlu; 4) nakoniec żużel powinien posiadać taki skład chemiczny, aby nie działał szkodliwie na wydzielający się produkt.

Żelazo.

Fe = 56; cięż. wł. = 7,7.

Żelazo w naturze. Żelazo jest najważniejszym i najpożyteczniejszym ze wszystkich metali; jego zastosowanie najgłębiéj spoiło się ze wszystkiemi gałęziami przemysłu, i niemal ze wszystkiemi potrzebami naszego życia. To swoje niezmiernie obszerne zastosowanie żelazo zawdzięcza nietylko temu, iż znajduje się w naturze w olbrzymich massach, lecz głównie téj łatwości, z jaką, skutkiem właściwych zmian przy swém otrzymywaniu i przerabianiu, przybiera za każdą razą całkiem odmienny charakter, a zawsze z nowemi i użytecznemi własnościami.

Lecz jakkolwiek minerały zawierające żelazo znajdują się obficie w naturze, to jednakże tylko niewiele z nich, a mianowicie tylko połączenia tlenu z żelazem można używać z korzyścią ekonomiczną, jako rudy do wytapiania żelaza na wielką skalę. Najważniejsze rudy żelazne są następujące:

1) Żelaziak magnetyczny (tlenotlennik żelaza, *Magneteisenstein* $Fe_3O_4 = Fe_2O_3 + FeO$) jest najbogatszą rudą żelazną (zawiera około 72 proc. żelaza) i w ogólności jest on dosyć rozpowszechnionym, szczególniéj jednak natrafia się w krajach północnych, jakoto: w Kanadzie, Stanach Zjednocz. (mianowicie w Pensylwanii i New-Jersey), a daléj w Rossyi, Norwegii i Szwecyi w łupkach krystalicznych. Niedawno nakoniec znaleziono téż znaczne jego pokłady w Berggiesshübel (w Saksonii). Z téj rudy otrzymuje się sławne szwedzkie żelazo (np. z Danemora). Nie rzadko towarzyszą mu piryt żelazny, błyszcz ołowiany, piryt miedziany, apatyt i inne minerały, co znacznie szkodzi jego zastosowaniu do wytapiania żelaza. Żelaziak magnetyczny łatwo się poznaje po jego czarnéj rysie.

2) Żelaziak czerwony albo hematyt czerwony (Fe_2O_3 *Rotheisenstein*, *Eisenglanz*, żelaziak błyszczący) zawiera 69 proc. żelaza. Zbite lub

ziemiste odmiany tego żelaziaka natrafiają się w żyłach lub pokładach skał pierwotnych, wkropione w gneis, granit i t. d., daléj znajduje się on w skałach przechodowych, i stosownie od swych własności fizycznych bywa rozmaicie nazywanym (*Rothe Glaskopf*, czyli kamień krwisty, *Blutstein*, *Eisenrahm*, *Eisenocker* czyli—ochra żelazna). Pomięszany z krzemionką, nazywa się żelaziakiem czerwonym krzemionkowym, zawierający glinę, żelaziakiem czerwonym gliniastym, a pomieszany ze związkami wapiennemi nazywa się minetą (*Minette*); w tém ostatniém połączeniu ilość żelaza bywa bardzo rozmaitą. Żelaziak czerwony błyszczący jest krystalicznym bezwodnym tlennikiem żelaza, największe jego pokłady z najładniejszemi kryształami znajdują się na wyspie Elbie. Żelaziak czerwony w różnych swoich odmianach służy jako główna ruda do otrzymywania żelaza w Saksonii, na Harcu, w Nassauskiem, Westfalii, Siegen, Górnéj Hessyi, Wirtemberskiem i t. d. Wszystkie rudy żelaziaka czerwonego, posiadają mniéj więcéj czerwonawe zabarwienie i zawsze dają czerwoną rysę.

3) Spat żelazny ($Fe\,CO_3$, syderyt, *Spatheisenstein*, *Eisenspath*, *Stahlstein*), zawiera 48,3 proc. żelaza, i jest główną częścią składową formacyj metalicznych; zawiera prawie zawsze większe lub mniejsze ilości węglanu manganu; występuje w kryształach lub massach krystalicznych, wypełniając rozpadliny śród potężnych pokładów, jak np. w Siegenerland (sławna Müsener Stahlberg), w Styryi (Erzberg) i w Karyntyi. Kulisty lub nerkowaty węglan żelaza nazywa się sferosyderytem. Prócz tego rozmaite jego odmiany bywają jeszcze inaczéj nazywane, i tak *Kohleneisenstein* t. j. syderyt węglowy, *Flinz*, *Blackband*, i t. d. Ten ostatni dla Szkocyi i Westfalii ma ogromne znaczenie; jest on mięszaniną spatu żelaznego z węglem i łupkiem gliniastym i tworzy pokłady w górnych piętrach formacyi węglowéj. Syderyt gliniasty (*Cleyband*), najobficiéj znajdujący się w Anglii, Szkocyi, Westfalii, Szlązku i Banacie, jest dokładną mieszaniną spatu żelaznego, z minerałami glinkowemi.

4) Ze spatu żelaznego, działaniem powietrza i wody powstaje żelaziak brunatny (Hematyt brunatny, składu w części Fe_2O_3, H_2O, w części zaś Fe_2O_3, $3\,H_2O$, *Brauneisenerz*), ktory zależnie od swych własności fizycznych nazywa się lepidokrokitem, rudą iglastą (*Nadeleisenerz*), miką rubinową (*Rubinglimmer*, *Pyrosiderit*) albo stilpnosyderytem. Te rudy często zawierają węglan wapnia, kwas krzemny, glinę i t. d. Tak zwany *Gelbeisenstein*, jest jedną z jego gliniastych odmian. Tutaj możnaby téż zaliczyć i bauksyt (*Wocheinit*), będący mięszaniną wodanu glinki (wodotlenniku glinu) z wodanem tlenniku żelaza.

5) Ruda żelazna bobowa tworzy ziarna kuliste różnéj wielkości, złożone z warstw odśrodkowo rozłożonych, jest rudą zdarzającą się dosyć często w południowych Niemczech i we Francyi w formacyi jurajskiéj; powstawanie jéj nie jest znaném. Składa się albo z kwasu krzemnego, tlenku żelaza i wody, albo z żelaziaka brunatnego i gliny krzemionkowéj (*Kieselthon*).

6) Ruda żelazna łąkowa, darniowa, albo ilasta (*Wiesenerz*, *Raseneisenstein*, *Morasterz*, *Sumpferz*, *Seeerz*, limonit), znajduje się u nas, na równinach północno-niemieckich, w Holandyi, Danii, Finlandyi i w południowéj Szwecyi, w torfowiskach, a niekiedy i pod darniną łąkową; powstaje skutkiem działania wody, zawierającéj kwaśny węglan tlenku żelaza na gnijące rośliny; występuje w węzłowatych lub gębczastych massach, brunatnéj lub czarnéj barwy, i składa się z wodanu tlenku żelaza, tlenniku manganu, kwasu fosfornego, ciał organicznych i piasku. Według Hermana zaś składa się z wodanu tlenniku żelaza, wodanu tlenniku manganu, fosforanu tlenniku żelaza, i trójzasadowego źródlanu tlenniku żelaza. Żelazo, otrzymywane z téj rudy, w części używa się do odlewów, do czego z powodu, iż jest łatwo-płynne, nadaje się bardzo dobrze, a w części i do

wyrobu żelaza sztabowego, które jednak z powodu obecności fosforu jest dosyć kruchém.

7) Franklinit (Fe_2O_3 (Zn Mn) O), zawiera 45 proc. żelaza, 21 proc. cynku, i 9 proc. manganu; obecnie w Ameryce północnéj (New-Jersey) jest on używany jako ruda żelazna, lecz zarazem służy i do otrzymywania cynku.

8) Żelazo tytanowe. (*Ilmenit*, *Titaneisenstein*), jest tlennikiem żelaza, w którym część żelaza jest zastąpiona tytanem; znajduje się na wybrzeżach mórz i wielkich jezior jako produkt naturalnego przeobrażenia i rozmaicie bywa wyzyskiwanym. W hutnictwie żelazném obecnie niéma znaczenia.

Oprócz rud żelaznych, tu i owdzie używają do przetapiania jeszcze i żużla żelaznego z fryszerek, zawierającego 40—75 proc. żelaza, daléj—różnych otoczyn (Bohr-, Dreh-, Glühspan) i odpadków z żelaza kutego, surowca i t. d., jużto przetapiając je same, jużto razem z rudami żelaznemi.

Pod względem metalurgicznym rozdzielają się rudy żelazne na łatwo i trudno odtleniające się (łatwo i trudno topliwe). Do pierwszych należą takie, które przy czynnościach przygotowawczych stają się dziurkowate, a więc łatwiéj dające się odtleniać działaniem gazów, wydzielających się w piecu wielkim, i dlatego téż łatwiéj się topią. Ten wypadek mianowicie ma miejsce przy syderycie, który traci kwas węglany, i przy żelaziaku brunatnym, tracącym wodę podczas wyprażania. Do rud zaś trudno odtleniających się należą: żeleziak czerwony i magnetyczny. (Pozostałości z pirytu żelaznego, po wyprażeniu ich w fabrykach kwasu siarczanego i po oddaleniu miedzi drogą mokrą, także mogą być używane do wytapiania szarego surowca).

a) Surowiec.

Wytapianie surowca. Wytapianie żelaza z rud opiera się głównie na dwu następujących jego własnościach:

1) Cząstki czystego lub prawie zupełnie chemicznie czystego żelaza w ogniu wielkich pieców są jakby nietopliwe, a przy temperaturze żywéj czerwoności, zbijają się w jednorodne, znaczniejsze massy (szwejsowanie żelaza).

2) Przy wyższéj temperaturze żelazo łatwo łączy się z węglem, tworząc właściwy węglik żelaza (surowiec, *Kohleeisen*, *Roheisen*, *Gusseisen*).

Dawniéj dosyć powszechnie, a dziś tylko w niektórych miejscowościach, wyrabiają żelazo sztabowe odrazu z rud, za pomocą tak zwanéj metody katalońskiéj (*Rennarbeit*, *Luppenfrischerei*), która wprawdzie wydaje wyborne, czyste żelazo sztabowe, jednakże nie nadaje się do zastosowania na wielką skalę i nie dozwala zupełnego wyzyskiwania rudy. Obecnie więc przy rozwoju hutnictwa na większą skalę, otrzymuje się żelazo tym sposobem, iż najpierw wytapia się surowiec, który następnie odwęgla się przez świeżenie (*Pudel* albo *Frischprocess*) w pudlingarniach lub fryszerkach.

Przed wytapianiem żelaza odbywa się prażenie (*Rösten*) i mięszanie (*Zugutemachen*) rudy. Prażenie ma na celu oddalenie wody, kwasu węglanego i innych ciał lotnych, aby tym sposobem massę uczynić porowatą, kruchą, łatwiejszą do odtlenienia, i zarazem ma na celu utlenienie zawartego w niéj tlenku żelaza na tlennik, który trudniéj przechodzi do żużli.

Teorya wytapiania. Wyprażone rudy rozbijają się na drobne kawałki (za pomocą stempli, młotów (*Pochhämmer*) lub walców i bogatsze rudy mięszają się (*gattiren*) z uboższemi, w stosunku wydającym najlepsze rezultaty. Doświadczenie wskazuje ten stosunek. Rudy, powstające z połączeń tlenowych żelaza

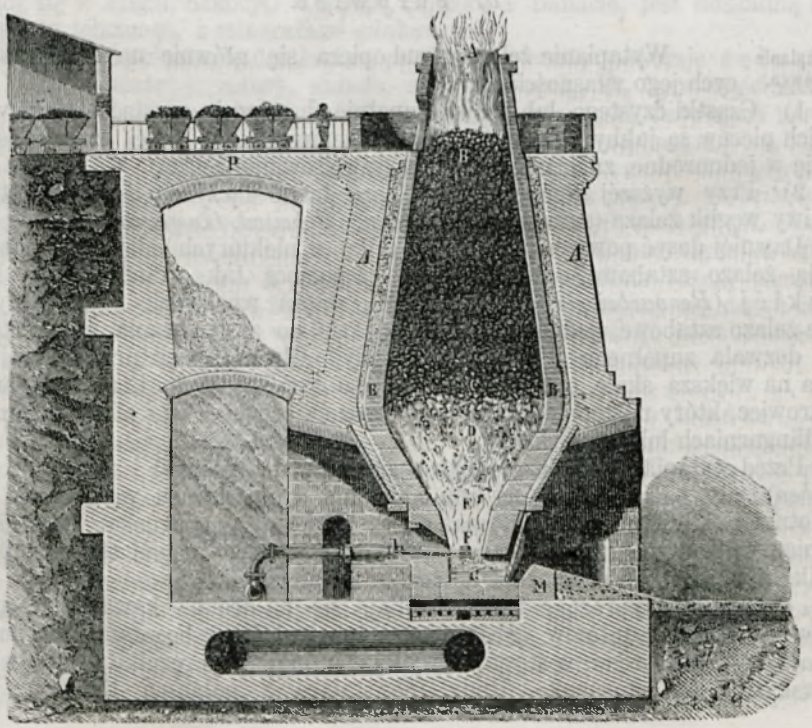
i złoża (kwasu krzemnego i wapna) mięszają się jeszcze z ciałami zawierającemi węgiel, i przez działanie silnego ognia redukują na żelazo (metaliczne), albowiem

$$Fe_2 O_3 + 3 C = 3 C O + Fe_2.$$

Węgiel działa tu nietylko jako paliwo, lecz jeszcze (tak samo jak tlenek węgla i węglowodory) jako ciało odtleniające. Poddając wytapianiu tylko samą rozkruszoną i wyprażoną rudę, pomięszaną z węglem, otrzymywalibyśmy gąbczastą massę metaliczną, złożoną z cząstek żelaza, znajdujących się w stanie wielkiego rozdrobnienia. Aby zaś uniknąć tego, i zarazem otrzymać jednolitą massę stopionego żelaza, przed wytapianiem dodaje się różnych ciał, zwanych roztopami albo topnikami. Ciała te ze złożem, tworzą łatwo płynną massę szklistą, zwaną żużlem, który służy nie tylko do usunięcia obcych ciał, po części szkodliwych dobroci żelaza, ale jeszcze do ułatwienia stapiania wydzielających się cząstek surowca i ochrony ich od utleniającego działania powietrza miechów. Żużel jest mieszaniną różnych krzemianów, powstających albo przy wytapianiu jużto saméj rudy, albo, jak to już było nadmienioném, dopiéro po dodaniu topników. Żużel powinien topić się dopiéro przy temperaturze topliwości surowca. Jeżeli zawiera zamało kwasu krzemnego, to do topników dodaje się kwarcu lub piasku; jeżeli brakuje zasady, to należy dodać wapna lub fluspatu. Mięszanie bogatszych rud z uboższemi nazywa się d o b o r e m (*Gattirung*), a mięszanina z dodatkiem topników (*Zuschläge* i *Flüsse*) zowie się n a m i a r e m (*Beschickung*), który nie powinien nigdy zawierać więcéj jak 50 proc. żelaza.

Jeżeli żelazo w rozmiękczonym stanie spotyka się z węglem, to znaczna część węgla rozpuszcza się w powstałym ztąd płynnym s u r o w c u, a następnie po

Fig. 1.



ostudzeniu surowca, wydziela się z niego większa część węgla w stanie krystalicznym, jako tak zwany grafit wielkopiecowy, pozostały zaś węgiel jest chemicznie połączony z żelazem. Tym więc sposobem przez wytapianie nie otrzymuje się czystego żelaza, lecz zawierające węgiel, czyli tak zwany surowiec.

Wytapianie. Obecnie wytapianie surowca odbywa się w wielkich piecach dwojakiego rodzaju: *Hohöfen* i *Blauöfen* czyli *Blaseöfen*, różniących się tylko budową swego otworu upustowego; gdy bowiem jedne działają z otwartą piersią, t. j. mają przedtrzonie tak zbudowane, iż z niego może żużel bezustannie wypływać, drugie mają piersi zamknięte, a surowiec i żużel wypuszcza się z nich tylko od czasu do czasu.

Opis wielkich pieców. Piec wielki jest pewnego rodzaju piecem szybowym czyli szachtowym otoczonym silném obmurowaniem (*Rauhmauer*), ma wysokości 14—35 metrów, a wnętrze jego czyli szyb (*Kernschacht* albo *Seele*) ma kształt dwóch, podstawami na sobie ustawionych ostrokręgów. Wewnętrzny mur właściwego szybu czyli szachtu pieca wielkiego *B* (fig. 1), jest otoczony w pewnym odstępie ścianą zewnętrzną *A* (*Rauhmauer*), tworzącą drugi szyb zewnętrzny (*Rauhschacht*); między nim a murem szachtu wewnętrznego znajduje się przestrzeń wolna, szczelina wypełniana zwykle różnemi złemi przewodnikami ciepła (np. popiołem lub gruzem), i zarazem dozwalająca na dostateczne rozszerzanie się ścian szybu podczas wytapiania. Część szybu od *B* do *C* nazywa się szybem właściwym (*Schacht*) lub szachtem, a od *D* do *E* rasztem (*Rast*) albo spadkiem. Zaś część przy *B* między szybem a spadkiem, gdzie piec jest najszerszy, nazywa się wydęciem albo przestronem (przestron, *Kohlensack* albo *Bauch*). Pod spadkiem piec zwęża się w tak zwaną przystawę albo słup (*Gestell*), której dolna część zowie się skrzynią, tyglem albo zbiornikiem (*Eisenkasten*) i służy do zbierania wytopionego surowca. W przystawie, téj najważniejszéj części pieca wielkiego, albowiem w niéj odbywają się najważniejsze części procesu wytapiania, znajdują się dwa przeciwległe sobie otwory z umieszczonemi w nich dwiema stożkowatemi rurami czyli formami (fig. 2), na których osadzone są dwa

Fig. 2.

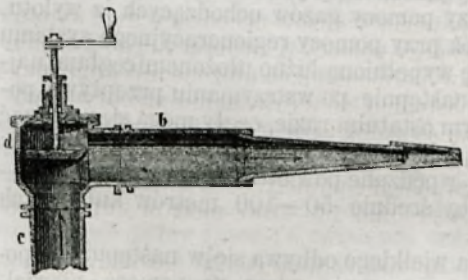
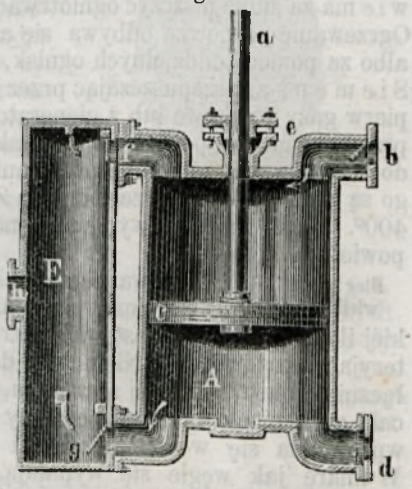


Fig. 3.



munsztuki czyli tak zwane dysze (*Düsen*, *Deusen*, *Deupen*), doprowadzające powietrze wciskane za pomocą różnego rodzaju miechów (parowych lub wodnych). Przypływ powietrza, jak to pokazuje rysunek, reguluje się przy pomocy stożkowatego wentyla lub szybra, a ze światła, czyli wielkości przecięcia poprzecznego dyszy, łatwo daje się oznaczyć ilość powietrza wpędzanego do pieca.

Górny otwór szybu *A* nazywa się wylotem (ujściem albo gichtą pieca *Gicht*), a służy do napełniania pieca namiarem i paliwem, i albo dotyka się bocznéj strony jakiéj wyniosłości gruntu, albo téż się z nią łączy za pomocą mostu *P* (*Gichtbrücke*), tak aby się do niego z łatwością można było dostać. Dolna podstawa skrzyni jest z jednéj strony nieco rozszerzona, tworząc tak zwane przedtrzonie (*Vorherd*), ograniczone z przodu za pomocą tamy czyli kamienia wałowego *M.* (*Wallstein*), który z jednéj strony odstaje od ściany pieca i tworzy upust (otwór spustowy, *Abstichöffnung*). Ten ostatni podczas wytapiania jest zalepiony gliną i służy do wypuszczania wytopionego żelaza i żużla. Kamień wałowy dla ochrony od zniszczenia pokryty jest żelazną płytą. Przednia ściana otworu pieca nie sięga aż do samego dna skrzyni, lecz tylko do jéj pewnéj wysokości, kończąc się tak zwanym krzyżakiem *o* (*Tümpelstein*), podtrzymywanym za pomocą silnéj osady żelaznéj (*Tümpeleisen*). Skrzynia i wewnętrzne ściany pieca zbudowane są z cegły ogniotrwałéj lub nietopliwego piaskowca, a na ściany boczne można już używać zwyczajnych cegieł palonych.

Miechy. Do zasilania pieców powietrzem, obecnie powszechnie używają miechów cylindrycznych. Najodpowiedniejszą ich budowę przedstawia fig. 3. W cylindrze *A* z lanego żelaza, w którym tłok *c* może się poruszać do góry i na dół za pomocą drąga *a* szczelnie przesuwającego się w pakunku *e*. Otworami *b* i *d* cylinder komunikuje powietrzem zewnętrznem, a przez *f* i *g* ze skrzynką *E*; przez odpowiednie zamykanie i otwieranie się klap, napełnia się miech i skrzynka *E* powietrzem, dostającém się następnie do pieca przez rurę osadzoną przy *h*. Do regulowania ciśnienia używa się balonu ze szczelnie znitowanéj blachy żelaznéj, znajdującego się między piecem a skrzynią *E*. Zasada urządzenia tegoż balonu, jest takaż sama jak przy urządzaniu zbiorników do gazu oświetlającego. Zastosowanie do miechów rozgrzanego powietrza, jest nader ważnym postępem w hutnictwie; nietylko bowiem sprowadza znakomitą oszczędność materyału opałowego ($^1/_3$—$^2/_3$ przecięciowo 0,366 całéj ilości), ale i zwiększenie produkcyi o 50 proc. Nadto bieg pieca jest regularniejszy i robota w ognisku znacznie łatwiejsza. W niektórych jednak hutach zastosowanie to niéma miejsca, gdyż utrzymują, że przez to nietylko mają miejsce przerwy w regularnym biegu, ale także powstała ztąd zbyt wysoka temperatura w przystawie ma za silnie niszczyć ogniotrwałe ściany pieca, co wpływa na skrócenie kampanii. Ogrzewanie powietrza odbywa się albo przy pomocy gazów uchodzących z wylotu, albo za pomocą oddzielnych ognisk, albo téż przy pomocy regieneracyjnego systemu Siemensa, przepuszczając przez komorę wypełnioną luźno ułożonemi cegłami najpierw gazy wylotowe lub z gieneratora, a następnie po wstrzymaniu przepływu poprzednich gazów, powietrze. Jednakże w tym ostatnim razie, cegły mogą się rozgrzać do znacznie wyższéj temperatury aniżeli ta, jaką może wytrzymać materyał, z którego są zrobione rury przewodnie. Zwykle wpędzane powietrze ogrzewają na 200—400°. Piece koksowe wymagają na minutę średnio 50—100 metrów kubicznych powietrza.

Bieg pieca wielkiego. Wprowadzenie w bieg pieca wielkiego odbywa się w następujący sposób. Najpierw zaczyna się rozgrzewanie pieca za pomocą niewielkiéj ilości drzewa, a następnie potrochu dodaje się coraz więcéj zwyczajnego materyjału opałowego (w Niemczech dawniéj węgla drzewnego, a obecnie prawie wyłącznie koksu, rzadziéj antracytu, a jeszcze rzadziéj węgla kamiennego), dopóki cały szyb nie zostanie wypełniony żarzącemi się węglami. Równocześnie z tém wprowadza się w ruch miechy, i warstwami dosypuje ładunku, rudy i węgla. W miarę jak węgle się wypalają, ruda i topnik topią się i spływają na dół. Krzemionka z ziemiami i zasadami wytwarza żużel, z powodu zawartego w nim żelaza zwykle zabarwiony, żelazo zaś tylko co wydzielone łącząc się z węglem,

wydaje surowiec, zbierający się ostatecznie na dnie skrzyni, a nad nim pływa żużel, w dalszym ciągu roboty odpływający po nad kamieniem wałowym. Skoro stopione żelazo dosięgnie wysokości tamy, przebija się zalepiony upust (zwykle co dwanaście godzin), i za pomocą rynien i kanałów wyrobionych w piasku przed otworem upustowym, spuszcza się surowiec w odpowiednie formy, u nas najpowszechniéj znane pod nazwą gęsi i gąsek. Czas jednociągłego wytapiania czyli tak zwana kampania (*Hüttenreise*) zwykle trwa tak długo, dopóki piec może wytrzymać. Często przez kilka a nawet kilkanaście lat.

Proces chemiczny wewnątrz pieca. Działanie chemiczne wewnątrz pieca na różnych jego wysokościach jest bardzo różne. Fig. 4 przedstawia pionowe przecięcie pieca wypełnionego namiarem i paliwem. Wązkie warstwy oznaczają namiar, szerokie—paliwo. Od powierzchni płynnego żużla *ff* aż do wylotu, cały piec da się podzielić na 5 następujących piętr:

1) *ab* piętro podgrzewania
2) *bc* „ odtleniania (redukcyi)
3) *cd* „ nawęglania
4) *de* „ topienią
5) *ef* „ palenia.

W pierwszém piętrze namiar zostaje ogrzanym, i ostatecznie wysuszonym, tak iż ruda zaledwie że dosięga do temperatury ciemnéj czerwoności. Piętro odtleniania jest najobszerniejszém, a w dolnéj jego części t. j. na wysokości przestronu, tlennik żelaza redukuje się początkowo na tlenotlennik, a następnie na czyste żelazo. Odtleniającemi czyli redukującemi czynnikami tego piętra są: tlenek węgla, węglowodory i cyjanowodór, albo pary cyjanku potasu, a żelazo natrafiające się w niektórych miejscach tego piętra, jest czystém żelazem kowalném. Daléj zaś t. j. w piętrze nawęglania, żelazo czyste łączy się z węglem, staje się stalowatém, i mniéj lub więcéj spojone, dostaje się do piętra topienia, gdzie ostatecznie nasyca się węglem i stapia na surowiec. W piętrze palenia stosunkowo do innych bardzo małe rozmiary mającém, powietrze wychodzące z dyszy spotyka się z węglami rozżarzonemi do białości, i spala je na kwas węglany, który przechodząc przez wyżéj leżące warstwy węgla, odtlenia się na tlenek węgla (t. j. $C + CO_2 = 2\,CO$). Jednocześnie wodór znajdujący się w paliwie, spala się na wodę, która znów w połączeniu z parą wodną powietrza, wpychanego przez dysze (w ostatnich czasach próbowano je osuszać przez poprzednie przepuszczanie przez kwas siarczany stężony), działaniem węgla i wysokiéj temperatury środkowych warstw, rozkłada się na swe składniki. Tlen z wody łączy się z węglem i tworzy tlenek węgla, a wodór równie z węglem—węglowodór. Nadto azot z paliwa (koksu), a w części i z powietrza wpychanego, łączy się też z węglem tworząc cyjan, wydający następnie cyjanowodór i cyjanek potasu [1]). Powstałe tym sposobem od-

Fig. 4.

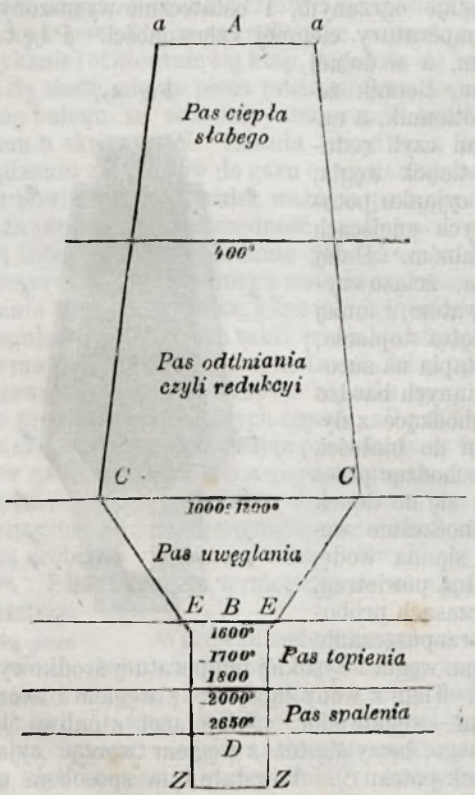


[1]) Według poglądu Berthelota (1869), tworzy się najpierw pewne połączenie acetylenowe (dwupotasoacetylen C_2K_2), który następnie łącząc się z azotem odrazu tworzy cyjanek potasu, t. j. $C_2K_2 + N_2 = 2\,CNK$.

tleniające gazy, spotykają się z rudą, odtleniają zawarte w niéj tlenki metaliczne, i ostatecznie uchodzą wylotem (gazy wylotowe, *Gichtgase*, *Hohofengase*). Wydzielone zaś metale, a mianowicie żelazo, opadając na dół łączy się z węglem, i przy pomocy płynnego żużla, stapia w jednolitą massę. Jednakże węgiel zawarty w surowcu, przechodząc piętro najsilniejszéj temperatury, działa redukująco na glinkę, wapno, krzemionkę i t. d. zawarte w żużlu, i wydziela z nich krzem i odpowiednie metale, które łączą się z surowcem.

Z nowszych badań wypada, że cyjanowodór tworzący się w wielkich ilościach w piecach wielkich, dając cyjanki metaliczne z alkalijami i ziemiami zawartemi w paliwie lub żużlu, istotnie przyczynia się do redukcyi rud żelaznych. A nawet wyrażano to przekonanie, że surowiec nietylko jest węglikiem żelaza, powstałym z rozkładu cyjanku żelaza, ale zawiera jeszcze i cyjanek (a może tylko azotek żelaza). Nie od rzeczy będzie przypomnieć sobie tutaj to odkrycie Wöhlera, że sześcianki tytanowe również tworzące się w piecach wielkich (w tak zwaném *Eisensau*), nie są metalicznym tytanem, lecz tylko połączeniem azotku tytanu z cyjankiem tytanu. Jak zaś znaczne ilości cyjanków metalicznych mogą się wytwarzać w piecach wielkich, prowadzonych na węglach kamiennych, to najlepiéj można to zauważyć z badań Bunsena i Playfaira, według których w Anglii przy wyrobie surowca, w jednym piecu wielkim wytwarza się dziennie około 225 funtów cyjanków metalicznych. Eck w Hucie Królewskiéj (*Königshütte*) w Górnym Szlązku, również zauważył tworzenie się cyjanku i siarkocyjanku potasu. Według jego obliczeń, z ilości potasu zawartego w rudzie (syderycie gliniastym, *Thoneisenstein*), w topnikach i węglu kamiennym, w jednym z wielkich pieców Huty Królewskiéj dziennie tworzyć się może 35½ funtów cyjanku potasu (zapewne jednak tworzy się znacznie więcéj). W piętrze topienia, jak to już było wzmiankowaném, odbywa się jeszcze odtlenianie glinki i krzemionki na glin i krzem.

Fig. 5.



Rozdział temperatury w piecu.

Figura 5 przedstawia ciepłostan (temperaturę), panujący na granicach różnych piętr pieca wielkiego. Ciepłostan piętra palenia byłby znacznie wyższy od istotnie otrzymywanego, gdyby nie przemiana kwasu węglanego na tlenek węgla, sprowadzająca znaczne oziębienie. Kwas węglany przechodząc w tlenek węgla, przybiera węgiel i podwaja swoją objętość, a przechodzenie to węgla ze stanu stałego w stan gazowy jest połączone z pochłanianiem bardzo znacznéj ilości ciepła.

Gazy wylotowe. Zwrócić należy tu uwagę na to, iż w najszczęśliwszych nawet warunkach, z całéj ilości użytego paliwa, zaledwie tylko 16,55 proc. zostaje istotnie zużytkowaném, a pozostałe 83,45 proc., uchodzą wylotem jako palne gazy wylotowe (*Gichtgase*). Spożytkowanie tych gazów było bardzo ważném zadaniem. To zadanie udało się rozwiązać z najlepszym skutkiem, przez zastosowanie gazów wylotowych do topienia i świeżenia surowca, do szwejsowania żelaza świeżonego w piecach płomienistych, do ogrzewania powietrza wpychanego do pieca, do prażenia rudy, suszenia i zwęglania drzewa i t. d..

Zastosowanie gazów wylotowych do wyrobu salmiaku. Oprócz wymienionych zastosowań gazów wylotowych, inaczéj jeszcze zużytkować je można. Bunsen i Playfair spostrzegli, że gazy wylotowe z pieców ogrzewanych węglem kamiennym, zawierają tak znaczne ilości amoniaku, iż obecność jego, zwłaszcza w głębszych częściach szybu, można rozeznać już nawet po zapachu. Chemicy ci doszli do przekonania, że spożytkowanie tego amoniaku, dałoby się uskutecznić w najprostszy sposób, przez przepuszczanie gazów wylotowych, zanim zostaną użyte jako materyał opałowy, przez komorę zawierającą kwas solny. Przepuszczając następnie tak otrzymany roztwór salmiaku ciągłym strumieniem do panwi, umieszczonéj w odpowiednio zbudowanym piecu płomienistym, w którymby część gazów paliła się po nad roztworem, to możnaby tak uregulować odparowywanie, iż otrzymywalibyśmy ciągły strumień stężonego roztworu salmiaku, jako poboczny produkt metalurgiczny. Z pieca wielkiego w Alfreton w Anglii, możnaby tym sposobem dziennie otrzymywać 2,44 ctr. salmiaku, przy bardzo nieznaczném zwiększeniu kosztów i bez żadnych przeszkód w robocie. Co się zaś tyczy tworzenia się amoniaku, to jest ono połączone z powstawaniem cyjanków, albowiem cyjanek potasu działaniem pary wodnéj rozpada się na amoniak i mrówkan potasu ($KCN+2\,H_2O=NH_3+CHKO_2$); zaś przy wprost odwrotnym odczynie, t. j. przez odciągnięcie z mrówkanu amonu wszystkiego tlenu pod postacią dwóch cząstek wody tworzy się kwas cyjanowodorny, t. j. $HCOONH_4—2\,H_2O=CNH$.

Surowiec. Żelazo otrzymywane w piecach wielkich nazywa się surowcem albo żelazem lanem, i zawiera oprócz żelaza jeszcze głównie węgiel (pod postacią grafitu i węglika żelaza), krzem (grafitowaty i w połączeniu z żelazem), siarkę, fosfór, arsen i glin. Od ilości tych ciał, a mianowicie węgla, zależą własności i barwa surowca. Dawniéj sądzono, że surowiec zawierający więcéj węgla jest ciemniejszym, czyli że barwa jego zależy tylko od ilości węgla; obecnie zaś jest rzeczą dowiedzioną, że nietylko i nie tyle ilość węgla, ile postać w jakiéj występuje węgiel (i analogicznie z nim krzem) w surowcu wpływa na zabarwienie i własności tegoż, że mianowicie w surowcu szarym, tylko znacznie mniejsza część węgla i krzemu jest chemicznie połączoną z żelazem, gdy największa ich część jest tylko mechanicznie (jako grafit i krzem grafitowaty) w nim rozproszoną. Nakoniec nowe badania Fremy'ego i innych czynią też prawdopodobném, iż surowiec często zawiera azot wywierający wpływ na jego własności, jakkolwiek Caron, Gruner i Rammelsberg występują przeciwko temu poglądowi. W ogólności odróżniają surowiec biały i szary.

Surowiec biały. Surowiec biały charakteryzuje się barwą srebrzysto-białą, twardością, kruchością, silnym blaskiem i znacznym ciężarem właściwym (7,58—7,68). Często można w nim rozeznać pryzmatyczną, blaszkowato-krystaliczną budowę, i wtedy nazywa się surowcem zwierciadlistym (*Spiegeleisen Spiegelfloss*, *Rohstahleisen*), który można nawet uważać jako połączenie Fe_6C, albo dokładniéj Fe_6C+Fe_8C (zawierające 5,93 proc. węgla). Nadto surowiec biały miewa jeszcze niekiedy budowę promienisto-włóknistą, i wtedy barwa jego jest niebieskawo siwawą (*blumiges Floss*, surowiec kwiecisty). Jeżeli zaś biała

jego barwa mniéj jest jeszcze wyraźną, a rozłam przechodzi w zadziorowy, to otrzymujemy rodzaj surowca pośredni między białym a szarym, czyli surowiec zadziorowy (*luckige Floss*).

Surowiec szary. Surowiec szary bywa od jasno-szaréj, aż do ciemno-czarniawo-szaréj barwy, i budowy ziarnistéj, aż do delikatnie łuskowatéj. Ciężar właściwy ma = 7,00, a więc znacznie mniejszy niż surowiec biały, i jest też znacznie miększy od tego ostatniego. Jeżeli w jednym kawałku występują współcześnie obydwa rodzaje surowca, albo rozłożone warstwami, albo nieregularnie gwiazdkowato rozsiane między sobą, to taki surowiec nazywa się pstrym (*halbirtes Roheisen*, *Forelleneisen*). Surowiec szary jest wybornym na odlewy. Chemiczna różnica między białym a szarym surowcem na tém polega, że pierwszy zawiera głównie węgiel (4—5 proc.) chemicznie połączony z żelazem, gdy w surowcu szarym tylko 0,5—2,0 proc. węgla jest w związku chemicznym, a reszta t. j. 1,3—3,7 proc. jest tylko mechaniczną domieszką. Co się tyczy topliwości, to surowiec biały, zawierający najwięcéj węgla chemicznie połączonego, jest najłatwiéj topliwy, za to surowiec szary po stopieniu jest płynniejszym. Surowiec nie jest kowalnym, bo chociaż przy temperaturze czerwoności jest tak miękkim, iż można go z łatwością krajać za pomocą zwyczajnéj piły do drzewa, to jednakże pod uderzeniem młota rozpada się. Z powodu doskonałéj swéj płynności, surowiec szary jest wybornym na wyroby lane (*Giessereiroheisen*), wypełnia bowiem formy czysto i nader dokładnie, gdy surowiec biały krzepnie za zbyt łatwo, pozostawia tępe kanty, i tworzy zaklęśnięcia. Nadto surowiec szary jest tak miękki, że daje się dobrze toczyć, piłować, heblować i t. d.; gdy przeciwnie surowiec biały jest bardzo twardym, i opiera się wszelkiemu zwykłemu mechanicznemu obrabianiu. Szary surowiec po stopieniu będąc szybko ostudzony, z łatwością przechodzi w biały. I przeciwnie, przez powolne studzenie stopionego surowca białego, można znów otrzymać surowiec szary. Do wyrobu żelaza kutego i stali, szczególniéj nadaje się surowiec biały, i dlatego nazywają go też surowcem dla fryszerek lub pudlingarni (*Frischereiroheisen*).

Nietylko skład namiaru, ale także i temperatura pieca wywiera bardzo ważny wpływ na własności otrzymywanego surowca. Zdaje się, że zawsze przy jakimkolwiekbądź namiarze, najpierw powstaje biały surowiec, który następnie dopiéro, skutkiem działania bardzo wysokiéj temperatury, przechodzi w szary.

Jeżeli odtlenianie rudy odbywa się przy właściwie utrafionych wzajemnych do siebie stosunkach rudy, topników i paliwa, to taki bieg pieca nazywa się dobrym czyli garowym (*garer*, *Gargang*); wtedy otrzymuje się surowiec z należytą ilością węgla—przeważnie surowiec biały; żużel zaś przytém nigdy nie bywa ciemno zabarwionym, ponieważ przy dobrym biegu pieca zawiera on bardzo mało tlenku żelaza. Jeżeli zaś z powodu nadmiaru rudy a niedostatku paliwa, piec nie dosięga temperatury potrzebnéj do należytego nawęglenia żelaza, to często następuje niezupełne odtlenienie rudy, i znaczna część tlenku żelaza przechodzi w żużel, barwiąc go silnie ciemno-zielono. W tym razie bieg pieca nazywa się surowym (*Rohgang*, *übersetzter*, *scharfer*). Przy nadmiarze zaś paliwa, przez co piec dosięga zbyt wysokiéj temperatury, bieg będzie gorącym (*heisser*, *hitziger*, *übergarer Gang*), i wtedy otrzymuje się surowiec szary.

Dla uwidocznienia chemicznéj natury surowca, przytaczamy tu analityczne rezultaty badań chemicznych nad kilku jego odmianami: 1) surowiec zwierciadlisty (wytopiony z mieszaniny 14 cz. spatu żelaznego, z 9 cz. żelaziaka brunatnego); 2) surowiec kwiecisty, ze Styryi; 3) surowiec biały; 4) surowiec pstry;

5) surowiec szary (z żelaziaka brunatnego, wytopionego na węglu drzewnym); 6) surowiec szary (ze syderytu i żelaziaka brunatnego); 7) surowiec szary (z żelaziaka brunatnego ochrowatego, wyt. na koksie).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Węgiel chem. połączony	5,14	4,92	2,91	2,78	0,89	1,03	0,58
Grafit	0	0	0	1,99	3,71	3,62	2,57
Siarka	0,02	0,017	0,01	0	—	—	—
Fosfor	0,08	0	0,08	1,23	—	—	—
Krzem	0,55	0	0	8,71	—	—	—
Mangan	4,49	0	1,79	0	—	—	—

Kreska (—) oznacza, iż tego ciała nie szukano w danym surowcu, a 0, iż go nie znaleziono.

M. Buchner przy badaniu ilości węgla i krzemu zawartéj w różnych odmianach surowca, otrzymał następujące wypadki: (Cγ oznacza węgiel chemicznie połączony, Cβ węgiel mechanicznie domięszany).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Cγ	4,14	3,80	4,09	3,75	3,31	3,03
Cβ	—	—	—	—	—	—
Si	0,01	0,01	0,26	0,27	ślady	0,15

1, 2, 3 i 4 grubo-blaszkowaty surowiec zwierciadlisty, doskonale krystaliczny, 5 i 6 surowiec zadziorowy.

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Cγ	3,40	2,70	2,13	3,60	3,34	2,72
Cβ	—	—	—	—		
Si	0,14	0,12	0,10	0,66	0,10	0,20

7, 8, 9 surowiec biały błyszczący, 10 białe żelazo lane, 11 surowiec pstry, 12 surowiec mocno-pstry.

	13.	14.	15.	16.	17.	18.
Cγ	2,17	1,35	1,18	0,71	0,38	0,26
Cβ	2,11	2,47	2,42	2,79	3,28	3,83
Si	0,09	0,70	0,66	1,53	1,62	0,59

13 surowiec słabo-pstry, 14, 15 i 16 surowiec szary na odlewy, 17 surowiec gruboziarnisty (pienisty), 18 surowiec czarno-szary przewęglony.

Produkcya. Produkcya surowca w r. 1873, w ogólności wynosiła około 250 milionów centnarów cłowych niemieckich, które się rozdzielają w następujący sposób:

Anglija, Walija i Szkocyja . .	125,000,000	ctn. cło.
Francyja.	20,500,000	,,
Ameryka północna	45,000,000	,,
Niemcy	26,000,000	,,
(w téj cyf. Alzacyja i Lotaryngija	4,100,000)	,,
Belgija	8,900,000	,,
Austryja	6,950,000	,,
Rossyja	6,000,000	,,
Szwecyja.	4,500,000	,,
Luksemburg	1,100,000	,,
Australija	2,000,000	,,
Włochy	750,000	,,
Hiszpanija	1,200,000	,,
Norwegija	500,000	,,
Danija	300,000	,,
	248,700,000	ctn. cło.

Wartość całéj massy otrzymanego żelaza, wynosi około 2460 milionów marek niemieckich, czyli prawie 820 milionów rubli.

Z całéj massy otrzymywanego surowca, $^3/_4$ zostaje przerabianém na stal i żelazo kute, a tylko $^1/_4$ na odlewy.

Prusy w r. 1870 otrzymywały 19,679,117 ctn. cłow. surowca, która to ilość rozdziela się w następujący sposób na pojedyncze okręgi hutnicze:

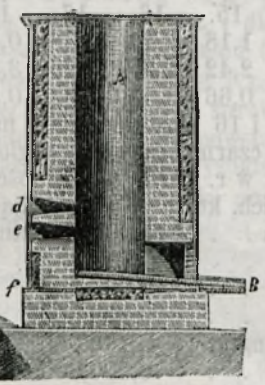
Wrocław. . .	4,752,642	ctn. cłow.
Halla. . . .	23,986	„
Dortmund . .	7,235,327	„
Bonn. . . .	6,638,635	„
Clausthal . .	1,028,527	„
	19,679,117	ctn. cłow.

Odlewy żelazne. Przetapianie surowca. Na odlewy żelazne najpowszechniéj używa się słabo-pstrego surowca szarego, który odznacza się spójnością swéj massy, mocą, ostrém wypełnianiem form, i dostateczną miękkością do mechanicznego obrabiania. Jakkolwiek do odlewania możnaby używać wprost surowca wypływającego z pieców wielkich (*Hohofenguss*), to jednakże oddaje się pierwszeństwo umyślnemu w tym celu przetapianiu (*Umschmelzbetrieb*) już gotowych płyt i gęsi surowcowych (*Flossen, Gänze*), co odbywa się w tyglach, albo w piecach szybowych lub płomienistych. Tygli (grafitowych lub z gliny ogniotrwałéj), używa się tylko do odlewania małych przedmiotów, i naraz przetapia się zwykle tylko 5—8 funtów żelaza. Najczęściéj jednakże do przetapiania surowca używa się oddzielnych pieców szybowych czyli kupolowych (kupolaków). Fig. 6 i 7 przedstawiają taki piec. Jestto cylindryczny piecyk szybowy, wysokości 2,5—3,5 metra, paliwo (węgle drzewne, koks) i surowiec nakładają się warstwami wylotem w szyb *A*; otwory *e i d* służą do osadzenia dyszy miechów, zaś otwór *B* służy do wypuszczania stopionego żelaza, i do chwili odlewania jest zalepiony gliną. Skoro stopiony surowiec dosięgnie otworu *e*, otwór ten zalepia się gliną, a dyszę pierwotnie w nim osadzoną przekłada do otworu *d*. Stopiony surowiec albo odrazu doprowadza się do właściwych form, albo napełnia się nim żelazne łyżki lub kubły pokryte gliną (*Giesspfannen*), w których przenosi się go na oznaczone miejsce i wylewa w formy. Także i przy tém topieniu zastosowanie gorącego powietrza do miechów, spowodowało bardzo znaczną oszczędność paliwa.

Fig. 6.



Fig. 7.



Nakoniec przetapianie surowca odbywa się jeszcze w zwyczajnych piecach płomienistych w ten sposób, iż surowiec topi się na trzonie pieca (*Schmelzherd*) w kierunku swéj długości cokolwiek pochylonym, ku dołowi zwężonym, pokrytym piaskiem. Stopiony surowiec zbiera się w téj części pieca, gdzie trzon jest najwęższy i najniżéj położony, i tym sposobem dostaje się do znajdującego się tamże otworu upustowego (*Stichloch*). Na ognisku pali się węgiel kamienny, którego płomień przeszedłszy przez próg oddzielający ognisko od trzonu (*Feuerbrücke*), prze-

chodzi następnie po nad trzonem w kierunku całéj jego długości, i ostatecznie wstępuje do wysokiego komina. Również jak przy piecach kupolowych tak i tu, topiony surowiec można, albo wprost wypuszczać do form, albo wlewać go do nich za pomocą łyżek. W piecu płomienistym można przetapiać naraz więcéj niż 50 ctn. surowca. Należy jednak mieć na uwadze to, iż surowiec w piecach płomienistych spotykając się z powietrzem, odwęgla się do pewnego stopnia, i staje się nieużytecznym do wyrobu odlewów delikatniejszych.

Formowanie. Przygotowywanie form jest jedném z najgłówniejszych i najtrudniejszych zadań sztuki odlewania z żelaza. Zależnie od materyjałów z jakich forma jest wyrobioną odróżniają: 1) odlewanie dokonywane w formach z piasku, który musi być tak drobnym, aby najdelikatniejsze przedmioty dawały się w nim odciskać, i tak spójnym, aby się najostrzejsze kanty nie rozsypywały; musi zawierać tyle gliny, aby za dodaniem wody zbijał się w grudki, a przez dodanie pyłu węglowego musi być tak spulchnionym, aby para wodna wydzielająca się za zetknięciem się płynnego żelaza z formą, z łatwością mogła uchodzić. Do robienia odlewów na jednéj stronie płaskich, np. krat, tablic, kół i t. d. surowiec wypuszcza się wprost z pieca (*Herdguss*) do form tak odciśniętych na podłodze huty, aby ich górna powierzchnia była poziomą; zaś przedmioty bardziéj złożone np. garnki i t. d. odlewa się w skrzynkach (*Kastenguss*). Formy piaskowe nie suszą się przed napełnianiem ich żelazem; 2) odlewanie w formy z gliny i piasku (*Masseguss*), które muszą być przed odlewaniem starannie wysuszone; 3) odlewanie w formach z gliny (*Lehmguss*), odsianéj i zarobionéj wodą, a dla uchronienia od pękania zawierającéj domięszany gnój koński; 4) odlewanie w kapslach (*Schalenguss, Kapselguss*), odlew twardy w formach z lanego żelaza. Tego ostatniego odlewania używa się bardzo rzadko, a mianowicie tylko do wyrobu walców (*Hartwalzen*) do walcowni blachy, i kół do kolei żelaznych, wymagających znacznéj twardości. Opiera się ono na tém, iż surowiec szary skutkiem gwałtownego oziębienia w formach żelaznych (*Coquillen*), łatwo przechodzi w twardy surowiec biały, jeżeli nie w zupełności to przynajmniéj w jego warstwach zewnętrznych. Tym więc sposobem można odlewać walce, które na swéj powierzchni są bardzo twarde, a jednak, z powodu iż wnętrze ich jest z surowca szarego, nie są ani kruche ani téż łamliwe.

Najczęściéj w formach z piasku odlewają się płyty, koła, kraty, sztaby rusztowe i t. d. Form z piasku i gliny używa się wtedy, jeśli zachodzi obawa rozsypania się formy piaskowéj, a mianowicie do odlewu rur żelaznych i dział. Do wyrobu tych ostatnich używa się głównie surowca pstrego, posiadającego obok rozciągliwości i elastyczności swéj massy jeszcze i pożądaną twardość; zdaje się jednak iż w niedalekiéj przyszłości, jak o tém przekonywają wyroby Kruppa w Essen, surowiec i w ogóle spiże działowe zostaną zastąpione przez stal laną. Nakoniec form gliniano-piaskowych używają téż i do wyrobu różnych towarów galanteryjnych (np. kałamarzy, lichtarzy, pierścieni i t. d.). Odlewania w formy gliniane używa się do wyrobu bardzo wielkich przedmiotów, a zwłaszcza takich, do których nie chcemy lub nie możemy robić umyślnych modeli, jak np. wielkich kotłów, dzwonów i t. d. Przy tém odlewaniu odróżnia się trzy części formy:

a) jądro mające wielkość i kształt wewnętrzny odlewanego przedmiotu,
b) model (*Hemd, Eisenstärke*) i
c) płaszcz (*Einhüllung des Models*).

Formy gliniane muszą być mocno wysuszone. Odlewanie artystycznych przedmiotów np. pomników, figur i t. d. (*Kunstguss*) również uskutecznia się w formach

POLITECHNIKA WARSZAWSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA
C. 100831
Biblioteka Główna

glinianych, lecz pod tym względem w ostatnich czasach cynk zaczyna zastępować miejsce surowca.

W razie takich przedmiotów, które mają wiele wypukłości na swéj powierzchni, a mianowicie posiadających takie kształty, iż cząstkowe odejmowanie płaszcza nie dałoby się na nich uskutecznić, np. nagrobki, kominki salonowe, figury i t. d., na wypaloném jądrze nakłada się model z wosku. Ten model woskowy otrzymuje się w ten sposób, iż z oryginalnego modelu odlewa się formę gipsową, która rozcina się na tyle kawałków, ile potrzeba do wygodnego odejmowania płaszcza, i dopiéro w każdéj z takich pojedynczych części, odlewa się odpowiednią część modelu z wosku. Kawałki modelu odlanego z wosku, składają się razem na jądrze, i za pomocą pędzla, wielokrotnie pokrywają delikatną warstewką mieszaniny szlamowanéj gliny z niewielką ilością grafitu, i ostatecznie oblepiają warstwą gliny zarobionéj z szerścią bydlęcą. Po wysuszeniu gotowéj formy, wosk wytapia się przez lekkie ogrzewanie przygotowanéj formy.

Wykończanie. Po odlaniu, otrzymane przedmioty muszą być wykończane, za pomocą mechanicznego obrobienia, a mianowicie poprzelewane brzegi trzeba poodtrącać, przytopiony piasek z powierzchni oddalić i t. d. Często muszą być jeszcze świdrowane (np. działa) lub toczone (różne części maszyn), cyzelowane, heblowane, dziwerowane i szlifowane. Ponieważ wyroby lane skutkiem nagłego oziębienia nabierają na swéj powierzchni takiéj twardości, jakby były lane z białego surowca, a przez to nie dają się obrabiać dłutem ani pilnikiem i t. d., dlatego takim odlewom należy nadawać pożądaną miękkość, co odbywa się za pomocą temperowania czyli r o z m i ę k c z a n i a (*Adouciren*, *Anlassen*). T e m p e r o w a n i e polega głównie na dłuższém ogrzewaniu bez przystępu powietrza, i bardzo powolném studzeniu, i jest skutkiem zmiany f i z y c z n é j lub c h e m i c z n é j. W pierwszym razie przy którym żadna zmiana chemiczna niema miejsca, przemiana twardego surowca na miękki, jest tylko skutkiem przełożenia się cząstek, a przedmioty do tego przeznaczone powlekają się gliną i wypalają między węglami, albo tylko poprostu pokryte suchym piaskiem, albo w kapslach wyłożonych miałem węglowym. W tym ostatnim jednak razie nie powinny one być wystawiane na zbyt długie działanie temperatury żywéj czerwoności. Jeżeli nadto, odlane przedmioty mają przez temperowanie nabrać jeszcze i pewnych pożądanych własności, zbliżających je do stali lub żelaza sztabowego, np. większą wytrzymałość, to przez oblepianie ich i dłuższe wypalanie, musimy starać się o wywarcie na nich właściwego działania chemicznego, a mianowicie o dostateczne odwęglenie. Dlatego w tym razie do oblepiania używa się właściwego proszku cementowego, złożonego z węgla, popiołu z kości, zędry żelaznéj, tlenniku żelaza i braunszteinu, albo tlenku cynku. O d l e w s u r o w c o w y równomiernie odwęglony w całéj swéj massie, nazywa się k o w a l n y m (*hämmerbarer*, *schmiedbarer Eisenguss*, *Fonte malléable*). Tym sposobem otrzymują obecnie niezliczoną massę drobnych przedmiotów z żelaza lanego, które dawniéj wykuwano, np. klucze, szczypce do świéc, sprzączki i t. d. Nakoniec powierzchnie takich wyrobów można jeszcze stalować, i tym sposobem otrzymują się lane nożyczki, noże (a nawet brzytwy), zaledwie że dające się odróżnić od rzeczywiście stalowych.

Lane wyroby surowcowe często bywają pociągane pokostem, robionym ze smoły, z węgli kamiennych i grafitu, z oleju lnianego i sadzy, albo téż bronzują się lub polerują.

Emaliowanie naczyń surowcowych. Kuchenne naczynia surowcowe, czyli zwyczajne lane garnczki żelazne, dla ochrony od działania słabych kwasów, zwykle na wewnętrznéj swéj stronie bywają pokrywane emalią czyli polewą. To polewanie odbywa się przez pokrywanie danéj powierzchni naczynia (oczyszczonéj od rdzy sła-

bym kwasem siarczanym) zaprawą, złożoną z wody, boraksu, kwarcu, spatu polnego i gliny, poczém posypuje się tak otrzymaną wilgotną powierzchnię, proszkiem złożonym ze spatu polnego, sody, boraksu i tlenku cyny, a następnie wypala aż do stopienia się w ten sposób nałożonéj polewy.

Tak zwane g l a z u r o w a n e ż e l a z o (*glasirtes Eisen*) wyrabiane we Francyi, jest tylko pewnego rodzaju żelazem polewaném, którego polewa otrzymuje się przez stopienie 130 części szkła flintglasu z 20,5 cz. węglanu sodu, i 12 cz. kwasu bornego. Wyroby z żelaza glazurowanego używają się głównie zamiast cynkowych, lub z blachy cynowanéj, szczególniéj zaś żelazo to zastosowywa się do wyrobu form cukrowych i naczyń krystalizacyjnych do kwasu stearynowego.

b) Żelazo kute czyli sztabowe.

Dawniéj w ogólności [1]), a obecnie jeszcze w Styryi, Illiryi, we Włoszech, w Szwecyi, Indyjach Wschodnich, na Borneo i Madagaskarze wytapianie sztabowego czyli kutego żelaza, jak to już było nadmienioném na str. 7 i 8, odbywało się bezpośrednio z rudy, przez odtlenianie jéj węglem w ognisku zasilaném miechami, i natychmiastowe wykuwanie otrzymanéj ciastowatéj massy żelaznéj (robienie tak zwanego d u l a). Obecnie prawie zupełnie zarzucono już tę metodę (metoda katalońska, *Luppenfrischerei*, *Rennarbeit*), i w ogólności otrzymują najpierw surowiec, a następnie dopiéro z niego żelazo sztabowe. Proces, za pomocą którego surowiec przechodzi w żelazo sztabowe czyli kute, walcowane, fryszerskie t. j. świeżone, nazywa się procesem świeżenia czyli fryszowania, i polega na oddaleniu z żelaza przez utlenianie większéj części węgla i innych ciał obcych. Do świeżenia używa się tylko s u r o w c a b i a ł e g o, zawierającego jak najmniéj węgla, ponieważ taki surowiec przed swém topieniem rozmięka, długo pozostaje płynnym, i tym sposobem przedstawiając bardzo znaczną powierzchnię łatwiéj ulega utleniającemu działaniu powietrza. Prócz tego, węgiel chemicznie połączony z żelazem, łatwiéj się spala, niżeli grafit szarego surowca.

Świeżenie odbywa się:

1) w ogniskach (świeżenie ogniskowe czyli niemieckie); według téj metody stopione żelazo spada kroplami w strumieniu powietrza;

2) w piecach płomienistych (czyli pudlowych, metoda angielska) przez zetknięcie się powietrza ze stopionym surowcem;

3) według metody B e s s e m e r a, za pomocą wdmuchiwania powietrza z dołu do góry, w massę stopionego surowca. (Ta metoda otrzymywania żelaza sztabowego, będzie opisaną dopiéro przy wyrobie stali).

Świeżenie ogniskowe. Przy ś w i e ż e n i u o g n i s k o w é m czyli f r y s z e r k o w é m powietrze dopływające z miechów, najpierw spotyka się w ognisku *a* (fig. 8), ze stopionym surowcem (białym, gdyż szary surowiec musi być zamienionym na białą modyfikacyą czyli surowiec rafinowany—*Feineisen*, *Feinmetall*),

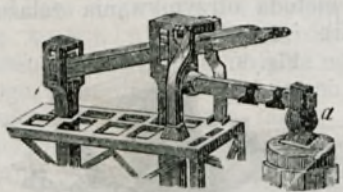
Fig. 8.



[1]) O nowych metodach C h e n o t a, U c h a t i u s a i innych, jako służących do bezpośredniego otrzymywania żelaza i stali wprost z rud, podane są bliższe wiadomości przy wyrobie stali.

który nakłada się w ognisko w formie tablic 1—1,3 metra długości, 27 ctm. szerokości, i 4—9 ctm. grubości. Ognisko *a*, czyli czworokątne zagłębienie trzonu *b* jest wyłożone żelaznemi płytami, zwanemi o s t a w a m i i przez dyszę *c* jest zasilane dostateczną ilością powietrza. Najpierw ognisko napełnia się rozżarzonémi węglami, następnie się miechy puszczają, kładą się gęsi surowcowe na trzon *b*, a w miarę ich obtapiania, posuwają się głębiéj w ognisko. Działaniem powietrza z miechów, węgiel surowca bezustannie spala się na kwas węglany, a stopiony surowiec zostaje przez to odwęglonym. Jednocześnie jednak z utlenianiem węgla, ma miejsce i utlenianie żelaza, a powstały tym sposobem tlenek łączy się z krzemionką, pochodzącą: 1) z piasku przylegającego do gęsi, 2) z utlenienia krzemu zawartego w surowcu i 3) z popiołu drzewnego. Skutkiem tego wytwarza się tak zwany żużel s u r o w c o w y (albo fryszerski), który na 100 cz. zawiera 68,84 cz. tlenku żelaza, i 31,16 cz krzemionki [1]). Żużel ten pływa na powierzchni stopionego surowca i od czasu do czasu zostaje odprowadzanym, jednakże nigdy do tego stopnia, aby powierzchnia żelaza została całkowicie obnażoną. Ten żużel po domieszaniu zędry (tlenotlenniku żelaza), używa się przy następném topieniu, jako środek odwęglający. Jeżeli bowiem surowiec wypalać z tlenotlennikiem i krzemianem tlenku żelaza, to tlen z tlenotlenniku łączy się z węglem surowca, i tym sposobem otrzymuje się żelazo sztabowe. Przy świeżeniu oprócz węgla, jeszcze utleniają się inne ciała zanieczyszczające surowiec, a mianowicie: glin, fosfór, mangan i t. d., i jako glinka, kwas fosforny, tlenek manganu i t. d. przechodzą w żużel. Po stopieniu dostatecznéj massy żelaza, spuszcza się nadmiar żużla, i z powodu już częściowego odwęglenia nieco zgęstniałą massę surowcową, często się miesza i wystawia na silne działanie powietrza z miechów. Czynność ta (w y ł a m y w a n i e d u l a) przedłuża się dotąd, dopóki surowiec gęstniejący (zsiadając się) garowym nie będzie. Tworzący się przy tém żużel staje się ciągle bogatszym w tlenek żelaza i przechodzi nakoniec w garowy (mniéj więcéj składu $Si\,O_4\,Fe$), który również jak żużel surowcowy w pomieszaniu z zędrą, służy do odwęglania surowca. Ż u ż e l g a r o w y nigdy nie jest krystalicznym, lecz zawsze zbitym i ma większy ciężar właściwy jak ż u ż e l s u r o w c o w y. Po pierwszém wyłamywaniu dula (*Rohaufbrechen*), robotnik przystępuje do drugiego wyłamywania (*Garaufbrechen*), połączonego z g a r o w é m t o p i e n i e m, a to dla tego, aby przy pomocy wyższéj temperatury, stopić prawie gotowe już żelazo, i tym sposobem ułatwić oddzielenie się żużla. Po skończoném topieniu garowém wyjmuje się z ognia gotową bryłę żelaza, czyli tak zwany d u l albo l u p ę (*Klump*, w i l k) i natychmiast poddaje pod działanie wolno bijącego w i e l k i e g o m ł o t a (*Aufwerfhammer a* fig. 9), poruszanego zwykle za pomocą wody. Działaniem młota (przez m ł o t o w a n i e albo c y n g o w a n i e) nadaje się dulowi właściwą formę, i zawarte w nim jeszcze cząstki żużla zostają wyciśnięte, poczém dul rozcina się na kawały zwane s z e r b e l a m i (Schirbel), a te następnie przekuwane są w sztaby. Ze 100 cz. surowca przecięciowo otrzymuje się 70—75 cz. żelaza sztabowego.

Fig. 9.



Metoda szwedzka. M e t o d a s z w e d z k a (*Wallonenschmiede*) tém się odróżnia od zwyczajnéj metody ogniskowéj czyli niemieckiéj, że do przerabiania używa się często niewielkich ilości surowca i że się nie dodaje żużla. Odwęglanie

[1]) M i t s c h e r l i c h, H a u s m a n n, F. B o t h e i inni okazali, że zdarzający się krystaliczny żużel surowcowy posiada skład i krystaliczną formę oliwinu.

odbywa się tylko przez działanie tlenu powietrza. Ta metoda wymaga znacznéj ilości paliwa, a nadto nie mało żelaza się utlenia; lecz zato wyrobione żelazo sztabowe nie zawierając wcale żużla, jest spójniejszém i bardziéj zbitém.

Proces pudlowy. Proces pudlowy czyli świeżenie w piecu płomienistym. W krajach, w których z powodu wysokiéj ceny węgli drzewnych nie można ich używać do świeżenia surowca, używają w tym celu węgli kamiennych. Pierwotnie tylko w Anglii a obecnie prawie w całéj Europie, zamiast węgli drzewnych są używane węgle kamienne do świeżenia surowca, ponieważ pozwalają na rozwinięcie fabrykacyi na większą skalę. A chociaż żelazo świeżone przy pomocy węgla kamiennego nie jest tak dobrém, jak świeżone na węglach drzewnych, to jednakże ze względów ekonomicznych ta metoda okazała się praktyczną. Ponieważ zaś z powodu siarki zawartéj w węglach kamiennych, surowiec nie może się z niemi stykać, ztąd do świeżenia surowca przy pomocy węgli kamiennych trzeba używać pieców płomienistych, w tym razie zwanych piecami pudlowemi (*Puddelöfen*).

Piece pudlowe. Fig. 10 przedstawia taki piec z zewnątrz, a fig. 11 w przecięciu podłużném; lit. *F* oznacza ruszt, *A* trzon, a *C* kanał, przez który gazy dostają się do komina. Trzon *A* składa się z czworograniastéj skrzyni żelaznéj, do któréj powietrze atmosferyczne może się bez przeszkody dostawać ponad rusztem. Ten trzon pokrywa się warstwą żużla z dodatkiem zędry i rozgrzewa aż do rozmiękczenia wierzchniéj warstwy. Surowiec (najlepiéj biały) przeznaczony do odwęglania, nakłada się do pieca w ilościach od 300—350 fun., rozgrzewa do miękkości, a następnie za pomocą żelaznych haków rozgarnia na trzonie i przy ciągłém ogrzewaniu miesza (pudluje). *D* oznacza otwór roboczy dający się z łatwością otwierać, lub zamykać. Nad ciastowatém żelazem pokazują się niebieskawe płomyki pochodzące ze spalenia się tlenku węgla, przyczém żelazo coraz bardziéj staje się ciągłém i tężeje. Największa część żużla tworzącego się przy tym procesie odpływa po równi pochyłéj *B*, i za pomocą umyślnego otworu zostaje od czasu do czasu wypuszczaną. Po skończeniu świeżenia czyli po wyrobieniu lupy, żelazo rozpostarte na trzonie zbija się w bryły i pod wielkim młotem (*Stirnhammer*, młot czołowy), albo za pomocą walców uwalnia od przylegającego doń żużla. Gdzie do pudlo-

Fig. 10.

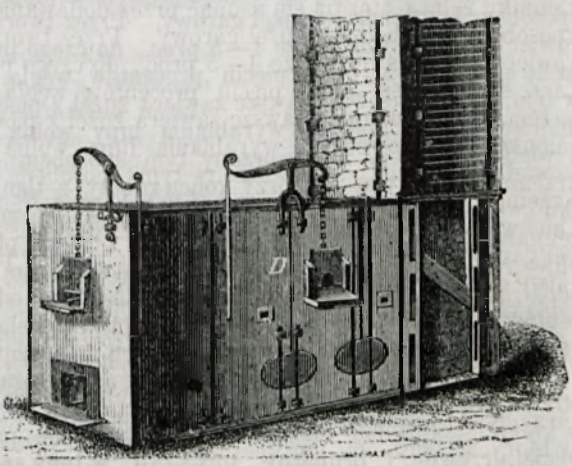
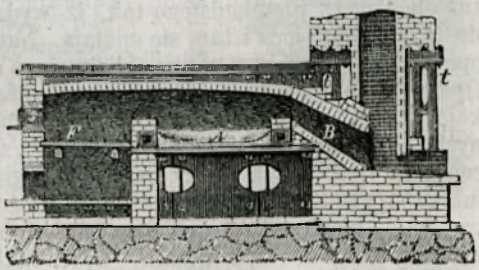


Fig. 11.



wania trzeba używać surowca szarego, wtedy, jak o tém wyżéj było nadmienione, przed świeżeniem w piecach pudlowych trzeba surowiec za pomocą przetopienia w piecach płomienistych zwanego rafinowaniem czyli feinowaniem zamienić na białą odmianę surowca, czyli surowiec rafinowany (*Feinmetall*, *Feineisen*).

Teorya pudlowania. Teorya pudlowania żelaza jest następująca: przez działanie powietrza przepływającego po nad żelazem stopioném na trzonie tworzy się dosyć znaczna ilość tlenotlenniku żelaza, który swym tlenem spala węgiel zawarty w surowcu, i tym sposobem wydziela się tlenek węgla pod postacią pojedyńczych pęcherzyków gazu, które spotykając się z tlenem powietrza, palą się niebieskim płomieniem na kwas węglany. W miarę coraz dalszego odwęglania, massa staje się trudniéj topliwą i w jéj wnętrzu pojawiają się bryłki żelaza kutego, których ilość ciągle wzrasta, a które przez ciągłe mięszanie urabianéj lupy, zbijają się ze sobą (szwejsują). W skutek tego surowiec wydziela się z pomiędzy nich i coraz więcéj się odwęgla. W praktyce jednakże proces ten nie odbywa się tak prostym sposobem. A pochodzi to ztąd: 1) że nie łatwo wprowadzić tlenotlennik żelaza w dokładne zetknięcie się ze wszystkiemi cząstkami surowca, a ztąd często tlennik żelaza pozostaje śród cząstek żelaza osłabiając ich spójność. Ten nadmiar tlenniku żelaza starają się usunąć przez dodawanie żużla surowcowego, który tym sposobem przechodzi w żużel garowy. Przez tworzenie się tlenotlenniku żelaza surowiec traci na swéj wadze 4—5 proc., do czego przybywa jeszcze strata pochodząca ze spalenia się około pięciu procentów węgla. Druga znów przyczyna leży w tém, 2) że surowiec zawsze zawiera żużel z pieców wielkich, przytopioną krzemionkę i t. d. Podczas wyrabiania lupy wolna krzemionka łączy się z żużlem z wielkiego pieca, a utworzony tym sposobem żużel zawierający wiele kwasu krzemnego, spotyka się przy końcu roboty z tlenkiem żelaza, (z powodu niedostatku węgla do odtleniania) oddaje mu część kwasu krzemnego i przechodzi w żużel garowy silnie przylegający do ścian i trzonu pieca, gdy tymczasem trudno-topliwy żuzel z wielkiego pieca mięsza się z żelazem. Żużel ten nadzwyczaj trudno oddzielić, a obecność jego w żelazie w ilości dochodzącéj do 2 lub nawet więcéj procentów, objaśnia w sposób stanowczy, dlaczego żelazo podobne nader łatwo pęka.

Pudlingarnie gazowe. W najnowszych czasach do ogrzewania pieców pudlowych zamiast węgla i powietrza, zaczęto używać gazów wylotowych, albo też gazów otrzymywanych w gienerat orach. Tak zwykle nazywają szybowe ogniska, w których skutkiem niezupełnego spalania się paliwa (kawałki drzewa, drobny węgiel drzewny i brunatny, torf i t. d., w inny sposób trudne do zużytkowania), wytwarzają się gazy mniéj więcéj składem swoim zbliżające się do gazów wylotowych, jednakże przeważnie zawierające tlenek węgla. Gienerator znajduje się tuż obok pieca płomienistego tak, iż wydzielające się w nim gazy bez straty ciepła dostają się do pieca i tam się spalają. Nadto używają od kilku lat regieneracyjnego opalania według systematu Siemensa, którego działanie jest najsilniejszém. Opalanie to opiera się na téj saméj zasadzie, na jakiéj polega budowa maszyny kalorycznéj. Tak bowiem jak w maszynie kalorycznéj używa się siatek drucianych, aby ciepło z uchodzącego powietrza zatrzymać, a następnie oddać dopływającemu powietrzu, tak i przy gazowym regieneracyjnym systemie Siemensa, komory lub kanały są zabudowane kratowato ułożonemi cegłami ogniotrwałemi, w celu zatrzymania ciepła gazów uchodzących kominem i następnie dla zużytkowania go znowu przy paleniu. Jeżeli mamy dwie takie komory, to przez kolejne naprzemian przyjmowanie i oddawanie przez nie ciepła zyskujemy najpierw znaczną ilość ciepła, którą inaczéj stracilibyśmy, i daléj zyskujemy jeszcze to, że ognisko zasilane gorącém powietrzem daje znacznie wyższą temperaturę. Prócz tego działanie przyrządu Siemensa nie zatrzymuje się, albowiem dwie inne komory służą do podgrzewania paliwa,

z którego w tym celu przy pomocy gieneratora otrzymują się gazy. W ogólności w przyrządzie Siemensa zarówno powietrze jak i gazy do palenia muszą przechodzić przez dwie komory, naprzemian pochłaniające i oddające ciepło.

Żelazo zawierające fosfor uwalnia się od niego przez dodawanie, podczas pudlowania, tak zwanéj mięszaniny Schafhäutla, składającéj się z braunsteinu, soli kuchennéj i gliny. Według Richtera do utleniania siarki zawartéj w surowcu glejta ołowiana jest lepszą niż braunstein. Proponowano też i zastosowanie przegrzanéj pary wodnéj do oddalania siarki, a w najnowszych czasach próbowano, czy nie udałoby się oddalać fosforu i siarki (metoda Hendersona) przez dodawanie do stopionego żelaza fluspatu lub jakich stosownych połączeń jodu np. jodku potasu, aby tym sposobem wytworzyć lotne połączenia jodu z siarką i fosforem.

Metoda Ellershausena. Metoda Ellershausena od r. 1869 zaprowadzona w wielu fabrykach przedstawia tę od innych różnicę, że w niéj jeszcze płynny surowiec zaraz po wypuszczeniu go z pieca wielkiego, miesza się ze sproszkowaną rudą, co ma służyć nietylko do otrzymania lepszego produktu, lecz także do zwiększenia produkcyi i skrócenia roboty pudlowania.

Walcowanie żelaza sztabowego. Żelazo sztabowe czyli kute oczyszczone od żużla za pomocą wielkiego młota, albo właściwych machin ugniatających (*Quetschmaschine*, *Quetschwerke*), albo między walcami (*Walzwerke*), poddaje się dalszemu przerabianiu w walcowni na żelazo sztabowe handlowe (*Grobeisen*). Figura 12 przedstawia jeden z systematów walców używanych w tym celu. *BB'* i *AA'* są dwie pary rowkowanych (kanelowanych) walców surowcowych, z których *AA'* służy do walcowania sztab płaskich, *BB'* zaś do kwadratowych. Za pomocą śrub *o o* walce górne można dowolnie zbliżać do walców dolnych; przez rury *i i* dopływa woda na zbytecznie rozgrzewające się części walców. Przyrząd *MN* służy do przerywania komunikacyi z machiną poruszającą. Tryby *F* i *c* poruszają tryby *F'* i *c'* a te znów walce górne *A'* i *B'* w kierunku odwrotnym do obrotu walców *A* i *B*. Żelazo pod wielkim młotem ukute w odpowiednią formę, jeszcze rozpalone, dostaje się najpierw między najszersze otwory między walcami,

Fig. 12.

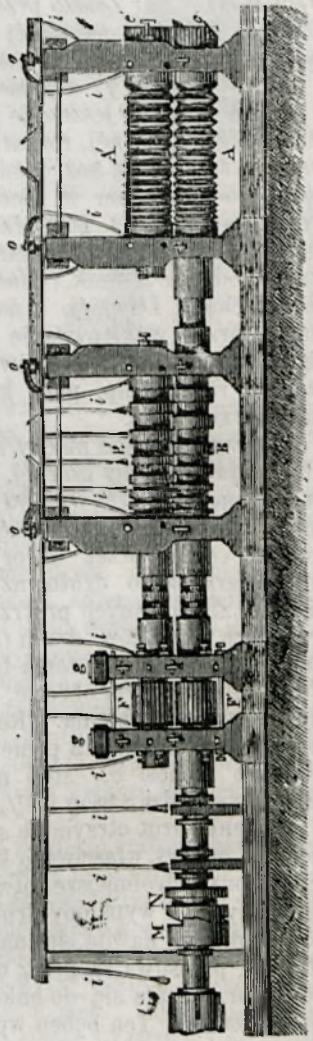
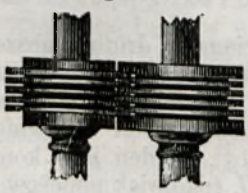


Fig. 13.



a następnie przechodząc przez coraz węższe, rozpłaszcza się i wydłuża. Bardzo cienkie pręty wycinają się w oddzielnych przyrządach (*Schneidewerke* fig. 13) złożonych naprzemian z większych i mniejszych stalowanych tarcz, silnie osadzonych na walcach.

W handlu odróżniają żelazo sztabowe kwadratowe t. j. takie, którego sztaby przedstawiają w przecięciu kwadrat (kwadratówka), — płaskie, którego przecięcie może być wszelkiego rodzaju prostokątem, i okrągłe, t. j. z przecięciem okrągłém. Najcieńsze sztaby żelaza płaskiego, zowią się żelazem wstęgowém (*Reifeisen*). Żelazem karbowaném (*Zaineisen, Krauseisen*) albo fałdowaném nazywa się żelazo kwadratowe z karbowaną powierzchnią (odciski młota); żelazem gwoździarskiém nazywają się cienkie sztaby żelaza kwadratowego; nakoniec pod nazwą żelaza modelowego (*Façoneisen*) odróżniają żelazo sztabowe o najrozmaitszém przecięciu, np. szyny kolejowe i t. p.

Wyrób blachy. Żelazo przeznaczone do wyrobu blachy, musi być miękkie i ciągłe dlatego, aby jak najdłużéj mogło wytrzymywać obrabianie przy stopniowo zniżającéj się temperaturze, nie stając się kruchém. Zwykle odróżniają małe i duże blachy, a ponieważ pierwsze zwykle bywają cynowane czyli pobielane, przeto jeszcze je nazywają białemi i czarnemi. Wcelu wyrobienia blachy czarnéj, rozżarzone żelazo sztabowe płaskie, tak jak wychodzi z pod walców, rozcina się nożycami (zwykle poruszanemi parą) na małe tablice (*Stürze*), które po rozgrzaniu w piecach płomienistych, spłaszczają się między walcami. Przesuwanie płyty powtarza się cztery razy, a za każdém przesunięciem walce ześrubowywują się coraz bardziéj. Zanim żelazo dostanie się pod walce, trzeba z niego oddalić tlennik (*Glühspan*), bo inaczéj ten ostatni, odcisnąłby się na jego powierzchni. Dawniéj, a nawet i dziś jeszcze w niektórych miejscach, wyrabiają blachę przez wyklepywanie młotem (blacha klepana), a jakkolwiek taka blacha nigdy nie jest dokładnie równo rozklepaną w całéj swéj massie, to jednakże w niektórych razach, np. przy kotłach parowych, oddaje się jéj pierwszeństwo przed blachą walcowaną.

Przygotowanie blachy białéj i galwanizowanéj czyli cynkowanéj podobnie się odbywa jak i blachy czarnéj. Pobielanie zaś blachy jest opisaném przy cynie.

Wyrób drutu. Do wyrobu drutu używa się żelaza ciągłego, mocnego, a w rozłamie włóknistego. Dawniéj wyciągano żelazo w druty, przeciągając go za pomocą cęgów przez otwory tak zwanéj drutownicy. Obecnie w tym celu do grubszego drutu używa się walców, a do cienkiego—właściwych, odpowiednio zbudowanych przyrządów (*Ziehscheibe*). Walców używa się tylko do najgrubszych rodzajów drutu (aż do $^1/_4$ cala grubości). Używane w tym celu przyrządy, złożone są z systemu trzech walców, z odpowiedniemi w nich wyżłobieniami. Walce te przy swym obrocie, chwytają zatknięty między nich pręt żelazny, i wciągają w owe wyżłobienia. Ruch tych walców jest tak szybki, iż dochodzi do 240 obrotów na minutę, a ponieważ średnica ich wynosi 8 cali, ztąd szybkość ich na obwodzie wynosi 8,7 stóp na sekundę, czyli w ciągu jednéj sekundy z pomiędzy walców wychodzi 8 stóp i $4^1/_2$ cala drutu.

Cienki drut otrzymuje się za pomocą przeciągania drutu grubszego przez nieruchome otwory właściwego kształtu jakiego twardego ciała, powtarzając czynność przez coraz drobniejsze otwory, dopóki drut nie nabierze pożądanéj grubości. Glijowany czyli wypalony drut, który między walcami został wyciągnięty aż do $4^1/_2$ linii średnicy, nawija się na kołowrot *A* (fig. 14). Jeden jego koniec nieco zaostrzony, przesuwa się przez otwór drutownicy *B*, cokolwiek mniejszy jak średnica drutu i przyczepia się do haka *c* (fig. 15) na stożkowatym bębnie *C* (*Ziehscheibe, Leier, Bobine*). Ten bęben wprawia się w ruch za pomocą poziomego wału *D* i osa-

dzonego na nim systemu kół zębatych. Zresztą fig. 14 i 15 dostatecznie już same przez się objaśniają całą budowę tego przyrządu. Kształt otworów drutownicy, wywiera bardzo ważny wpływ na rezultat roboty. Dla otrzymania dobrego drutu okrągłego, otwory muszą być dokładnie okrągłe i jak najgładsze. Gdyby otwory szły cylindrycznie przez całą grubość drutownicy, t. j. posiadały wszędzie równe przecięcie, to w największéj liczbie razy, łatwiéj byłoby raczéj drut zerwać, niż go przeciągnąć. Z tego powodu, zwykle otwory drutownicy robią się lejkowate. Drutownica jest ze stali, a do wyciągania bardzo delikatnych drutów, używa się nawet drogich kamieni przedziurawionych. Druty żelazne można przeciągać najwyżéj trzy do pięciu razy bez potrzeby nowego glijowania. Jeżeli drut nie był wypalony w dokładnie

Fig. 14.

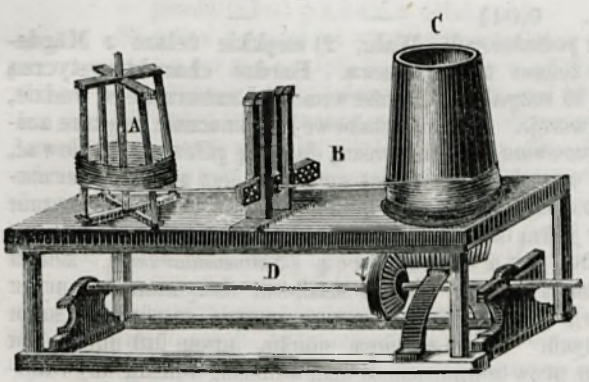
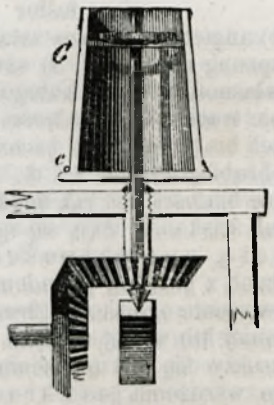


Fig. 15.



zamkniętych naczyniach, to na jego powierzchni tworzy się tlennik żelaza, który przed przeciąganiem należy starannie oddalić za pomocą przemywania (bejcowania) w kwasie siarczanym. Przy tém zauważono, iż jeśli kwas siarczany zawiera cokolwiek koperwasu miedzianego, to delikatna powłoczka miedzi, osadzona na drucie, znacznie ułatwia jego przeciąganie, z powodu zmniejszenia tarcia. Najcieńszy drut żelazny znajdujący się w handlu, ma $^1/_{166}$ cala średnicy; nazywają go drutem ołowianym (*Bleidrath*). Często dla ochrony drutu od utleniania, pokrywają jego powierzchnię cynkiem (cynkują). Drut przez silne ogrzewanie, czyli tak zwane glijowanie, traci swoją kruchość, dla tego też drut używany do drutowania, jak to zresztą każdemu jest rzeczą wiadomą, musi być przedtém glijowany, aby był mocniejszym i nie tak łatwo łamliwym. Dla górnictwa, żeglugi i telegrafów podwodnych, ważném jest bardzo nie zbyt dawne zastosowanie drutu do wyrobu lin drucianych, które kręcą się w ten sam sposób z drutu, jak zwyczajne liny z włókien konopnych. Liny druciane, obecnie w kopalniach prawie powszechnie używane zamiast lin konopnych i łańcuchów, przedstawiają większe bezpieczeństwo a zarazem znaczną oszczędność w wydatkach.

Własności żelaza sztabowego. Żelazo sztabowe czyli kute, jest pewnego rodzaju agregatem (zlepieńcem) złożonym z włókien, które według Fuchsa są utworzone przez ułożenie się obok siebie niezmiernie małych kryształków. Przez silne wstrząśnienia, uderzenia i t. d., a także przez rozpalanie i oziębianie w wodzie, spójność między temi najdrobniejszemi cząstkami zostaje zerwaną, i włóknista budowa przechodzi w ziarnistą, a żelazo w tym razie staje się mniéj wytrzymałém, jak to okazuje doświadczenie na osiach wagonów kolejowych i łańcuchach. Żelazo ma barwę jasno-szarą, rozłam ziarnisty lub włóknisto zadziorowy; ciężar właściwy 7,60—7,90

(chemicznie czyste żelazo ma c. wł. 7,844), węgla zawiera 0,24 – 0,84 proc., w czém zaledwie dostrzegalna ilość węgla domieszanego mechanicznie. Żelazo sztabowe jest więc tylko mieszaniną czystego żelaza, z niewielką ilością węglika żelaza. Najmniejsza ilość węgla, jaką Boussingault znalazł w żelazie używaném do wyrobu przedmiotów zwyczajnego przemysłu, wynosiła 0,04 proc.

Chemiczne badania kilku rodzajów żelaza sztabowego, dały następujące wypadki:

	1.	2.	3.
żelazo . . .	98,904	98,963	98,775
węgiel . . .	0,411	0,400	0,843
krzem . . .	0,084	0,014	0,118
mangan . . .	0,043	0,303	0,054
miedź . . .	—	0,320	0,068
fosfor . . .	0,041	—	—

1) angielskie żelazo sztabowe z południowéj Walii; 2) miękkie żelazo z Mägdesprung na Harcu; 3) szwedzkie żelazo z Dannemora. Bardzo charakterystyczną własnością żelaza kutego jest to, iż rozpalone do czerwoności i zanurzone w wodzie, nie traci swéj kowalności i nie kruszeje. Żelazo sztabowe jest znacznie miększe aniżeli biały, a nawet jasnoszary surowiec i z łatwością daje się piłować, heblować, obrabiać dłutem i t. d., topi się o wiele trudniéj niż surowiec, lecz przy temperaturze białości jest tak miękkiém, iż dwa kawały przy pomocy młota, przez walcowanie lub ściskanie, dają się spajać w jedną sztukę. Własność tę zwaną spajalnością, spawalnością, albo skuwalnością (*Schweissbarkeit*), żelazo dzieli z platyną, palladem, potasem i sodem. Żelazo sztabowe otrzymane tak przez świeżenie ogniskowe (fryszerkowe), jak i pudlowe, zawsze jeszcze zawiera w sobie mniéj lub więcéj różnych ciał obcych. Jeżeli zawiera siarkę, arsen lub miedź, to kruszy się od uderzenia młotem przy temperaturze czerwoności, według używanego wyrażenia jest kruchém na gorąco (*rothbrüchig*); krzem czyni go twardém lecz kruchém (*faulbrüchig*), a fosfór—kruchém na zimno t. j. takiém, iż wprawdzie przy temperaturze czerwoności daje się dobrze młotem obrabiać, lecz po oziębieniu jest bardzo kruchém i łamie się już przy zginaniu; wapień czyni żelazo niespajalném (*hadrig*) t. j. nie dającém się skuwać.

Co się tyczy zastosowania rozmaitych gatunków żelaza, to należy oddawać pierwszeństwo żelazu twardemu krystalicznemu wszędzie, gdzie idzie o wytrzymałość na tarcie, jak np. używać go na zewnętrzne części tyrów, na głowy szyn kolejowych, jak również i do wyrobów, które mają otrzymać trwałą politurę. Za to ciągłe, włókniste żelazo najlepiéj nadaje się do wyrobu różnych części maszyn, podstaw szyn, łańcuchów, kotwic i w ogólności przedmiotów, których najważniejszą zaletą ma być wytrzymałość na zerwanie lub uderzenie.

c) Stal.

Stal różni się od surowca i żelaza kutego ilością zawartego w niéj węgla, nadto od surowca swoją skuwalnością, od żelaza sztabowego swoją topliwością. Pod względem ilości zawartego w niéj węgla, leży między surowcem i żelazem kutém. Czy zaś obecność azotu, od niedawna spostrzeżona w wielu rodzajach stali, jest konieczną, nie można jeszcze stanowczo odpowiedzieć przy obecnym stanie kwestyi o składzie stali. Stal można otrzymywać:

a) wprost z rud żelaznych (*Rennstahl*).

1) przez odtlenianie rud w ogniskach na węglach drzewnych, zasilanych powietrzem z miechów, przyczém otrzymuje się stal pod postacią niestopionych brył; stal taka znaną jest pod nazwą stali naturalnéj z rud;

2) przez wypalanie rud z węglem, lecz bez topienia, otrzymuje się tak zwaną stal cementową z rud;
3) przez topienie rudy z węglem w tyglach, czyli otrzymywanie stali lanéj z rud;

b) przez cząstkowe odwęglanie surowca (stal fryszowana).
4) przez świeżenie w ogniskach opalanych węglem drzewnym (stal fryszerska *Herdfrischstahl*);
5) przez świeżenie w piecach płomiennych opalanych węglem kamiennym, albo gazem (stal pudlowa);
6) przez wdmuchiwanie powietrza w stopiony surowiec (stal Bessemera);
7) przez wypalanie surowca z ciałami odwęglającemi, lecz bez topienia (stal palona *Glühstahl*);
8) przez topienie surowca z ciałami odwęglającemi (lana stal ze surowca czyli surowcowa). Jeżeli jako ciała odwęglającego używa się rudy żelaznéj, to taka stal nazywa się po niemiecku *Erzstahl*;
9) przez traktowanie stopionego surowca azotanem sodu (saletrowana stal Heatona, albo Hargreavego);

c) przez nawęglanie żelaza kutego (stal cementowa *Kohlungsstahl*).
10) przez wypalanie z węglem bez topienia (zwyczajna stal cementowa);
11) przez topienie z węglem (lana stal z żelaza kutego);

d) przez połączenie metod *b* i *c* (stal mieszana *Flussstahl*);
12) przez topienie surowca z żelazem kutém.

Stal otrzymywana dawniéj wprost z rud (*Rennstahl*) nazywała się po niemiecku *Wolfsstahl*, jeżeli była otrzymywaną w zwyczajnych ogniskach dymarskich, a *Osemund* albo *Blasestahl*, jeżeli ją wyrabiano w wielkich piecach (*Blau* albo *Blasöfen*). Stal indyjska, zwana Wootz, otrzymuje się wprost z rud jeszcze dotychczas w Indyach. Przed kilku laty przestawioną została metoda bezpośredniego otrzymywania stali przez Chenota. Według téj metody czyste i bogate rudy żelazne za pomocą odtleniających gazów, redukują się na gębczaste żelazo, które następnie po zanurzeniu w oleju na stal wypala się. Metoda ta właściwie nie podaje sposobu bezpośredniego otrzymywania stali, gdyż wprost otrzymuje się tu żelazo, a stal powstaje dopiéro przez jego nawęglenie. Podobne do téj, są metody Gurlta i Liebermeistra.

Zależnie od sposobu otrzymywania, odróżniają głównie następujące rodzaje stali:

I. Stal naturalna czyli odwęglana. Pod tém nazwiskiem znane są różne gatunki stali otrzymywane przez częściowe odwęglenie surowca. Ważniejsze gatunki stali naturalnéj są:

1) Stal ogniskowa czyli kuta albo fryszerska (*Herdfrischstahl*, *Schmelzstahl*, *Mock*), do otrzymywania któréj głównie używa się surowca wytapianego ze spatu żelaznego. W Styryi, Karyntyi, Krainie i Tyrolu, a daléj w Lesie Turyngskim (*Schmalkalden* i *Suhl*) i nakoniec w pruskich okręgach górniczych Arnsberskim i Koblenckim (*Siegenschen*), przetapiają na stal przy pomocy węgli drzewnych, a w części i koksu, znaczne ilości tego surowca otrzymywanego, jako surowiec zwierciadlisty, zadziorowy, lub kwiecisty. Można téż wprawdzie ze zwyczajnego surowca szarego otrzymywać stal, lecz już nie tak dobrą. Ogniska dymarskie czyli fryszerkowe do wyrobu stali, nie różnią się właściwie w zasadniczéj budowie od ognisk do świeżenia surowca na żelazo kute, lecz świeżenie surowca na stal tém się różni od świeżenia na żelazo, iż garowanie winno się odbywać pod wiatrem, gdy przeciwnie przy świeżeniu na żelazo, surowiec musi się znajdować przeciw i ponad wiatrem. Tym sposobem węgiel spala się wolno a robotnik ma zupełną możność w każdéj chwili przerwać dalsze odwęglanie, skoro stal stanie się dobrą.

2) Stal pudlowa. Wyrób stali z różnego rodzaju surowca przy pomocy pieców płomienistych czyli pudlowych, opalanych węglem kamiennym, stanowi ogólnie uznany postęp w fabrykacyi stali. Stal otrzymywana tym sposobem czyli stal pudlowa, przy nizkiéj swéj cenie ma liczne zastosowanie. Używa się na obręcze, do kół, do lokomotyw i wagonów i do wyrobu innych wielkich i ciężkich przedmiotów. Szczególniéj zaś jest ważną jako surowy materyjał do wyrobu stali lanéj.

Styryjska i karyntyjska stal ogniskowa (*Schmelzstahl*) wprawdzie jest znacznie droższą od stali pudlowéj, lecz w niektórych razach nie da się zastąpić przez inną, a mianowicie w wyrobach nożowniczych, na klingi, piły, sprężyny i pilniki. W ogólności jednak stali pudlowéj używają coraz to więcéj do wyrobów dawniéj wykonywanych zwykle z żelaza sztabowego fryszerskiego.

3) Stal Bessemera. Podstawą metody Bessemera, służącéj do wyrobu stali wprost z surowca, jest zastosowanie strumienia powietrza do odwęglania stopionego surowca. Wynalazcą otrzymywania tego rodzaju stali, zwanéj stalą Bessemera (*Bessemer Stahl*), jest Henryk Bessemer z Sheffield (1855 r.). Jakkolwiek tak w ogniskach fryszerskich jak i w piecach płomienistych pudlowych, odwęglanie surowca dokonywa się za pomocą tlenu powietrza, to jednakże odbywa się to tylko na mniejszéj lub większéj powierzchni zewnętrznéj, a odwęglanie całéj massy postępuje bardzo powoli. Nadto temperatura przy tém nie jest dostateczną, aby utrzymać w stanie płynnym stal trudniéj topliwą od surowca. Ztąd pochodzi, iż stal otrzymywana tymi obydwoma sposobami przedstawia ciastowatą massę, któréj niejednorodność należy usuwać przez przetapianie. Bessemer przeciwnie, przepuszcza znaczne ilości powietrza przez surowiec stopiony przy bardzo wysokiéj temperaturze i w nadzwyczajnie krótkim czasie dokonywa zupełnéj jego przemiany na stal. Przytém, skutkiem spalenia się węgla, nie wielkiéj ilości żelaza i zawartych w niém ciał obcych (krzemu, glinu, fosforu etc.), temperatura podnosi się do tego stopnia, iż już nawet po skończoném odwęglaniu otrzymana stal pozostaje płynną, co pod względem ekonomicznym jest nader ważne, gdyż pozwala natychmiast wylewać ją w formy.

Do wyrobu stali Bessemera według metody angielskiéj, francuzkiéj i niemieckiéj używa się pewnego rodzaju małego pieca szybowego, albo właściwie jajowatego ruchomego naczynia, wysokiego na kilka metrów, czyli tak zwanéj gruszki Bessemera (*Convertor, retorta*), posiadającéj tylko jeden otwór u góry; jest ona zbudowaną z blachy żelaznéj i wyłożoną od wewnątrz gliną ogniotrwałą. U spodu téj gruszki znajduje się pięć form czyli lejkowatych otworów średnicy $^3/_8$ cala niem., przez które wprowadza się silnie wtłaczane powietrze. W Szwecyi używają retort nieruchomych wysokości 3—4 stóp. Na połowie wysokości takiéj retorty znajduje się otwór, przez który można wprowadzać do niéj stopiony surowiec z pieca wielkiego, a na przeciwnéj stronie u dołu jest drugi otwór, lecz zalepiony gliną, służący do wypuszczenia gotowéj stali. Skoro tylko strumień powietrza został już puszczonym, a gruszka do połowy jest napełniona stopionym surowcem, cała massa silnie zaczyna się gotować z pojawianiem się płomieni i rozrzucaniem iskier (czego przyczyną zdaje się być to, że niezupełnie odwęglone żelazo miesza się z tlennikiem żelaza delikatnie rozdzielonym w całéj jego massie). Zależnie od czasu trwania tego działania (10—25 minut) tworzy się stal, albo żelazo sztabowe. W ostatnich czasach, nawet w razie otrzymywania stali, wolą dokonywać prawie zupełnego odwęglania surowca t. j. przyprowadzają go prawie do stanu żelaza kutego i następnie domieszywają nieco surowca zwierciadlistego (tak zwana metoda angielska). Według metody szwedzkiéj, odwęglanie prowadzi się tylko do chwili utworzenia się stali. Stal otrzymana tym sposobem, używa się na blachę do kotłów parowych, na obręcze do kół (tyry), sprężyny, osie powozowe, szyny,

działa, kule działowe i inne ciężkie i twarde przedmioty. Do wyrobu przyrządów rzemieślniczych a mianowicie świdrów, dłut, pilników i t. p. przedmiotów, które niepowinny się łatwo i prędko tępić, stal Bessemera już się nie tak dobrze nadaje. Miękka stal Bessemera czyli żelazo Bessemera, okazała się wybornym materyjałem do wyrobu cienkich blach przeznaczonych do cynowania (pobielania), lub do fabrykacyi przedmiotów wytłaczanych. Z Anglii od r. 1862 metoda Bessemera przeszła do Szwecyi, Francyi, Związku Północno-Niemieckiego, południowych Niemiec, Austryi, Rossyi i Włoch. Nakoniec i w Ameryce północnéj 1866 r. zaczęto też używać gruszek Bessemera. Według oszacowania zrobionego z okoliczności wystawy powszechnéj w Paryżu, roczna produkcyja stali Bessemera w r. 1867 była następująca:

					tygodniowo.
Anglija	w 15	hutach	i 50	gruszkach	120,000 ctr.
Prusy	„ 6	„	22	„	29,200 „
Francyja	„ 6	„	12	„	17,600 „
Austryja	„ 6	„	14	„	13,000 „
Szwecyja	„ 7	„	15	„	10,600 „

Z tego obliczenia zarazem też okazuje się, jak wielkie zyski Bessemer ze swego wynalazku zbierał w Anglii, gdzie ustanowiona przez huty, aż do r. 1870 taksa zapewniała mu po $^1/_3$ talara od centnara.

Huta belgijska w Seraing ma tygodniowo produkować około 1,200 ctr. stali Bessemera. W północnych Włoszech znajdują się dwie huty Bessemera. Z przedstawionych liczb okazuje się, że roczna produkcyja stali Bessemera w Europie dochodzić może do 9,5 milionów centnarów, chociaż w r. 1869 istotna produkcyja nie przenosiła 6 milionów centnarów, z czego na samą Anglią przypadło około 70 proc.

W Seraing otrzymują pięć gatunków stali Bessemera, a mianowicie:

1) zawierającą węgla 0,25—0,35 proc., oznaczaną jako bardzo miękka (*extra weich*), używaną do wyrobu broni, dział, blachy na kotły, nitów, strun i t. d.;
2) zawierającą węgla 0,35—0,45 proc., oznaczaną jako miękka, używaną do wyrobu części maszyn, osi, szyn, obręczy i t. d.;
3) zawierającą węgla 0,45 – 0,55 proc., oznaczaną jako półmiękka albo półtwarda, używaną do wyrobu szyn, obręczy i t. d.;
4) zawierającą węgla 0,55—0,65 proc., oznaczaną jako twarda, używaną do wyrobu wszelkiego rodzaju sprężyn, narzędzi krających, pił, pilników, świdrów i t. d.;
5) zawierającą węgla 0,65 i więcéj proc., oznaczaną jako bardzo twarda, używaną do wyrobu delikatnych sprężyn, delikatnych narzędzi, wrzecion i t. d.

4) Stal Uchatiusa i Martina. Do metody Bessemera zbliża się metoda podana w 1856 r. przez Uchatiusa, polegająca na bezpośredniém otrzymywaniu stali z surowca, przez zmięszanie proszku syderytu ze zziarnowanym surowcem otrzymywanym z żelaziaka magnetycznego, przetopienie téj mięszaniny w tyglach grafitowych i wylanie w sztaby (*Zaine*). Stal Martina, o któréj w ostatnich czasach bardzo wiele mówiono, właściwie otrzymuje się za pomocą zmienionéj tylko metody Uchatiusa. Do przetapiania używa się nie tygli, lecz nieckowatych trzonów pieców płomienistych, opalanych gazami z gieneratora Siemensa. Do stopionéj massy surowca znajdującéj się pod warstwą żużla, w pewnych odstępach czasu dotąd dodaje się żelaza kutego, aż wydobyta próba posiada budowę żelaza kutego, a wtedy przez dodanie surowca przemienia się wszystko w stal. Stal Martina jest stalą laną (*Massegussstahl*) i służy do wyrobu szyn, obręczy (*Bandagen*), a głównie luf karabinowych.

Palona stal Tunnera (1855 r.) inaczéj zwana kowalnym surowcem otrzymuje się przez wypalanie białego surowca z ciałami utleniającemi (np. tlennikiem żelaza, braunszteinem, tlenkiem cynku).

5) Stal Heaton'a. Według metody Heaton'a (któréj zasada jest taż sama, co i w metodzie Hargreaves'a lub nowéj metodzie Bessemera 1869 r.) surowiec odwęgla się na stal przy pomocy saletry sodowéj. Przy téj metodzie nietylko się spala węgiel, lecz także siarka i fosfór przechodzą w żużel pod postacią siarczanów i fosforanów. Zdaje się, że wprowadzenie świeżenia saletrzanego, może odegrać w hutnictwie dosyć ważną rolę.

Stal cementowa. II. Drugim głównym rodzajem stali jest stal cementowa czyli nawęglana, którą otrzymuje się przez dłuższe wypalanie żelaza sztabowego z ciałami zawierającemi węgiel i azot. Do wyrobu dobréj stali cementowéj koniecznie potrzeba używać dobrego żelaza sztabowego, jakiego mianowicie dostarcza Szwecyja (szczególniéj Dannemora) i Ural. Szwedzkie żelazo (otrzymywane z żelaziaków magnetycznego i czerwonego) idzie do Francyi i Anglii i tam zostaje przerabianém na stal cementową, ponieważ nawet najlepszego żelaza angielskiego można używać tylko do wyrobu zwyczajnéj stali. Stal cementowa (obecnie i stal Bessemera) jest głównym materyjałem angielskiéj fabrykacyi stali lanéj, mającéj swoje centrum w Sheffield.

Postępowanie przy wyrobie stali cementowéj jest następującém. W skrzynkach glinianych, szczelnie zamykanych układają się warstwami sztaby żelaza, przesypywane proszkiem zawierającym węgiel (proszkiem cementowym). Następnie po dwie takie skrzynki szczelnie zamknięte ustawia się w piecach płomienistych opalanych zwykle węglem kamiennym, a rzadko drzewem, i przez 6 dni utrzymuje się w temperaturze żywéj czerwoności, następnie po ostudzeniu wyjmuje się sztaby już w stal przemienione. Zwykle każdy pojedynczy piec obejmuje od 300—350 ctr. żelaza. Proszek używany do cementowania musi przedstawiać odpowiednie warunki do tworzenia się cyjanku potasu, lub zawierać już gotowy jaki cyjanek metaliczny np. cyjanek barytu, ponieważ jak to z nowych doświadczeń wynika, cyjan przy cementowaniu stali należy uważać jako ciało pośrednie, służące do nawęglania żelaza. Otrzymywana tym sposobem surowa stal jest krucha i na swéj powierzchni powydymana pęcherzykowato i dlatego zowie się stalą bąblastą (*Blasenstahl*).

Stal kuta. Tak stal zwyczajna surowa jak i surowa cementowa nie jest jednorodna w swéj massie, i dlatego nie można jéj odrazu przerabiać na wyroby, lecz piérwéj trzeba ją uczynić jednorodną, czyli trzeba ją rafinować. Rafinowanie odbywa się tym sposobem, że surowe sztaby stali wyciągają się na cienkie sztabki, które rozpalone do czerwoności wrzucają się do wody, a następnie powiązane w pęczki (*Zange*, *Garbe*), rozpalają się do białości i poddają pod młot albo powtórnie rozciągają między walcami. Tego rodzaju stal rafinowana nazywa się kutą, a ponieważ używa się między innemi i do wyrobu nożyc do sukna i do strzyżenia owiec, nazywa się stalą nożycową (*Scheerenstahl*). To rafinowanie przez skuwanie stosowniejszém jest dla stali surowéj naturalnéj, dla cementowéj zaś lepszém jest rafinowanie za pomocą przetapiania.

Lana stal. Lana stal, która w nowoczesnym przemyśle znalazła tak liczne i ważne zastosowanie do wyrobu dział, dzwonów, obręczy do kół kolejowych (bandaże, tyry), osi i innych części lokomotyw, kotwic, luf, prętów do pomp i do wyrobu różnych narzędzi, otrzymuje się przez przetapianie surowéj stali naturalnéj, stali Martina, Bessemera, lub cementowéj. Przez odpowiedni wybór przetapianego materyjału, można otrzymać laną stal posiadającą wszelkie pożądane właściwości.

Topienie stali odbywa się w tyglach ogniotrwałych (bez pomocy miechów), albo na koksie, albo w płomieniu węgli kamiennych, w piecach płomienistych

podobnéj budowy jak zwyczajne piece do topienia szkła, albo nakoniec przy pomocy opalania gazem z gieneratorów Siemensa. Stopiona stal wylewa się w żelazne formy, w sztaby. Po ostudzeniu, otrzymane sztaby (*Barre*) stalowe na nowo rozpalają się do czerwoności i rozpłaszczają albo pod młotem, albo między walcami. Tak przerobiona stal nazywa się r a f i n o w a n ą s t a l ą l a n ą (*rafinirte Gussstahl*). Jest ona znacznie lepszą, niż otrzymywana przez skuwanie stali wyrobionéj z tegoż samego żelaza. W Niemczech fabrykacyja lanéj stali skoncentrowała się głównie w Prusach nadreńskich, gdzie jest największa w całéj Europie fabryka Fr. Kruppa w Essen [1]), używająca stali pudlowéj jako materyjał surowy do swoich wyrobów. Przez udoskonalenie wyrobu stali lanéj i możności odlewania jéj we wszelkie formy, otworzyło się dla stali olbrzymie pole, jest ona bowiem najlepszym materyjałem gdzie idzie o twardość, wytrzymałość, ciągłość i elastyczność, a budowa maszyn zyskała w niéj nieoszacowany materyjał.

Stal mięszana. III. Trzecim głównym rodzajem stali jest s t a l m i ę s z a n a (*Flussstahl*), czyli otrzymywana przez topienie mięszaniny surowca zwierciadlistego z żelazem kutém. Rozciągliwość, twardość i skuwalność téj tak otrzymanéj stali, są zależne od własności dodawanego żelaza kutego. Stal mięszana była wystawioną na paryzkiéj wystawie powszechnéj w roku 1867 w oddziale włoskim, pod nazwą stali G l i s e n t i. Pod pewnym względem stal Martina wypada téż zaliczyć do stali mięszanéj.

Stalowanie. Często dla różnych celów technicznych jest zupełnie wystarczającém miękkie żelazo, na swéj powierzchni tylko zamienione na stal. Tego rodzaju robota nazywa się s t a l o w a n i e m (*Einsatzhärtung*). Stalowanie czyli właściwie n a s t a l a n i e odbywa się w ten sposób, że powierzchnię danego przedmiotu oczyszcza się za pomocą szmirglu, a następnie obsypuje proszkiem cementowym (porównaj str. 30) i cały tak przygotowany przedmiot wypala w piecu ciągowym bez pomocy miechów. Również żelazo przechodzi w stal na saméj tylko powierzchni, jeżeli rozpalone do czerwoności posypywane będzie proszkiem cyjanku żółtego lub mieszaniną gliny z boraksem.

Własności stali. Stal ma barwę jasno siwawo białą, blask niezbyt silny, odłam ziarnisty jednorodny i im bardziéj zbita i ziarnista, tém jest lepsza. Ziarnisty rozłam stali jest dla niéj charakterystycznym; dobra miękka stal nigdy nie okazuje grubo ziarnistéj budowy surowca, ani włóknistéj żelaza kutego. Hartowana stal dorównywa swoim rozłamem najlepszemu srebru, a delikatne ziarna rozłamu prawie nie dają się odróżnić nieuzbrojoném okiem. Również jak żelazo kute, rozpalona do czerwoności daje się krajać i skuwać, lecz należy ją przytém ostrożniéj traktować, aby uniknąć dalszego odwęglania; daléj—jest topliwą podobnie jak surowiec, łączy więc w sobie zalety surowca i żelaza kutego. Przez zanurzenie miękkiéj stali w rozcieńczonym kwasie solnym lub azotnym staje się widoczną jéj budowa, środek ten często bywa stosowanym do oceniania i porównywania jakości stali. Ciężar właściwy stali bywa między 7,62—7,81, a przez hartowanie zmniejsza się (np. z 7,62 na 7,55). Ilość zawartego węgla zmienia się od 0,6 do 1,9 proc.

---

[1]) W r. 1864 Krupp przy pomocy 6,000 robotników wyprodukował 54 milionów funtów stali lanéj. W jego fabryce znajduje się 363 maszyn parowych (o sile 3,160 koni) i 34 młotów parowych. W roku 1866 taż fabryka zatrudniała przeszło 8,000 robotników. W roku 1865 produkcyja jéj wynosiła 100, a w 1866 r. blizko 120 milionów funtów stali lanéj. Działo Kruppa wystawione w 1867 r. w Paryżu na wystawie powszechnéj na Polu Marsowem ważyło 1,000 ctr. Fabryka stali w Bohum między innemi wystawiła téż dzwon ważący około 300 ctr. i bardzo interesujący przedmiot ze stali lanéj, składający się z 22 kół wagonowych zawieszonych jedno na drugiém i tworzących jedną nierozerwaną całość.

Z ilością zawartego węgla wzrasta wytrzymałość i twardość stali. Stal nie zawiera grafitu. Według nowych badań Boussingaulta 1870 r. znajduje się:

w stali cementowéj	0,8—2,0	procentów	węgla.
„ „ pudlowéj	1,2— —	„	„
„ „ lanéj (z cementowéj) .	0,9—1,8	„	„
„ „ na sprężyny zegarowe .	1,9— —	„	„
„ „ na działa	0,59— —	„	„
„ „ na lufy.	0,45— —	„	„

Sprężystość stali w zginaniu czyli jéj elastyczność, którą w wysokim stopniu posiada dobra stal, zmniejsza się z jéj twardością. Stal silnie rozgrzana i nagle ostudzona przez zanurzenie w wodzie, nabiera takiéj twardości i kruchości, iż rysuje szkło i opiera się działaniu pilników. Polerowany kawałek stali przy powolném ogrzewaniu, kolejno przybiera różne barwy zwane nabiegłemi (naleciałemi). Pochodzi to mianowicie ztąd, iż przez ogrzewanie stali tworzy się na jéj powierzchni delikatna powłoczka tlenniku żelaza, pokazująca barwy cienkich warstewek, jakie spostrzegamy na bańkach mydlanych lub przy puszczeniu kropli oleju na wodę; z barwami temi spotkamy się daléj w metalochromii. Robota mająca na celu wytwarzanie takich zabarwień stali, nazywa się napuszczaniem stali. Kolory nabiegłe są dosyć ważne, ponieważ służą do oceniania temperatury, a ztąd i stopnia hartowania stali. Ponieważ niekiedy jest dosyć trudno, zwyczajnym sposobem kawałek stali równomiernie ogrzać, dlatego też używa się w tym celu kąpieli metalowych. Odbywa się to w ten sposób, iż stal przeznaczoną do zahartowania tak długo zanurza się w stopionym metalu, aż takowa przybierze jego temperaturę. Następująca tabela podaje składy kąpieli metalowych używanych do napuszczania stali na różne wyroby nożownicze, płatnerskie i t. d. Stosunki te doświadczeniem stwierdzone, uznane zostały za najodpowiedniejsze.

Nazwa narzędzia.	Skład kąpieli		Punkt topliwości.	Barwa nabiegła.
	ołów	cyna		
Lancety	7	4	220°	zaledwie słabo żółta.
Brzytwy	8	4	228°	słabo żół. do słom. żółt.
Scyzoryki.	8½	4	232°	słomiano żółta.
Nożyczki	14	4	254°	brunatna.
Żelaza do hebli, noże kieszonkowe, siekiery i t. d.	19	4	265°	purpurowa.
Klingi, sprężyny zegarkowe, sprężyny na krynoliny.	48	4	288°	jasnobłękitna.
Sztylety, świdry, delikatne piłki. .	50	2	292°	ciemnobłękitna.
Piłki ręczne i do wyrzynania dziur.	wrzący olej ln.		316°	czarnoniebieska [1]).

[1]) W ogólności żółtą barwę nabiegłą nadaje się narzędziom, które potrzebują być bardzo twarde, t. j. narzędziom używanym do obrabiania żelaza i twardych kamieni, następnie brzytwom, narzędziom chirurgicznym, rylcom, stemplom, drutownicom i t. d.; purpurową barwę nadaje się narzędziom do obrabiania drzewa; fijoletową zaś do ciemnoniebieskiéj różnym przedmiotom, które zarazem winny posiadać i elastyczność t. j. sprężystość, jak np. sprężyny zegarkowe, szable, kosy, sierpy, piłki ręczne i do wyrzynania dziur i t. p.

Im niżéj przy hartowaniu stal ogrzewać, tém jest twardszą, lecz zarazem i łamliwszą. Nie można także i tego zaprzeczać, aby i inne ciała oprócz węgla nie mogły żelaza w stal przemieniać; hartowanie żelaza za pomocą boraksu wskazuje, że węgiel możnaby też zastępować przez pokrewny z nim bor lub krzem. Daléj—nie podlega żadnéj wątpliwości, iż oprócz węgla jeszcze i niektóre inne domięszki a mianowicie metale nadają stali wyborne własności.

Stal z różnemi metalami. Tak np. stal wolframowa wyrabiana od kilku lat, mianowicie w Styryi, zawdzięcza swoje wyborowe własności, a szczególniéj twardość i wytrzymałość, obecności niewielkiéj ilości wolframu. Sławną także jest stal damasceńska, należąca do tego rodzaju stali używana do wyrobu szabli damasceńskich, na którą surowy materyjał sprowadzają z Kabul z Afganistanu. Posiada ona tę szczególną własność, iż po oblaniu kwasem pokazują się na jéj powierzchni różne nieregularne żyłki i własności téj nie traci nawet po przetopieniu. Tę szczególną własność próbowano objaśniać tém przypuszczeniem, że zawiera ona węgiel w rozmaity sposób połączony z żelazem i że przez działanie kwasem różne połączenia rozdzielają się między sobą, zależnie od swéj większéj lub mniejszéj skłonności do krystalizacyi. Stal indyjską czyli Wootz krajowcy otrzymują przez wypalanie w tyglu mieszaniny rozdrobnionego surowca (wydzielanego według bardzo niedokładnéj metody) z 10 procentami pokrajanego drzewa z Cassia auriculata. Całą tę mięszaninę pokrywa się jeszcze liśćmi z Asclepias gigantea, tygiel oblepia mokrą gliną i wypala przez mniéj więcéj 2½ godziny, przy temperaturze jak można najniższéj. Stal otrzymana tym sposobem, ogrzewa się jeszcze raz przed przekuwaniem. Przekonanie jakoby stal indyjska swoje cenne własności zawdzięczała zawartemu w niéj glinowi jest błędném, albowiem Rammelsberg przy analizie niewątpliwie prawdziwéj stali indyjskiéj wykazał, iż takowa całkowicie nie zawiera glinu.

Jako przykład składu niektórych rodzajów stali, przytaczamy tu następujące analizy:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Żelazo	97,91	98,154	98,602	98,75	99,01	99,12	99,351
Węgiel $\{C\gamma$	1,69	1,730	1,380	1,02	0,41	1,87	0,532
Węgiel $C\beta\}$		0,010	ślady	0,15	0,08		
Krzem	0,03	0,202	0,006	0,04	—	0,10	0,032
Siarka	ślady	0,003	—	—	—	—	0,001
Fosfór	—	—	ślady	—	—	—	0,001
Mangan	—	—	0,012	—	—	—	—
Miedź	0,37	—	—	—	—	—	—
	100,00	100,099	100,000	99,96	99,50	101,09	99,917

1) stal rafinowana z Siegen; 2) stal lana ze Schmalkalden; 3) stal pudlowa; 4) rossyjska stal na działa; 5) stal cementowa z Elberfeld; 6) angielska stal cementowa; 7) stal Kruppa.

Stalorytnictwo. Do grawirowania czyli wyrzynania lub wygryzania na stali używa się tablic ze stali lanéj, odwęglonéj na swéj powierzchni, aby ją tym sposobem uczynić łatwiejszą do wyrzynania. Po skończoném zaś grawirowaniu odwęgloną powierzchnię nanowo zamienia się w stal. Płyta przygotowana w ten sposób służy jako matryca, z któréj można odcisnąć dowolną liczbę patryc służących do odciśnięcia dowolnéj liczby innych płyt. Do przygotowywania patryc używa się walca z lanego żelaza, który musi posiadać taką powierzchnię, aby bezwarunkowo dokładnie pokrywała powierzchnię matrycy. Walec ten na swéj powierzchni odwęgla się i przyciska do matrycy tak, iż na odwęglonéj powierzchni odciska się wypukły

rysunek. Następnie patryca hartuje się i używa się do przenoszenia rysunku na miedź lub odwęgloną płytę stalową. Zamiast wyrzynania używają niekiedy i wygryzania na stali. W tym razie rysuje się na stali zwykłym sposobem, a następnie wygryza przy pomocy jakiéj cieczy gryzącéj; najczęściéj w tym celu używa się kwasu azotnego, azotanu srebra albo siarczanu miedzi. Jedną z najwyborniejszych cieczy nagryzających jest roztwór 2 części jodu i 5 cz. jodku potasu w 40 częściach wody.

Obecny stan fabrykacyi stali. Międzynarodowe wystawy w Londynie (1851 i 1862 r.) i w Paryżu (1855 i 1867 r.), wykazały dokładnie niezwykły postęp wyrobu stali w ciągu ostatnich dwudziestu pięciu lat. Ten rzeczywiście zadziwiający postęp przedstawia się głównie w dwóch następujących objawach: 1) w fabrykacyi stali wyraźnie okazuje się usiłowanie wyrabiania jéj jak największéj ilości i to jak najtańszéj, a mimo to takiéj, któraby skutkiem swéj większéj wytrzymałości i nieulegając tak łatwo zużyciu, z korzyścią mogła być zastosowaną zamiast żelaza kutego i bronzu do wyrobu większych przedmiotów, jakkolwiek zresztą do wyrobu delikatniejszych może się całkiem nie kwalifikować. Pod tym względem dosyć jest przypomnieć tylko działa, szyny kolejowe, dzwony wieżowe, walce kołowe przy parowcach i t. d., które w ogromnéj massie wyrabiane są już obecnie ze stali. Stal na te wyroby użyta nie potrzebuje być wyborowéj dobroci, ztąd więc pochodzi ciągły wzrost i rozwój fabrykacyi stali pudlowéj, nie pociągający za sobą rozwoju fabrykacyi innych lepszych jéj odmian. A że lana stal jest jedynie odpowiednią do wyrabiania znacznych jednorodnych mass stali, więc wyrób jéj łączy się ściśle z wprowadzeniem nowych metod polegających na bezpośredniém otrzymywaniu stali z surowca (według Bessemera, Heatona, Hargreavesa, Martina i Uchatiusa), a nawet wprost z rud żelaznych (według Chenota, Liebermeistra i Gurtla); 2) wynalazek maszynowéj stali lanéj (*Massen und Maschienengussstahl*), pozwala wyrabiać po stosunkowo dosyć nizkiéj cenie stal, która używa się z korzyścią tam, gdzie przedtém używano tylko żelaza kutego. Do tego działu należą różne rodzaje stali maszynowéj lanéj Kruppa, Bessemera, jak niemniéj i te które (np. stal Martina) otrzymują się przez stapianie surowca z żelazem kutém lub tlennikiem żelaza. Jak się zdaje, stal lana nietylko że wyruguje zupełnie żelazo kute przy budowie maszyn ale nawet zastąpi bogatszą w węgiel stal przy wyrobie rozmaitych narzędzi nie wymagających sztucznego utwardniania (hartowania). W tym zupełnie nowym kierunku fabrykacyja stali obecnie już o wiele się udoskonaliła i ciągle się jeszcze rozwija.

Roczna produkcyja stali w Europie w 1872 roku wynosiła około 9,086,000 centnarów cłowych (po 50 kilogr. = 128 funt.); z téj cyfry wypada na:

Wielką Brytaniję	2,500,000	
Francyję	1,350,000	
Belgiję	125,000	
Cesarstwo niemieckie	3,421,000	
Austryję	1,200,000	
Szwecyję	250,000	
Rossyję	150,000	
Włochy	75,000	
Hiszpaniję	15,000	
	9,086,000	centr. cło.

Zaledwie przypuszczać można, aby się mogła znaleść w Niemczech jakakolwiek gałęź przemysłu, któraby w ciągu kilku lat tak wielkie zrobiła postępy jak wyrób stali. Następujące cyfry pokazują w jakim stosunku odbył się ten rozwój.

rok	liczba fabryk	produkcyja	wartość.
1860	167	506,000 ctr.	4,038,000 tal.
1862	185	818,000 „	6,181,000 „
1864	170	1,427,000 „	11,940,000 „
1866	215	2,288,000 „	19,312,000 „
1868 [1])	203	2,456,000 „	19,415,000 „
1869	206	3,226,000 „	22,656,000 „
1870	206	?	?
1871	214	3,421,000 „	24,210,000 „

Francyja w r. 1869 wyrobiła w swoich fabrykach 1,350,000 centnarów stali, z których:

stali pudlowéj	360,000
„ cementowéj	150,000
„ lanéj	180,000
„ bessemerowskiéj	660,000
	1,350,000

Preparaty żelazne.

Koperwas żelazny. Koperwas żelazny (zielony koperwas, siarczan tlenku żelaza, *Kupferwasser*, Ferrosulfat, *grüner Vitriol*) ($Fe\,SO_4 + 7\,H_2\,O$), znajduje się w handlu pod postacią zielonych kryształów smaku ściągającego atramentowego, które na powietrzu łatwo wietrzeją, pokrywając się żółtawym proszkiem zasadowego siarczanu tlenniku żelaza, w który ostatecznie całkiem téż przechodzą; w 100 częściach krystalicznego siarczanu tlenku żelaza znajduje się:

tlenku żelaza	26,10 cz.
kwasu siarczanego . .	29,90 „
wody	44,00 „

Otrzymywanie jego obok wyrobu ałunu. Rudy ałunowe, używane do wyrobu ałunu zawsze zawierają siarek żelaza (FeS_2) bądźto jako piryt żelazny, bądź téż jako markasyt, który przez wietrzenie i wyprażanie przechodzi w siarczany tlenku i tlenniku żelaza i tym sposobem pierwszy przy wyrobie ałunu otrzymuje się często jako produkt poboczny, przez odparowanie i przekrystalizowanie żelazonośnych pokrystalicznych ługów ałunowych. W niektórych okolicach jak np. w Goslar na Harcu otrzymują najpierw koperwas żelazny, odparowywując ciecze otrzymane przez wyługowanie zwietrzałych łupków, a do pozostałego roztworu dodają potażu lub ammoniaku dla otrzymania ałunu.

Otrzymywanie siarczanu tlenku żelaza w kopcach. Z pokładów węgla brunatnego i kamiennego, często zawierających znaczne ilości pirytu żelaznego i pirytu magnetycznego, które się łatwo utleniają na siarczan tlenku żelaza, otrzymują ten ostatni, rozgarniając te rudy w dołach wyłożonych gliną nieprzesiąkliwą dla wody i w tym

[1]) Prusy w roku 1869 wyprodukowały 2,847,000 ctr. stali (wartości 20,604,287 talarów), a z tego:

stali surowéj z fryszerek	24,335 ctr.
„ „ z pieców cementowych . . .	31,028 „
stali pudlowéj	736,889 „
„ lanéj	2,055,444 „
„ ratinowanéj kutéj	139,623 „

Stali lanéj Fr. Krupp w Essen wyrabia 1,300,000 ctr.; fabryka stali lanéj w Bochum—363,000 ctr.; Hermannshütte—w Horde(stali bessemerowskiéj) 162,220 ctr.

stanie wystawiając je na utleniające działanie powietrza przez długie lata. Dno dołu jest pochylone w jedną stronę, gdzie znajduje się nieprzesiąkliwy zbiornik. Podczas deszczu woda rozpuszcza powstały siarczan, który ściekając do zbiornika spotyka odpadki żelazne (przeznaczone do redukowania siarczanu tlenniku na siarczan tlenku żelaza i zobojętniania swobodnego kwasu siarczanego). Z tego zbiornika pompuje się otrzymany roztwór do parownic, w których zagęszcza się do krystalizacyi.

W okolicach w których z korzyścią można otrzymywać siarkę z siarku żelaza, pozostałość (*Schwefelbrand*, *Abbrand*) po zwietrzeniu ługują wodą i przerabiają tym sposobem na siarczan tlenku żelaza. Naturalnie, że w tym ostatnim razie do ługu zawierającego koperwas przechodzą też i inne metale zanieczyszczające rudę. Niekiedy otrzymują koperwas żelazny z odpadków żelaznych i kwasu siarczanego z komór, albo też kwasu siarczanego, który przedtém służył do czyszczenia surowego oleju skalnego. Tam gdzie miejscowe warunki na to pozwalają, otrzymują koperwas żelazny przez wygotowywanie z kwasem siarczanym szlaków z fryszerek i pudlingarni. Tam znowu gdzie spat żelazny (węglan tlenku żelaza) znajduje się w stanie czystym, można używać go do wyrobu koperwasu rozpuszczając rudę w kwasie siarczanym i odparowując do krystalizacyi. Przy otrzymywaniu koperwasu żelaznego na wielką skalę, w roztwór jego przelany do krystalizacyjnych naczyń zanurzają się pręty drewniane lub źdźbła słomy, a koperwas łatwiéj na nich krystalizując, tworzy tak zwany koperwas gronowy. Kryształy osadzające się na dnie i na ścianach są mniéj ładne i tworzą koperwas tablicowaty. W handlu napotyka się jeszcze tak zwany czarny koperwas żelazny, t. j. zwyczajny koperwas zanieczyszczony do tego stopnia rozmaitemi solami mineralnemi, iż posiada barwę ciemnobrunatną. Ten koperwas bywa też wyrabiany niekiedy i w hutach, gdzie zabarwiają zwyczajny koperwas za pomocą wyciągu z liści olszynowych lub galasu.

Zastosowanie. Koperwas żelazny używa się głównie jako środek dezinfekcyjny, lub we farbiarstwie do farbowania na czarno, albowiem siarczan tlenku żelaza utleniając się na siarczan tlenniku odciąga kwas garbnikowy z galasu, kory dębowéj, kwercytronu, żółtodrzewia (*Gelbholtz*) i t. d., przechodząc na garbnikan żelaza; daléj używa się do wyrobu atramentu, do odtleniania indyga, do przygotowywania tak zwanéj kupy (*Küpe*), do oczyszczania gazu oświetlającego, strącania złota z jego roztworów, do otrzymywania błękitu pruskiego i farbowania na niebiesko, do wyrobu kwasu siarczanego dymiącego i wielu innych celów.

Minija żelazna. Minija żelazna (*Eisenmennige*, *minium de fer*), któréj od niejakiego czasu używają w malarstwie zamiast minii zwyczajnéj, składa się z tlenniku żelaza (według Weise'go z Kolonii 59,8—91,0 proc.) i gliny, przedstawia delikatny proszek ciemno-czerwono-brunatnéj barwy. Jedna z prób takiéj holenderskiéj minii zawierała:

tlenniku żelaza.	85,57
gliny	8,43
wody.	6,00
	100,00

Minija żelazna jest znacznie korzystniejsza do malowania niż minija ołowiana, koszta pociągania są w stosunku 20 (minija żelazna) do 39 (minia ołowiana). W bawarskim górnym Palatynacie w Hellziehen fabryka Schloer i Leroux, wyrabia wyborowe gatunki minii żelaznéj.

Żółty cyjanek potasu. Żółty żelazocyjanek potasu (*Ferrocyankalium*, żelazosinek potasu, *gelbe Blutlaugensalz*, *Kaliumeisencyanür*, *blausaures Eisenoxydul-Kali*, *Blausalz*) $Fe\,K_4\,Cy_6+3\,H_2\,O$, jest ciałem w każdym razie bardzo ważném pod względem technicznym. Cyjanek żółty krystalizuje w wielkie blado-

żółte tablice lub kwadratowe ośmiościany, nieulegające zmianie od działania powietrza; jest nie trujący, smaku gorzkosłodkawego, rozpuszcza się w 2 cz. wody wrzącéj, w 4 cz. wody zimnéj, nie rozpuszcza w alkoholu. Kryształy żółtego cyjanku w 100 cz. zawierają:

37,03 potasu
17,04 węgla } cyjanu
19,89 azotu }
13,25 żelaza
12,79 wody

i przy 100° tracą swą wodę.

Żółty cyjanek potasu na wielką skalę otrzymuje się przez wyżarzanie w naczyniach żelaznych węgla azot zawierającego (jak np. węgla z rogu, krwi, kopyt, pyłu wełnianego, odpadków skórnych) z potażem (t. j. węglanem potasu, o ile można wolnym od siarki). Na 100 cz. potażu używa się 75 cz. takiego węgla, albo według R u n g e' g o na 100 cz. potażu, 400 cz. węgla z rogu i 10 cz. opiłek żelaznych. Topienie surowych materyjałów odbywa się albo w zamkniętych naczyniach żelaznych (muflach, gruszach), albo w otwartych piecach płomienistych. Mufla albo grusza jestto (fig. 16) jajowaty albo gruszkowaty kocioł żelazny długości 1,2 metra, a szerokości 0,8 metra; grubość ścian bocznych wynosi 12—15 ctm. Na przedniéj

Fig. 16.

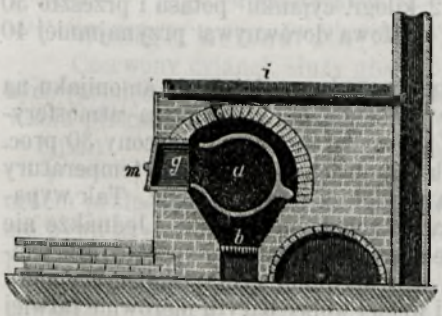
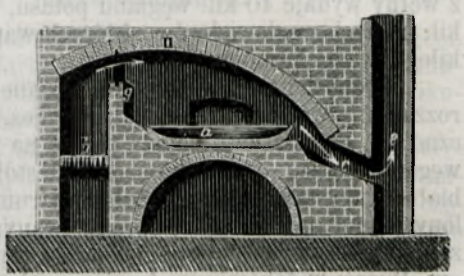


Fig. 17.



stronie znajduje się otwór średnicy 27 ctm. z krótką, na zewnątrz cokolwiek wysuniętą szyją, z tyłu znajduje się trójgraniasty wyrostek na 27—23 ctm. długi. Mufla taka jest w piec wmurowana cokolwiek pochyło (tak, że wyrostek leży cokolwiek niżéj jak otwór) i w ten sposób, że płomień z ogniska obejmuje ją najpierw z dołu, a następnie z góry i uchodzi kanałem *e*. Otwór *g* prowadzący do mufli zamyka się płytą *m*, jednakże niezupełnie, tak że z mufli gazy mogą wygodnie odchodzić przez kanał *c* do komina *e*. W panwi *i* znajdującéj się ponad muflą odparowywują się ługi. Ponieważ te mufle nader łatwo ulegają zniszczeniu, przeto użycie ich jest bardzo kosztownem. Dadzą się one używać nieco dłużéj obracając je na drugą stronę i powlekając gliną, tak iż zniszczone i przedziurawione miejsce znajdzie się u góry. Jednakże te naczynia obecnie prawie wszędzie są zastępywane przez kotły z lanego żelaza, tworzące trzon odpowiednich pieców płomienistych. Kocioł albo panwia *a* (fig. 17) o ścianach grubości 10 ctm. ma średnicy 1—1,8 metra i wysokości do 10 ctm. Na ruszcie *b* rozpala się ogień, którego płomień wolny od powietrza przez próg *g* przechodzi ponad panwią, a następnie przez głębiéj leżący kanał *c* do komina *e*, jeżeli nie chcemy traconego ciepła wpierw przeprowadzić pod jedną lub dwiema parownicami. Otrzymaną czarną massę, tak zwany s t o p (*Schmelze*), ługuje się wrzącą wodą i tym sposobem otrzymuje się ł u g s u r o w y (*Blutlauge*),

z którego za ostudzeniem krystalizuje żółty cyjanek potasu i ten następnie przez krystalizacyję daléj się oczyszcza. Wyługowany osad używa się jako nawóz.

Teoryja tworzenia się żelazocyjanku jest następująca: węglan potasu, węgiel zawierający żelazo, azot i siarkę, wzajemnie na siebie działają. Działaniem węgla wydziela się potas i siarek potasu, z tego ostatniego żelazo zabiera siarkę i przechodzi w siarek żelaza, gdy jednocześnie azot i węgiel wobec potasu tworzą cyjan, który z potasem łączy się na cyjanek. Przez ługowanie wodą, wzajemnie rozkładają się cyjanek potasu i siarek żelaza, a powstaje żółty żelazocyjanek potasu i siarek potasu, który następnie pozostaje w ługu pokrystalicznym. Według E. Meyera (1868 r.) dla przemiany cyjanu w ferrocyjan korzystniéj jest zamiast siarku żelaza używać innego związku żelaza, a mianowicie węglanu żelaza. Nadto żelazocyjanek, z roztworów niezawierających siarku potasu, krystalizuje nierównie zupełniéj i czyściéj. Liebig a następnie i R. Hofmann wykazali, że w stopie znajduje się tylko cyjanek potasu i żelaza, a niéma żelazocyjanku potasu, który powstaje dopiero w skutek działania wody lub wilgotnego powietrza. R. Hofman wspólnie z Nöllnerem zauważył, że przy powolném studzeniu stopu, często wydziela się czysty cyjanek potasu. Często też podczas topienia dodają nie zwęglonych skór, krwi i t. p., co przedstawia tę korzyść, że wydzielający się amonijak w tym razie ułatwia tworzenie się cyjanku potażu. Według p. Havrez (z Verviers) potwełniany przedstawia bardzo odpowiedni materyjał do wyrobu żółtego cyjanku, albowiem dostarcza nietylko potasu ale także azotu i znacznéj ilości materyjału opałowego. 100 kilogr. potu z wełny wydaje 40 kil. węglanu potasu, 1—2 kilogr. cyjanku potasu i przeszło 50 kil. palnych węglowodorów, których wartość opałowa dorównywa przynajmniéj 40 kilogr. węgla kamiennego.

Próbowano też otrzymywać cyjanek potasu za pomocą działania amonijaku na rozżarzony węglan potasu, jak również, przy pomocy azotu z powietrza atmosferycznego. Ta ostatnia metoda polega na tém, że węgiel drzewny nasycony 30 proc. węglanu potażu, ogrzany w szerokich stojących cylindrach glinianych do temperatury białości, wystawia się na działanie strumienia powietrza przez 10 godz. Tak wypalony węgiel miesza się ze sproszkowanym spatem żelaznym i ługuje. Jednakże nie zdaje się aby to postępowanie miało zupełnie zastąpić dawniejsze sposoby fabrykacyi. Więcéj widoków powodzenia przedstawia otrzymywanie tym sposobem cyjanku barytu, ponieważ według doświadczenia azot i węgiel wobec barytu nierównie łatwiéj łączą się na cyjan niż wobec potasu; a następnie pozostaje tylko zamienić cyjanek barytu na żółty cyjanek. Według metody Gelis'a (1861 r.) otrzymuje się żółty cyjanek, działając siarkiem węgla na siarek amonu, wtedy utworzony siarkowęglan, działaniem siarku potasu zamienia się na siarkocyjanek potasu; siarek amonu i siarkowodór ulatniają się a pozostały siarkocyjanek przez wyżarzenie z żelazem przechodzi w żółty żelazocyjanek potasu i siarek żelaza. Postępowanie opisane przez Flecka 1863 r., polega na działaniu mięszaniny siarczanu amonu, siarki i węgla na stopiony siarek potasu. Tworzy się tu najpierw siarkocyjanek potasu, który działaniem metalicznego żelaza przechodzi w cyjanek potasu i siarek żelaza, a te znów daléj działając na siebie zamieniają się na żelazocyjanek potasu i siarek potasu. Przy tém postępowaniu połowa azotu zawartego w siarczanie amonu przechodzi do węgla w cyjanek, gdy druga uchodząc jako siarek amonu, na nowo daje się zamienić na siarczan amonu.

Zastosowanie. Żółty cyjanek potasu służy w technice do otrzymania czerwonego żelazocyjanku potasu, błękitu pruskiego, cyjanku potasu; w farbiarstwie do otrzymania barwy niebieskiéj i brunatnoczerwonéj, jak również i do powierzchownéj przemiany żelaza na stal (*Einsatzhärtung*); od mniéj więcéj 20 lat używa się do wyrobu tak zwanego amerykańskiego albo białego prochu strzelniczego i niektórych gatunków prochu minowego.

Czerwony cyjanek. Czerwony żelazocyjanek potasu (nadżelazocyjanek potasu, czerw. żelazosinek potasu, ferrydocyjanek potasu, *das rothe Blutlaugensalz*, *Kaliumeisencyanid*, *Gmelins Salz*) $K_3 Fe Cy_6$ jest ciałem równie jak i żółty cyjanek często używaném w farbierstwie. Sól ta krystalizuje w piękne czerwone bezwodne słupy, które rozpuszczają się w 4 cz. wody. W 100 cz. zawierają:

35,58 potasu
21,63 węgla } cyjanu.
25,54 azotu }
17,29 żelaza.

Otrzymuje się albo przeprowadzając strumień chloru przez roztwór żółtego cyjanku potasu, dopóki płyn nie przestanie strącać soli tlenniku żelaza; poczém otrzymany roztwór odparowywa się do krystalizacyi; albo też otrzymuje się na drodze suchéj wystawiając żółty delikatnie sproszkowany cyjanek potasu na działanie chloru. W tym jednak razie należy go często mieszać lub umieścić w beczce powolnie obracającéj się około swéj osi, przy ciągłym przypływie chloru. Skoro spostrzeżemy, że chlor nie zostaje już więcéj pochłanianym, trzeba przerwać robotę. Wtedy otrzymany przetwór rozpuszcza się w jaknajmniejszéj ilości wody i przez krystalizacyję oddziela czerwony żelazocyjanek od chlorku potasu, który pozostaje w ługu pokrystalicznym.

$$\underbrace{Fe\ Cy_6\ K_4}_{\text{żółty cyjanek}} + Cl = K\ Cl + \underbrace{Fe\ Cy_6\ K_3}_{\text{czerwony cyjanek.}}$$

Według E. Reichardta (1869 r.), chlor można z korzyścią zastępować bromem.

Czerwony cyjanek służy głównie do farbowania na niebiesko materyj wełnianych (pomięszany z ługiem sodowym albo potażowym), daléj używa się przy drukowaniu perkalików, jako środek żrący (*Mercer's Liquor*).

Cyjanek potasu. Cyjanek potasu (biały cyjanek potasu, sinek potasu, *blausaures Kalium*) K Cy, albo K C N, znajduje obfite zastosowanie przy galwanicznem pozłacaniu i jako środek odtleniający. Prócz tego w nowszych czasach często bywa używany do otrzymywania *Grénat soluble* (izopurpuranu potasu) z kwasu pikrynowego. Spodziewać się nawet można, że ten związek wkrótce na wielką skalę i taniéj będzie wyrabianym, aby jeszcze obszerniejsze znaleźć zastosowanie. Cyjanek potasu otrzymuje się przez ogrzewanie wysuszonego żółtego cyjanku potasu w tyglu porcelanowym, tak długo dopóki odchodzi azot. Na dnie tygla zbiera się węglik żelaza, gdy pływający nad nim cyjanek odlewa się.

$$K_4\ Fe\ Cy_6 = 4\ K\ Cy + Fe\ C_2 + 2\ N.$$

Z 10 cz. żółtego cyjanku otrzymuje się 7 cz. białego cyjanku potasu. Że cyjanek potasu tworzy się przy procesie wielkich pieców, o tém była już wzmianka na str. 13. Według metody Liebiga ogrzewa się 1 cząstkę żółtego cyjanku potasu z 1 cząstką węglanu potasu, a tym sposobem otrzymuje się z 10-ciu cz. żółtego cyjanku, 8,8 cz. białego cyjanku pomięszanego z 2,2 cz. cyjanianu potasu. Dla celów technicznych mięszanina cyjanku potasu z cyjankiem sodu jest nierównie korzystniejszą, tworząc tak zwaną sól cyjanową (*Cyansalz*), którą otrzymuje się przez topienie 8 cz. żółtego cyjanku potasu z 2 cz. węglanu sodu. Mięszanina topi się bardzo prędko, a żelazo łatwo i zupełnie oddziela się od płynnéj massy. Tak otrzymana sól cyjanowa nierównie mniéj rozkłada się przez działanie wilgotnego powietrza i do otrzymania potrzebuje znacznie niższéj temperatury. Ze względu na powstawanie cyjanku potasu zasługuje na uwagę to postrzeżenie Berthelota (1869 r.), że dwupotasoacetylen t. j. $C_2 K_2$ przy temperaturze czerwoności pochłania azot i przechodzi w cyjanek potasu ($C_2 K_2 + N_2 = 2\,C\,K\,N$).

Błękit pruski. Błękit pruski albo błękit paryzki jest żelazocyjankiem żelaza (żelasinek żelazowy). Składem swym odpowiada chlornikowi żelaza i powstaje według wzoru:

$$3\,(\underbrace{Fe\,Cy_6\,K_4}_{\text{żółty cyjanek}}) + 2\,(\underbrace{Fe_2\,Cl_6}_{\text{chlornik żelaza}}) = \underbrace{(Fe\,Cy_6)_3\,(Fe_2)_2}_{\text{błękit pruski.}} + 12\,K\,Cl.$$

Błękit pruski jest zatém potrójną cząstką żółtego cyjanku potasu, w której zamiast 12 atomów jednowartościowego potasu, znajduje się 2 sześciowartościowe cząstki żelaza.

Zwykle odróżniają trzy rodzaje błękitu pruskiego, różniące się swym sposobem otrzymywania i składem, a mianowicie: obojętny, zasadowy i mieszaninę obojętnego z zasadowym.

a) Obojętny błękit pruski (błękit paryzki, erlangieński, hamburski) otrzymuje się wlewając roztwór żółtego cyjanku potasu do roztworu chlorniku, lub innéj jakiéj soli tlenniku żelaza. Tworzy niezmiernie obfity kłaczkowaty, przepysznego błękitnego koloru osad, bardzo trudny do przemycia i zawsze zawierający pewną ilość żółtego żelazocyjanku nie dającą się oddalić przez samo przemywanie. Jestto normalny błękit pruski składu $(Cy_6\,Fe)_3\,Fe_4$.

b) Zasadowy błękit pruski tworzy się działaniem roztworu żółtego cyjanku na roztwór soli tlenku żelaza, np. siarczanu tlenku żelaza (koperwasu żelaznego). Z początku powstaje biały osad cyjanku żelaza, który na powietrzu, działaniem tlenu, przybiera kolor niebieski. Albowiem podczas gdy jedna część żelaza się utlenia, druga część cyjanku z wydzielonym cyjanem wydaje cyjannik, tworzący z pozostałym cyjankiem błękit pruski, zawierający zawsze domięszany tlennik żelaza. Zwykle podają, iż zasadowy błękit pruski odróżnia się od obojętnego tém, że rozpuszcza się w wodzie, lecz jest to o tyle tylko słusznem, o ile rozpuszczalność tego związku jest zależną od obecności przy nim nadmiaru żółtego cyjanku.

c) Ponieważ fabrycznie trudno używać czystéj soli tlenku lub tlenniku żelaza, lecz używa się prawie zawsze tylko siarczan tlenku żelaza, zanieczyszczony siarczanem tlenniku żelaza, to otrzymany osad jest zawsze tylko mięszaniną żelazocyjanku żelaza obojętnego $(Fe\,Cy_6)_3\,Fe_4$ z zasadowym $(Fe\,Cy_6)\,K_2\,Fe_2$, który następnie mniéj lub więcéj zupełnie przechodzi w czysty obojętny błękit pruski, czyli żelazocyjanek żelaza $(Fe\,Cy_6)_3\,Fe_4$. I ztąd też handlowy błękit pruski jest zawsze tylko mięszaniną obojętnego błękitu z zasadowym w stosunkach zmiennych. Jako sól tlenku żelaza zwykle używa się siarczan tlenku żelaza, który musi być zupełnie wolny od soli miedzianych, gdyż te ostatnie z żółtym cyjankiem dają osad koloru czekoladowo-kasztanowatego.

Dawna metoda otrzymywania. Według dawnéj metody rozpuszczano siarczan tlenku żelaza z ałunem w deszczowéj lub rzecznéj wodzie wrzącéj, a po odklarowaniu cieczy przez dekantacyję, przy ciągłém mięszaniu dodawano jéj do wrzącego roztworu żółtego cyjanku dopóty, dopóki tworzył się osad. Po osadzeniu się utworzonego osadu spuszczano ciecz, która się nad nim zebrała. W miejsce jéj nalewano świeżéj wody, pozostawiano do powtórnego zebrania się osadu i tę czynność powtarzano dopóty, dopóki całkowicie nie oddalono siarczanu potasu. Wtedy przenoszono osad na sączki dla odsączenia i poddawano następującéj czynności. Osad znajdujący się w wodzie w stanie mechanicznego zawieszenia, ogrzewano do zawrzenia, poczém po dodaniu kwasu azotnego gotowano jeszcze przez kilka minut, a następnie przelewano do drewnianéj kadzi i dodawano kwasu siarczanego. Po upływie kilku dni, osad zniebieszczały, suszono po przemyciu na powietrzu, odprasowywano, krajano w czworograniaste kawałki, suszono początkowo w bardzo łagodném cieple, osta-

tecznie w dochodzącém do 80°. Ponieważ błękit pruski po zupełném wysuszeniu z trudnością daje się doprowadzić do stanu delikatnego rozdrobnienia, jakie pierwotnie posiadał, to puszcza się go też niekiedy w handel pod postacią ciasta (*en pâte*). Glinka dodana do błękitu pruskiego dokładnie się z nim miesza, znacznie powiększając jego ilość i prawie nie wpływając na osłabienie jego barwy. Naturalnie jeżeli użyto zbyt wiele glinki, to błękit pruski będzie jaśniejszy i w tym razie nosi nazwę błękitu mineralnego, jakkolwiek tak samo nazywają i lazuryt roztarty na proszek, lub tlennik miedzi zanieczyszczony wapnem, a otrzymany przez strącenie z chlorniku lub azotanu miedzi.

Nowsze metody. Według nowszych metod można otrzymywać błękit pruski w następujący sposób: 1) pierwsza metoda polega na rozkładzie chlorem (wody królewskiéj) białego osadu, w znany sposób otrzymywanego z żółtego cyjanku potasu i siarczanu tlenku żelaza [1]). Roztwór żółtego cyjanku trzeba jeszcze na gorąco strącić, aby uniknąć o ile można utlenienia otrzymanego osadu i zarazem stąd pochodzącego zawczesnego zniebieszczenia. Otrzymany osad należy jaknajprędzéj odfiltrować. Tylko błękit otrzymany działaniem chloru i kwasu azotnego, posiada pożądaną siłę, a powstały przez utleniające działanie powietrza, choćby nawet następnie za pomocą dygierowania z kwasem solnym został uwolniony od tlenniku żelaza, dostarcza zawsze mniéj dobréj farby. Przemywanie i suszenie odbywa się jak zwykle. 2) Według innéj metody zniebieszczanie odbywa się za pomocą chlorniku żelaza (albo siarczanu tlenniku żelaza), który przez to redukuje się na chlorek (lub siarczan tlenku) żelaza, a ten znów zamiast nowego koperwasu żelaznego używa się do otrzymywania białego osadu. 3) Inna znów metoda polega na używaniu chlorniku manganu do zniebieszczania białego osadu. Cała korzyść téj metody jest zależną od miejscowych warunków. Ponieważ wartość handlową rud manganowych stanowi ilość zawartego w nich dwutlenku manganu, a one zwykle zawierają domięszaną znaczną ilość tlenniku manganu, który z łatwością można oddzielić na zimno działaniem kwasu solnego, to tym sposobem podnosząc z jednéj strony wartość rud manganowych zyskujemy jednocześnie materyjał do zniebieszczania błękitu pruskiego. Również do tego celu można używać roztworu kwasu chromnego (zwykle mieszaniny dwuchromianu potasu z kwasem siarczanym), lecz ta metoda jeszcze bardziéj jest zależną od miejscowych warunków, gdyż w tym razie tworząca się sól tlenniku chromu zwykle z trudnością daje się zużytkować.

Błękit Turnbulla. Działając roztworem siarczanu tlenku żelaza na nadmiar roztworu czerwonego cyjanku potasu, otrzymuje się osad znany w Anglii pod nazwą błękitu Turnbulla; błękit ten zawierając nieco chemicznie połączonego czerwonego cyjanku, składa się głównie z $(Fe\,Cy_6)_2\,Fe_3$.

Od kilku lat z pomyślnym skutkiem Mallet a następnie Gautier-Bouchard, probował otrzymywać błękit pruski z pobocznych produktów wyrobu gazu do oświetlania, a mianowicie z wody amonijakalnéj, z mięszaniny Laminga i z wapna, używanych do oczyszczania gazu. Takie wapno zawiera nietylko cyjanek wapnia, cyjanek amonu, ale i wiele swobodnego amonijaku. Aby ten ostatni otrzymać, wapno takie wystawia się na działanie pary, a wydzielający się amonijak wprowadza do kwasu siarczanego. Pozostałość zaś ługuje się wodą, która zabiera związki cyjanu, a te następnie zwykłym sposobem przerabia się na błękit pruski. Według Krafft a 1,000 kilogram. takiego wapna dostarcza 12—15 kilogr. błękitu pruskiego i 15—20 kilogr. soli amonowych. Według Phipsona 1 tonn węgla kamiennego z Newcastle dostarcza ilość

[1]) Siarczan tlenku żelaza powinien być zupełnie wolnym od tlenniku.

cyjanu odpowiednią 5—8 funtom błękitu pruskiego. Nakoniec przy wyrobie węgli z kości otrzymują także błękit pruski.

Rozpuszczalny błękit pruski. Zwyczajny błękit pruski z powodu swéj nierozpuszczalności może być używany tylko jako farba malarska; zasadowy błękit rozpuszcza się zaś tylko wobec żółtego cyjanku i dlatego odkrycie, że czysty błękit pruski rozpuszcza się w kwasie szczawiowym i ztąd może być używany w farbierstwie, jest wielkiéj doniosłości dla techniki. Według metody podanéj przez wynalazcę, należy błękit pruski dygierować 1—2 dni ze stężonym kwasem solnym lub siarczanym, który to ostatni jednak po zmięszaniu z błękitem należy rozcieńczyć równą ilością wody, a następnie po oddaleniu kwasu, przemyciu i wysuszeniu, rozpuścić błękit w kwasie szczawiowym. Najodpowiedniejszy stosunek dla otrzymania trwałego roztworu jest na 8 cz. błękitu pruskiego traktowanego kwasem siarczanym, 1 cz. kwasu szczawiowego i 256 cz. wody. Według innych danych otrzymuje się błękit pruski zupełnie rozpuszczalny w wodzie jeżeli: 1) jodek żelaza strącać nadmiarem żółtego cyjanku; 2) przez zmieszanie roztworu chlorniku żelaza (w alkoholu zawierającym eter), z wodnym roztworem żółtego cyjanku.

Własności. Czysty błękit pruski jest ciemnoniebieski z blaskiem i rysą podobną do miedzi, w wodzie i w alkoholu jest nierozpuszczalny, działaniem alkalij, stężonych kwasów i przez ogrzewanie rozkłada się. Im jest lżejszy i pulchniejszy, tém jest lepszy. Najczęściéj używa się jako farba wodna, lub klejowa, rzadziéj jako olejna. Najważniejsze zastosowanie znajduje w farbierstwie do barwienia wełny i bawełny. Metoda farbowania jedwabiu błękitem pruskim, od swego wynalazcy zowie się Bleu-Raymond. Tak zwany Bleu de France osadzony na jedwabiu, właściwie jest téż błękitem pruskim, lecz osadzonym w szczególniejszy sposób, całkiem bez bejcy żelaznéj, tylko przy pomocy kwasu żelazocyjanowodornego (otrzymywanego działaniem kwasu siarczanego na żelazocyjanek potasu). Przez gotowanie i jednoczesne działanie powietrza, kwas ten rozkładając się wydziela kwas pruski i osadza błękit pruski. Jakto już wyżéj było wzmiankowaném, błękit pruski często zawiera glinkę, a gorsze i jaśniejsze gatunki (błękit mineralny) często zawierają jeszcze domięszany spat ciężki, strącony siarczan barytu (biel barytową), kaolin, biel cynkową i magnezyję. Według Pohla w handlu można jeszcze natrafić na błękit pruski pomieszany z mączką zabarwioną jodem na niebiesko.

Kobalt.

(Co = 59; ciężar właściwy = 8,7).

Kobalt w naturze. Kobalt występuje w naturze głównie jako smaltyn (Cobalt arsenical, Speiskobalt) składu $CoAs_2$ zawierający 3—24 proc. kobaltu i 0—35 proc. niklu, daléj jako kobaltyn (Kobaltglanz, Glanzkobalt, Cobaltgris) składu CoAsS, zawierający od 30—34 proc. kobaltu. Kobalt w stanie metalicznym dopiero w nowszych czasach otrzymywany bywa na wielką skalę, a mianowicie w Iserlohn i w saskich fabrykach niebieskiéj farby kobaltowéj Pfannenstiel pod Aue. Kobalt posiada stalowo siwą barwę z właściwym czarwonawym odcieniem, żywy blask metaliczny, daje się polerować, jest giętki, ciągły i w ciągliwości nawet przewyższający żelazo, lecz dane te jeszcze wymagają sprawdzenia. Winklerowi i innym nie udało się z kobaltu wyrobić blachy i drutu. Kobalt topi się dopiero przy bardzo wysokiéj temperaturze. W rozcieńczonych kwasach mineralnych rozpuszcza się zwolna, łatwo w kwasie azotnym i wodzie królewskiéj.

Farby kobaltowe. Rudy przeznaczone na wyrób farb kobaltowych prażą się, aby utlenić kobalt a oddalić siarkę i arsen. Wyprażone rudy nazywają się saflorem albo zafferem, który zależnie od czystości rud odróżnia się jako saflor zwy-

czajny (OS), średni (MS), i wyborowy (FS i FFS). Saflor głównie składa się z tlenku i tlenniku kobaltu, arsenu, niklu, śladów tlenku manganu, bizmutu etc. Saflory używają się do wytapiania kobaltu lub wyrobu farb kobaltowych. W Szwecyi otrzymują sztucznie saflory strącając roztwór siarczanu tlenku kobaltu roztworem węglanu potasu. Farby otrzymane z saflorów są następujące: szmalta, ultramaryna kobaltowa, coeruleum (Coelin), zieleń Rinmana (zieleń kobaltowa, zieleń saska), nakoniec żółta, fioletowa i bronzowa farba kobaltowa.

Szmalta. Wiadomo, że szkła przez związki kobaltu barwią się na niebiesko. Topiąc zaffer (nieczysty tlenek kobaltu) z krzemionką i potażem otrzymuje się ciemno niebieskie szkło, które zmielone na delikatny proszek znanem jest jako szmalta albo niebieska farba kobaltowa. Szmaltę odkrył w połowie XVI stulecia czeski fabrykant szkła Krysztof Schürer i sprzedał swój wynalazek anglikom, którzy założyli fabryki szmalty sprowadzając kobalt z Saksonii. Jednocześnie powstało 11 fabryk szmalty w Czechach, jednakże wszystkie one upadły gdy elektor saski Jan I zakazał wywozu kobaltu z Saksonii i sam założył fabrykę szmalty pod Schneebergiem dotąd jeszcze istniejącą. Fabrycznie szmalta otrzymuje się topiąc rudy kobaltowe z kwarcem i potażem w piecach takich samych jakie są używane w hutach szklannych; otrzymane szkło kobaltowe studzi się gwałtownie, przez co staje się kruchém i pęka Następnie potłuczone, miele się z wodą za pomocą młynów na jak najdelikatniejszy proszek, który zmięszany ze znaczną ilością wody pozostawia się w przemywalnikach przez czas jakiś w spokoju. To co najpierwéj się osadzi stanowi tak zwany piasek kobaltowy albo pierwszy błękit (Streublau, Streusand), który albo powtórnie się miele, albo téż już w tym stanie puszcza w handel. Z pozostałéj mętnéj cieczy stopniowo osadzają się: tak zwany Couleur (grubszy proszek), Eschel i Sumpfeschel. Przez powtórne mielenie i odpławianie otrzymuje się ze zwyczajnéj szmalty różne jéj gatunki. Najlepszy gatunek szmalty zawierający najwięcéj kobaltu nazywa się błękitem królewskim. Szczególniéj godném uwagi jest to, że wszystkie sole tlenku kobaltu a nawet krzemian tlenku kobaltu są czerwone, zaś sole kobaltowe zawarte w szmalcie są ciemno-niebieskie. Szereg doświadczeń dokonanych przez R. Ludwig'a w Schwarzenfels (w pruskim okręgu rządowym Fulda) wykazał, że barwnik szmalty jest krzemianem tlenku potasu i kobaltu, w którym stosunek tlenu zasady do tlenu kwasu jest jak 1 do 6. Ludwig znalazł w 100 częściach:

	Szmalty norwergskiéj	Szmalty niemieckiéj.	
	(wyższy Couleur)	(wysoki Eschel)	(gruby blady Couleur)
Krzemionki . . .	70,86	66,20	72,11
Tlenku kobaltu . .	6,49	6,75	1,95
Sody i potażu gryz.	21,41	16,31	1,80
Glinki	0,43	8,64	20,04

Oprócz tego znajdują się tam małe ilości tlenku żelaza, wapnia, niklu, kwasu arsennego, węglanego, wody a niekiedy tlenku ołowiu i tlenniku żelaza. Według Oudemana (młodszego), jeden pyszny gatunek szmalty, podobny do ultramarynu zawierał 5,7% tlenku kobaltu. Przy wyrobie szmalty nie można zastępować potażu sodą, ponieważ szkła sodowe nigdy nie barwią się kobaltem na kolor czysto niebieski.

Ponieważ wyżarzanie rud kobaltowych nie dostatecznie długo trwa aby wszystek nikiel mógł się utlenić na tlenek, ztąd stapia się on wraz z pozostałymi jeszcze innymi metalami i arsenem na massę metaliczną (Kobaltspeise) barwy białéj, przechodzącéj cokolwiek w czerwoną, blasku silnego metalicznego, rozłamu drobnoziarnistego. Massa ta czyli szpajza kobaltowa albo wilk kobal-

towy zawiera 40—56% niklu, 26—44% arsenu, a prócz tego miedź, żelazo, bizmut, siarkę i t. d. Według analizy dokonanéj przez autora (1870), skład szpajzy kobaltowéj pochodzącéj z saskich gór kruszcowych, był następujący:

niklu	48,20
kobaltu . . .	1,63
bizmutu . . .	2,44
żelaza	0,65
miedzi	1,93
arsenu	42,08
siarki	3,07
	100,00

Zastosowanie szmalty. Szmalty używa się do niebieszczenia papieru, płótna, do farbowania szkła, emalij etc. Z powodu swéj twardości niebardzo nadaje się do niebieszczenia papieru, gdyż papiér nią barwiony tępi pióra. W nowszych czasach szmalta przeważnie została wyrugowaną z użycia przez sztuczną ultramarynę.

Ultramaryna kobaltowa. Ultramaryna kobaltowa albo błękit Thénarda, składa się z tlenku kobaltu i glinki (glinkan tlenku kobaltu); najpierw została ona odkrytą przez Wentzla we Freibergu, następnie przez Gahna w Falun, a nakoniec po raz trzeci przez Thénarda w Paryżu i Leithenera w Wiedniu. Ultramaryna kobaltowa otrzymuje się mięszając roztwory ałunu i soli tlenku kobaltu, a następnie strącając go węglanem sodu, lub też wprost rozkładając glinkan sodu chlorkiem kobaltu. Otrzymany osad składający się z wodanu tlenniku glinu i wodanu tlenku kobaltu przemywa się i starannie wypala. Według Louyeta należy mieszać wodan tleniku glinu (najkorzystniéj otrzymywany przez rozkład kryjolitu i bauksytu) z fosforanem i arsenianem tlenku kobaltu, a wtedy farba tworzy się już przy temperaturze ciemnéj czerwoności. Obecność kwasu fosfornego lub arsennego w istocie ułatwia łączenie się glinki z tlenkiem kobaltu i nadaje farbie jeszcze więcéj życia i piękności. Barwa ultramaryny kobaltowéj przy dziennem świetle zupełnie dorównywa barwie prawdziwego ultramarynu, jednakże przy sztucznem oświetleniu przedstawia się brudno fioletową, podobnie jak barwy wszystkich farb kobaltowych. Nie zmienia się od działania powietrza i ognia, i używa się do malowania wodnego, olejnego i na porcelanie. Według W. Steina (1871) ultramaryna kobaltowa nie jest połączeniem chemicznem, lecz tylko molekularną mięszaniną czarnego tlenniku kobaltu z glinką.

Coeruleum. Coeruleum czyli coelin jest nową farbą jasno niebieską, wynalezioną w Anglii i posiadającą tę drogocenną własność, że nie przybiera barwy fioletowéj przy świetle sztucznem. Właściwie jest cynianem tlenku kobaltu ($Sn O_3 Co$) pomięszanym z kwasem cynnym i gipsem (zawiera 49,6 cz. kwasu cynnego, 18,6 cz. tlenku kobaltu i 31,8 cz. gipsu).

Zieleń kobaltowa. Zieleń Rinmanna, czyli zieleń kobaltowa, lub zielona farba kobaltowa (Kobaltgrün, Zinkgrün, Stächsischgrün) jest farbą, składem swoim odpowiednią ultramarynie kobaltowéj, w któréj tlenek cynku zastępuje glinka. Farbę tę otrzymuje się mięszając roztwór siarczanu cynku z roztworem soli tlenku kobaltu. Następnie mięszaninę rozkłada węglanem sodu, osad przemywa, suszy i wypala. Ta farba składa się z 88 cz. tlenku cynku i 12 cz. tlenku kobaltu.

Tlenek kobaltu. Tlenek kobaltu (tleno-tlennik kobaltu) używany do malowania na porcelanie i szkle należy odróżniać od safloru i szmalty. Otrzymuje się go w fabrykach farb kobaltowych i w fabrykach chemicznych, drogą suchą i mokrą. Pierwszéj używają w Anglii i Norwegii, ostatniéj w Saksonii i Szwecyi. Czarny handlowy tlennik kobaltu składa się głównie z czystego tlenotlenniku ko-

baltu (Co_3O_4) i prawdopodobnie może być otrzymywany z wodanu tlenku kobaltu lub węglanu tlenku kobaltu przez wyżarzanie na powietrzu przez dłuższy przeciąg czasu. Większa część handlowego tlenniku kobaltu bywa otrzymywaną w fabrykach niklowych jako produkt poboczny i to po większéj części drogą mokrą. Powszechnie odróżniają czarny tlennik (hyperoxyd) oznaczany technicznym symbolem RKO, fosforan tlenku kobaltu PKO, arsenian tlenku kobaltu AsKO i węglan tlenku kobaltu KOH.

Wyżarzony fosforan tlenku kobaltu używa się do malowania obić i w farbierstwie, jako fioletowa farba kobaltowa.

Wyżarzony zaś wolframian tlenku kobaltu jest obecnie zalecany jako niebieska farba.

Chemicznie czysty tlenek kobaltu. Chemicznie czysty tlenek kobaltu, jaki potrzeba niekiedy otrzymywać dla przygotowania wyborowych farb, najlepiéj otrzymuje się, jeżeli 1 część wyżarzonéj sproszkowanéj rudy kobaltowéj dopóty wypalać z 2 częściami dwusiarczanu potasu, dopóki nie przestanie odchodzić kwas siarczany. Ostudzoną massę, która składa się z siarczanu potasu, siarczanu tlenku kobaltu i nierozpuszczalnych arsenianów, ługuje się wodą, a otrzymany roztwór, dla oddzielenia jak najmniejszych ilości żelaza, jakieby się w nim znajdować mogły, dygeruje się przez czas jakiś z wodanem tlenku kobaltu; następnie filtruje, odsączony roztwór osadza węglanem sodu, osad przemywa, suszy i wypala.

Azoton tlenku. Azoton tlenku kobaltu i potasu został najpierw odkryty przez Fischera we Wrocławiu przy zmięszaniu roztworu soli tlenku kobaltu z roztworem azotonu potasu. Przedstawia żółty osad krystaliczny, całkowicie nierozpuszczalny w wodzie. St. Evre bliżéj badał to żółte ciało zastosował go do malowania olejnego i akwareli z powodu prześlicznéj żółtéj barwy. najbardziéj podobnéj do *Jaune indien* (euksantynian magnezu) i jego wytrzymałości na działanie środków utleniających i usiarczających. Według St. Evre otrzymuje się go strącając z roztworu azotanu potasu i kobaltu różowo czerwony tlenek kobaltu i potasu niewielkim nadmiarem potażu gryząc., a następnie przeprowadzając strumień tlenniku azotu; albo według Hayesa prościéj jeszcze, przeprowadzając strumień kwasu podazotnego przez roztwór azotanu tlenku kobaltu rozłożonego nie wielką ilością potażu gryz. Tym sposobem cały kobalt opada jako żółta farba kobaltowa. Ponieważ zaś azoton tlenku kobaltu i potasu opada nawet z nieczystych roztworów soli tlenku kobaltu zupełnie wolny od niklu, żelaza etc., zasługuje przeto na oddanie mu pierwszeństwa przed innemi przetworami kobaltowemi, również przy malowaniu na szkle lub porcelanie gdy idzie o otrzymanie niebieskich barw zupełnie czystych.

Bronz kobaltowy. Bronz kobaltowy jest proszkiem pulchnym, fioletowym, blasku metalicznego, bardzo podobnym do fioletowego chlorniku chromu. Od pewnego czasu fabryka farb kobaltowych Pfannenstiel, wyrabia go i puszcza w handel. Jest on fosforanem tlenku kobaltu i azotu.

Nikiel.

(Ni = 59; cięż. wł. = 8,97—9,26).

Nikiel w naturze. Rudy niklu są następujące: nikelin (Nikel arsenical, Kupfernikel, Rothkupfernickelkies) NiAs (44 proc. niklu); breithauptyt (Nikel antimonial, Antimonnickel) NiSb (31,4 proc. niklu); rammelsbergit (Nikel arsenical blanc, Weissnickelkies) $NiAs_2$ (28,2 proc. niklu); odmiany smaltynu zawierające znaczne ilości niklu; millerit (Ni-

kel natif, Haarkies, Nickelkies) NiS (64,8 proc. niklu) i a l m a n i t (Nickelantimonglanz) składu NiS_2+Ni (Sb, As_2) (26,8 proc. niklu). W Rewdańsku na Uralu znajduje się jeszcze krzemian tlenku niklu tak zwany r e w d a ń s k i t (zawierający 12,6 proc. niklu) przerabiany na nikiel. Często także p i r y n i p i r o t y n (Magnetkies) bogate w rudy niklowe są przedmiotem przeróbki na nikiel a podobnież i szpajza kobaltowa otrzymywana w fabrykach farb kobaltowych (porównaj str. 43) i pewne produkty poboczne otrzymywane przy niektórych hutniczych procesach wytapiania miedzi, jak np. siarczan niklu otrzymywany jako produkt poboczny w Mansfield przy wydzielaniu miedzi z łupków miedzianych. Także w n i e k t ó r y c h g a t u n k a c h b r a u n s t e i n u znajduje się nikiel (i kobalt) [1]), a wreszcie i w niektórych m a g n e t y t a c h (w jednym z nich z Pragaten w Tyrolu, Th. P e t e r s e n znalazł 1,76% tlenku niklu).

Otrzymywanie niklu. Czyste połączenia niklu natrafiane w naturze, nadzwyczajnie rzadko służą do otrzymywania niklu. W największéj liczbie wypadków rudy niklowe spotykają się pomięszane z innemi rudami lub z materyjami ziemistemi. Ztąd téż przed przystąpieniem do wytapiania niklu podobnie jak miedzi odbywa się zwykle jeszcze tak zwany proces poprawiania czyli stężania rudy (Concentracionsschmelzen). Jako środek poprawiający rudę używa się siarek żelaza, jeżeli nikiel był połączony z siarką, lub arsen, jeżeli obok niklu już w rudzie był arsen. Produkta te odróżniają: w pierwszym razie jako k a m i e ń (Stein), w drugim jako s z p a j z ę (Speise [2]). Z kamienia i szpajzy, do których niekiedy dołącza się jeszcze i c z a r n a m i e d ź, otrzymuje się dopiero nikiel na d r o d z e s u c h é j lub m o k r é j, albo jako n i k i e l m e t a l i c z n y, albo jako a l j a ż n i k l u z m i e d z i ą. Jednakże, od czasu jak spostrzeżono że najcenniejsze przymioty niklu, a mianowicie wytrzymałość na działanie kwasów i biała barwa, nikną w wyrobioném z niego nowém srebrze, jeżeli nikiel otrzymywany był jako aljaż z miedzią, oddaje się pierwszeństwo metodzie wyrabiania czystego niklu.

Stężanie rud niklowych. Metoda s t ę ż a n i a r u d n i k l o w y c h n a k a m i e ń, zastosowywa się głównie przy otrzymywaniu niklu z pirytu żelaznego lub pirotynu (siarku magnetycznego). Metoda ta polega na tém, że przez topienie nawpół wyprażonych rud niklowych z kwarcem lub topnikami w kwarc bogatemi, utworzony tlennik żelaza przeważnie przechodzi w żużel, a pozostaje metaliczny nikiel, który z częścią niezmienionego siarku żelaza i zredukowanemi siarczanami razem stapia się na ten tak zwany kamień. Jeżeli nadto ruda zawiera jeszcze miedź, to tém łatwiéj tworzy się kamień. Jeżeli w wyprażanéj rudzie znajdowało się za wiele tlenku żelaza, to w zetknięciu z węglem redukuje się on na żelazo, które albo przechodzi do kamienia, albo z pewną częścią niklu tworzy aljaż osadzający się oddzielnie. Jednakże przez kilkakrotne wyprażania i następnie wytapiania kamienia można wydzielić z niego stopniowo coraz więcéj, w końcu nawet prawie całą ilość żelaza. Jeszcze zupełniéj oddala się żelazo, którego oddzielenie późniéj przy otrzymywaniu niklu metalicznego, przedstawia wielkie trudności, jeżeli kamień wyrobiony w piecu szybowym pomieścić następnie w téj części pieca, która bezpośrednio łączy się z miechami. Tym sposobem utlenianie żelaza następuje bardzo łatwo, a ztąd i późniejsze przejście jego w żużel zostaje znacznie ułatwioném. Nakoniec otrzymuje się najlepszy rezultat, jeżeli poprawianie rudy niklowéj dokonywa się w piecu płomienistym w ten sposób, że rudę mięsza się z węglem, kwarcem i spatem ciężkim. Wtedy spat

---

[1]) Czyli wilk niklowy.

[2]) W Anglii kobalt i nikiel otrzymują z odpadków od otrzymania chloru za pomocą braunsteinu. Według G e r l a n d a 1 tonn (= 20 c n) braunsteinu dostarcza 2,5 kilogr. niklu i 5 kilogr. kobaltu.

ciężki redukuje się na siarek barytu, który usiarkowywa nikiel i miedź, żelazo zaś tlenem powietrza utlenia się, i z barytą i kwarcem tworzy bardzo łatwo topliwy żużel. W Izabellenhütte w Dillenburgu (Nassau) w następujący sposób poprawiają piryt miedziany i żelazny zawierający przecięciowo 7,5 proc. niklu. Najpierw wypraża się rudę zwykłym sposobem a następnie rozkrusza i stapia z koksem na tak zwany surowy kamień, ktory powtórnie się wypraża i w tymże samym piecu wytapia się, po dodaniu topnika, na właściwy kamień. Aby bardziéj jeszcze zmniejszyć w nim ilość żelaza, wytapia się go w ognisku tuż przy dyszy, pamiętając jednak aby mogło w nim jeszcze nieco siarki pozostać, gdyż inaczéj kamień utraciłby pożądaną kruchość. Ostatecznie tak otrzymany kamień nazywają kamieniem rafinowanym. Następujące analizy przedstawiają przecięciowy skład kamienia:

	kam. surowy	kam. właściwy	kam. rafinowany
nikiel . .	19	24	35
miedź . .	13	39	43
żelazo . .	35	12	2
siarka . .	33	25	20
	100	100	100

W podobny sposób postępują również w Klefva w Szwecyi, w Aurorahütte, w Gladenbach (Hesyja) i Varallo w Piemoncie.

II. Stężanie rud niklowych na szpajzę używa się wówczas, gdy nikiel jest połączony z arsenem, lub gdy się trafiają szpajzy, zawierające arsen i antymon, które służą nie tylko do otrzymania niklu ale jeszcze miedzi, srebra i ołowiu; nakoniec przy przeróbce niektórych nie zawierających arsenu produktów hutniczych jak np. żużla miedzianego zawierającego nikiel. W tym ostatnim jednak razie przed tém należy arsenować produkty (przez dodatek mispiklu Fe_2S_2As, który nagrzewany rozpada się na arsen i siarek żelaza). Jeżeli związek głównie złożony z arsenu, niklu i żelaza, poddany będzie najpierw cząstkowemu wyżarzaniu a następnie dłuższemu odtleniającemu wypaleniu, to utlenione żelazo przejdzie w żużel, gdy utleniony nikiel zredukuje się na metal, a sole kwasu arsennego na arsenki metaliczne. W tych ostatnich nagromadza się nikiel posiadający większe powinowactwo do arsenu jak do siarki. Jeżeli pierwotny związek zawierał miedź, to przechodzi ona również do szpajzy, jednakże można ją z niéj oddzielić jako kamień, dodając do topionéj rudy, oprócz mispiklu jeszcze i pirytu żelaznego. Wtedy bowiem miedź wchodzi w połączenie z siarką a nie z arsenem. Powtarzając wyprażanie i wytapianie szpajzy, do czego niekiedy dołącza się jeszcze wyprażanie przed dyszą, można coraz bardziéj zmniejszać w niéj ilość żelaza. Pod tym względem nie małe usługi oddać może dodatek spatu ciężkiego i kwarcu. Na szpajzę wytapiają rudy niklowe, zawierające arsen, szczególniéj w następujących miejscach: w Sangerhausen niedaleko Mansfeld, w Schladming w Styryi i w Birmingham (gdzie przerabiają rudy węgierskie z Dobschan a również i hiszpańskie). W Freiburgu zaś i na Niższym Harcu poprawiają szpajzy otrzymywane przy wydzielaniu miedzi, srebra i ołowiu; w Altenauer Hütte (Górny Harc) i w Joachimstallu (Czechy) przetapiają na nikiel np. żużel miedziany zawierający nikiel, lub odpadki z rud srebrnych. Szpajzy niklowe zawierają 40—53 proc. niklu, 30—40 proc. arsenu, a prócz tego siarkę, żelazo, bizmut i miedź.

III. Stężanie rud niklowych na miedź czarną (Nickelsau). Jeżeli rudy miedziane zawierają bardzo małe ilości niklu, to przy wytapianiu miedzi czarnéj na miedź rozetową, w najwyższych jéj krążkach zbiera się tyle niklu, iż wytapianie jego się opłaca. Wille znalazł w miedzi rozetowéj wyta-

pianéj z łupku miedzianego w Riechelsdorf (Hessyja) następujące ilości niklu wyrażone w procentach:

13,6 12,8 2,9 12,1 7,8.

W najpierwszych krążkach miedzi rozetowéj, natrafiają się niekiedy nawet i kryształy tlenku niklu.

Otrzymywanie czystego niklu. Jakto już było wyżéj powiedzianém, nikiel otrzymuje się albo jako aljaż, w połączeniu z miedzią, albo też jako nikiel metaliczny, drogą suchą i mokrą

a) Otrzymywanie niklu drogą suchą. Metody do téj pory używane nie doprowadzają do pożądanego rezultatu. Według postępowania Gersdorfa, które polega na powtarzaniu wyprażania szpajzy z węglem lub trocinami drzewnemi, daje się wprawdzie otrzymywać tlenek niklu, który następnie węglem można zredukować na nikiel, lecz otrzymywany w ten sposób tlenek niklu jest zawsze zanieczyszczony arsenianem tlenku niklu, a nikiel—arsenem, w skutek czego nikiel taki jest kruchy i użyty do wyrobu nowego srebra łatwo pokrywa się brunatną powłoczką. Podobnież i żelazo zwykle towarzyszące niklowi w szpajzie nie daje się od niego oddzielić metodą Gersdorfa. Lepsze już wydaje rezultaty metoda podana w 1863 r. przez H. Rose, według któréj aby otrzymać nikiel zupełnie wolny od arsenu, ogrzewa się szpeizę ze siarką, przez co tworzą się: siarek niklu i siarek arsenu, pierwszy pozostaje a drugi ulatnia się. Pozostałą niewielką ilość arsenu można zupełnie oddalić z siarku niklu przez wyprażanie a następnie powtórne ogrzewanie z siarką. Nakoniec siarczan niklu tworzący się przy wyprażaniu, utraca swój kwas siarczany przy nieco silniejszém ogrzewaniu, a otrzymany tlenek niklu redukuje się na nikiel za pomocą węgla. W Dillenburgu próbowano w następujący sposób otrzymywać aljaż niklu i miedzi z kamienia rafinowanego (złożonego z niklu, miedzi, żelaza i siarki); 100 funtów kamienia doskonale wyprażonego i potłuczonego mięszano z 45 funt. sody i wypalano w piecu płomienistym aż do temperatury żywéj czerwoności, aby tym sposobem siarkę połączyć ze sodem na rozpuszczalny siarek sodu. Następnie za pomocą ługowania, otrzymywano z jednéj strony w roztworze siarek sodu i siarczan sodu, a w pozostałości pożądany aljaż niklu z miedzią.

b) Otrzymywanie niklu drogą mokrą. Przed hydrometalurgicznem wydzieleniem niklu zwykle wypraża się rudy lub produkty hutnicze zawierające nikiel (szpajza, kamień), a to dlatego, aby żelazo zamienić na tlennik żelaza rozpuszczalny w kwasach, a nikiel, kobalt i miedź uczynić rozpuszczalnemi w stanie siarczanów — w wodzie, albo też w stanie tlenków lub soli zasadowych,—w kwasie siarczanym lub solnym. Z roztworów nikiel osadza się za pomocą odpowiednich odczynników albo jako tlenek, albo jako siarek, a z otrzymanego osadu wyrabia się nikiel metaliczny lub jego aljaż z miedzią. Ztąd otrzymywanie niklu drogą mokrą rozpada się na 3 fazy: 1) Otrzymywanie roztworu niklu. Jeżeli kamienie zawierające nikiel wyprażać (z dodatkiem siarczanu tlenku żelaza lub bez tego dodatku), to najpierw tworzą się siarczany: żelaza, miedzi, niklu i kobaltu, a następnie tak utworzone, w miarę wzrostu temperatury, rozkładają się kolejno w ten sposób, iż siarczan tlenku żelaza rozkłada się najpierw, a siarczan kobaltu na samym ostatku. Z prażonki (Röstgut) można wyługować za pomocą wody większą część siarczanów niklu i kobaltu a nawet miedzi, gdy żelazo z częścią miedzi (obok małych ilości kobaltu i niklu) pozostaje w osadzie. Z osadu zaś za pomocą kwasów można jeszcze wyługować miedź i nikiel. Jeżeli osad zaraz traktować kwasem solnym, to przechodzi do roztworu więcéj miedzi niż niklu, z pozostałego zaś osadu, stężony kwas wraz z tlennikiem kobaltu zabiera jeszcze i tlennik żelaza. Ze szpajzy można oddalić arsen topiąc ją z saletrą sodową i sodą. Otrzymany arsenian sodu ługuje się wodą, a pozostały osad traktuje kwasem siarczanym.

Wtedy do roztworu przechodzą siarczan niklu i siarczan kobaltu a w osadzie pozostaje tlennik żelaza. Podług Woehlera, możnaby i arsen oddalić pod postacią siarkosoli, wytapiając szpajzę z siarkiem sodu. 2) Osadzenie niklu z roztworu dokonywa się w rozmaity sposób. Według Stapffa (1858) za pomocą kredy i cząstkowego strącania przy różnéj temperaturze, najpierw osadza się żelazo, arsen a potém miedź tak, że ostatecznie pozostały sam tylko nikiel strąca się mlekiem wapiennem wolném od żelaza. Według Louyet'a (1859) dla strącania żelaza i arsenu używa się chlorku wapna i mleka wapiennego, a utworzony osad odfiltrowywa. Z zakwaszonego filtratu osadza się siarkowodorem miedź, bizmut i ołów, a następnie roztwór gotuje z chlorkiem wapna. Tym sposobem strąca się kobalt jako tlennik kobaltu, nikiel zaś pozostaje w roztworze. Chcąc otrzymać zupełnie czysty tlennik kobaltu należy tyle tylko dodać chlorku wapna aby w roztworze był jeszcze kobalt, który zresztą nie szkodzi niklowi swą obecnością. W Joachimstahlu po oddzieleniu miedzi siarkowodorem z kwaśnego roztworu, osadzają nikiel dwusiarczanem potasu pod postacią siarczanu tlenku niklu i potasu, a pozostały w roztworze kobalt strącają następnie węglanem sodu. 3) Otrzymanie z osadu niklu metalicznego lub alijażu niklu z miedzią może się odbywać np. w następujący sposób: Wodan tlenku niklu otrzymany z siarczanu tlenku niklu za pomocą mleka wapiennego, odfiltrowywa się i wyprasowywa tak, aby go można było następnie suszyć na ruszcie pieca płomienistego. Następnie wysuszony osad rozrabia się wodą, uciera i przemywa wodą zawierającą kwas solny tak długo, dopóki nie oddali się całéj ilości gipsu wynoszącéj średnio 8—12 proc. Wtedy czysty tlenek niklu zarabia się z substancyją mogącą nadać mu pewną gęstość i zawierającą materye węglowe (zwykle z mięszaniną mąki żytniéj z melasem cukrowym). Otrzymane ciasto kraje się w kostki 1,5—3 ctm. w krawędzi. Te sześcianki szybko się suszą i z miałem węglowym silnie wypalają w tyglach lub pionowo stojących glinianych cylindrach. Całkowite odtlenienie konieczne dla otrzymania niklu zupełnie czystego jest bardzo trudném i wymaga nawet temperatury żywéj białości, za to odtlenienie niklu zawierającego miedź przychodzi z wielką łatwością tak, iż niekiedy wystarcza ogrzewanie trwające zaledwie $1^1/_2$ godziny. Nikiel zawierający miedź topi się dokładnie przy tym procesie, gdy tymczasem zupełnie czysty z powodu trudnéj swéj topliwości, właściwie zsiąka się tylko, zachowując pierwotną swoją formę, pod którą też znajduje się w handlu. Jestto tak zwany nikiel kostkowy w małych sześciankach o krawędzi około 1 ctm. Ten ostatni bywa niekiedy jeszcze polerowanym przez wzajemne tarcie kostek o siebie w wodzie, w bębnach obracających się około osi leżącéj poziomo. W hucie Izabelli (Isabellenhütte) w Dillenburgu nie wyrabiają już niklu miedź zawierającego w kształcie sześcianków, lecz w krążkach, podobnie jak miedź rozetową. Aby jednakże taki nikiel rozetowy przydatny był fabrykantom nowego srebra i znalazł u nich łatwy popyt, starać się należy iżby skład jego był zawsze jeden i tenże sam. Obecnie nikiel rozetowy zawiera 66,67 proc. miedzi i 33,33 proc. niklu. Nikiel kostkowy zawiera 94—99 proc. niklu.

Własności niklu. Czysty nikiel jest prawie srebrzysto-biały ze słabym żółtawym odcieniem, bardzo trudno topliwy, dosyć twardy, ciągliwy, dający się polerować, posiada świetny blask metaliczny i ciężar wł. 8,97—9,26. W czystym stanie daje się przeprowadzać przez walce, kuć i wyciągać w druty. Ciągliwość niklu w stosunku do żelaza jest jak 9 : 7. Nikiel posiada pewne analogiczne własności z żelazem, jednakże stanowczo różni się od niego wytrzymałością na działanie czynników chemicznych; z powodu barwy swéj podobnéj do barwy srebra i wytrzymałości na działanie powietrza, wody i wielu kwasów, nikiel używa się do wy-

robu rozmaitych alijażów naśladujących srebro a mianowicie nowego srebra czyli argentanu (patrz miedź) i monetarnego metalu (w Szwajcaryi, Belgii i Ameryce), a nakoniec do niklowania czyli pokrywania niklem innych metali (patrz galwanotechnika). Alijaż zaś tak zwany tiers-argent, który prawdopodobnie znajdzie wielkie zastosowanie, według analizy C. Winklera zawiera:

srebra	27,56
miedzi	59,06
cynku	9,57
niklu	3,42
	99,61

Jak pokazują następujące dane, produkcyja niklu obecnie (1870) jest bardzo znaczna (sama fabryka niklu Fleitmana i Withe'go w Iserlohn, rocznie otrzymuje niklu za 200—250,000 guldenów).

Niemcy	9,500 ctr. [1])
Austryja	2,000 „
Belgija.	380 „
Francyja.	400 „
Norwegija	1,400 „
	13,680 ctr.

Wartość tego niklu wynosi około 1 miliona talarów.

W Belgii otrzymują nikiel z rud włoskich; w fabryce w Valbenoit pod Liége, zostającéj pod kierunkiem Küntzla przerabiają siarek magnetyczny z Varallo z północnych Włoch, zawierający 2,5—5 proc. niklu i kobaltu. Szwecyja otrzymuje rocznie około 160 ctr. niklu miedź zawierającego i kamienia niklowego.

Miedź.

Cu = 63,4; Cięż. właściwy = 8,9.

Miedź w naturze. Miedź należy do metali najobficiéj znajdujących się w naturze; była ona znaną już od najdawniejszych czasów; grecy i rzymianie po większéj części sprowadzali ją z wyspy Cypru i ztąd też pochodzi łacińska jéj nazwa cuprum, niemieckie kupfer, francuzkie cuivre, symbol chemiczny Cu. Miedź znajduje się po części w stanie rodzimym a głównie w połączeniu z tlenem i siarką. Do tlenowych rud miedzianych należą: kuprył, azuryt i malachit; a do siarkowych redrutyt, chalkopiryt, filipsyt (bornit, erubescyt, Buntkupfererz) i tetraedryty (Fahlerze). Największa część miedzi otrzymuje się z jéj rud siarkowych.

Rudy miedziane. Miedź rodzima znajduje się w znacznych ilościach przy jeziorze Wyższém w Ameryce Północnéj i w Chili. Obecnie do Anglii sprowadzają znaczne ilości z Chili tak zwanego piasku miedzianego albo miedzianéj barilli, zawierającéj 60—80 proc. miedzi i 20—40 proc. kwarcu.

---

[1]) Prusy w 1870 roku w ogólności niklu i przetworów niklowych otrzymały za 548,000 talarów.

K u p r y t czyli tlenek miedzi Cu_2O (88,8 proc. miedzi) natrafia się albo wykrystalizowany w ośmiościanach, albo zbity w żyłach (np. w Cornwallis). Czerwonawo brunatna lub ceglasto czerwona mięszanina ziemista kuprytu z wodanem żelaza, nazywa się m i e d z i ą c e g l a s t ą.

A z u r y t (55 proc. miedzi) jest połączeniem zawierającém wodan i węglan tlenniku miedzi ($2CuCO_3$, CuH_2O_2); występuje w pięknych niebieskich kryształach, albo zbity i wkropiony (w Cornwallis, a przedtém w Chessy pod Lyonem).

M a l a c h i t (57 proc. miedzi) jest podobnież węglanem i wodanem tlenniku miedzi, lecz składu ($CuCO_3$,$3CuH_2O_2$) i znajdowanym bywa w skośnych kryształach rombowych w formach soplowatych, naciekowych w stanie włóknistym (ruda atłasowa), lub ziarnistym, najczęściéj obok azurytu (Ural, Australija, Kanada).

R e d r u t y t (Kupferglanz) czyli półsiarek miedzi składu Cu_2S zawiera 80 proc. miedzi, gdy f i l i p s y t będący właściwie połączeniem redrutytu z półtorasiarkiem żelaza ma skład ($3Cu_2S$, Fe_2S_3) i zawiera 55,54 proc. miedzi, a c h a l k o p i r y t czyli piryt miedziany ma skład (Cu_2S, Fe_2S_3) i zawiera 34,6 proc. miedzi. Te trzy rudy są najważniejszemi połączeniami miedzi z siarką, służącemi do wytapiania miedzi. Piryt miedziany często bywa pomięszany z pirytem żelaznym, a także zdarza się iż towarzyszą mu jeszcze srebro i nikiel. Prócz wymienionych tu rud należy jeszcze wspomnieć o b u r n o n i c i e, o którym mowa przy rudach ołowianych.

Ł u p e k m i e d z i a n y jest bitumicznym łupkiem marglowym, którego massa bywa przeniknięta redrutytem (chalkopirytem, filipsytem); napotyka się głównie w okolicach Mansfeld, w Stolberg na Harcu i Riehelsdorf w Hessyi.

T e t r a e d r y t y (Fahlerze), są połączeniami różnych siarków metalicznych (a mianowicie miedzi) i siarku srebra z siarkami (czyli siarkokwasami) arsenu i antymonu. Z powodu stałéj obecności w nich srebra liczą się falerce właściwie do rud srebrnych. Przecięciowo zawierają 14—41,50 proc. miedzi.

Do rud miedzianych należy nakoniec zaliczyć jeszcze a t a k a m i t, t. j. chlornik i wodan tlenniku miedzi składu ($3CuH_2O$, $CuCl_2$) zawierający 56 proc. miedzi, który szczególniéj natrafia się w Chili i innych krajach na zachodnich brzegach Południowéj Ameryki; daléj znajduje się on w Południowéj Australii i nawet w Swansea bywa przetapianym. Zmielony na proszek przychodzi do Europy z Peru jako piasek do zasypywania pisma pod nazwą a r s e n i l l o.

Otrzymywanie miedzi. Otrzymywanie miedzi jest bardzo rozmaite, stosownie do własności rudy w tym celu użytéj. Z rud tlenowych daje się miedź otrzymywać przez proste odtlenianie węglem z dodatkiem pewnych topników, zdarza się to jednakże bardzo rzadko, gdyż rudy tlenowe nie są tak obfite i wytapianie przeważnie odbywa się z rud pirytowych czyli zawierających siarkę, lub téż tlenowych pomieszanych z pirytowemi. W ogólności miedź dobywa się:

1. z rud tlenowych,
2. z rud siarkowych,
3. drogą mokrą.

Otrzymywanie miedzi z j é j r u d s i a r k o w y c h odbywa się albo w piecach s z y b o w y c h, albo p ł o m i e n i s t y c h. Przy topieniu w piecach płomienistych odtlenianie otrzymanego tlenniku miedzi odbywa się nie przy pomocy węgla lecz siarką saméj rudy. Następnie utworzony siarek na nowo utlenia się tlenem z tlenniku miedzi na tlenek miedzi i kwas siarkawy, który uchodzi z dymem, a tlenek miedzi z pozostałym siarkiem, znów zamienia się na siarek i t. d. Tym sposobem ruda coraz więcéj utraca siarki

i tlenu a wzbogaca się miedzią, tak iż nakoniec, przy coraz wyższéj temperaturze i znacznym przystępie powietrza, ruda silnie wyżarzana topi się, traci całą swoją siarkę i rozpoczyna się już stale tylko utleniać. Wtedy dalszy przypływ powietrza jest szkodliwym, a miedź przechodzi w tak zwaną miedź czarną, albo przegarowaną miedź garową. Przy przetapianiu rud miedzianych w piecach szybowych, wprawdzie również jak w poprzednich rudę najpierw się stęża, lecz redukcyja tlenku miedzi dokonywa się już nie za pomocą siarki pirytów, ale węgla przedzielającego warstwy ładunku pieca. I od tego zależy głównie różnica miedzi (pominąwszy już obecność w niéj obcych metali) otrzymywanéj w piecach pierwszego lub drugiego rodzaju. Z pieca szybowego nigdy nie otrzymuje się miedzi zanieczyszczonéj tlennikiem miedzi, lecz za to zawiera ona węgiel, gdy przeciwnie miedź pochodząca z pieca płomienistego zawiera tlenek miedzi nie zawierając węgla. Oba te rodzaje miedzi nie są kowalne, lecz kruche, i aby im nadać pożądaną kowalność, czyli zamienić na miedź kowalną trzeba je poddawać rafinowaniu, które dla każdego z tych gatunków dokonywa się według zupełnie różnych metod.

Wytapianie miedzi w piecach szybowych. Zanim w piecu szybowym przystąpi się do właściwego wytapiania miedzi, należy najpierw rudę odpowiednio przygotować (Zugutemachen). Takie przygotowanie rud miedzianych, zawierających siarkę, polega na ich wyprażaniu w przeznaczonych do wytapiania piecach szybowych; wtedy siarka, arsen i antymon poczęści ulatniają się, a poczęści utleniają się na odpowiednie kwasy, które łącząc się z utlenionemi metalami przechodzą w sole. Tym sposobem powstają siarczany, arseniany i antymoniany, jakkolwiek przytém część rudy pozostaje jeszcze niezmienioną. Tak otrzymaną prażonkę poddaje się przetapianiu z topnikami (topienie surowe, Erzschmelzen). Przy tém pierwszém przetapianiu tlennik miedzi odtlenia się na miedź metaliczną, a siarczany przechodzą na siarki i topiąc się z miedzią tworzą tak zwaną mattę miedzianą czyli surowy kamień miedziany. W tymże samym czasie arseniany i antymoniany odtleniają się i wydzielają arsen i antymon, a powstałe tlenki metaliczne a mianowicie tlenek żelaza, łączą się z topnikiem wydając żużel. Przez powtarzanie wyprażania i odtleniającego przetapiania (topienie stężające) otrzymuje się z matty miedzianéj obok niewielkiéj ilości kamienia (Lech, Dünnstein) tak zwaną miedź surową, albo czarną zawierającą już bardzo mało obcych metali. Od tych ostatnich miedź surowa uwalnia się za pomocą utleniającego wytapiania, czyli rafinowania na miedź rozetową albo krążkową. W tym celu topi się miedź z węglem w półkulistym tyglu wylepionym gliną i po stopieniu puszcza się na nią za pomocą miechów strumień powietrza. Wtedy jedne metale utlenione przechodzą w żużel, a inne jak np. arsen lub antymon pod postacią odpowiednich kwasów ulatniają się podobnież jak i resztki siarki. Skoro robotnik spostrzeże iż rafinowanie już się skończyło, wtedy przerywa działanie miechów i skrapia wodą powierzchnię metalu, w skutek czego powierzchnia ta krzepnie tak, że z niéj za pomocą drążka żelaznego może zrzucić żużel, a następnie zdjąć skrzepnięty krążek, poczém zdejmuje w tenże sam sposób krążek następny i t. d. dopóki nie wybierze wszystkiego metalu. Lecz ponieważ przy téj czynności działanie powietrza zadługo zwykle trwa, przeto miedź taka zawiera zawsze w massie swéj pewną ilość tlenku miedzi, który czyni ją kruchą. Aby jéj nadać pożądaną kowalność należy ją jeszcze przetopić pod węglami (Hammergarmachen). Używając do rafinowania miedzi pieca płomienistego, możnaby z korzyścią złączyć w jedno obydwa te wytapiania.

Pierwsze przetapianie wyprażonéj rudy w piecach szybowych na tak zwaną mattę miedzianą dokonywa się w części przy pomocy drzewa, w części zaś koksu. Fig. 18 przedstawia w przecięciu taki piec, Fig. 19 zaś, dla uwidocznienia budowy wnętrza jego po usunięciu przedniéj ściany. Nakoniec Fig. 20 objaśnia dolną część tego pieca: *t t* są otwory dyszy; *o o* otwory znajdujące się tuż po nad trzonem pieca i dwa krótkie kanały, przez które zawartość z pieca wypływa do półkulistych zagłębień C C (Spurtiegel). Ponieważ wyprażane rudy miedziane zawsze zawierają

Fig. 18.



Fig. 19.



Fig. 20.



żelazo, za pomocą więc prostego odtleniającego wytapiania, żelazo byłoby również odtlenianém. Aby tego uniknąć dodaje się topników, a mianowicie kwarcu lub innych związków bogatych w krzemionkę, które tworzą z tlenkiem żelaza łatwo płynny żużel. Oprócz tego tlenek i tlennik miedzi utworzony przy prażeniu, odtlenia się działaniem siarku żelaza według równania: $3CuO+FeS=SO_2+FeO+3Cu$.

Podczas żużlowania żelaza zbierają się w dolnéj części pieca pozostałe jeszcze siarki metaliczne w postaci kamienia surowego, zawierającego przecięciowo do 32 proc. miedzi. Otrzymany przy tym procesie żużel zowie się żużlem surowym (Schwielschlacke). Wyprażanie matty miedzianéj ma na celu nie tylko jak najzupełniejsze utlenienie, ale zarazem i oddalenie siarki. Otrzymana ztąd prażonka poddaje się ostatecznemu czyli stężającemu przetapianiu (Spuren), które odbywa się przy pomocy żużla, a wytworzony wówczas kamień zowie się kamieniem właściwym, mattą powtórną (Spurstein, Concentrationsstein), zawiera około 50 proc. miedzi i przetapia się już wprost na miedź czarną. Jeżeli kamień surowy (matta miedziana) i właściwy zawierają srebro, to przed dalszém traktowaniem muszą być odsrebrzane. Dawniéj dokonywano tego za pomocą amalgamowania, a obecnie według metody Ziervogla (patrz srebro), jeżeli nie chcemy oddawać pierwszeństwa tak zwanéj likwacyi, to jest wydzielaniu srebra z miedzi czarnéj za pomocą odpowiedniego wytapiania z ołowiem metalicznym.

Przy czystych rudach miedzianych można pominąć niekiedy przetapianie na kamień właściwy (Spuren) i odrazu po pierwszém wyprażaniu przystępować do wyrobu miedzi czarnéj. To odbywa się w mniejszych nieco piecach niż piece szybowe (Krummöfen) używane do wytapiania prażonych rud miedzianych. Ilość siarki zawartéj w kamieniu staje się tak małą, że nie wystarcza do połączenia się z całą zredukowaną miedzią. Wówczas obok niewielkiéj ilości matty miedzianéj wydziela się miedź czarna zawierająca 93—95 proc. miedzi. Według Fach'a czarna miedź z Mansfeld zawierała (1866):

miedzi . .	93,49
ołowiu . .	1,49
cynku . .	1,47
żelaza . .	1,03
niklu } kobaltu } .	1,25
srebra . .	0,03
siarki . .	0,99
	99,75

Otrzymywanie miedzi rozetowéj.

Otrzymana miedź czarna uwalnia się ostatecznie od pozostałych w niéj metali i siarki za pomocą silnie utleniającego przetapiania, przy którém obce metale pierwéj niż miedź przechodzą w żużel. Ta robota nazywa się otrzymywaniem miedzi rozetowéj czyli garowaniem miedzi czarnéj, i odbywa się:

1. w małych ogniskach (Herdgarmachen),
2. w wielkich ogniskach (Spleissofen),
3. w piecach ciągowych, albo w piecach do rafinowania.

1. Małe ognisko na którém otrzymuje się miedź rozetową przedstawia fig. 21 w przecięciu, a fig. 22 w perspektywie. Ognisko to składa się z podmurowania, obejmującego półkuliste zagłębienie *a*, zaś *b* oznacza płytę z lane-

Fig. 21.

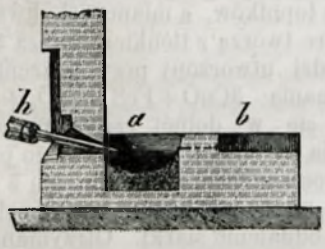
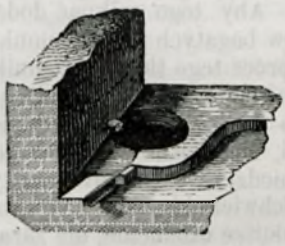


Fig. 22.

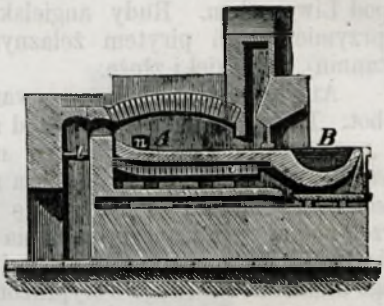


go żelaza służącą do przykrywania ogniska; *h*, jeden z dwóch miechów wpędzających powietrze w ognisko i na powierzchnię miedzi. W zagłębieniu *a* topi się miedź czarną pomięszaną z węglami, wpędzając silny strumień powietrza za pomocą miechów *h*. Wtedy siarka, arsen i antymon ulatniają się, a nielotne tlenki pozostałych metali przechodzą w żużel, który od czasu do czasu zgarniać należy. Żużel początkowo zawiera głównie żelazo, a późniéj coraz więcej tlenku miedzi. Skoro wytapianie można uważać za skończone, zgarnia się z powierzchni miedzi pozostały żużel i węgiel, a natomiast posypuje się ją drobnym węglem i polewa wodą, jeżeli ostygła już do tego stopnia, iż bez obawy eksplozyi można to uczynić. Wtedy górna powierzchnia stopionéj miedzi gwałtownie stygnie i tworzy cienki krążek (rozeta), który zdejmuje się i, aby uniknąć utleniania, natychmiast studzi, przez zanurzenie w zimnéj wodzie. I tak daléj naprzemian skrapiając wodą i zdejmując krążki, wybiera się całą miedź. Ta robota nazywa się zdejmowaniem krążków albo rozetowaniem (Scheibenreissen, Spleissen).

2. Otrzymywanie miedzi rozetowéj w wielkiém ognisku czyli w piecu miechopłomienistym (Spleissofen, Geblaeseflammenofen), zostało wprowadzoném z powodu trudności napotykanych przy zastosowaniu poprzedniéj metody. Piec miechopłomieni-

sty, jak to przedstawia fig. 23, jest podobny do pieca kopułowego, używanego do wytapiania srebra. *A* jest ognisko na którém topi się miedź, *B* zagłębienie, w którém zdejmuje się krążki (zwykle są dwa takie zagłębienia); *u* otwór dla miecha; *l* ruszt dla paliwa. Postępowanie jest tu podobne do poprzedniego, zachodzi tylko ta różnica, że gdy miedź dostatecznie już zostanie oczyszczoną, spuszcza się ją do zagłębień, w których zdejmują się krążki. Nadto paliwo tu jest oddzielone od stopu, gdy przy zastosowaniu pierwszéj metody, stop dotyka się paliwa, które go zanieczyszcza, a topienie i zdejmowanie krążków odbywa się w ognisku.

Fig. 23.



Likwacyja. Przy przerabianiu rud miedzianych zawierających srebro, jeżeli nie zamierzamy oddzielać takowego za pomocą metody Ziervogla (patrz srebro), to miedź czarna przed jéj zamianą na miedź rozetową musi być poddaną likwacyi t. j. wytapianiu z ołowiem. To wytapianie trzeba jednak odbywać w ten sposób, aby przy studzeniu ołów nie połączył się całkowicie z miedzią, lecz tylko aby część ołowiu utworzyła pewien alijaż zawierający wiele miedzi a bardzo mało ołowiu, pozostały zaś ołów powinien się oddzielić zabrawszy srebro z miedzi. Oddzielenie dokonywa się według ciężaru gatunkowego t. j. srebronośny ołów zajmuje dolną warstwę. Przy powolném studzeniu tego stopu, ołów ze srebrem spływa pod miedź, a przy gwałtownem ostudzeniu wszystko wraz z miedzią krzepnie na dokładną mięszaninę. Następnie srebro oddziela się od ołowiu przez kupelowanie, lub patynzonowanie.

Jak już było wzmiankowaném, miedź rozetowa otrzymywana przez wytapianie w małém lub dużém ognisku, zawiera zawsze pewną ilość tlenku miedzi. Ta domięszka jest dla produktu szkodliwą do tego stopnia, że jeżeli ilość tlenku miedzi dochodzi do 1 proc., to miedź staje się kruchą i łupliwą i nie daje się przerabiać na zimno, a gdy ilość ta wzrośnie do $1^1/_2$ proc., miedź staje się tak kruchą i łamliwą, że wady te nawet przy podwyższonéj temperaturze można zauważyć. Taka miedź nazywa się przegarowaną i dopiero przez odtlenienie tlenku może na nowo odzyskać swą kowalność. Miedź rozetowa z Mansfeld według Steinbecka (1864 r.) zawiera:

miedzi	94,37
srebra	0,02
niklu	0,36
żelaza	0,05
ołowiu	0,60
tlenu	0,58
siarki	0,02
	100,00

Przetapianie w piecu płomienistym. Znaczne bogactwo węgla w Wielkiéj Brytanii przedewszystkiém musiało naprowadzić na myśl przetapiania rud miedzianych w piecu płomienistym, a nie szybowym, gdyż węgiel kamienny najwyborniéj nadaje się do pierwszych. Pominąwszy już tę korzyść miejscową, przetapianie rudy w piecu płomienistym przedstawia jeszcze i inne korzyści. Miedź otrzymywana według metody angielskiéj jest o wiele lepszą od miedzi z innych hut, lecz nie dorównywa miedzi pochodzącéj z rud rossyjskich lub austral-

skich. Najważniejsze angielskie huty miedziane są w Swansea, a rudę otrzymują z kopalni miedzianych w Cornvall, Nord-Wales, Westmoreland, z nadgranicznéj części Lancaschire i Cumberland, ze Szkocyi i Irlandyi i t. d.; jednakże przetapiają też i znaczne ilości miedzi sprowadzanéj z Chili, Peru, Australii, Kuby i Norwegii. Prócz tego znajdują się jeszcze huty miedziane na wyspie Anglesea, w Staffordshire i pod Liwerpolem. Rudy angielskie składają się głównie z pirytu miedzianego z przymieszanym pirytem żelaznym, a oprócz tego często zawierają siarek cyny (stannin), mispikiel i złoże.

Angielska metoda otrzymywania miedzi składa się głównie z następujących robót: 1) wyprażanie rud miedzianych, zawierających siarkę (*calcination*); 2) przetapianie wyprażonych rud na kamień surowy (*melting for coarse metal*); 3) wyprażanie kamienia surowego (*calcination of coarse metal*); 4) otrzymywanie białego kamienia (*white metal*) przez przetopienie wyprażonego kamienia surowego z bogatą rudą; 5) otrzymywanie niebieskiego kamienia (*blue metal*) przez przetopienie wyprażonego kamienia surowego z wyprażoną rudą średniéj wartości; 6) otrzymywanie czerwonego i białego kamienia, przez przetopienie żużla otrzymanego z dwóch poprzednich robót; 7) jednoczesne wyprażanie i wytapianie kamienia niebieskiego (nr. 5.) i otrzymywanie białego extra kamienia; 8) wyprażanie i przetapianie białego extra kamienia dla otrzymania właściwego kamienia; 9) wyprażanie i przetapianie zwyczajnego białego kamienia i miedzionośnych odpadków na czarną miedź (*blistered copper*, *Blasenkupfer*); 10) rafinowanie miedzi czarnéj.

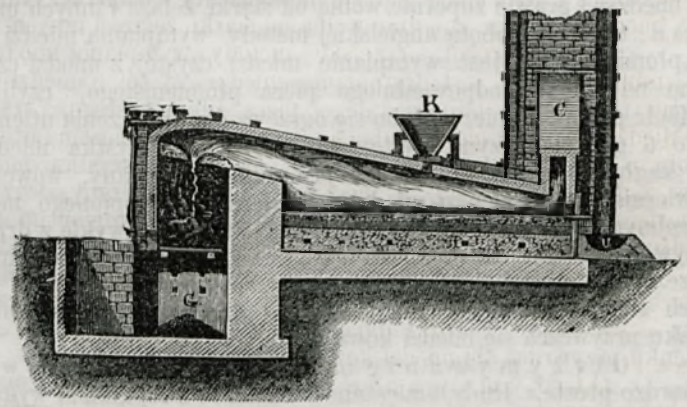
Według Gurtla można sprowadzić całe przetapianie rud miedzianych w piecach płomienistych co najwyżéj do dwóch wyprażań i trzech przetapiań, mianowicie: 1) wyprażanie sproszkowanych rud z dodatkiem soli kuchennéj dla utworzenia łatwo lotnych chlorków metalicznych; 2) przetapianie wyprażonych rud przy wytworzeniu żużla łatwo oddzielającego się od matty miedzianéj; 3) otrzymywanie miedzi czarnéj przez prażenie i wytapianie matty miedzianéj w strumieniu gorącego powietrza, z dodatkiem lub bez dodatku ciał zawierających chlor; 4) rafinowanie miedzi czarnéj.

Wyprażanie rud. Angielska metoda wyprażania rud miedzianych zawierających siarkę, właściwie nie wiele się różni od postępowania używanego w tym celu gdzieindziéj w Europie. Ruda podczas wyprażania nie doznaje wyraźnéj straty na wadze, albowiem pochłonięty tlen mniéj więcéj zastępuje stratę poniesioną przez ubytek siarki, antymonu i arsenu. Prażonka przedstawia czarny proszek, którego barwa pochodzi od tlenniku miedzi i tlenniku żelaza. Podczas wyprażania wydzielają się kłęby białego dymu składające się z kwasu siarczanego, arsenawego etc. W nowszych czasach przez zaprowadzenie odpowiedniejszych przyrządów, a mianowicie pieca rusztowego Gerstenhofera, próbowano zużytkować wydzielający się przy tém kwas siarkawy do wyrobu kwasu siarczanego.

Przetapianie rud wyprażonych. Przetapianie wyprażonych rud dokonywa się w przetapialnikach (*Schmelzöfen*), z których jeden używany w Swansea przedstawia fig. 24. Ognisko jest z przodu szersze, a ku tyłowi się zwęża; *K* oznacza pewien rodzaj szerokiego leja służącego do nasypywania rudy, *G* dół zawierający zimną wodę. Wytapianie surowego kamienia miedzianego w piecu płomienistym, ma na celu oddzielenie złoża i pewnéj części obcych tlenków metalicznych przez rozkład i odtlenienie. Siarka gra tu ważną rolę, albowiem siarki me-

taliczne nierozłożone podczas wyprażania, teraz odtleniają utworzone tlenki i siarczany. Przedewszystkiém tlennik żelaza i siarek żelaza rozkładają się na kwas siarkawy i tlenek żelaza, który natychmiast przechodzi w żużel. Daléj, w miarę wzrostu temperatury, tlennik miedzi z siarkiem miedzi i siarkiem żelaza wydaje kwas siarkawy, miedź metaliczną, tlenek i tlennik żelaza. Miedź metaliczna przechodzi do

Fig. 24.



matty lub w części zamienia się w tlenek miedzi przez redukcyę tlenniku żelaza, gdy tymczasem tlenek żelaza natychmiast przechodzi w żużel. Nadto przez ciągłe mięszanie a stąd bezustanne stykanie się całéj massy matty miedzianéj z żużlem, zawarty w niéj siarek żelaza rozkłada się z tlenkiem miedzi, która tym sposobem traci wszelką możność przechodzenia w żużel.

Wyprażanie pierwszéj matty miedzianéj. W y p r a ż a n i e tak otrzymanego surowego kamienia miedzianego, czyli p i e r w s z é j m a t t y miedzianéj odbywa się najczęściéj w tym samym piecu płomienistym, który służył do wyprażania rudy. Celem tego drugiego wyprażania jest głównie utlenienie żelaza i siarki aż do ulotnienia i spalenia. Jednakże pozostawienie pewnéj ilości siarki jest koniecznie potrzebném, ponieważ bez niéj przy następującém wytapianiu drugiéj matty, czyli właściwego albo białego kamienia miedzianego, tracilibyśmy cokolwiek miedzi.

Biały kamień miedziany. Po drugiém wyprażaniu następuje drugie wytapianie, czyli otrzymywanie b i a ł e g o k a m i e n i a. W tym celu wyprażoną pierwszą mattę mięsza się z bogatą rudą miedzianą nie zawierającą siarku żelaza, lecz siarek miedzi, tlennik miedzi i kwarc, w takim stosunku, żeby siarek żelaza (z pierwszéj matty) został utleniony całkowicie tlenem z tlenniku miedzi. Wydzielona miedź przechodzi do kamienia, a powstały tlenek żelaza tworzy z kwarcem żużel. Wytapianie to odbywa się w podobny sposób jak pierwsze. Utworzony biały kamień posiada prawie dokładnie skład redrutytu ($Cu_2 S$) i wylewa się w formy piaskowe.

Miedź czarna. Biały kamień miedziany, czyli druga matta miedziana przetapia się następnie na miedź surową czyli c z a r n ą. W tym celu umieszcza się mattę na trzonie pieca nie wiele różniącego się od poprzednio opisanego przetapialnika i podtrzymuje żarzenie 12—24 godzin. Z początku temperatura nie powinna być zbyt wysoka, dochodzić winna dopiéro przy końcu aż do punktu topliwości matty. Za pomocą tego wyprażania, a następnie zarazem i wytapiania oddala się resztę siarki pod postacią kwasu siarkawego, a inne zanieczyszczenia jak arsen, antymon, kobalt,

nikiel, cyna, żelazo i t. d. w części ulatniają się w części utleniają i przechodzą w żużel. Podczas tego przetapiania tlenek i siarek miedzi wzajemnie rozkładają się wydzielając kwas siarkawy i miedź ($2\,Cu_2\,O + Cu_2\,S = SO_2 + 6\,Cu$). Wytopiona miedź czarna, spuszczona w formy, na powierzchni pokrywa się czarnemi pęcherzykami, zkąd też ją niekiedy nazywają jeszcze miedzią pęcherzykowatą albo bąblastą. Miedź taka w rozłamie okazuje też pęcherzykowatą budowę, pochodzącą z wydzielających się podczas jéj wytapiania gazów, jest już dosyć czystą miedzią i prawie zupełnie wolną od siarki, żelaza i innych metali.

Wytapianie czystéj miedzi. Ostatnią robotą angielskiéj metody wytapiania miedzi w piecach płomienistych, jest wytapianie miedzi czystéj z miedzi czarnéj. Odbywa się ono na trzonie odpowiedniego pieca płomienistego, czyli właściwie ciągowego. Miedź czarną najpierw słabo się ogrzewa dla ukończenia utleniania, a po upływie około 6 godzin zaczyna się topienie. Gdy już wszystka miedź stopi się i zbierze w zagłębieniu trzonu, a piec jest silnie rozgrzany, wówczas zgarnia się żużel zawierający wiele tlenku miedzi. Powierzchnia stopionego metalu przykrywa się drobnym węglem drzewnym i mięsza drągiem zwykle z drzewa brzozowego. Używanie drąga drewnianego ma na celu uzupełnienie odtlenienia pozostałego jeszcze tlenku miedzi, jużto przy pomocy samego węgla, już też za pomocą wydzielających się gazów z rozkładającego się drzewa. Tym sposobem przez usunięcie tlenku przywraca się miedzi kowalność i wytrzymałość.

Otrzymywanie miedzi z rud tlenowych. Otrzymywanie miedzi z rud tlenowych jest bardzo proste. Rudy zmięszane z węglem i z topnikiem wydającym łatwopłynny żużel, niełączący się z miedzią, wytapiają się w zwyczajnym piecu szybowym. Otrzymana miedź czarna przerabia się zwykłym sposobem na miedź rozetową i puszcza w handel. W Chessy pod Lyonem przetapiają malachit, azuryt i kupryt, jednakże przytém tworzenie się żużla sprowadza dosyć znaczne straty miedzi. W syberyjskich hutach na Uralu do rud tlenowych miedzi dodają rud miedzianych zawierających siarkę i pirytu żelaznego, przezco zapobiega się przechodzenia miedzi w żużel, a za to otrzymuje się mattę miedzianą, którą następnie przetapia się zwykłym sposobem na miedź czarną.

Otrzymywanie miedzi drogą mokrą. Hydrometalurgiczne otrzymywanie miedzi drogą mokrą rozpowszechnia się coraz więcéj i jest wypadkiem zastosowania metod analitycznych do życia praktycznego. Wielka łatwość z jaką się miedź rozpuszcza i osadza z roztworów, doprowadziła do spróbowania, czy nie opłaciłoby się wydzielanie jéj mokrą drogą, wówczas szczególniéj gdy ubóstwo rudy nie przedstawia ekonomicznych korzyści w przerabianiu jéj na sucho. Otrzymywanie miedzi przez tak zwane cementowanie jest jedną z najdawniejszych metod hydrometalurgicznych. Ta metoda polega na strącaniu miedzi z roztworu koperwasu miedzianego za pomocą żelaza matalicznego. Takie roztwory albo napotykają się już gotowe (*Grubenwässer*, woda cementowa), albo sztucznie otrzymują się przez traktowanie rud miedzianych parą kwasu siarkawego albo wodnym kwasem solnym, lub siarczanym, albo też nakoniec przez wyprażanie siarkowych rud miedzianych i następne ługowanie utworzonego siarczanu miedzi. Miedź otrzymywaną przez strącanie żelazem nazywają miedzią cementową. Na wyspie Anglesea najpierw zgromadzają wodę miedzionośną (cementową) do obszernego zbiornika, w którym wystawiona na działanie powietrza osadza tlennik żelaza, a następnie sklarowaną przeprowadza się do drugiego zbiornika zawierającego stare lane i kute żelazo, przeznaczone do rozkładu soli miedzianych zawartych w wodzie. Od czasu do czasu trzeba poruszać żelazo, dla otrząśnięcia go z osadzonéj na niém miedzi. Oprócz tego w pewnych przerwach czasu mięsza

się osadzone męty, a zmąconą wodę spuszcza się do wielkich zbiorników dla odklarowania Następnie, po wypuszczeniu wody, zebrany szlam suszy się w piecu płomienistym. Ilość miedzi w tym szlamie bywa bardzo rozmaitą, niekiedy dosięga 50 proc.; przecięciowo jednak można przyjąć, że wynosi zaledwie 15 proc., ponieważ największą część szlamu stanowi zasadowy siarczan tlenniku żelaza. Nagromadzaniu się miedzi na żelazie możnaby przeszkodzić przez urządzenie odpowiedniego mięszadła. W Herrengrund pod Neusohl w Niższych Węgrzech, gdzie przedtém otrzymywano znaczne ilości miedzi cementowéj, obecnie produkcyja ta jest bardzo nieznaczna. Przeciwnie za to w Schmölnitz w Górnych Węgrzech i Riotinto w Hiszpanii wyrób miedzi cementowéj bardzo się rozwinął. W Norwegii strącają miedź z roztworów (według metody Sindinga) za pomocą siarkowodoru, a otrzymany osad przerabiają albo na miedź metaliczną, albo na koperwas miedziany.

Piryty żelazne zawierające miedź [1]) wyprażane w celu otrzymania kwasu siarkawego dla wyrobu kwasu siarczanego, bywają niekiedy następnie przerabiane drogą mokrą w celu wydzielenia miedzi; można miedź odciągnąć za pomocą roztworu chlorniku żelaza, a następnie (według metody Gossage'a) strącić ją siarkiem żelaza. Ubogie rudy tlenowe miedziane, których wytapianie już się nie opłaca, z korzyścią można przerabiać na siarczan miedzi przez poprzednie wyprażanie ich z pirytem, lub przepalanie z koperwasem żelaznym, lub w inny jakikolwiek sposób, przy którym wywiązywałby się kwas siarkawy. Także i z siarkowych rud miedzianych w pewnych okolicznościach udaje się z korzyścią otrzymywać miedź cementową. Tak np. B. Bankart przez wyprażanie siarkowych rud miedzianych otrzymuje koperwas miedziany, który ługuje a z otrzymanego roztworu strąca miedź żelazem; pozostały zaś w roztworze siarczan żelaza poddaje krystalizacyi.

Miedź otrzymywana drogą galwaniczną. Miedź otrzymywana przy pomocy strumienia galwanicznego jest najczystsza; niedawno proponowano aby przy otrzymywaniu miedzi cementowéj, dla oszczędzenia czasu i żelaza używać elektryczności. Dla galwanicznego otrzymywania miedzi jest ważném zadaniem wynalezienie sposobu wydzielania miedzi spójnéj w swéj massie.

Własności miedzi. Miedź odznacza się powszechnie znaną barwą czerwoną, jest błyszczącą, miernéj twardości, ciągliwą, dającą się wyciągać na najdelikatniejsze druty i wykuwać na bardzo cienkie blaszki; ciągliwość jéj wzrasta przez ogrzewanie; rozłam ziarnisty zadziorowy; ciężar właściwy 8,9 (1 stopa niem. sześcienna waży 456—476 funtów), topi się przy temperaturze blizkiéj 1200° (według Pouillet'a albo 1400° według Daniella) cokolwiek łatwiéj jak złoto, nieco trudniéj jak srebro). Czysta miedź płynie cienkim, szybko krzepnącym strumieniem, zanieczyszczona tlenkiem, płynie i krzepnie zwolna, zawsze w grubszych massach. Stopiona miedź posiada właściwą barwę zielonéj wody morskiéj. Do odlewów miedź nie jest dobrą. Przy studzeniu pozornie rozszerza się (*es steiget*) i ztąd zdaje się, że po skrzepnięciu zajmuje większą objętość niż stopiona. Z powodu tego rozszerzania się nie możnaby miedzi ani kuć ani walcować, ponieważ spójność jéj massy byłaby zerwaną w skutek krystalizacyi i tworzenia się wewnątrz szczelin. Aby uniknąć tego rozszerzania się miedzi, koniecznie potrzeba (jak to zaproponował C. Stölzel) topić ją pod powłoką węgla, albo też stopiony metal do pewnego stopnia ostudzić i wtedy dopiéro wylewać w zamknięte formy, w któ-

[1]) Otrzymywanie miedzi z wyprażanych pirytów żelaznych zawierających miedź, obecnie (1873 r.) w Newcastle nad Tyne tworzy ważną gałąź przemysłu. W roku 1869 z takich pirytów wydzielono 7,600 tonn (= 15,200 ctr.) miedzi.

rych mógłby szybko skrzepnąć. Cynk, ołów (około 0,1 proc.), potas i inne metale odbierają miedzi własność tego rozszerzania się. Pewna ilość domięszanego tlenku miedzi przeszkadza jéj również rosnąć w formach, jednakże sposobu tego nie można używać w praktyce, ponieważ tlenek miedzi czyni ją kruchą na zimno. Czysta stopiona miedź przed skrzepnięciem posiada własność tworzenia deszczu miedzianego, albo wytrysków, t. j. tuż przed skrzepnięciem zostają wyrzucane z massy miedzianéj z pewną gwałtownością delikatne kuleczki miedzi, które spadając tworzą rodzaj gęstego deszczu. Przy wysokiéj temperaturze i dostatecznym przystępie powietrza, miedź pali się pięknym zielonym płomieniem. Wystawiona na działanie wilgotnego powietrza, zwolna pokrywa się zieloną powłoczką węglanu tlenku miedzi (tak zwanym grynszpanem). W ogniu, w przystępie powietrza, z początku przybiera barwy tęczowe, następnie pokrywa się brunatnoczerwoną powłoczką tlenku miedzi, który coraz bardziéj czernieje, a po zanurzeniu miedzi w wodzie, za uderzeniem młotka lub zginaniem odpada w czarnych płatkach (zendra miedziana). Miedź otrzymywana w hutach przez wytapianie z rud, jest zwykle zanieczyszczona żelazem, arsenem, antymonem, w niektórych razach ołowiem, w innych cyną, niekiedy cynkiem, a prawie zawsze siarką. Reischauer w jednéj hutniczéj miedzi dostatecznie ciągliwéj, znalazł jednak 1,48 proc. części nierozpuszczalnych w kwasie azotnym (antymonu, ołowiu, cyny, żelaza, niklu). Z powodu obecności większych ilości zanieczyszczeń posiada miedź przy każdéj temperaturze tak nizki stopień wytrzymałości, że niepodobna jéj walcować lub obrabiać młotem. Nawet do odlewów figur nie nadaje się taka miedź, jużto dlatego że nie posiada właściwéj barwy, już téż dlatego, że łatwo ulega działaniu powietrza.

Miedzi używają na kotły do gotowania roztworów cukrowych w cukrowniach, na najrozmaitsze innego rodzaju kotły, alembiki, oziębialniki w gorzelniach i browarach, do obijania okrętów, na zdawkową monetę, do grawirowania (miedzioryty i walce przy drukowaniu farbierskiém), do wyrobu koperwasu miedzianego, farb miedzianych etc.

Miedź rafinowana z Mansfeld według Steinbecka (1868 r.) zawiera:

miedzi	99,28
srebra	0,02
niklu	0,32
żelaza	0,06
ołowiu	0,12
	100,00

Produkcyja miedzi na całéj ziemi wynosiła (1873 roku) około 1,372,000 ctr. a mianowicie:

Rossyja otrzymała	130,000 ctr.
Anglija	350,000 „
Austryja	60,000 „
Chili	280,000 „
Północna Ameryka	200,000 „
Prusy	93,260 „
Hiszpanija	40,000 „
Szwecyja	40,000 „
Belgija	20,000 „
Saksonija	8,938 „
Kuba	40,000 „
Boliwija i Peru etc.	30,000 „

Cena miedzi wynosi średnio 40 talarów za centnar; ztąd całoroczna produkcyja miedzi na kuli ziemskiéj warta jest 54 miliony talarów.

Alijaże miedzi.

Z pomiędzy alijażów miedzi najważniejszemi są: bronz, mosiądz i nowe srebro.

Bronz. Bronzem nazywa się alijaż miedzi z cyną, albo miedzi z cyną i cynkiem, lub też miedzi z glinem. Przez dodatek cyny albo cyny i cynku, albo glinu, miedź staje się łatwotopliwą (ztąd lepszą na odlewy), twardszą, zbitszą i daje się lepiéj polerować; prócz tego staje się kruchszą i dźwięczniejszą (z wyjątkiem alijażu z glinem), znacznie tańszą jak zwykła miedź, a przez to i stosowniejszą do wielu rozmaitych celów. Mały dodatek fosforu (0, 12—0,50 proc.) [1]) czyni niektóre z tych alijażów jednorodniejszemi i sprężystszemi.

Najważniejsze rodzaje bronzu są następujące: bronz na dzwony, na działa i na posągi.

a) Bronz na dzwony składa się przecięciowo z 78-u części miedzi i 22 cz. cyny. Powinien posiadać odpowiednią dźwięczność, twardość i wytrzymałość. Jest kruchy, a ztąd dzwony nie dają się daléj obrabiać na tokarniach. Dzwon otrzymuje właściwy ton przez odpowiednie odlewanie, przez swój kształt i stosunek metali składających alijaż. Niekiedy dla oszczędzenia cyny dodają cynku i ołowiu, co bynajmniéj nie podnosi przymiotów. Przeciwnie zaś jest to tylko uprzedzeniem, że aby dzwonom nadać głośny i czysty dźwięk, należy domięszać srebra.

b) Alijaż na działa składa się przecięciowo z 90-u części miedzi i 9 cz. cyny i powinien być wytrzymały na działania mechaniczne i chemiczne. Mechaniczna wytrzymałość wymaga: 1) spójności, aby działo nie mogło być rozerwaném, gdyż w jego wnętrzu podczas wystrzału ciśnienie w jednéj chwili dochodzi 1200—1500 atmosfer; 2) sprężystości, aby mogło wytrzymać liczne, gwałtowne i silne wstrząśnienia spowodowywane wystrzałami, a szkodliwie wpływające na międzycząsteczkową spójność ścian działa; 3) twardości, by się na wewnętrznéj ścianie nie tworzyły od kul zagłębiania (*Kugellager*) pochodzące od przybijania nabojów.

Co się tyczy wytrzymałości chemicznéj, to wymaga się przedewszystkiem, aby działo nie ulegało działaniu powietrza, produktów pochodzących z rozkładu prochu i bawełny strzelniczéj i wysokiéj temperatury podczas wystrzału.

Alijaż działowy powyżéj opisanych własności, przedstawia tę niedogodność, iż przy stopieniu rozdziela się na łatwotopliwy (zawierający wiele cyny) i trudno bardzo topliwy (zawierający bardzo mało cyny). Ta okoliczność przedstawia wielkie trudności przy odlewaniu dział. Podobna niedogodność ma miejsce i przy wypalaniu; cyna spala się najpierw, a pozostaje alijaż coraz w nią uboższy. W nowszych czasach starano się (Küntzel i Montefiori) nie bez skutku zapobiedz temu przez dodawanie fosforu (0,12—0,50 proc.).

c) Bronz na posągi, biusty, ornamenty, składa się z miedzi, cyny, ołowiu i cynku. Musi posiadać taki skład, aby stopiony był doskonale płynny i w skutek tego dobrze wypełniał formy, a przezto dawał wyraźne odlewy dogodne do cyzelowania i nabierające prędko patyny. Posąg konny Ludwika XIV w Paryżu

---

[1]) Podług C. Bendera (1871 r.) belgijski bronz, fosfor zawierający, składa się:

z miedzi . .	90,34
„ cyny . . .	8,90
„ fosforu . .	0,76
	100,00.

(ukończony 1699 r.) jest z alijażu składającego z 91,40 miedzi, 5,53 cynku, 1,70 cyny, 1,37 ołowiu. Posąg konny Ludwika XV składa się z 82,65 miedzi, 10,30 cynku, 4,10 cyny, 3,15 ołowiu. Posąg Henryka IV (Pont neuf w Paryżu)— z 89,62 miedzi, 4,20 cynku, 5,70 cyny, 0,48 ołowiu. Przy posągach bardzo cenią szybkie tworzenie się równéj, cienkiéj warstewki zielonego wodowęglanu tlenku miedzi, czyli tak zwanéj patyny, tak dalece, iż tworzenie się jéj często starają się ułatwiać nawet za pomocą środków chemicznych.

Bronz glinowy (90 części miedzi i 10 części glinu) z powodu swéj pięknéj żółtéj barwy bywa w wielu razach używany tam, gdzie się przedtém posługiwano mosiądzem.

Mosiądz. Mosiądz *(Gelbguss)* należy do najdawniejszych i najlepiéj znanych alijażów. Cynk i miedź łączą się ze sobą we wszystkich stosunkach bez likwacyi, jednakże z tych alijażów tylko mosiądz znalazł techniczne zastosowanie. Stosunek cynku do miedzi zmienia się zależnie od celów, do jakich mosiądz ma być używany; przecięciowo ilość cynku wynosi 30 proc. W ogólności mniejsza ilość cynku nadaje mosiądzowi barwę czerwonawo żółtą, a większa sprowadza jaśniejszą żółtą. Im więcéj znajduje się miedzi, tém mosiądz jest wytrzymalszy. Na zimno mosiądz jest kowalny, daje się walcować, wyciągać w druty i giąć; na gorąco łatwo pęka i łamie się. Przez stopienie 40 części cynku z 60 częściami miedzi można jednak otrzymywać mosiądz kowalny (*Yellow metal*) i dający się walcować przy temperaturze blizkiéj czerwoności. Mosiądz pod wielu względami zasługuje na pierwszeństwo przed miedzią. Posiada przyjemną barwę, nie łatwo się utlenia, jest twardszy od miedzi (ztąd nadający się do wyrobów blaszanych i szpilek), łatwiéj topliwy, a stopiony jest znacznie płynniejszy i nie wzdyma się przy krzepnięciu jak miedź. Z powodu tych własności i większéj taniości, mosiądz jest cennym materyałem na odlewy. Domieszanie 1—2 proc. ołowiu czyni mosiądz dobrym do obrabiania na tokarniach; również taki mosiądz daje się lepiéj piłować, ponieważ nie przylega do pilnika.

Wyrób mosiądzu. Wyrób mosiądzu odbywa się w dwojaki sposób: 1) albo przez topienie galmanu z węglem i miedzią czarną, albo 2) przez topienie cynku metalicznego z miedzią rozetową. Otrzymywanie mosiądzu przy pomocy galmanu jest najdawniejszém i dziś jeszcze najpowszechniéj używaném. Do tego topienia służą takie piece, w których możnaby naraz ogrzewać 7—9 tygli z gliny ogniotrwałéj. Tygle ustawiają się na ruszcie. Zwykle używa się galmanu wyprażonego przedtém, lub okruchów pochodzących z pieców wielkich a zawierających cynk. Ponieważ przy pomocy galmanu nie można otrzymywać mosiądzu zawierającego więcéj jak 27—28 proc. cynku, dlatego jeszcze przed samém wylewaniem stopionéj massy dodaje się nieco galmanu. Pierwéj wyrób mosiądzu rozdzielano na 2 roboty: pierwsza miała na celu otrzymywanie alijażu zawierającego tylko 20 proc. cynku (Arcoschmelzen); w drugiéj tak otrzymany surowy mosiądz stapiano z nową ilością cynku dla otrzymania właściwego mosiądzu (Tafelmessingschmelzen). Wytapianie najpierw mosiądzu surowego jest niekorzystném, ponieważ bezpotrzebnie tylko znacznie podnosi koszta, lecz przedtém mniemano, iż tym sposobem przez wytapianie surowego a następnie właściwego mosiądzu otrzymuje się wyborowy produkt. Obecnie opuszcza się wytapianie surowego mosiądzu a za to, skoro massa jest już całkowicie stopiona, dodaje się jeszcze brakującą ilość cynku. W podobny sposób postępuje się i z okruchami z pieców, z tą tylko różnicą, że z nich niepodobna otrzymać mosiądzu bez dodatku cynku metalicznego. Przy wytapianiu właściwego mosiądzu, zawartość ze wszystkich tygli zlewa się najpierw do jednego (tak zwanego gisera) znajdującego się w dole (Monthal) tuż przed piecem; zlany metal mięsza się żelaznym drągiem (Kaliol), przez co oczyszcza się jego powierzchnię i nastę-

pnie wylewa we właściwe formy. Odlewy z mosiądzu nie udają się w formach żelaznych, jeżeli idzie o otrzymanie cienkich płyt, lecz do tego potrzebne są formy granitowe składające się z dwóch części. Płyty granitowe pokrywają się powłoką z gliny i kału krowiego a przed użyciem dobrze rozgrzewają. Można odlać do 20 płyt mosiężnych bez potrzeby odnawiania powłoki glinianéj. Powierzchnia otrzymanych płyt wyrównywa się i następnie za pomocą piły kołowéj płyty dzielą się na odpowiednie części. Wyrób mosiądzu można dokonywać w najrozmaitszy sposób. Najprostsze i najlepsze postępowanie polega na używaniu zwykłych tygli, w których układają się naprzemian warstwami miedź i cynk, a na wierzch nakłada się gruba warstwa miału węglowego. Miedź i cynk używają się w kawałkach grubości cala. Niekiedy miedź już przewalcowaną na cienką blachę wystawiają na działanie pary cynku dla zamienienia jéj na blachę mosiężną. Alijaże podobne do mosiędzu są: tombak (czerwony metal, czerwony mosiądz) zawierający około 85 cz. miedzi i 15 cz. cynku. Z dwóch części cynku i 11 cz. miedzi otrzymują w Norymberdze i w Fürth metal, który przez tamtejszych fabrykantów zostaje przerabiany na złoto listkowe. Inne alijaże miedzi i cynku złotéj barwy obecnie prawie żadnego nie mają zastosowania, wyliczymy je jednak: metal książęcy (Prinzmetall), similor, oreid, złoto mancheimskie, pinchbak etc. Tak zwany Aichmetall zawiera 60 cz. miedzi, 38,2 cynku i 1,8 żelaza; właściwie jest to tylko mosiądz kowalny. Sterrometall posiada podobny skład lecz jest znacznie twardszym. Mennicznymetal angielski używany do obijania okrętów, na bolce, gwoździe okrętowe i t. p. składa się z miedzi i cynku w stosunkach 50—63 proc. miedzi i 39—50 proc. cynku. Alijażzdawkowéj monety miedzianéj we Francyi i Szwecyi składa się z 95 cz. miedzi, 4 cz. cyny, 1 cz. cynku; w Danii z 90 cz. miedzi, 5 cyny i 5 cynku. Farby bronzowe, których obecnie używają do bronzowania wyrobów gipsowych, drewnianych i odlewów metalowych, a także w drukarstwie, litografii, lakiernictwie, przy wyrobie cerat i obić, otrzymują się z odpadków pozostałych od wyrobu złota listkowego, przez rozcieranie i ogrzewanie ich z niewielką ilością oleju, parafiny, łoju i wosku. Zabarwienia otrzymywane przy pomocy tych farb, należą do tak zwanych kolorów nabiegłych (fioletowy, miedziano-czerwony, pomarańczowy, złoto-żółty, zielony). Alijaże tworzące te farby zawierają:

alijaże jasnych barw	miedzi	83
	cynku	17
alijaże czerwonych barw	miedzi	94 — 90
	cynku	6 — 10

alijaże barwy miedzianoczerwonéj—miedzi 100

Ilość miedzi w rozmaitych okazach farb bronzowych jest następująca:

a) bronzy francuzkie :

kolor miedziano-czerwony	97,32	proc.
„ pomarańczowy	94,44	„
„ złoto-żółty	81,29	„

b) bronzy angielskie:

kolor pomarańczowy	90,82	„
„ mocno-żółty	82,37	„
„ słabo-żółty	80,42	„

c) bronzy bawarskie:

kolor miedziano-czerwony	98,92	„
„ fioletowy	98,82	„
„ pomarańczowy	95,30	„

kolor mocno żółty 81,55 proc.
„ blado-żółtawo-różowy (speisegelb) 82,34 „

Nowe srebro. Nowe srebro (neusilber, argentan, pakfong, biała miedź), jest alijażem miedzi, niklu i cynku albo cyny, który również uważać można jako mosiądz z dodatkiem $^1/_6$—$^1/_3$ niklu. Nowe srebro posiada prawie srebrno-białą barwę; rozłam drobno-ziarnisty zadziorowy; ciężar właściwy 8,4—8,7; jest ono twardszém i zarazem równie wytrzymałém jak mosiądz. Do wyrobu nowego srebra używa się rozdrobnionego cynku i miedzi oraz niklu, zwykle pod postacią kostkową. Metale te nakładają się do tygla w ten sposób, że u góry i u dołu znajduje się nieco miedzi, wierzch pokrywa się miałem węglowym a podczas topienia często mięsza żelaznym prętem. Dobre nowe srebro dorównywa srebru dwunastéj próby i przyjmuje piękną politurę niezmieniającą się na powietrzu. Kwaśne ciecze mniéj na niego działają jak na miedź i na mosiądz i dla tego też można używać tego alijażu do wyrobu naczyń, w których mają być przechowywane pokarmy:

Skład nowego srebra jest:

miedzi 50—66
cynku 19—31
niklu 13—18,5

W Scheffield wyrabiają następujące rodzaje nowego srebra:

	miedź	nikiel	cynk
nowe srebro zwyczajne . .	8	2	$3^1/_2$
„ „ białe	8	3	$3^1/_2$
„ „ elektrum . . .	8	4	$3^1/_2$
„ „ trudnopłynne .	8	6	$3^1/_2$
„ „ tutenay . . .	8	3	$6^1/_2$

Nowe srebro trudno jest odróżnić nawet na kamieniu probierczym od srebra dwunastéj próby. Jeżeli jednak ślad jego zwilżyć kwasem azotnym, to prędzéj niknie niż srebrny, za dodaniem zaś chlorku sodu męt nie powstaje.

Znajdujący się obecnie w handlu Alfenid jest nowém srebrem, galwanoplastycznie posrebrzaném, zawierającém około 2 proc. srebra.

Wyroby alfenidowe, obok największego podobieństwa do wyrobów srebrnych, zalecają się jeszcze znaczną taniością.

Do srebra chińskiego są bardzo podobne alijaże, znane pod nazwą srebra peruwiańskiego, chińskiego, alpaki, christoflemetalu. Tiers-argent składa się z 27,5 srebra, 62,5 miedzi, niklu i cynku.

Od roku 1850 w Szwajcaryi wyrabiają zdawkową monetę, która ma posiadać procentowy skład następujący:

	srebra	miedzi	cynku	niklu
Pieniądz oznaczający 20 rappów zawiera	15	50	25	10
„ „ 10 „ „	10	55	25	10
„ „ 5 „ „	5	60	25	10[1]).

[1]) Podług A. Klaye'a i A. Deus'a (1871) pięcio-rappowa sztuka z 1850 r. zawierała:

srebra 5,146
miedzi 58,920
ołowiu 0,326
kobaltu 0,286
cynku 23.700
niklu 11,561
99,939.

Szczególna myśl mięszania srebra z nowém srebrem, a nie z miedzią, wywołaną została chęcią nadania monecie, skoro się wytrze, mniéj podejrzanéj powierzchowności, niż to zwykle bywa. Jednakże zużyte pieniądze szwajcarskie, chociaż wprawdzie nie czerwienieją, lecz za to stają się nieprzyjemnie brudno żółte.

W Belgii od dziesięciu lat używają podobnego alijażu (25 cz. niklu, 75 cz. miedzi) na sztuki 5, 10 i 20 centymów. A także i w Stanach Zjednoczonych Północnéj Ameryki obecnie wybijają monetę (Centy), zawierające 12 cz. niklu i 88 cz. miedzi. Reale ($^1/_1$, $^1/_2$, $^1/_4$ i $^1/_8$) rzeczypospolitéj Honduras w Ameryce środkowéj, bite w roku 1870 składają się z 20 cz. niklu, 30 cz. cynku i 50 cz. miedzi. Moneta zdawkowa w Chili z 1872 roku zawiera 20 cz. niklu, 10 cz. cynku, i 70 cz. miedzi. Metal znany w handlu pod nazwą miedzi białéj Sühlera zawiera 88 cz. miedzi; 8,75 niklu i 1,75 antymonu.

Ortęć miedzi. Ortęć miedzi składa się z 30 części miedzi i 70 części rtęci. Otrzymuje się zwilżając proszek miedzi azotanem tlenku rtęci a następnie rozcierając z rtęcią pod ciepłą wodą, dopóki miedź nie połączy się z odpowiednią ilością rtęci. Utworzona ortęć znana jest pod nazwą kitu metalowego, który przedstawia mazistą massę twardniejącą po upływie kilku godzin.

Przetwory miedziane.

Siarczan miedzi. Siarczan miedzi (koperwas miedziany, siarczan tlenniku miedzi, koperwas cypryjski albo niebieski) napotyka się w naturze pod postacią delikatnych warstewek, zbitych lub nerkowatych mass (mineralogicznie nazywanych chalkantytem) lub nakoniec znajduje się w wodzie cementowéj (str. 53). Krystalizuje w piękne niebieskie słupy trójskośnoosiowe, rozpuszczające się w 2 częściach wody wrzącéj i 4 cz. wody zimnéj, lecz nierozpuszczalne w alkoholu. Krystaliczny siarczan miedzi składa się:

z 32,14 cz. kwasu siarczanego,
„ 31,79 „ tlenniku miedzi,
„ 36,07 „ wody

i składem tym odpowiada formule $CuSO_4+5H_2O$.

Otrzymywanie. Chemicznie czysty siarczan miedzi otrzymuje się zapomocą ogrzewania miedzi metalicznéj ze stężonym kwasem siarczanym; przy tym odczynie miedź utlenia się kosztem jednéj części kwasu siarczanego i spowodowywa wydzielanie się kwasu siarkawego $Cu+2SO_4H_2=CuSO_4+SO_2+2H_2O$. To też przy otrzymywaniu w ten sposób kwasu siarkawego otrzymuje się zarazem i czysty siarczan miedzi. Jeżeli jednak miedź (a najlepiéj do tego używać rozdrobnionéj miedzi cementowéj) będzie przed tém przez wyprażenie w tlennik zamieniona, to oszczędza się przez to połowę kwasu siarczanego. Na wielką skalę otrzymuje się koperwas miedziany: 1) albo przez odparowanie do krystalizacyi wody cementowéj naturalnéj; 2) albo ogrzewa się blachy miedziane w piecach płomienistych aż do punktu wrzenia siarki, następnie wrzuca się siarkę i piec zamyka. Wtedy siarka łączy się z miedzią na siarek miedzi (Cu_2S), który późniéj w piecu płomienistym przy słabém ogrzewaniu utlenia się na siarczan i tlennik miedzi ($Cu_2S+50=CuSO_4+CuO$). Wyprażoną massę wrzuca się do kotła i dodaje tyle kwasu siarczanego aby rozpuścić wszystek tlennik miedzi. Klarowny roztwór zlewa się z nad nierozpuszczalnego osadu i odstawia do krystalizacyi. 3) Traktując kwasem siarczanym mattę miedzianą, zawierającą około 60 proc. miedzi; w tym celu najpierw kilkakrotnie wypraża się

mattę, przenosi do skrzynek i wyługowywa wodą. Otrzymany roztwór odparowywa się w panwiach ołowianych i pozostawia do krystalizacyi w naczyniach miedzianych. Z ługu pokrystalicznego strąca się pozostałą miedź żelazem, ponieważ przy dalszéj krystalizacyi osadzałby się siarczan miedzi zawierający zawiele siarczanu żelaza. W ten sposób otrzymywany siarczan miedzi jest najtańszy; zawiera około 3 proc. siarczanu żelaza, i jeżeli matta miedziana zawierała nikiel, to i cokolwiek siarczanu niklu [1]).

Bardzo często otrzymują jeszcze siarczan miedzi przez wyprażanie w piecu płomienistym odpadków miedzianych, opiłek i zendry miedzianéj a następnie rozpuszczanie ich w rozcieńczonym kwasie siarczanym.

4) W Marsylii wyrabiają siarczan miedzi traktując malachit kwasem siarczanym.

5) Od niedawnego czasu otrzymują w Norwegii siarczan miedzi, z pirytów żelaznych miedzionośnych według metody S i m d i n g' a, przez wyprażanie i następne ługowanie tych pirytów. Z otrzymanego ługu strąca się miedź siarkowodorem, zebrany zaś siarek miedzi suszy się i przez ostrożne wypalanie w piecach płomienistych zamienia na siarczan miedzi.

6) Znaczne ilości siarczanu miedzi otrzymują jako produkt poboczny przy oddzielaniu złota od srebra (przy afinacyi, wydzielaniu). Rudy zawierające złoto i srebro, wytrawiają się kwasem siarczanym. Srebro przechodzi do roztworu jako siarczan, a złoto pozostaje w osadzie. Z otrzymanego siarczanu srebra strąca się za pomocą miedzi srebro metaliczne: $Ag_2SO_4 + Cu = SO_4Cu + Ag_2$. Siarczan miedzi w ten sposób otrzymany jest zupełnie czysty.

7) Również przy hydrometalurgicznem otrzymywaniu srebra według metody Z i e r v o g l a, otrzymuje się siarczan miedzi jako produkt poboczny. Siarczan miedzi otrzymywany z różnych odpadków hutniczych, uwalnia się od siarczanu tlenku żelaza przez wyprażanie aż do rozpoczęcia się jego rozkładu i wyługowanie otrzymanéj massy. Utworzony tlennik żelaza pozostaje w osadzie. Według innéj metody podanéj przez B a c c o, należy mięszać roztwór takiego siarczanu miedzi z węglanem miedzi, wtedy żelazo całkowicie opada, choćby znajdowało się pierwotnie pod postacią tlenku, a do roztworu przechodzi odpowiednia ilość tlenniku miedzi. Po skończoném działaniu odfiltrowywa się od osadu czysty siarczan miedzi.

Podwójny siarczan miedzi i żelaza. Pod nazwą p o d w ó j n e g o k o p e r w a s u albo m i ę s z a n e g o k o p e r w a s u rozumieć należy wykrystalizowaną mięszaninę siarczanu miedzi i żelaza. Salzburski koperwas (Doppel-Adler) zawiera 76 proc., a d m o n t e r 83 proc., a podwójny a d m o n t e r 80 proc. siarczanu tlenku żelaza. Niekiedy koperwas mięszany zawiera i nieco siarczanu cynku (białego koperwasu). Jednakże taki w ostatnich czasach w ogólności rzadziéj bywa używanym.

Zastosowanie siarczanu miedzi. Siarczan miedzi często używa się do wyrobu farb miedzianych, lecz przeznaczony do tego celu musi być wolny od żelaza i cynku, do otrzymywania octanu miedzi, do pokrywania miedzią innych metali, do farbowania złota, sukna, wełny, do rozmiękczania zboża przed wysiewem i wreszcie znajduje zastosowanie w galwanoplastyce. Od lat blizko dwudziestu znaczne ilości siarczanu miedzi wywożą do Peru i Meksyku, gdzie znajdują zastosowanie przy otrzymywaniu srebra (według metody amerykańskiéj amalgamowania).

Farby miedziane. Z pomiędzy licznych farb w których miedź nadaje barwę; opiszemy tu tylko następujące: 1) zieleń brunszwicką; 2) zieloną i niebieską farbę bremeńską; 3) zieleń C a s s e l m a n a; 4) zieleń mineralną; 5) zieleń szwajnfurcką.

---

[1]) Koperwas miedziany z Mansfeld, otrzymywany z rud miedzianych, zawierających nikiel, według analizy H e r t e r a (1865 r.) zawierał jeszcze 0,083 proc. niklu.

Brunszwicka farba zielona. Nazwiskiem zieleni brunszwickiéj oznaczają nie jedną, lecz rozmaite farby miedziane używane w malarstwie. Jednakże farba najpowszechniéj obecnie znana w handlu pod tém nazwiskiem jest zasadowym węglanem miedzi, składu $CuCO_3 + CuH_2O_2$, przypominającym tak zwany Berggrün czyli zieleń górną, będącą albo zmielonym malachitem albo osadem (zawierającym miedź) z wody cementowéj. Zieleń brunszwicką otrzymuje się rozkładając koperwas miedziany węglanem sodu lub węglanem wapnia, albo działając węglanem alkalicznym na chlornik miedzi, otrzymany z siarczanu miedzi i soli kuchennéj. Utworzony osad przemywa się ciepłą wodą, a dla nadania mu właściwych odcieni mięsza się go ze szpatem ciężkim, bielą cynkową lub gipsem, a niekiedy nawet z zielenią szwajnfurcką. Pewna odmiana zieleni brunszwickiéj obecnie wychodzącéj z użycia, według Ritthausena składem swym ($Cu Cl_2$, $3 CuO + 3 H_2O$) zbliża się do atakamitu. Znajdująca się w handlu zieleń brunszwicka bywa najczęściéj mięszaną z zielenią szwajnfurcką, zawierającą arsen. Zieleni górnéj można używać do farb wodnych, olejnych i wapiennych.

Zielona albo niebieska farba bremeńska. Zielona albo niebieska farba bremeńska właściwie jest wodanem tlenniku miedzi pod postacią niezmiernie pulchnéj massy, barwy jasno-niebieskiéj, cokolwiek przechodzącéj w zieloną. Im kolor jéj jest czystszy niebieski i im jest lżejszą, tém jest droższą. Używana jako wodna lub klejowa farba daje kolor jasnoniebieski, użyta zaś do farb olejnych już po dwudziestu czterech godzinach zmienia pierwotny swój niebieski kolor całkowicie w zielony; co ztąd pochodzi, że tworzący się pierwotnie swobodny wodan tlenniku miedzi wchodzi w związek ze składowemi częściami oleju (kwasem olejowym i palmitynowym) i zamienia się na zielone mydło miedziane. Zielona farba bremeńska znajduje się w handlu we wszelkich odcieniach, które otrzymują się przez mięszanie świeżo strąconego osadu z lekkiemi białemi ciałami, a mianowicie breją z delikatnie odpławionego gipsu. Do przygotowania téj farby służy obecnie, prawie powszechnie tlenochlornik miedzi składu $Cu Cl_2, 3 Cu O + 4 H_2O$. Postępowanie przepisywane dla otrzymywania téj farby, właściwie nie wywiera wpływu na jéj własności, należy tylko na to zwrócić pilną uwagę, aby otrzymana bladozielona breja, w fabrykach zwana tlenkiem, nie zawierała chlorku miedzi ($Cu_2 Cl_2$).

Według przepisu podanego przez Gentele'go, otrzymywanie zieleni bremeńskiéj odbywa się w następujący sposób:

1) Zupełnie wolne od żelaza

112,5 kilogr. soli kuchennéj
111,0 „ siarczanu miedzi

z dodatkiem wody mielą i zarabiają na gęstą breję, przyczém następuje wzajemny rozkład i tworzy się chlornik miedzi i siarczan sodu.

2) 112,5 kilogr. staréj blachy miedzianéj kraje się na drobne kawałki wielkości 1 cala kwadr.; umieszcza w beczce zawierającéj wodę zakwaszoną kwasem siarczanym i starannie mięsza. Miedź uwolniona tym sposobem od tlenniku przemywa się starannie czystą wodą, a następnie 3) pomieszcza w tak zwanych skrzynkach do utleniania. W tych skrzynkach oczyszczoną miedź przekłada się na przemian warstwami (grubemi na ½ cala) mieszaniną chlorniku miedzi z solą glauberską (przygotowaną w sposób powyżéj opisany) i pozostawia się to wszystko wzajemnemu na siebie działaniu najczęściéj w piwnicach lub też innem odpowiedniém miejscu. Najpierw chlornik miedzi przybiera miedź i zamienia się na chlorek miedzi, a ten ostatni przybiera tlen i wodę i przechodzi w powyżéj wspomnione połączenie. Aby ułatwić tworzenie się tego ostatniego, mięsza się całą massę co 2—3 dni za pomocą miedzianéj szufli. Ponieważ jak wiadomo chlorek miedzi traktowany alka-

lijami i ziemiami alkalicznemi osadza żółty lub czerwony tlenek miedzi, należy zatem starać się o to, aby najmniejszych śladów chlorku miedzi nie pozostało, gdyż wtedy otrzymana farba nie posiadałaby czystego koloru. W niektórych fabrykach dla zupełnego usunięcia chlorku miedzi, pozostawiano przez lat kilka tak przygotowaną breję, mięszając ją tylko od czasu do czasu. Również można tenże sam rezultat osiągnąć, jeżeli od czasu do czasu mięszaninę suszyć, wtedy w miarę ulatniania się wody ułatwia się przystęp powietrza, a przez to i utlenianie następuje prędzéj. Po skończoném utlenieniu trwającém prawidłowo 3—5 miesięcy, wydobywa się ze skrzyni massę, pomieszcza w kadziach do szlamowania i traktuje niewielką ilością wody dla utworzenia wodnistego szlamu, który oddziela się od nieutlenionéj miedzi.

4) Na 6 ajmerów takiego szlamu dodaje się 6 kilogr. kwasu solnego i po dokładném wymięszaniu pozostawia otrzymaną massę 1—2 dni w spokoju.

5) Do innéj kadzi tak zwanéj n i e b i e s k i é j, na każde 6 ajmerów szlamu zaprawionego kwasem solnym, dodaje się 15 ajmerów klarownego i bezbarwnego ługu potażowego. Zakwaszony szlam zarabia się jeszcze równą objętością wody i szybko wylewa do niebieskiéj kadzi podczas, gdy robotnicy bezustannie mięszają zawarty w niéj ług. Zasadowe połączenie miedzi przechodzi działaniem kwasu solnego na zwyczajny chlornik miedzi, a ten ostatni, działaniem potażu, rozkłada się na wodan tlenniku miedzi (błękit bremeński) i chlorek potasu.

6) Gdy cała massa stanie się już dosyć gęstą, pozostawia się ją w spokoju 1—2 dni. Następnie przez powtórne zarobienie z wodą i dekantacyję uwalnia się utworzony osad od potażu i chlorku potasu, poczém wygarnia się na płócienne sączki i utrzymuje na nich w stanie wilgotnym przez kilka tygodni. Skutkiem tego produkt wystawiony na działanie powietrza, ostatecznie się utlenia, a utleniony wyprasowywa, kraje i suszy w cieple nie przechodzącém 30—35 stopni C., ponieważ przy wyższéj temperaturze odchodzi woda cząsteczkowa i tworzy się czarny tlennik miedzi.

Według innych przepisów zieleń bremeńską otrzymuje się w następujący sposób: 1) 50 kilogr. drobno pokrajanéj blachy miedzianéj mięsza się z 30 kilogr. soli kuchennéj i oblewa 15 kilogr. kwasu siarczanego, rozcieńczonego potrójną objętością wody. Wtedy wydziela się kwas solny, który działając na miedź, w obec powietrza, spowodowywa tworzenie się chloruiku, następnie chlorku miedzi a w końcu owego zasadowego połączenia, które podobnież jak powyżéj, rozkłada się za pomocą ługu potażowego. 2) Według H a b i c h a dla otrzymania zasadowego tleno-chlorniku miedzi, należy blachę miedzianą skrapiać roztworem zendry miedzianéj w czystym kwasie solnym. 3) Obojętny azotan miedzi rozkłada się niedostateczną ilością węglanu potasu lub sodu; tworzący się początkowo węglan miedzi powoli traci swój kwas węglany i z pozostałym obojętnym azotanem miedzi tworzy azotan zasadowy składu $Cu N_2 O_6 + Cu H_2 O_2$, który osiada jako zielony ciężki proszek. Sól tę oblewa się roztworem bieli cynkowéj w potażu gryzącym, przez co otrzymuje się ciemnoniebieską, nadzwyczajnie pulchną farbę, składającą się z tlenku cynku i tlenniku miedzi z domieszką silnie zasadowego azotanu miedzi. 4) Błękit bremeński zawierający magnezyję, otrzymuje się, dolewając roztworu siarczanu miedzi, soli gorzkiéj i kamienia winnego, do roztworu węglanu potasu.

Zieleń Casselmanna. Piękna bezarsenowa zielona farba odkryta w 1865 r. przez C a s s e l m a n n a, otrzymuje się dolewając wrącego roztworu siarczanu miedzi do wrącego roztworu octanu alkalij. Tworzący się osad jest zasadową solą miedzi składu $Cu SO_4 + 3 Cu H_2 O_2 + 4 H_2 O$. Sól ta wysuszona i sproszkowana dostarcza najpiękniejszéj bezarsenowéj zieleni miedzianéj, najbardziéj zbliżonéj do zieleni szwajnfurckiéj, zatem zasługującéj na jaknajwiększe rozpowszechnienie, zamiast zieleni arsenowych

Zieleń mineralna. Zieleń mineralna albo zieleń Scheelego, obecnie rzadko się używa. Składa się głównie z wodanu tlenniku i arsenionu tlenniku miedzi. Otrzymuje się ją rozkładając 1 kilogr. siarczanu miedzi rozpuszczony w 12 litrach wody, roztworem 350 gramów kwasu arsenawego i 1 kilogr. węglanu potasu w 8 litrach wody. Utworzony trawiasto zielony osad przemywa się ciepłą wodą i suszy. Habich zalecał aby ciecz zawierającą kwas arsenawy i siarczan miedzi rozkładać nie alkaljami, ani też węglanami alkalij lecz cynkanem potasu (cynkotlenkiem potasu); wtedy otrzymuje się wprawdzie jaśniejszą, lecz nadzwyczajnie piękną farbę.

Niekiedy niewłaściwie pod nazwą zieleni mineralnéj rozumieją malachit, lub zasadowy wodan tlenniku miedzi.

Zwykle nazwą błękitu mineralnego oznaczają mięszaninę błękitu pruskiego z gliną, kaolinem etc., niektórzy jednak tę nazwę lub błękitu górnego (*Bergblau, cendres bleues*) nadają pewnéj farbie mineralnéj, którą dawniéj otrzymywano w Tyrolu i w Chessy pod Lyonem przez zmielenie najczystszego azurytu ($2\,Cu\,CO_3$, $Cu\,H_2\,O_2$). Obecnie otrzymują tę farbę rozkładając azotan tlenniku miedzi wapnem lub potażem gryzącym. Osad przemyty lecz jeszcze wilgotny mięsza się z kredą, gipsem lub szpatem ciężkim dla nadania mu odpowiednich odcieni. We Francyi taki błękit mineralny sprzedają jeszcze wilgotny.

Tak zwany błękit wapienny (*Neuwiederblau*) napotykany w handlu pod postacią czworograniastych kawałków lub kwadratowych tabliczek, otrzymuje się rozkładając roztwór 100 cz. siarczanu tlenniku miedzi i $12^1/_2$ cz. salmiaku mlekiem wapiennem zawierającém 30 cz. palonego wapna. Ta farba składa się z wodanu tlenniku miedzi i siarczanu wapnia według formuły $2(CaSO_4\,2\,H_2\,O)\,3\,Cu\,H_2\,O_2$. Piękniejszą jest ona niż błękit bremeński, wodna lepiéj pokrywa, niż olejna.

Niebieska farba olejna. Siarek miedzi składu Cu S zarobiony z pokostem i olejem daje prześliczną farbę niebieską (*Oelblau*). Do wyrobu téj farby używa się albo covelinu t. j. naturalnego indyga miedzianego (Cu S), albo sztucznie otrzymywanego siarku miedzi. Błękit olejny otrzymuje się przez stopienie delikatnie sproszkowanéj miedzi z wątrobą siarczaną i wyługowanie otrzymanéj massy. Wtedy siarek miedzi pozostaje w osadzie pod postacią drobnych niebieskawych błyszczących kryształków, które po przemyciu i wysuszeniu rozciera się na delikatny proszek.

Zieleń szwajnfurcka. Zieleń szwajnfurcka jest najpiękniejszą i najulubieńszą ze wszystkich farb miedzianych, ale zarazem i najniebezpieczniejszą. Tę farbę nazywają jeszcze wiedeńską, cesarską, papugową zielenią, a także *Neuwiedergrün*, *Mitisgrün*, *Kirchbergergrün* etc. zależnie od tego czy szwajnfurcka zieleń jest czystą czy pomieszaną ze szpatem ciężkim, siarczanem ołowiu, żółtą farbą chromową i t. d. Skład i sposób wyrabiania zieleni szwajnfurckiéj był tajemnicą, dopóki Liebig, a za nim Braconnot nie ogłosili sposobu jéj otrzymywania.

Według doświadczeń Erhmanna, zieleń szwajnfurcka w czystym stanie jest połączeniem obojętnego octanu tlenniku miedzi z arsenionem tlenniku miedzi według formuły: $Cu\,(C_2\,O_2\,H_3)_2 + Cu_3\,O_6\,As_2$ [1]) a w 100 cz. zawiera:

tlenniku miedzi. . .	31,29 proc.
kwasu arsenawego. .	58,65 „
„ octowego . .	10,06 „

[1]) Ta formuła jest jednakże tylko empiryczną, oznaczenie właściwego składu racyonalnego wymaga jeszcze badań. Część miedzi znajduje się tu pod postacią tlenku, a część arsenu także pod postacią kwasu arsennego.

Według E h r m a n n a równe ilości kwasu arsenawego i grynszpanu rozpuszczają się oddzielnie w wodzie, a następnie wrące roztwory mięszają się razem. Wtedy natychmiast tworzy się zielono oliwkowy osad arsenionu miedzi, a w roztworze pozostaje kwas octowy. Pozostawiając taką mięszaninę przez czas jakiś w spokoju, spostrzegamy, iż otrzymany osad kłaczkowaty zmniejsza swą objętość i staje się krystalicznym. Przy tém pojawiają się śród niego zielone punkta, które zwiększają się ciągle i w końcu po upływie kilku godzin cała massa staje się ziarnistokrystaliczną prześlicznego zielonego koloru. To nowe połączenie odfiltrowane i przemyte jest właśnie czystą zielenią szwajnfurcką. Zdaje się, że ten związek tworzy się w ten sposób, iż w czterech cząstkach arsenionu miedzi jedna cząstka kwasu arsenawego zostaje zastąpioną przez jedną cząstkę kwasu octowego.

Przepis B r a c o n n o t a zalecający wyrabianie zieleni szwajnfurckiéj z siarczanu miedzi, obecnie używa się najpowszechniéj, jakkolwiek z małemi odmianami. Według tego przepisu 15 kilogr. siarczanu miedzi rozpuszcza się w jak najmniejszéj ilości wody; wrący roztwór mięsza się z również wrącym stężonym roztworem arsenionu potasu lub sodu, zawierającym 20 kilogr. kwasu arsenawego. Wtedy tworzy się natychmiast brudnozielony osad, który zamienia się na zieleń szwajnfurcką przez dodanie 15 litrów octu drzewnego. Następnie roztwór natychmiast się filtruje i przemywa ciepłą wodą, aby uniknąć osadzania się kwasu arsenawego. Właściwie zatém wyrób zieleni szwajnfurckiéj sprowadza się do jaknajtańszego otrzymywania arsenionu tlenniku miedzi i przemiany tegoż na octan i arsenion tlenniku miedzi. Zieleni szwajnfurckiéj można używać do farb wodnych i olejnych; olejna nie zbyt dobrze pokrywa, lecz szybko schnie. Na świeże wapno nie można jéj nakładać, ponieważ wapno odciąga jéj kwas octowy i pozostawia arsenion tlenniku miedzi nieprzyjemnéj żółtozielonéj barwy. Pod mikroskopem zieleń szwajnfurcka przedstawia kryształki szmaragdowo zielone, których barwa jest tém ciemniejszą, im są większe, po roztarciu zaś jest jaśniejszą. W handlu znajduje się jako k r y s t a l i c z n y p r o s z e k lub też b e z k s z t a ł t n a. Powietrze i światło nie zmienia jéj; w wodzie nie rozpuszcza się, lecz długo gotowana z wodą rozkłada się prawdopodobnie tracąc kwas octowy. Jestto rzeczą powszechnie znaną, iż w pokojach, których ściany są wilgotne a obicia malowane zielenią szwajnfurcką, wydziela się nieprzyjemny duszący zapach, pochodzący od jakiegoś lotnego związku arsenu (prawdopodobnie arsenowodoru) i sprowadzający ból głowy.

Cynian tlenniku miedzi. C y n i a n t l e n n i k u m i e d z i albo z i e l e ń G e n t e l e' g o otrzymuje się rozkładając siarczan miedzi cynianem sodu, Osad przemywa się i suszy. Jestto piękna zielona i nietrująca farba miedziana.

Grynszpan. G r y n s z p a n czyli octan miedzi znajduje się w handlu, jako g r y n s z p a n z a s a d o w y i o b o j ę t n y czyli k r y s t a l i c z n y. Obojętny czyli krystaliczny grynszpan jest obojętnym octanem miedzi składu:

$$(C_2 H_3 O_2)_2 Cu + H_2 O \text{ czyli } \begin{matrix} C_2 H_3 OO \\ C_2 H_3 OO \end{matrix} > Cu + H_2 O.$$

Pierwotnie otrzymywany był tylko przez holendrów, którzy dla wprowadzenia w błąd innych fabryk nazywali go g r y n s z p a n e m d e s t y l o w a n y m. Z a s a d o w y czyli n i e b i e s k i g r y n s z p a n otrzymuje się głównie na wielką skalę w okolicach Montpellier. Wytłoczyny winogronowe pozostawiają samowolnéj fermentacyi w beczkach lub garnkach glinianych, wtedy cukier zawarty w wytłoczynach przechodzi w alkohol, a ten następnie w kwas octowy. Przy tym procesie znacznie podnosi się temperatura a po upływie 3—4 dni, skoro daje się

czuć wyraźny zapach octu, tak zmienione wytłoczyny układają się w kopce warstwami na przemian z blachą miedzianą nieco ogrzaną i zwilgoconą roztworem grynszpanu. Kopce układają się w piwnicy, której temperatura wynosi 10°—12° i przykrywają słomiankami. Gdy na blachach miedzianych utworzyła się już dostatecznie gruba warstwa grynszpanu, oskrobuje się ją, ugniata w beczkach z wodą, otrzymaną breję nakłada w worki skórzane i odprasowywa w formy czworograniaste. Blachy po oskrobaniu grynszpanu używają się na nowo, dopóki się całkowicie nie zużyją. Taki grynszpan znany jest w handlu pod nazwą grynszpanu niebieskiego albo francuzkiego i posiada skład $Cu\,(C_2\,H_3\,O_2)_2$, $Cu\,H_2\,O_2 + 5\,H_2\,O$.

Grynszpan zasadowy otrzymują jeszcze w inny sposób np. oblewając blachę miedzianą octem, jak to robią w Grenobli, albo układając naprzemian warstwami z flanelą nasyconą octem i wystawiając na działanie powietrza w ciepłém miejscu, lecz w ten sposób otrzymywany grynszpan jest zielonéj barwy i posiada skład chemiczny $Cu\,(C_2\,H_3\,O_2)_2\ 2\,Cu\,H_2\,O_2$.

O b o j ę t n y g r y n s z p a n otrzymuje się: 1) rozpuszczając zasadowy octan w kwasie octowym; 2) rozkładając niebieski koperwas cukrem ołowianym.

$$Cu\,SO_4 + Pb\,(C_2\,H_3\,O_2)_2 = Pb\,SO_4 + Cu\,(C_2\,H_3\,O_2)_2.$$

1) Według pierwszéj metody rozpuszcza się w miedzianym kotle zasadowy grynszpan w 4-ch częściach destylowanego lub drzewnego octu, dekantuje klarowną ciecz i odparowywa aż do punktu tworzenia się krystalicznéj powłoki. Tak zagęszczony roztwór przelewa się do drewnianych kadzi, w których na drewnianych prętach osiada krystaliczny obojętny grynszpan.

2) Według drugiéj metody mięszają się z sobą roztwory siarczanu miedzi i octanu ołowiu; z nad osadzonego siarczanu ołowiu zlewa się klarowną ciecz, dodaje kwasu octowego i odparowywa do krystalizacyi. Zamiast octanu ołowiu używają też octanu wapnia, a od niedawna i octanu barytu. Obojętny grynszpan znajduje się w handlu w formie tak zwanych gron *(grappes)*, składających się z ciemnozielonych nieprzezroczystych słupów, rozpuszczających się w 13,4 częściach zimnéj, a 5 częściach wrzącéj wody i w 14 częściach wrzącego alkoholu.

Zastosowanie grynszpanu. Obydwa gatunki grynszpanu używają się do farb wodnych i olejnych [1]), do wyrobu farb miedzianych, w farbiarstwie, drukarstwie, przy pozłacaniu, a dawniéj używano go również i do otrzymywania kwasu octowego.

O ł ó w.

(Pb=207; cięż. wł.=11,37).

Ołów w naturze. Ołów jest metalem znanym od najdawniejszych czasów. W naturze w stanie rodzimym bardzo r z a d k o się znajduje a c z ę s t o w połączeniu z siarką jako siarek ołowiu, czyli b ł y s z c z o ł o w i a n y *(galena)* składu Pb S i jako b u r n o n i t (w połączeniu z siarką i antymonem, *Spiessglanzbleierz*). Ta ostatnia ruda składa się z 41,77 proc. ołowiu, 12,76 proc. miedzi, 26,01 proc. antymonu i 19,46 proc. siarki (t. j. posiada skład $3\,Cu_2\,S\,Sb_2\,S_3 + 2\,Pb_3\,S_3\,Sb_2\,S_3$). Te rudy bywają najczęściéj przerabiane hutniczo na ołów. Prócz

[1]) W Rossyi często używają grynszpanu do farb olejnych. W tym celu ucierа się go z bielą ołowianą, przezco następuje rozkład na węglan miedzi i zasadowy octan ołowiu; pierwszy nadaje nierozłożonemu jeszcze węglanowi ołowiu jasnoniebieską barwę, która powoli przechodzi w przyjemnie zieloną.

tego ołów znajduje się w naturze jeszcze pod innemi postaciami a mianowicie jako: cerusyt (węglan ołowiu, *Weissbleierz*); pyromorfit (fosforan ołowiu, *Grünbleierz* składu 3 ($P_2 O_5$ 3 Pb O) + Pb Cl_2; mimetezyt (arsenian ołowiu) składu 3 ($As_2 O_5$ 3 Pb O) + Pb Cl_2; anglezyt (siarczan ołowiu, *Vitriolbleierz*) składu Pb SO_4; wulfenit (molibdenian ołowiu, *Gelbbleierz*) składu Pb Mo O_4 i krokoit (chromian ołowiu, *Rothbleierz*) składu Pb Cr O_4.

Otrzymywanie ołowiu przez strącanie. Ołów najpowszechniéj otrzymuje się z błyszczu ołowianego czyli galeny. Galena zawiera 86,57 proc. ołowiu, 13,43 proc. siarki i zawsze cokolwiek srebra; jest barwy siwawo ołowianéj, ma połysk metaliczny, krystalizuje w sześciany, jest kruchą i ma ciężar wł. = 7,75. Prócz do otrzymywania ołowiu służy jeszcze miałko roztarta (jako ruda glazurowa albo alquifoux) na polewę do garnków, do wyrobu bieli ołowianéj Pattinsona, do ozdabiania wyrobów biżuteryjnych a nakoniec jako piasek do posypywania. Wreszcie w nowszych czasach zastosowano téż galenę do oczyszczania i wydzielania platyny z rud.

Ołów otrzymuje się albo przez strącanie, albo téż przez prażenie.

Otrzymywanie ołowiu z galeny przez strącanie zasadza się na działaniu na nią żelaza. Ogrzewając galenę z żelazem metaliczném, otrzymuje się siarek żelaza i wydziela się ołów metaliczny. Pb S + Fe = Fe S + Pb. Najpierw galena oddziela się od zanieczyszczających ją kamieni przez wytopienie lub odpławienie, następnie mięsza się z żelazem ziarnowaném, otrzymywaném przez lanie stopionego surowca do wody, i przetapia we właściwym piecu szybowym. Tym sposobem otrzymuje się ołów metaliczny i tak zwany kamień ołowiany, składający się głównie z siarku żelaza, siarku ołowiu i niewielkiéj ilości siarku miedzi. Zamiast żelaza metalicznego używają także rud żelaznych, żużla z fryszerek i t d., które działają równie odsiarkowywująco przy pomocy tlenu jaki zawierają.

Fig. 25.

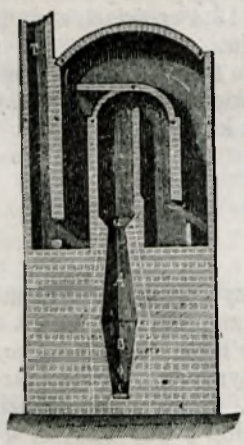
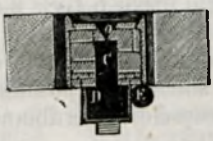


Fig. 26.



Fig. 27.



Figury 25, 26 i 27 przedstawiają jeden z pieców używanych do wytapiania ołowiu. *B* szyb, *C D* jest trzon, czyli w tym razie tak zwany tygiel pieca, który jak to pokazuje figura, w części wystaje na zewnątrz; z *D* wytopiony ołów spuszcza się za pomocą właściwego kanału do tygla (*Stichtiegel*) upustowego. Gazy uchodzące z szybu zanim dostaną się do komina *F*, przechodzą przez kilka komór, w których osadzają się cząstki rudy uniesione wiatrem z miechów, których otwory znajdują się przy *O*. Rudy pomięszane w dobrym stosunku ze sobą (ubogie z bogatemi) i z dodatkiem ziarnowanego żelaza ładują się do pieca warstwami, naprzemian z paliwem. Płynne produkty zbierają się w tyglu *D*, a kamień pozostaje w szybie. Zwykle ołów zawiera srebro a kamień ołowiany na 1 centr. zatrzymuje do 30 funtów i więcéj ołowiu, 3 i więcéj funtów srebra i mniéj lub więcéj miedzi. Stosownie do ilości

i jakości metali zawartych w kamieniu ołowianym, albo przerabia się go na siarczan miedzi, miedź cementową, lub też z bogatym żużlem ołowianym i żelazem przetapia się na ołów.

Otrzymywanie ołowiu przez prażenie.

O t r z y m y w a n i e o ł o w i u z galeny według metody prażenia, czyli p r z e z p r a ż e n i e w piecach płomienistych, opiera się na działaniu tlenniku i siarczanu ołowiu na tę rudę. Działaniem tlenu powietrza atmosferycznego, część galeny utlenia się na tlenek ołowiu i kwas siarkawy, a przytém tworzy się także i nieco siarczanu ołowiu. Następnie tlen zawarty w tlenku ołowiu i siarczanie ołowiu utlenia siarkę, która tym sposobem odchodzi pod postacią kwasu siarkawego:

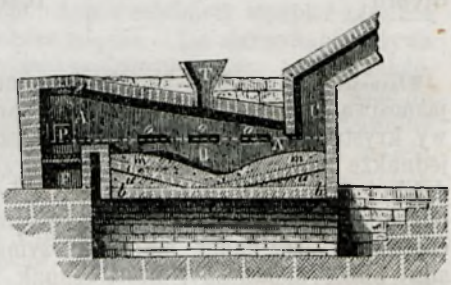
$$2\,Pb\,O + Pb\,S = 3\,Pb + SO_2$$
$$Pb\,SO_4 + Pb\,S = 2\,Pb + 2\,SO_2.$$

Jeżeli galena znajduje się w nadmiarze, to tworzy się podsiarek ołowiu (Pb_2S), z którego następnie skutkiem wyższego usiarkowania wydziela się ołów:

$$2\,Pb_2\,S = Pb_2 + 2\,Pb\,S.$$

Na tym procesie w y t a p i a n i a ołowiu p r z e z p r a ż e n i e (*Röstsaigerprocess*) w połączeniu z zastosowaniem p i e c ó w płomienistych o z a k l ę s ł y m t r z o n i e, opiera się angielska metoda wytapiania ołowiu. Rysunek przedstawiony na fig. 28 objaśnia zwykłe urządzenie pieców używanych do przetapiania rud ołowianych w Derbyshire i Cumberland. Trzon ze stopionego żużlu spoczywa na silném podmurowaniu, a powierzchnia jego ze wszystkich stron pochyla się ku téj ścianie, w któréj znajduje się otwór upustowy. Na samym dole téj ściany znajduje się dziura, przez którą wytopiony ołów odprowadza się do tygla upustowego (*Vortigel*). Piec opatrzony jest sześcioma drzwiczkowemi otworami *ooo*, z których trzy znajdują się ze strony upustu, trzy inne ze strony przeciwnéj. Rudy przeznaczone do przetapiania dosypują się na trzon lejowatym otworem *T*. Zwykle za każdą razą ładuje się 16 ctr. namiaru (*Bleischliche*), a do przerobienia téj ilości potrzeba 6—7 godzin. Ilość potrzebnych do tego węgli wynosi prawie połowę ciężaru rudy. Rudę rozgarnia się równomiernie i następnie zamyka drzwiczki, aby się powolnie rozgrzała. Po dwóch godzinach skoro zniknie dym wypełniający piec, drzwiczki otwierają się i zaraz napowrót zamykają, ogień się zwiększa. Następnie drzwiczki otwiera się po raz drugi i rudę przez boczne otwory mięsza. Wtedy cała massa staje się ciastowatą, a ołów wycieka wszystkiemi otworami. To mięszanie trwać powinno bez przerwy mniéj więcéj przez godzinę, aż ciastowata massa zacznie przechodzić prawie w stan płynny. Tę jéj topliwość zwiększa się jeszcze dodając fluspatu. Skoro zaś ruda stopi się zupełnie, spuszcza się wierzchni żużel, który przez oblewanie wodą twardnieje. Ten ż u ż e l nazywa się b i a ł y m, jest on barwy białéj lub jasno siwéj, zawiera często do 22 proc. siarczanu ołowiu a powierzchnia jego ma pozór emalji. Następnie środkowemi drzwiami dorzuca się drobnego węgla kamiennego, aby tym sposobem pozostały gęsty żużel zawierający wiele ołowiu, uczynić twardym. Nakoniec otwiera się otwór upustowy i spuszcza ołów do tygla upustowego.

Fig. 28.



Ołów hutniczy. Ołów surowy otrzymany za pomocą strącania lub prażenia nazywa się ołowiem hutniczym (*Werkblei*) i zawiera srebro, miedź, antymon i t. d. Dla wydzielenia srebra ołów taki poddaje się odsrebrzaniu w piecach kupelacyjnych albo za pomocą patynsonowania, albo nakoniec działając cynkiem według metody Corduriego (patrz srebro). Glejta otrzymana w piecach kupelacyjnych, albo zostaje zużywaną wprost, albo przez świeżenie odtlenia się na ołów metaliczny.

Świeżenie odbywa się w piecach płomienistych, w których trzon pokrywa się warstwami glejty i węgla. Otrzymany tym sposobem ołów zawiera często miedź i antymon a nawet i cokolwiek srebra. Z tego powodu jest nieco twardszym jak otrzymywany z czystéj glejty, i dlatego pierwszy nazywają ołowiem twardym a drugi miękkim. Skład różnych gatunków ołowiu z Freibergu przedstawiają następujące analizy podane przez Reicha.

	Surowy ołów hutniczy	Ołów rafinowany	Ołów twardy	Ołów antymonowy	
				I.	II.
Ołów	97,72	99,28	87,60	90,76	87,60
Arsen	1,36	0,16	7,90	1,28	0,40
Antymon	0,72	ślady	2,80	7,31	11,60
Żelazo	0,07	0,05	ślady	0,13	ślady
Miedź	0,25	0,25	0,40	0,35	ślady
Srebro	0,49	0,53	—	—	—

Własności. Ołów handlowy rafinowany lub patynsonowany posiada właściwą jasnosiwą barwę. W ogólności jest bardzo mało skłonnym do przybierania budowy krystalicznéj i w rozłamie przedstawia się jako jednorodna stopiona massa; jednakże przy niektórych metalurgicznych robotach np. przy patynsonowaniu wydziela się w stanie krystalicznym w kombinacyi sześcianu z ośmiościanem. Ołów odznacza się swoją miękkością i zginalnością, przytém posiada dosyć znaczną rozciągliwość, lecz nader małą wytrzymałość. Świeżo zestrugany lub krajany ma silny blask metaliczny, który jednak na powietrzu wkrótce znika. Na papierze, skórze, na ciele ludzkiém, a także i na płótnie pozostawia szare ślady. Przez obrabianie twardość ołowiu nie wiele się zwiększa. Ciężar właściwy ołowiu jest równy 11,37, a ztąd stopa sześcienna waży przeszło 600 funtów. Ołów otrzymywany z rud jest zawsze mniéj lub więcéj zanieczyszczony innemi metalami. Miedź i antymon należą do zwykłych zanieczyszeń ołowiu, rzadziéj zaś znajdują się przy ołowiu niewielkie ilości arsenu i cynku, a jeszcze rzadziéj żelazo. Innego jeszcze rodzaju zanieczyszczenie ołowiu stanowi tlennik ołowiu, którego niewielkie ilości często się w nim znajdują. Domięszka ta znacznie zmniejsza rozciągliwość ołowiu, a przeciwnie nadaje mu znaczną wytrzymałość na ciśnienie. Jeżeli więc ołów ma być przeznaczonym do znoszenia znacznego ciężaru, to domięszanie glejty nietylko że nie jest szkodliwém, ale jest bardzo użytecznem. Jeżeli zaś przeciwnie idzie o rozciągliwość a nie o wytrzymałość, jak np. przy wyrobie blachy, to przy wytapianiu ołowiu należy chronić go od domięszki tlenku. Ołów należy do metali łatwo topliwych, topi się już przy temperaturze 332°, krzepnąc przybiera wklęsłą powierzchnię. W temperaturze zbliżonéj do punktu topliwości silnie uderzanym młotem, rozpry-

skuje się na kawałki. Przy temperaturze bardzo żywéj białości, bez przystępu powietrza, wre i ulatnia się. Ołów z trudnością można obrabiać pilnikiem, albowiem z powodu niejako ciastowatego swego stanu łatwo zapełnia nacięcia pilnika. Ołów nabiera najwyżéj 1,7 proc. cynku i 0,07 proc. żelaza, miedzi zaś tém więcéj, im wyższą jest temperatura.

Użytki. Zastosowania ołowiu są bardzo rozmaite. W formie płyt używa się na panwie do kwasu siarczanego, do koperwasu i ałunu, do budowy komór w fabrykach kwasu siarczanego, na rury do wody i gazu, na retorty, w cienkich arkuszach do owijania tabaki (zastosowanie to z zasady nie powinno być dozwoloném, ponieważ tabaka zanieczyszcza się ołowiem i przeto staje się szkodliwą dla zdrowia); do wyrobu szrótu, do lania kul, do pocisków dział gwintowanych, do alijażów; przy różnych procesach hutniczych do wydzielania niektórych metali, jako to srebra i złota, do wyrobu cukru ołowianego, minii, bieli ołowianéj i innych przetworów ołowianych.

Fabrykacyja szrótu. W y r ó b s z r ó t u przedstawia tę osobliwość, iż się obchodzi bez właściwego odlewania, ponieważ szrót jest zbiorem tylko stwardniałych kropli stopionego ołowiu. Wyrób szrótu obejmuje pięć następujących robót: 1) topienie ołowiu z arsenem; 2) ziarnowanie stopionego alijażu; 3) sortowanie ziarn według ich wielkości; 4) oddzielanie ziarn foremnych od nieforemnych i 5) gładzenie ziarn. Do wyrobu szrótu nie używa się czystego ołowiu, lecz zawierającego nieco arsenu, ponieważ taki ołów łatwiéj daje się ziarnować; zwykle dodaje się 0,3—0,8 proc. arsenu. Zbytek arsenu sprowadza soczewkowate płaszczenie się ziarn, a niedostatek — tworzenie się podługowatych ziarn. Arsen dodaje się albo w stanie metalicznym, albo jako siarek lub kwas arsenawy. Jeżeli arsen dodaje się jako kwas arsenawy, to powierzchnię ołowiu pokrywa się miałem węglowym i temperaturę odrazu podnosi się do czerwoności. Arsen zawinięty wpapier zanurza się w drucianym koszyku w stopiony ołów i dobrze mięsza. Do ziarnowania używa się kotła blaszanego z płaskiém dnem (*Schrotform*) podziurawioném, tak jednakże, aby otwory były okrągłe i wszystkie równéj średnicy. Gdyby ołów wprost wlać do tego kotła czyli f o r m y, to przeciekając i krzepnąc tworzyłby ziarnka owalne a nie okrągłe. Z tego powodu w kotle znajdować się musi jaka porowata massa, silnie przylegająca do ścian i utrzymująca temperaturę w ten sposób, żeby stopiony ołów do otworu formy nie dostawał się ani za zimny, ani znów zbyt gorący. Do tego najlepiéj nadaje się wierzchnia powłoka i inne nieczystości zgarniane ze stopionego ołowiu (*Gekrätz*). Ołów wylany w kocioł, przedostawszy się przez tę porowatą massę nie przecieka zbyt szybko, a spadając swobodnie, podobnie jak krople wszystkich innych cieczy przybiera formę kulistą. Temperatura topionego ołowiu jest zależną od numeru szrótu; przy wyrobie grubego szrótu musi ona być taką, aby zanurzone w ołowiu źdźbło słomy zaledwie cokolwiek brunatniało. Do lania szrótu budują się właściwego rodzaju wieże, na których znajdują się kotły. Wieże mogą być zastąpione przez głębokie studnie lub szyby. Ziarnka stwardniałe podczas spadania zbierają się w naczynia z wodą, zawierającą na 100 cz. wody 0,025 cz. siarku sodu, aby przez utworzenie delikatnéj powłoczki siarku ołowiu, ochronić szrót od utleniania się na powietrzu. Otrzymywanie tak zwanego s z r ó t u c e n t r y f u g o w e g o polega na zasadzie wprost odwrotnéj poprzedniéj. Robota ta odbywa się tym sposobem, iż stopiony ołów leje się na poziomą tarczę osadzoną na pionowéj osi i opatrzoną na obwodzie poprzeczną ścianą z blachy mosiężnéj sitowato podziurawionéj. Tarcza obraca się z szybkością 1,000 stóp na minutę, a ołów skutkiem działania siły odśrodkowéj zostaje wyrzucany na zewnątrz w regularnych ziarnach, które spadają na płócienną zasłonę dokoła otaczającą tarczę. Równocześnie z tarczą, otaczające ją powietrze, wprawione w silny ruch, przy ciągłym

przypływie, do tego stopnia oziębia tworzące się ziarnka szrótu, iż takowe krzepną zanim dobiegną do płóciennéj zasłony.

Ziarnka szrótu otrzymywane z jednéj i tejże saméj formy nie są jednak równéj wielkości i z tego powodu trzeba je sortować przy pomocy różnych sit z okrągłemi otworami. Po odsortowaniu szrótu co do wielkości trzeba ziarna jeszcze oddzielić od tych, które nie są dokładnie okrągłe lub mają inne jakie wady. Do tego sortowania używa się długiéj tafli, z bokowemi listwami i nieco pochyłéj. Listwy opatrzone są rynnami, a całą taflę można jeszcze poruszać w kierunku poziomym tam i napowrót. Szrót sypany na tę taflę rozdziela się tym sposobem, iż okrągłe regularne ziarna spadają do podstawionéj skrzyni, gdy tymczasem nieregularne lub wadliwe, albo się zatrzymują, albo dostają do bocznych rynienek, a ztamtąd do oddzielnych skrzynek.

Ostatnią robotą jest g ł a d z e n i e czyli s z l i f o w a n i e szrótu (*Scheuern*). W tym celu szrót z troszką grafitu (na 100,000 cz. szrótu, 6 części grafitu) sypie się do beczki osadzonéj na poziomej osi, którą obraca się tak długo, dopóki szrót nie nabierze pożądanéj gładkości i połysku. W Anglii zamiast grafitu zastosowano rtęć, a raczéj amalgamat cyny (ortęć cynową), przezco szrót nabiera chwilowo białego połysku; lecz rtęć zwiększa tylko koszta fabrykacyi nie powiększając przytém dobroci produktu. Jeżeli idzie o otrzymanie ziarnek szrótu koloru bronzowego, należałoby zamiast grafitu dodać proszku bronzowego. Przy wyrobie szrótu traci się na nieużytki około 2 proc. ołowiu.

W handlu odróżniają 10 różnych kalibrów szrótu oznaczanych numerami od 0, którém oznacza się najgrubszy, aż do N. 14 lub 15 oznaczającego szrót najcieńszy, Najdrobniejszy szrót nazywa się d ą s t e m, a najgrubszy s z r ó t e m s a r n i m, albo ł a b ę d z i m. We Freibergu wyrabiają 13 gatunków szrótu sarniego, z których np.:

szrótu	nr.	1	idzie	56	ziarn	na 1 funt	cłowy
„	„	5	„	87	„	„	
„	„	10	„	145	„	„	
„	„	13	„	192	„	„	

a jeden centnar cłowy niemiecki szrótu sarniego kosztuje średnio 7 talarów i 10 srebrnych groszy.

Alijaże ołowiu. Z a l i j a ż ó w o ł o w i a n y c h wypada wymienić l u t b l a c h a r s k i (*Schnelloth*), złożony z równych ilości ołowiu i cyny; a l i j a ż n a p i s z c z a ł k i o r g a n o w e (96 cz. ołowiu i 4 cz. cyny); a l i j a ż n a p a n e w k i d o o s i (*Zapfenlagermetall*, *antifriction metal;* 4 cz. cyny, 5½ cz. ołowiu i 1 cz. antymonu); a l i j a ż o k r ę t o w y (*Legirung zu Schiffsnägeln;* 3 cz. cyny, 2 ołowiu i 1 cz. antymonu); c h i ń s k i c a l a i n, z którego wyrabiane są arkusze do wykładania skrzynek do herbaty (126 cz. ołowiu, 17,5 cz. cyny, 1,25 cz. miedzi ze śladami cynku); inne rodzaje alijażów używanych na c z c i o n k i d r u k a r s k i e i przy c h e m i t y p i i są podane przy antymonie.

Produkcyja ołowiu w 1873 r. w przybliżeniu była następująca:

Niemcy	1,062,000 ctr.
Hiszpanija.	1,232,000 „
Francyja	380,000 „
Belgija	225,000 „
Włochy	645,000 „
Austryja i Węgry	160,000 „
Szwecyja	12,000 „

Rossyja	25,000 ctr.
Wielka Brytanija	1,520,000 „
	5,261,000 ctr.

Przetwory ołowiane (z załączeniem chromowych).

Massykot. Tlenek ołowiu Pb O ma zastosowanie w przemyśle, albo jako massykot, albo jako glejta.

M a s s y k o t (żółty tlenek ołowiu) jest żółtym proszkiem, często z różowawym odcieniem; otrzymuje się za pomocą ogrzewania węglanu lub azotanu ołowiu, albo też prażąc ołów na trzonie, w piecach płomienistych. Przed wynalezieniem żółtego chromianu ołowiu był używany w malarstwie jako żółta farba. Przy temperaturze czerwoności łatwo się topi na szklistą massę czyli s z k ł o o ł o w i a n e, które jednakże najczęściéj bywa mięszaniną stopionego tlenku ołowiu z krzemianem ołowiu.

Glejta. G l e j t a jest stopionym krystalicznym tlenkiem ołowiu, otrzymuje się jako produkt hutniczy przy odsrebrzaniu rud ołowianych w piecach kupelowych. Zawsze zawiera mniejsze lub większe ilości tlenniku miedzi, cokolwiek kwasu antymonawego i nawet nieco tlenku srebra, a nakoniec niekiedy jeszcze i ołów metaliczny (W i t t s t e i n utrzymuje, iż znalazł w niéj 1,25—3,10% ołowiu). Za pomocą wytrawiania roztworem węglanu amonu można ją uwolnić od tlenniku miedzi. Tlenek ołowiu łatwo pochłania z powietrza kwas węglany, a stopiony z krzemionką tworzy z nią szkła łatwo topliwe. Rozpuszcza się w kwasie octowym, azotnym i rozcieńczonym kwasie solnym, a na gorąco rozpuszcza się również w potażu i sodzie gryzącéj. Glejta znajduje zastosowanie w fabrykacyi szkła ołowianego (flintglasu), szkła kryształowego i sztrasu, do wyrobu emalij, jako topnik przy malowaniu na porcelanie i szkle, do przygotowywania pokostu z oleju lnianego i makowego, plastru ołowianego, minii, kitu i octanu ołowiu. Roztworu tlenniku ołowiu w sodzie gryzącéj (ołowianu sodu) używają do wyrobu cynianu sodu; daléj służy on do farbowania na czarno rogu (mianowicie przy wyrobie grzebieni, aby zwyczajnemu rogowi nadać powierzchowność bawolego, lub przez cząstkowe farbowanie—powierzchowność szyldkretu), do farbowania włosów (w tym celu można go używać tylko w stanie bardzo rozcieńczonego roztworu), a wreszcie i w metalochromii do tęczowania powierzchni mosiądzu i bronzu.

Minija. Minija ma skład Pb_3O_4 (65,1 proc. tlenku ołowiu i 34,9 proc. dwutlenku) i otrzymuje się ogrzewając tlenek ołowiu w przystępie powietrza, w tym samym piecu, w którym glejta otrzymaną została przez utlenianie ołowiu. Działanie odbywa się w piecu płomienistym, którego trzon wyłożony jest cegłami. Na trzonie rozgarnia się tlenek ołowiu a w ognisku rozpala się ogień którego długi płomień, przechodzi po nad trzonem i dostaje się do komina. Przystęp powietrza powinien być bardzo umiarkowany, ponieważ inaczéj tlenek ołowiu topiłby się i przechodził w glejtę, która już nie daje się utlenić na miniję. Podczas ogrzewania cała massa winna być bezustannie mięszana. Według G. M e r c i e r'a piec muflowy jest tu o wiele lepszym od pieca płomienistego. Często wyrabiają miniję z tlenku ołowiu otrzymywanego w tymże samym piecu płomienistym, np. w fabryce Bigaglia w Wenecyi, w Roard w Clichy i w hucie ołowianéj w Shrewsbury, w których to hutach tam gdzie piec jest silnie rozpalony otrzymuje się massykot, a na miejscach mniéj rozgrzanych, przy ciągłém mięszaniu, miniję. N a j l e p s z ą m i n i j ę otrzymuje się przez prażenie węglanu ołowiu w piecach płomienistych, nazywa się ona c z e r w i e n i ą p a r y z k ą. Obecnie otrzymują także miniję (według sposobu

Burtona) przez ogrzewanie siarczanu ołowiu z saletrą i sodą; po wyługowaniu wodą minija pozostaje w osadzie, gdy siarczan i azoton sodu przechodzą do roztworu.

Minija używa się do wyrobu szkieł ołowianych, kitu do rur szklannych, przewodnich rur parowych, do zamazywania fug przy pokrywach kotłów i wreszcie służy jako farba wodna i olejna, w obydwóch bowiem razach pokrywa bardzo dobrze.

Nadtlenek ołowiu. Działaniem kwasu azotnego na miniję otrzymuje się nadtlenek czyli dwutlenek ołowiu, który przy fabrykacyi wyrobów zapałkowych znajduje obszerne zastosowanie. Jednakże pod tym względem oddają pierwszeństwo dwutlenkowi ołowiu otrzymywanemu drogą mokrą działaniem chlorku wapna na cukier ołowiany. To co w fabrykach zapałek nazywają utlenioną miniją jest odparowaną do suchości mieszaniną kwasu azotnego z miniją i składa się z azotanu ołowiu, dwutlenku ołowiu i nierozłożonéj minii.

Sole ołowiane. Z pomiędzy soli ołowianych mających zastosowanie w przemyśle, następujące są najważniejsze:

Octan ołowiu. Octan ołowiu (cukier ołowiany) ma skład atomowy:

$$\left.\begin{matrix} C_2 H_3 O—O \\ C_2 H_3 O—O \end{matrix}\right\rangle Pb + 3\ H_2 O.$$

i w 100 częściach zawiera:

58,71 tlenku ołowiu
27,08 kwasu octowego
14,21 wody.

Krystalizuje w czworokątne słupy rozpuszczalne w 1,66 cz. wody lub 8 cz. alkoholu; przy ogrzewaniu rozkłada się na węglan ołowiu, który pozostaje i aceton który się ulatnia. Z kwasem siarczanym wydaje siarczan ołowiu i kwas octowy. Octan ołowiu otrzymuje się przez rozpuszczanie glejty, albo co lepiéj massykotu w destylowanym occie zwyczajnym, lub drzewnym w naczyniach ołowianych lub cynowanych; odklarowaną ciecz pozostawia się do krystalizacyi w naczyniach porcelanowych lub drewnianych. Ze 100 części glejty otrzymuje się 150 cz. cukru ołowianego. Cukier ołowiany używa się w farbierstwie do przygotowywania octanu glinu (czerwonéj bejcy), przy wyrobie pokostów i do otrzymywania różnych farb, a mianowicie bieli ołowianéj i żółtéj farby chromowéj (*Chromgelb*). O trójzasadowym octanie ołowiu będzie mowa przy wyrobie bieli ołowianéj.

Chromian ołowiu. Chromian ołowiu. Materyjałem do otrzymywania chromianu ołowiu i w ogólności wszystkich przetworów chromowych jest żelazo chromowe. Składa się ono głównie z tlenku żelaza i tlenniku chromu ($Fe O Cr_2 O_3$, lub $Fe Cr_2 O_4$), czyli jest ono tlenotlennikiem żelaza (żelaziakiem magnetycznym), w którym tlennik żelaza jest zastąpiony przez izomorfny z nim tlennik chromu. Często też pewna ilość tlenniku chromu bywa zastąpiona przez glinkę lub tlennik żelaza, a tlenek żelaza przez magnezyję i tlenek chromu. Żelazo chromowe ma barwę żelazisto szarą lub ciemniejszą, aż do smołowato czarnéj. Wartość żelaza chromowego zależy od ilości zawartego w nim tlenniku chromu. Według rozbiorów Clouet'a (1869 r.) znaleziono przecięciowo:

w żel. chromowém z Baltimore	. . .	45 proc.	tlenniku chromu
,, ,, ,, Norwegii	. . . .	40 ,,	,, ,,
,, ,, ,, Francyi	. . .	37—51 ,,	,, ,,
,, ,, ,, Małéj Azyi	. . .	53 ,,	,, ,,
,, ,, ,, Węgier.	. . . .	31 ,,	,, ,,

w żel. chromowém z Uralu . . . . . 49,5 proc. tlenniku chromu
„ „ „ Kalifornii. . . . 42,2 „ „ „

Chromian potasu. Chromian potasu. *a*) Żółty czyli obojętny chromian potasu $Cr O_4 K_2$, otrzymuje się ogrzewając na trzonie pieca płomienistego mięszaninę delikatnie sproszkowanego i odpławionego żelaza chromowego z potażem i saletrą. Działaniem saletry utlenia się tlenek żelaza i tlennik chromu, a mianowicie ten ostatni przechodzi w kwas chromny. Po zmieleniu otrzymanego stopu, przez gotowanie z wodą przechodzi do roztworu utworzony chromian potasu, nierozłożony węglan i trochę glinkanu i krzemianu potasu. Ten roztwór rozkłada się kwasem octowym (octem drzewnym), przyczém opada glinka i krzemionka. Następnie odparowywa się go aż do tworzenia się powłoczki krystalicznéj na powierzchni. Chromian potasu krystalizuje w cytryuowożółte nieprzezroczyste słupy, łatwo rozpuszczalne w wodzie, nierozpuszczalne w alkoholu i okazujące wielką skłonność do przechodzenia w dwuchromian. Kwas siarczany i azotny przemieniają chromian potasu natychmiast w dwuchromian. *b*) Dwuchromian potasu czyli pyrochromian potasu $K_2 Cr_2 O_7$, krystalizuje w bezwodne pryzmy trójskośne, koloru pomarańczowo-czerwonego, rozpuszczalne w 10 częściach wody; roztwór działa silnie gryząco. Dwuchromian potasu przy silniejszém ogrzewaniu wydziela tlen, przechodząc w tlennik chromu i chromian potasu. Dwuchromian otrzymuje się z chromianu potasu działaniem kwasu siarczanego lub azotnego. Kwasu azotnego lepiéj jest używać, ponieważ obok dwuchromianu tworzy się azotan potasu łatwo dający się zużytkować. Nadto, po wykrystalizowaniu dwuchromianu, saletra pozostaje w ługach pokrystalicznych. Jacquelain w ostatnich czasach dla przygotowywania soli chromowych polecił chromian wapnia, co Stromeyer jednakże już pierwéj uczynił. W tym celu proponuje on wypalać żelazo chromowe z kredą (przy częstém mięszaniu), wypaloną i delikatnie zmieloną massę rozmącić z wodą i przy ciągłém mięszaniu dolewać kwasu siarczanego, aż do wywołania słabo kwaśnego odczynu. Utworzony pierwotnie obojętny chromian wapnia, skutkiem działania kwasu siarczanego przechodzi w dwuchromian. Oprócz tego roztwór zawiera jeszcze nieco siarczanu tlenniku żelaza, który strąca się kredą tak, iż w roztworze pozostaje tylko dwuchromian wapnia i trochę gipsu. Z tak przygotowanego roztworu łatwo jest już otrzymać dwuchromian potasu, dolewając roztworu węglanu potasu. Powstały węglan wapnia opada, a roztwór otrzymanego dwuchromianu potrzeba tylko odparować do krystalizacyi. Tilghmann zaleca wypalać 1 cz. sproszkowanego żelaza chromowego z 2 cz. wapna i 2 cz. siarczanu potasu, przez 18—20 godzin na trzonie pieca płomienistego. Inna znów metoda również przez Tilghmanna zalecona, polega na wypalaniu żelaza chromowego z proszkiem feldspatu i wapna. Według Swindellsa mięszaninę równych wagowych ilości żelaza chromowego i chlorku sodu lub chlorku potasu, należy ogrzewać w piecu płomienistym prawie do temperatury białości, przy ciągłém przeprowadzaniu strumienia silnie rozgrzanéj pary wodnéj. Tworzy się wtedy chromian sodu lub potasu. Najważniejszém ulepszeniem w wyrobie chromianu potasu jest zastąpienie saletry przez potaż i zastosowanie pieców, których urządzenie pozwala na wypalanie mięszaniny w przystępie powietrza, albowiem skutkiem tego utlenianie żelaza chromowego odbywa się kosztem tlenu powietrza. Wreszcie i za pomocą dodawania wapna nietylko, że się oszczędza potażu, lecz i ułatwia utlenianie, albowiem massa staje się ciastowatą i przezto łatwiejszą do mięszania. Ta ostatnia okoliczność nie jest małoważną, albowiem przy użyciu samego potażu massa topi się na łatwo płynną ciecz i żelazo chromowe opada na dno, a przezto ochrania się od utleniającego działania powietrza.

Użytki. Przed rokiem 1820 chromian potasu był używany tylko do wyrobu chromianu ołowiu. Wtedy chromian potasu wyrabiano jeszcze kosztownym sposobem, za pomocą przepalania żelaza chromowego z saletrą. W pomienionym roku Köchlin wykrył, że dwuchromian potasu może być użyty jako bejca dla czerwonéj barwy tureckiéj (*Türkischroth*), od téj więc chwili sól ta większe w technice znalazła zastosowanie. Szczególniéj zaś zasługuje na wzmiankę zastosowanie chromianu potasu w farbierstwie. Służy on do otrzymywania żółtego i pomarańczowego koloru chromowego i czarnego (*Chromschwarz*) z niebiesko-drzewiem (*Blauholtz*); do utleniania katechu i błękitu pruskiego; do wytwarzania białéj barwy na indygowym gruncie; do bielenia oleju palmowego i podobnych mu tłuszczów; do otrzymywania pewnych mass zapalnych; do otrzymywania chromianu rtęci i tlenniku chromu używanych w malowaniu na porcelanie i przyozdabianiu wyrobów glinianych, a w najnowszych czasach używa się do wyrobu zieleni szmaragdowéj (*Vert Guignet*), mającéj dosyć częste zastosowanie w farbierstwie. Znaczne ilości chromianu potasu zużywają się przy fabrykacyi farb anilinowych zielonego i srebrnego koloru i alizaryny otrzymywanéj z antracenu. Obecnie używają też dwuchromianu potasu do otrzymywania chloru, do oczyszczania okowity od olejków niedogonowych, do oczyszczania octu drzewnego. Ilość spotrzebowywanego dwuchromianu potasu do wyliczonych tu celów jest tak znaczną, że otrzymywanie téj soli stało się dosyć ważną gałęzią przemysłu [1]). W ostatnich czasach próbowano w farbierstwie zastępować dwuchromian potasu dwuchromianem amonu.

Chromian ołowiu. Chromian ołowiu. Odróżniają trzy rodzaje połączeń kwasu chromnego z ołowiem, mianowicie: obojętny chromian ołowiu (*Chromgelb*), zasadowy (*Chromroth*) i mięszaninę obojętnego z zasadowym (*Chromorange*). Obojętny chromian ołowiu $PbCrO_4$ otrzymuje się dwojakim sposobem: 1) rozkładając chromianem potasu octan ołowiu lub 2) z siarczanu albo chlorku ołowiu. Otrzymując według pierwszego sposobu, najpierw przygotowywa się roztwór soli ołowianéj. W tym celu używa się drewnianych kadzi po nad sobą poustawianych. Kadzie te napełniają się ziarnowanym ołowiem i po zamknięciu kranów, najwyższą dopełnia się octem. Po upływie 10 minut otwiera się kran osadzony po nad dnem i spuszcza się ocet do kadzi drugiéj, a następnie trzeciéj i czwartéj. Ocet spływający do ogólnego zbiornika zawiera bardzo małe ilości ołowiu, lecz w skutek téj piérwszéj roboty zwilża się powierzchnię ołowiu i czyni się go przezto łatwiejszym do utleniania. Po piérwszém przepuszczeniu octu, kadzie przez jakiś czas pozostają nienapełnione, dopóki ołów nie pokryje się niebieskawo białawą powłoką. Wtedy najwyższa kadź znów się napełnia oznaczoną ilością octu. Po upływie ½—1 godziny ocet spuszcza się do następnéj kadzi i t. d., dopóki nie otrzymamy nasyconego roztworu octanu ołowiu zasadowego. Dla otrzymania obojętnego chromianu ołowiu, octan ołowiu musi być zakwaszony taką ilością octu, aby okazywał słaby odczyn kwaśny, poczém pozostawia się go do odklarowania. Tymczasem trzeba w drugiéj kadzi mieć już w zapasie roztwór 25 kilogr. dwuchromianu potasu w 500 litrach wody. Po sklarowaniu się roztworu ołowianego należy go dolewać do roztworu dwuchromianu, dopóki tworzy się osad. Ten ostatni następnie się przemywa, a jeżeli przeznaczony jest na ordynarniejsze gatunki farby, to mięsza się jeszcze z gipsem, szpatem ciężkim lub strącanym siarczanem barytu (*Permanentweiss*) i suszy. Według Liebiga otrzymuje się żółtą farbę ołowianą przez wytrawianie siarczanu ołowiu z gorącym roztworem żółtego

[1]) Według J. Persoz (1869 r.) znajduje się obecnie sześć fabryk dwuchromianu potasu: mianowie dwie w Szkocyi, jedna we Francyi, jedna w Drontheim w Norwegii i jedna w Kazaniu. Wszystkie te fabryki rocznie wyrabiają około 60,000 ctr. dwuchromianu potasu.

chromianu potasu, otrzymywanego w farbierstwie w znacznych ilościach jako produkt uboczny. Zależnie od tego czy mniejsze czy większe ilości siarczanu ołowiu zamienione zostaną na chromian ołowiu, otrzymuje się mniéj lub więcéj jasnożółtą farbę.

Według Habicha istnieją dwa połączenia chromianu ołowiu z siarczanem ołowiu, którym odpowiadają formuły $PbSO_4 + PbCrO_4$ i $2\,PbSO_4 + PbCrO_4$. Pierwsze z nich tworzy się, jeżeli na roztwór dwuchromianu potasu, zmięszany z odpowiednią ilością kwasu siarczanego, działać roztworem octanu ołowiu; drugi zaś związek powstaje, gdy użytą zostanie podwójna ilość kwasu siarczanego. To drugie połączenie w stanie wilgotnym nie pęcznieje tak jak pierwsze, a po wysuszeniu tworzy żywą farbę siarkowo-żółtego koloru, ognisto-żółtego rozłamu. Według Anthona otrzymuje się piękną żółtą farbę chromową, przez ogrzewanie 100 części świeżo strąconego chlorku ołowiu z 47 cz. dwuchromianu potasu.

Czerwona farba chromowa. Zasadowy chromian ołowiu czyli czerwona farba chromowa (cynober chromowy, cynober austryjacki) $PbCrO_4 + Pb(OH)_2$ jest czerwoną farbą, obecnie dosyć często używaną do malowania ścian; powstaje z obojętnego chromianu ołowiu przez pozbawienie go połowy kwasu chromnego, jużto za pomocą topienia z saletrą, już téż przez ogrzewanie z ługiem potażowym. Według Liebiga i Wöhlera otrzymuje się czerwoną farbę chromową w ten sposób, że do stopionéj saletry (najkorzystniéj do mięszaniny równych części saletry potasowéj i sodowéj) powoli niewielkiemi ilościami dorzuca się żółtéj farby ołowianéj. Massę w tyglu ługuje się wodą, a opadający chromian czerwony dobrze przemywa i suszy. Otrzymana tym sposobem czerwona farba chromowa jest koloru przepysznie cynobrowo czerwonego i składa się z drobnych grudek krystalicznych. Drogą mokrą, według Dulonga, otrzymuje się zasadowy chromian ołowiu działając na octan ołowiu, obojętnym chromianem potasu z dodatkiem potażu. Wszystkie odcienia czerwonéj farby chromowéj, poczynając od najsilniejszéj cynobrowéj, aż do matowéj koloru minii, zależne są od wielkości kryształków farby. Jeżeli bowiem różne te odmiany rozcierać na proszek równie delikatny, to znika pyszny ich kolor, mogący współzawodniczyć z barwą rzeczywistego cynobru i ze wszystkich otrzymuje się farbę równéj mocy, zupełnie jednakowego koloru. Chcąc zatém otrzymać farbę bardzo ciemną, należy unikać wszystkiego, co może sprowadzić jakiekolwiek wstrząśnienie i stać się przeszkodą w krystalizacyi, a więc przedewszystkiém zaniechać mięszania i t. d.

Mięszaniny obojętnego chromianu ołowiu z zasadowym znajdują się w handlu we wszelkich możebnych odcieniach, jako pomarańczowa farba chromowa (*Chromorange*). Te farby otrzymują się strącając zasadowy octan ołowiu chromianem potasu, lub gotując obojętny chromian ołowiu z mlekiem wapiennem, albo nakoniec traktując obojętny chromian ołowiu potażem w ilości niedostatecznéj do utworzenia się czerwonéj farby chromowéj. Anthon dla otrzymania pomarańczowéj farby chromowéj zaleca traktowanie 100 cz. żółtéj farby chr. 55 cz. obojętnego chromianu potasu, albo 12—18 cz. wapna pod postacią mléka wapiennego.

Tlennik chromu. Tlennik chromu Cr_2O_3, mający obszerne zastosowanie w malowaniu na szkle i porcelanie, jako zielona farba chromowa, otrzymuje się również rozmaitemi sposobami. W stanie bezwodnym używa się jako proszek do szlifowania, do pokrywania rzemieni, do ostrzenia brzytew i jako nie dająca się zniszczyć i niczém naśladować farba drukarska do niektórych banknotów. Najładniejszy i odpowiadający wszelkim wymaganiom technicznym, otrzymuje się przez wypalanie chromianu tlenku rtęci. Szkoda tylko, iż sposób ten jest zbyt złożony i drogi, aby go można było używać na wielką skalę. Lessaigne poleca wypa-

lanie mięszaniny złożonéj z równéj ilości cząstek chromianu potasu (obojętnego) i siarki. Następnie po stopieniu należy tylko massę dobrze wymyć wodą.

Wodan tlenniku chromu. W o d a n t l e n n i k u c h r o m u składu $Cr_4 H_6 O_9$ od niejakiego czasu znajduje się w handlu, jużto sam, jużto w połączeniu z kwasem bornym lub fosfornym, jako piękna zielona farba używana zamiast zieleni szwajnfurckiéj, znana pod nazwą z i e l e n i s z m a r a g d o w é j (*Mittlergrün*, *Pannetier's Grün*, *Arnandous' Grün*, *Matthieu-Plessy's Grün* i t. d.). Jedna z tych odmian, z i e l e ń G u i g n e t a w 100 częściach zawiera:

tlenniku chromu	76,25
kwasu bornego	11,71
wody. . . .	12,04
	100,00

Według S c h e u r e r-K e s t n e r a obecność kwasu bornego w zieleni G u i g n e t a, jest więcéj przypadkową niż konieczną.

Ałun chromowy. A ł u n c h r o m o w y $K Cr (SO_4)_2 + 12 H_2 O$, albo

$$\begin{array}{l} Cr\left\{\begin{array}{l} -O \\ -O \end{array}\right. > SO_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; \left\{\begin{array}{l} -O-SO_2-OK \\ -O-SO_2-OK \end{array}\right. \\ Cr\left\{\begin{array}{l} -O \\ -O \end{array}\right. > SO_2 \end{array} + 24 H_2 O = \begin{pmatrix} Cr_2 O_6 \\ 2 K O \end{pmatrix} (SO_2)_4 + 24 H_2 O;$$

krystalizuje w wielkie ciemno-fijoletowe ośmiościany; tworzy się w znacznych ilościach, jako produkt uboczny przy otrzymywaniu niektórych farb anilinowych, a mianowicie fijoletowéj i zielonéj, oraz przy fabrykacyi czerwonéj farby antracenowéj. W farbierstwie używa się jako środek dla uczynienia nierozpuszczalnemi kleju i gumy, jak również do wyrobu materyj nieprzemakalnych. Często wyrabiają z niego nanowo dwuchromian potasu.

Chlornik chromu. C h l o r n i k c h r o m u $Cr_2 Cl_6$ otrzymuje się działaniem chloru, przy temperaturze czerwoności, na mięszaninę tlenniku chromu z węglem. Sublimowany chlornik chromu tworzy migotliwą łuskowato krystaliczną massę. W razie gdyby go się udało otrzymywać tanim sposobem, mógłby znaleźć zastosowanie przy wyrobie papierów kolorowych.

Biel ołowiana. B i e l o ł o w i a n a (czyli biała farba ołowiana, blejwas) jest zasadowym węglanem ołowiu, składu $2 Pb CO_3 + Pb (OH)_2$; otrzymuje się różnemi sposobami. Głównie odróżniają metody: h o l e n d e r s k ą, f r a n c u z k ą i a n g i e l s k ą.

Metoda holenderska. M e t o d a h o l e n d e r s k a opiera się na tém, że ołów wystawiony na działanie tlenu, kwasu węglanego i pary kwasu octowego przechodzi w węglan ołowiu czyli właściwie w biel ołowianą. Sposoby otrzymywania blejwasu oparte na téj zasadzie są bardzo liczne. W Holandyi, Belgii a także i w niektórych niemieckich fabrykach, cienkie blachy ołowiane, spiralnie zwinięte wkładają w garnki (fig. 29) gliniane, wewnątrz polewane, w których na dnie znajduje się trochę octu z domięszanemi zwyczajnemi drożdżami piwnemi. Następnie garnki przykrywają się taflami ołowianemi i zagrzebują w gnoju końskim. Tak przygotowany kopiec nazywa się L o o g e (fig. 30). Skutkiem fermentacyi gnoju, temperatura kopca się podnosi, ocet się ulatnia i tym sposobem wobec tlenu tworzy się octan ołowiu. Jednocześnie kwas węglany wydzielający się z fermentują-

cego gnoju, rozkłada utworzony zasadowy octan $(C_2 H_3 O)_2 Pb O_2 + 2 Pb (OH)_2$ na obojętny octan i biel ołowianą. W największéj liczbie fabryk niemieckich, a mianowicie w Austryi (w Klagenfurcie i Wolfsbergu w Karyntyi) całkiem usunięto używanie gnoju. Tę nową metodę otrzymywania bieli ołowianéj nazywają m e t o d ą

Fig. 29.

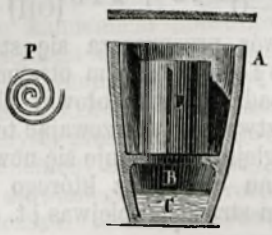


Fig. 30.



k o m o r o w ą (*Kammerverfahren*). Zamiast garnków używają w tym razie ogrzewanych komór, wzdłuż których znajdują się liczne rzędy łat drewnianych. Na tych łatach zawieszają się tafle ołowiane dachowato pozginane. Podłoga komór jest pokryta warstwą kory garbarskiéj, owoców, lagru winnego lub tym podobnych łatwo gnijących ciał, przez które ocet powoli przesiąka. Racyonalniejszém jest następujące urządzenie: podłogę komory stanowi kufa pokryta podziurawionemi dylami, a zawierająca ciepły ocet. Przez dziury w dylach para octu dostaje się do komory. W każdym razie blachy ołowiane powoli od zewnątrz ku wewnątrz przechodzą w blejwas. Ten produkt surowy oczyszcza się od octanu ołowiu przez przemywanie a od ołowiu metalicznego przez odpławianie i idzie w handel jako czysty blejwas.

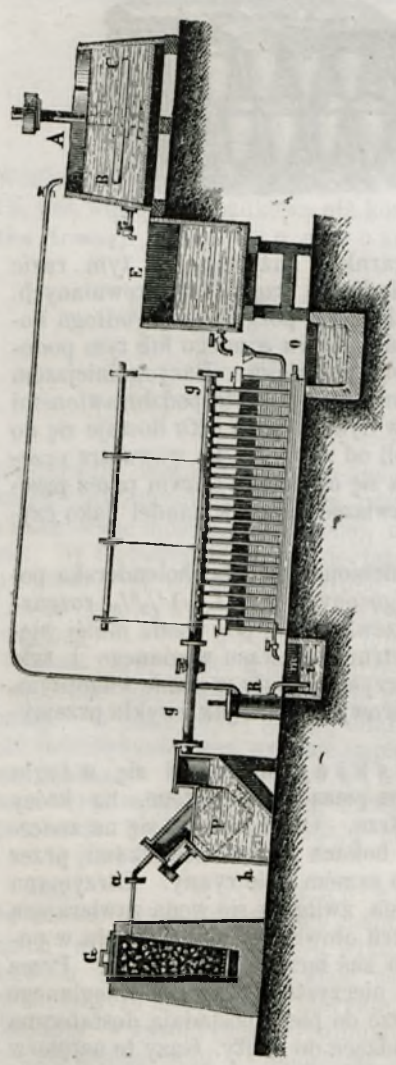
Używana obecnie dosyć często w Anglii zmieniona metoda holenderska polega na tém, że delikatnie zziarnowany ołów i zwilgocony octem (1—1½%) rozgarnia się na półkach w drewnianych skrzyniach, ogrzewanych z pod spodu mniéj więcéj do 35°. Przez te skrzynie przeprowadza się strumień kwasu węglanego i tyle pary, aby wewnętrzne powietrze i ołów zawsze utrzymane były w stanie wilgotnym. Po 10—14 dniach przemiana jest skończoną, a surowy blejwas jak zwykle przemywa się i odpławia.

Metoda angielska. Według m e t o d y a n g i e l s k i é j ołów topi się w tyglu i wylewa wolnym strumieniem na trzon pieca płomienistego, na który za pomocą miechów bezustannie przypływa powietrze. Ołów rozlewa się na znaczną powierzchnię i odpływa rynną opatrzoną po bokach małemi otworkami, przez które wycieka glejta, gdy ciężki ołów spływa po samém dnie rynny. Otrzymana tym sposobem glejta bardzo delikatnie rozdrobniona, zwilgaca się wodą zawierającą cukier ołowiany (na 100 części glejty, 1 część cukru ołowianego) i nakłada w poziomo leżące koryta u góry zamknięte, od dołu zaś łączące się ze sobą. Przez taki przyrząd przeprowadza się strumień nieczystego kwasu węglanego z pieca płomienistego. Miechy wpędzające powietrze do pieca posiadają dostateczną siłę, aby mogły przepędzać gazy ze spalenia pochodzące do glejty. Gazy te najpierw muszą przechodzić przez rury oziębiane zimną wodą. Nadto haki poruszane siłą maszyny parowéj bezustannie mięszają glejtę, a przez to łączenie się jéj z kwasem węglanym znacznie jest ułatwioném. Biel ołowiana tym sposobem otrzymywana, bardzo dobrze pokrywa i Anglicy cenią ją znacznie wyżéj, jak otrzymywaną drogą mokrą.

Metoda francuzka. Metoda francuzka, czyli metoda Thenarda i Rorda jest w ogolności najlepszą metodą wyrobu bieli ołowianéj, a zarazem i najracyjonalniejszą i dlatego rozpatrzymy ją cokolwiek bliżéj. Polega ona na tém, iż przez rozpuszczanie glejty w kwasie octowym (oczyszczonym occie drzewnym) otrzymuje się roztwór zasadowego octanu ołowiu, składu:

$$\left.\begin{matrix} C_2 H_3 O{-}O \\ C_2 H_3 O{-}O \end{matrix}\right\rangle Pb + 2\,Pb\begin{pmatrix} OH \\ OH \end{pmatrix}$$

Fig. 31.



Przez ten roztwór przepuszcza się strumień kwasu węglanego i tym sposobem otrzymuje się blejwas, ktory opada i octan ołowiu obojętny pozostający w roztworze. Ogrzewając ten roztwór na nowo z glejtą, otrzymuje się nowa ilość zasadowego octanu ołowiu, z którego znowu kwasem węglanym strąca się blejwas i t. d.

Przyrząd w Clichy. W Clichy pod Paryżem zwyczajnie otrzymują biel ołowianą w przyrządzie fig. 31, za pomocą rozkładu zasadowego octanu ołowiu (octu ołowianego) kwasem węglanym. W kadzi *A* rozpuszcza się glejta w kwasie octowym, co przyspiesza się jeszcze przy pomocy mięszadła *B C*. Z téj kadzi otrzymany roztwór trójzasadowego octanu ołowiu przepływa do zbiornika wybielonego *E* z blachy miedzianéj, w którym osadzają się cząstki uniesionego ołowiu, miedzi i inne ciała nierozpuszczalne. Sklarowana ciecz przepływa z *E* do skrzyni, w któréj się odbywa rozkład. Skrzynia ta jest zakryta. Przez przykrywę przechodzi około 800 rurek zanurzonych mniéj więcéj na 32 ctm. pod poziom cieczy. Te rurki łączą się ze wspólną rurą *g g*, która znów łączy się z płóczką *P*. W téj płóczce zbiera się i oczyszcza kwas węglany, wytwarzany w małym piecyku wapiennym *G* przez wypalanie $2\frac{1}{2}$ części (na objętość) kredy z 1 cz. koksu, przy pomocy powietrza atmosferycznego. Dawniéj otrzymywano kwas węglany przez palenie węgli drzewnych. Po upływie 12—14 godzin rozkład jest skończonym. Sklarowany octan ołowiu spuszcza się do skrzyni *i*, a szlamowaty osad do skrzyni *O*. Za pomocą pompy *R* przeprowadza się obojętny octan zebrany w skrzyni *i* do kadzi *A* i rozpoczyna się robotę na nowo. Blejwas zebrany w skrzyni *O* przemywa się kilkakrotnie wodą, a wodę z pierwszego przemycia dołącza się do cieczy przeznaczonéj do kadzi *A*. Wymyty blejwas potrzeba już tylko wysuszyć. Dla otrzymywania tanim sposobem kwasu węglanego, potrzebnego do wyrobu blejwasu, polecano wypalanie mięszaniny węglanu wapnia, węgla i braunsztejnu:

$$Ca\,CO_3 + C + 3\,Mn\,O_2 = Mn_3\,O_4 + Ca\,O + 2\,CO_2.$$

Do tego celu używano też kwasu węglanego wydzielającego się przy fermentacyi brzeczki piwnéj lub spirytusowéj; gdzie okoliczności były sprzyjające, tam zużywano także i kwas węglany wypływający ze szczelin ziemi, przeprowadzając go za pomocą ssąco-tłoczących pomp na miejsce właściwego przeznaczenia. Takiego kwasu węglanego używają właśnie w Brohl w bliskości Laacher-See.

Według obecnie już nieużywanéj metody Buttona i Dycra, ponad dokładną mięszaniną wilgotnéj glejty z niewielką ilością octanu ołowiu, w długiém korycie kamiennem umieszczonéj, przy ciągłém mięszaniu, przeprowadzano strumień ciepłego kwasu węglanego (przy pomocy machiny). Po całkowitéj przemianie glejty, otrzymany blejwas był mielony. Według Palu'ego (1859 r.) delikatnie, za pomocą odśrodkowca (maszyny centryfugowéj) rozdrobniony ołów umieszcza się na pochyłéj płaszczyznie i zwilża kwasem octowym. Po upływie godziny, ołów jest już zamieniony na octan i węglan. Wtedy puszcza się na tę płaszczyznę strumień cukru ołowianego, który rozpuszcza krystaliczny octan a uniesiony blejwas osadza w zbiorniku. Cieczy sklarowanéj ponad osadem używa się do oblewania drugiéj tafli i t. d. Grüneberg (1860 roku) podobnież wyrabia blejwas, wystawiając zziarnowany ołów w rotacyjnym przyrządzie na jednoczesne działanie powietrza, kwasu węglanego i octowego.

Biel ołowiana z siarczanu ołowiu. Siarczan ołowiu $Pb\,SO_4$ bywa otrzymywany w bardzo znacznych ilościach, jako produkt poboczny przy bardzo wielu odczynach chemicznych, np. przy wyrobie octanu glinu z ałunu i cukru ołowianego, przy wyrobie kwasu octowego z octanu ołowiu i kwasu siarczanego i t. d. Siarczan ołowiu z powodu trudnego odtleniania się, nie może być przerabianym na ołów, ani też nie można go używać jako białéj farby zamiast blejwasu, ponieważ bardzo źle pokrywa. Od niejakiego czasu zaczęto we Francyi przerabiać siarczan ołowiu na blejwas, działając węglanem alkalicznym na siarczan ołowiu. Zwykle w tym celu używanym bywa węglan amonu lub węglan sodu. Payen zaleca tę metodę dla okolic, w których znajduje się siarczan ołowiu, jako produkt poboczny. Chcąc siarczan ołowiu z korzyścią przerabiać na ołów, trzeba po wysuszeniu na wolném powietrzu przetapiać go z dokładnie domięszanemi 67 proc. kredy, 12—16 proc. węgla i 37 proc. fluspatu. Przy tém przetapianiu najpierw tworzy się węglan ołowiu, który następnie odtlenia się na ołów; z drugiéj znów strony powstaje siarczan wapnia, z którym fluspat stapia się na żużel.

$$Pb\,SO_4 + Ca\,CO_3 + 2\,C + n\,Fl_2\,Ca = Pb + 3\,CO + Ca\,SO_4 + n\,Fl_2\,Ca.$$

Drogą mokrą można odtleniać siarczan ołowiu, jeżeli według Bolleya działać na niego cynkiem i wodą z kwasem solnym. Przy tém działaniu tworzy się chlorek cynku i wydziela się ołów metaliczny. Według Krafft a siarczan ołowiu przez gotowanie z octanem barytu przechodzi w cukier ołowiany i biel barytową. Nie można i tego pominąć, że od niejakiego czasu siarczan ołowiu pomięszany z chlorkiem sodu lub potasu (według Pirath a) używa się do odcynkowywania ołowiu odsrebrzanego cynkiem (patrz srebro).

Teoryja wyrobu bieli ołowianéj. Pominąwszy tylko co wzmiankowany sposób otrzymywania blejwasu z siarczanu ołowiu, tworzenie się blejwasu we wszystkich opisanych tu metodach jest zależném:

1) od tworzenia się zasadowego octanu ołowiu;

2) od rozkładu tegoż połączenia na blejwas i obojętny octan ołowiu.

Jeżeli blejwas uważany będzie tylko jako czysty obojętny węglan ołowiu, to powstawanie jego da się przedstawić przy pomocy dwóch następujących wzorów:

I. $2\,C_2\,H_3\,O\,(OH) + 3\,PbO = Pb < \begin{matrix} O—C_2\,H_3\,O \\ O—C_2\,H_3\,O \end{matrix}, 2\,Pb\,(OH)_2.$

II. $Pb < \begin{matrix} O—C_2\,H_3\,O \\ O—C_2\,H_3\,O \end{matrix}, 2\,Pb\,(OH)_2 + 2\,CO_2 = 2\,Pb\,CO_3 + Pb < \begin{matrix} O—C_2\,H_3\,O \\ O—C_2\,H_3\,O. \end{matrix}$

Z tego widać, iż przy pomocy bardzo małéj ilości obojętnego octanu ołowiu, można otrzymywać stosunkowo dosyć znaczne ilości blejwasu. Właściwie nawet wytwarzanie blejwasu tym sposobem winnoby się odbywać do nieskończoności, gdyby blejwas nie zatrzymywał nieco cukru ołowianego i gdyby przy fabrykacyi można było uniknąć straty kwasu octowego.

Blejwas z chlorku ołowiu. Według T o u r m e n t i n a można wyrabiać blejwas z zasadowego chlorku ołowiu (otrzymywanego z glejty i soli kuchennéj), który rozmącony z wodą i z dodatkiem sproszkowanéj kredy, przy ciągłém przepuszczaniu kwasu węglanego, gotować należy w kotle ołowianym tak długo, dopóki wyjęta próba po odfiltrowaniu nie będzie już z siarkiem sodu dawać czarnego osadu. Otrzymany blejwas za pomocą przemywania uwalnia się od soli kuchennéj, odpławia i suszy.

Zasadowy chlorek ołowiu. P a t t i n s o n proponował używanie zasadowego chlorku ołowiu (jako surrogatu), zamiast blejwasu. Chlorek ten otrzymuje się mięszając gorący roztwór chlorku ołowiu ($Pb\,Cl_2$), zawierający w jednéj stopie kubicznéj 400—500 gr. suchego chlorku ołowiu, z równą objętością nasyconéj wody wapiennéj. Wtedy po zmięszaniu natychmiast opada biały osad ($Pb\,Cl_2\,Pb\,H_2\,O_2$), który się zbiera, przemywa i suszy. Chlorek ołowiu otrzymuje się rozkładając galenę w kotłach ołowianych działaniem stężonego kwasu solnego. Wydzielający się przytém siarkowodór odprowadza się za pomocą rur do komór kwasu siarczanego, gdzie zapalony przechodzi w kwas siarkawy. Tym sposobem siarka z galeny zostaje zużytkowaną do wyrobu kwasu siarczanego. Biała farba Pattinsona nie jest zupełnie śnieżysto białą, lecz cokolwiek brunatnawą, co nic szkodzi tam, gdzie używa się białéj farby z domięszaniem czarnéj lub niebieskiéj. Farba ta ma z drugiéj strony tę zaletę, że pokrywa bardzo dobrze.

Własności bieli ołowianéj. Biel ołowiana w czystym stanie jest olśniewająco biała, bez zapachu i smaku. Stosownie do sposobu otrzymywania posiada ona rozmaitą powierzchowność; otrzymywana z blachy ołowianéj nakładanéj w garnki, znajduje się w handlu pod postacią cienkich tablic jako b i e l ł u p k o w a (szyfrowa). Na taflach ołowianych używanych do przykrywania garnków, tworzy się gruba skorupa ordynaryjnego blejwasu. Tak zwany K r e m s e r w e i s s jest czystą bielą ołowianą, zarobioną gummą i uformowaną w tafelki. M u l d e r, G r ü n e b e r g i inni znaleźli, że blejwas handlowy składa się z 2-ch części węglanu ołowiu i jednéj części wodanu tlenku ołowiu $2\,Pb\,CO_3 + Pb\,(OH)_2$. 100 części handlowego blejwasu (z rozmaitych fabryk) zawierają:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
tlenku ołowiu. . .	83,77	85,93	86,40	84,42	86,72	86,5	86,51	86,25
kwasu węglanego .	15,06	11,89	11,53	14,45	11,28	11,3	11,26	11,37
wody	1,01	2,01	2,13	1,36	2,00	2,2	2,23	2,21

1 i 8) kremserweiss; 2) strącany blejwas magdeburgski; 3) blejwas z Harcu; 4) blejwas według metody holenderskiéj otrzymany przez samego Hochstettera; 5) blejwas z Offenbach, 6) blejwas z Klagenfurtu; 7) blejwas angielski otrzymany według metody holenderskiéj.

Co się tyczy własności pokrywania (*Deckkraft*) to jest pewném, iż takowa zależy wprost od stanu skupienia, gdyż pulchny, krystaliczny, ziarnisty blejwas otrzymywany przez strącanie pokrywa gorzéj niż zbity, otrzymywany według metody holenderskiéj. Zdaje się iż własność pokrywania wzrasta z ilością zawartego w blejwasie wodanu tlenku ołowiu.

Fałszowanie blejwasu. W fabrykach często, szczególnie dawniej, mięszano blejwas ze szpatem ciężkim (30—66 proc. a nawet 72 proc.) i siarczanem ołowiu; rzadziéj—z witerytem (węglanem barytu), krédą, gipsem albo gliną. Obecnie ten sposób fałszowania blejwasu mniéj już jest w użyciu. Dodawanie szpatu ciężkiego do farb olejnych jest szkodliwém, bo takie farby nie posiadają żadnéj zdolności pokrywania, a więc bezużytecznie zużywa się znaczna ilość pokostu. Czysty blejwas powinien się zupełnie rozpuszczać w kwasie azotnym, a po dodaniu nadmiaru potażu gryzącego do klarownego roztworu, nie powinien się tworzyć żaden osad (kréda). Osad nierozpuszczalny w kwasie azotnym może być gipsem, szpatem ciężkim lub siarczanem ołowiu. Ten ostatni poznaje się tym sposobem, iż mała próbka wypalona na węglu przed dmuchawką, pozostawia kulki metaliczne. Szpat ciężki poznaje się po tém, iż wypalony z węglem i oblany kwasem solnym tworzy osad za dodaniem wody gipsowéj. Gips traktowany równie jak szpat ciężki, nie daje osadu z wodą gipsową, lecz ze szczawianem amonu. Według W. Steina w mięszaninie blejwasu ze szpatem ciężkim, najłatwiéj można oznaczyć ilość czystego blejwasu przez oznaczenie straty na wadze, jaka ma miejsce skutkiem wypalenia i znajduje się w stosunku prostym do ilości zawartego w massie węglanu ołowiu. Strata kwasu węglanego w zupełnie czystych niefałszowanych próbach wynosi przecięciowo 14,5 proc.:

w mięszaninie	33,3	cz. blej.	z	66,6	cz. szpat. cięż.	strata przez wypal	wynosi	4,5—5	proc.
„	66,6	„		33,3	„	„	„	„	„	6,5—7	„
„	80	„		20	„	„	„	„	„	13	„
„	50	„		50	„	„	„	„	„	10—10,4	„

Zastosowanie blejwasu. Zastosowanie blejwasu jako farby malarskiéj, do wyrobu kitów i pokostu z oleju lnianego, do wyrobu minii jest rzeczą powszechnie znaną. Użycie bieli ołowianéj jest połączone z tą niedogodnością, iż blejwas nadzwyczajnie łatwo ulega daiałaniu siarkowodoru i przechodzi w siarek ołowiu. Do odświeżania obrazów zczerniałych skutkiem utworzenia się czarnego siarku ołowiu, Thénard zastosował wodę utlenioną, przyczém proces chemiczny jest następujący: woda utleniona działaniem zawartego w niéj czynnego tlenu (antozonu), przemienia czarny siarek ołowiu na biały siarczan ołowiu.

Cyna.

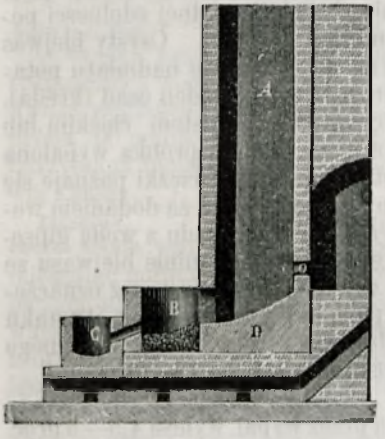
(Sn = 118; ciężar właśc. = 7,28).

Cyna w naturze. Cyna nigdy nie znajduje się w naturze w stanie rodzimym, lecz albo w połączeniu z tlenem jako kassyteryt (*Zinnstein*, SnO_2, 79 proc. cyny), albo też i w połączeniu z siarką i innemi siarkami metalicznemi jako stanin (*Zinnkies*) $2\,Cu_2\,S + Sn\,S_2 + 2\,(Fe\,S\,Zn\,S)\,Sn\,S_2$ zawierający 26—29 proc. cyny. Kassyteryt będący główną rudą cynową znajduje się w pokładach i żyłach w granicie, syjenicie i t. d., albo pod postacią tak zwanego mydła cynowego (*Cornish-Zinn*, *Holzzinn*) w drobnych odłamkach w osadach napływowych i zawiera, oprócz

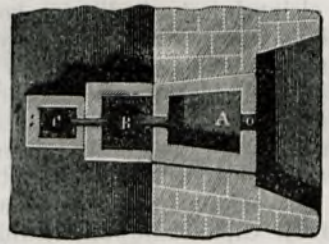
dwutlenku cyny jeszcze siarkę, arsen, cynk, żelazo, miedź i inne metale. Jednakże niekiedy kassyteryt natrafia się jeszcze w piasku rzecznym np. w Cornwallis i na wyspach Malacca i Banca, jako prawie chemicznie czysty kwas cynny. W ogóle kassyteryt występujący pod postacią mydła cynowego (ponieważ tu już sama natura dokonała mechanicznego rozdziału) dostarcza czystszéj cyny niż inne rudy cynowe.

Fig. 32.

I.



II.



Te ostatnie trzeba najpierw przez tłuczenie i odpławianie oczyścić od przylegającego do nich złoża, a następnie przez prażenie uwolnić od siarki, arsenu i antymonu. W Saksonii ruda cynowa znajduje się w młodszym granicie tworząc kłęby otoczone starym granitem. Zawiera molybdenit, wolfram, piryt żelazny, pikel i nosi nazwę Zinnzwitter. W Altenbergu, w saskich górach kruszcowych, używaną jest następująca metoda: wyprażoną rudę cynkową przetapia się w piecach szybowych (fig. 32, I i II). Piece te mają wysokości 3 metry, a ściany ich spoczywające na fundamencie gnejsowym, zbudowane są z granitu. Piec taki składa się z szybu *A* i przedtrzonia *B*. Trzon składa się z jednego kamienia *D* na górnéj swéj powierzchni lekko zaklęsłego i pochylonego ku części *B*, która znów za pomocą walcowatego otworu łączy się z żelaznym kotłem. Dysze znajdują się przy *o*. Ruda nasypuje się do szybu *A* naprzemian warstwami z węglem i żużlem cynowym a zredukowana cyna zbiera się na przedtrzoniu *B* i następnie spływa do kotła *C*. Cyna jednak tak otrzymana zawiera żelazo i arsen i musi być od nich oczyszczaną. Oczyszczanie to najlepiéj dokonywa się za pomocą odtapiania pod warstwą rozżarzonych węgli. Czysta cyna topi się najpierw i odcieka z pod węgli a na trzonie pozostaje trudnotopliwy alijaż cyny z żelazem i innemi metalami pod postacią ziarn. Tę robotę nazywają tam *Pauschen*. Od czasu do czasu przetapia się jeszcze zbierający się żużel cynowy (*Schlackentreiben*), zawierający 15—18 proc. cyny, przyczém otrzymują się tak zwane hertlingi, które podobnie jak dorny są pewnego rodzaju alijażem cyny i żelaza. Hertlingi zawierają 32—80 proc. cyny.

Cyna otrzymywana w piecach szybowych jest bardzo czysta i zawiera zaledwie 0,1 proc. obcych metali; jestto tak zwana cyna ziarnowa (*Körnerzinn*). Pozostały trudniéj topliwy alijaż przetapia się jeszcze raz i jako cyna w kawałach (*Blockzinn*) puszcza w handel. Cynę otrzymywaną w Czechach i Saksonii odlewaną w pręty lub cienkie arkusze, nazywają w handlu cyną prętową (*Stangenzinn*) lub arkuszową (*Rollzinn*). Znajdowanie się niekiedy wolframu w rudach cynowych, nadzwyczajnie utrudnia wytapianie czystéj cyny.

Własności cyny. Cyna jest metalem srebrnobiałym ze słabym niebieskawym odcieniem, połysku metalicznego, bardzo zbliżonego do połysku srebra. Po ołowiu jest ona najmiększym metalem, tyle jednak twardym, iż swobodnie zawieszona sztaba cynowa za uderzeniem wydaje słaby dźwięk. Czysta cyna prawie nie daje się rysować paznokciem. Przy zginaniu trzeszczy tém silniéj, im jest czystszą. Cyna jest bardzo kowalną i daje się wyklepywać i walcować na bardzo cienkie blaszki, lecz ciągłość jéj jest bardzo mała. Przy pocieraniu palcami udziela im właściwy i długo trwający zapach. Ciężar właściwy czystéj cyny wynosi 7,28, lecz przez walcowanie i kucie dochodzi do 7,29. Niemiecka stopa kubiczna cyny stosownie do obecnych w niéj zanieczyszczeń może ważyć 375—400 funtów cłowych. Cyna ogrzewana prawie do punktu swéj topliwości staje się kruchą i daje się rozdrabniać przez silne uderzenie młotem. Topi się przy 228°. Jeżeli ma być używaną do odlewów, to należy niezapominać, że połysk i wytrzymałość tych ostatnich zależy całkowicie od temperatury cyny w chwili odlewania. Jeżeli temperatura dochodzi do tego stopnia, iż na powierzchni cyny pokazują się tęczowe kolory, to odlew będzie posiadał smugi i będzie kruchy na gorąco; przeciwnie, jeżeli cyna była za słabo ogrzaną, co łatwo poznać po jéj matowéj powierzchni, to po zakrzepnięciu będzie téż matową i kruchą na zimno. Najsilniejszy połysk i największą wytrzymałość posiada cyna zakrzepła wtedy, jeżeli po zdjęciu powłoki z powierzchni stopionéj cyny, takowa przedstawia się czystą jak zwierciadło. Przy temperaturze białości cyna zaczyna wrzeć i powoli się ulatniać. Topiona cyna pokrywa się powłoką złożoną z tlenku cyny i cyny metalicznéj (*Zinnkrätze*). Przy dłuższém topieniu cyna zamienia się całkowicie na żółtawo biały proszek bezwodnego kwasu cynnego (popiół cynowy). Na powietrzu zwolna traci swój połysk.

Zastosowanie cyny. Cyna służy do wyrobu alijażów na działa, dzwony, oraz wchodzi w skład bronzów, przedtém zaś częściéj niż obecnie była używaną do wyrobu przedmiotów domowego a mianowicie stołowego użytku; daléj używa się cyny na hełmy destylacyjne, oziębialniki i rury, na kotły dla farbierzy i aptekarzy i t. d. Do wyrobu sprzętów cynowych używa się alijażu cyny z ołowiem, ponieważ alijaż ten jest twardszy, niż każda ze składowych części a ztąd trudniéj się zużywa. Alijaż zawierający na 1 funt cyny 1 funt ołowiu nazywa się dwufuntowym a zawierający na 2 funty cyny 1 funt ołowiu nazywa się trzyfuntowym i t. d. Częścią przez walcowanie, częścią przez wyklepywanie młotami staniolowymi wyrabia się z cyny cynfolię (staniol). Grubsza cynfolia (*Spiegelfolie*) używa się do wyrobu luster, cieńsza zaś do wykładania pudełek, skrzynek, obwijania czekolady, mydła, séra i t. d. Fałszywe srebro listkowe jest cyną zawierającą nieco cynku i rozklepaną na cienkie listki. Alijaż złożony z cyny z niewielką ilością miedzi, antymonu i bizmutu tworzy tak zwany metal złożony (*Compositionsmetall*), często używany na łyżki i t. d. Podobnym alijażem jest także metal brytański (*Britaniametall*), który ma obszerne zastosowanie do wyrobu łyżek, lichtarzy, cukierniczek, szkatułek do kawy i herbaty, ponieważ barwą swoją więcéj zbliża się do srebra niż cyny, będąc twardszym od niéj nabiéra większego połysku i lepiéj daje się obrabiać w różne formy a nadto jeszcze nadaje się do wyrobu blachy. Metal ten składa się z 10 części cyny i 1 cz. antymonu.

Ponieważ cyna handlowa zwykle bywa zanieczyszczona różnemi metalami, posiadającemi większy od niéj ciężar właściwy, ztąd za pomocą ciężaru właściwego można oznaczać stopień czystości cyny. Im mniejszy jest ciężar właściwy, tém cyna jest czystszą. Alijaże cyny z ołowiem w stosunkach najczęściéj używanych posiadają następujące ciężary właściwe:

				ciężar właściwy					ciężar właściwy
1	cz. cyny	+ 1	cz. ołowiu	8,864	1	cz. cyny	+ 4	cz. ołowiu	10,183
2	„	+ 3	„	9,265	3	„	+ 2	„	8,497
1	„	+ 2	„	9,553	2	„	+ 1	„	8,226
2	„	+ 5	„	9,770	5	„	+ 2	„	8,109
1	„	+ 3	„	9,9387	3	„	+ 1	„	7,994
2	„	+ 7	„	10,0734					

Przez wyprażanie cyny w przystępie powietrza otrzymuje się tak zwany popiół cynowy (właściwie bezwodny kwas cynny), który służy do polerowania szkła i metali i do farbowania emalii na biało.

Cynowanie czyli pobielanie. Często naczynia wyrabiane z różnych innych metali pokrywają się cyną, co nazywa się pobielaniem, czyli cynowaniem. Głównemi warunkami przy cynowaniu są: 1) powierzchnia przeznaczonych do tego naczyń metalicznych musi być czystą to jest wolną od tlenków; 2) przy zanurzaniu cyna winna być chronioną od utleniania. Przedmioty przeznaczone do cynowania najpierw starannie oczyszczają się przez szorowanie, wycieranie lub działanie kwaśnych kąpieli. Utlenianie zaś cyny zmniejsza się za pomocą kalafonii i salmiaku, które natychmiast redukują tworzący się kwas cynny lub tlenek cyny. Cynowanie czyli pobielanie miedzi, mosiądzu i żelaza kutego odbywa się bardzo łatwo, ogrzewając przeznaczony do tego przedmiot prawie do punktu topliwości cyny, następnie nalewając na niego trochę cyny, którą przy pomocy wiechetkowatego zgrzebła posypanego troszką salmiaku, rozgarnia się po całéj powierzchni. Drobne przedmioty z mosiądzu jak np. szpilki pobielają się gotując je kilka godzin w kotle cynowanym, zawierającym ziarnowaną cynę (*Weissud, Zinnsud*) i roztwór kwaśnego winianu potasu (*Cremor tartari*). Pobielone przedmioty wycierają się następnie otrębami lub trocinami. Blachę żelazną przed cynowaniem najpierw wystawia się na działanie kwaśniejącéj wody otrębianéj, następnie słabego kwasu siarczanego, poczém zanurza się ją w stopionym łoju a nakoniec w stopionéj cynie. Obecność łoju chroni cynę i żelazo od utleniania się. Wydobyta z kąpieli cynowéj dostatecznie pobielona blacha, uderzeniami rózgą lub przy pomocy wiechcia z konopi, oswabadza się z nadmiaru przylegającéj cyny i oczyszcza otrębami. W ten sposób cynowane blachy mają tę wadę, że są bardzo miękkie i łatwo topliwe, czego według B u d y' e g o i L a m m a t s c h a można uniknąć, dodając do cyny $^1/_{16}$ niklu. Wysoka cena takiego alijażu tém się równoważy, iż go o połowę mniéj potrzeba.

Mora metaliczna. Traktując cynowaną czyli tak zwaną białą blachę kwasami, często zdarza się, że na jéj powierzchni pokazuje się deseń mieniący się i posiadający połysk perłowéj macicy, co pochodzi ztąd, że pomimo szybkiego studzenia, cyna powlekająca blachę posiada budowę krystaliczną, ujawniającą się przez działanie kwasu, a powodującą nierówne odbicia się światła, które inaczéj odbija się na miejscach krystalicznych, inaczéj zaś na matowych. Najlepiéj udaje się otrzymywać tę tak zwaną morę metaliczną przez działanie mięszaniny 2 cz. kwasu solnego, 1 cz. kwasu azotnego i 3 cz. wody.

Przetwory cynowe.

Złoto żydowskie. Złoto żydowskie (*Musivgold, aurum mussivum*) jest dwusiarkiem cyny składu $Sn S_2$ (*Zinnsulfid*) i otrzymuje się na wielką skalę, ogrzewając w kolbach szklannych w kąpieli piaskowéj dokładną mięszaninę 4 cz. cyny z 2 cz. rtęci,

$2^1/_3$ cz. siarki i 2 cz. salmiaku. Ogrzewanie z początku powinno być łagodne, lecz wzrastając ciągle, po upływie 2 g. powinno dojść do ciemnéj czerwoności i wtedy robotę się przerywa. Przy ogrzewaniu najpierw odchodzi para salmiaku, następnie sublimuje się rtęć jako cynober, zanieczyszczony niewielką ilością chlorniku cyny, a pozostaje złoto żydowskie. Z tak otrzymanego preparatu zwykle zużywa się tylko wierzchnią część, gdyż dolna warstwa jako nieodpowiednio zabarwiona, użytą być nie może.

Zdaje się, że przebieg tworzenia się złota żydowskiego, według powyższéj metody, jest następujący: cyna rozkłada salmiak wydzielając wodór i amoniak i tworzy chlorek cyny, który daléj łączy się z częścią nierozłożonego salmiaku. Wodór wydzielając się, łączy się z siarką, a powstały ztąd siarkowodór wydaje z amoniakiem siarkowodan siarku amonu, który znów z chlorkiem cyny rozkłada się na salmiak i siarek cyny, przechodzący w obecności siarki natychmiast w dwusiarek cyny t. j. złoto żydowskie. Także być może, że siarkowodan amonu łączy się z siarką na wielosiarek amonu, który z chlorkiem cyny wprost wydaje dwusiarek cyny. Rtęć ulatnia się w postaci cynobru i zdaje się, że służy tylko do utrzymania dwusiarku cyny przynajmniéj przez chwilę w stanie pary. Prócz tego jednak salmiak i rtęć korzystnie wpływają na tworzenie się złota żydowskiego nawet pod względem fizycznym, albowiem ulatniając się poniżéj punktu czerwoności, pochłaniają nadmiar ciepła, mogący szkodliwie działać na tworzący się produkt. Jednakże jest rzeczą dowiedzioną, że i bez użycia rtęci można otrzymywać złoto żydowskie, nie podlegające żadnemu zarzutowi. Jeżeli robota dobrze się powiodła, otrzymany produkt przedstawia się pod postacią listkowatéj pulchnéj massy, połysku metalicznego, koloru żółtego lub żółto-brunatnego, w dotknięciu tłustéj, podobnie jak talk. Złoto żydowskie rozpuszcza się w siarkach alkalicznych tworząc siarko-sole, z których kwasy strącają bezkształtny żółty dwusiarek cyny. Może być, że przy bardzo powolném strącaniu udałoby się z siarkocynianu siarku sodu otrzymać *aurum massivum* drogą mokrą. Zastosowanie tego złota polega na tém, że daje się ono z łatwością nakładać na powierzchnie różnych ciał nadzwyczajnie cienkiemi warstewkami i ztąd zarobione białkiem używa się do fałszywego pozłacania gipsu, drzewa, papieru, massy papierowéj, mosiądzu, miedzi i. t. d.; tak pozłocone przedmioty jak np. lampy, pokrywają się odpowiednim lakierem. Obecnie po większéj części zostało ono wyrugowaném z praktycznego użycia przez znacznie piękniejszy proszek bronzu i używa się jeszcze tylko do bronzowania podstawek do lamp, ponieważ zwyczajny proszek bronzowy z łatwością mógłby się rozpuszczać w kwaśno-oddziaływającym oleju rzepakowym. Dawniéj używano też złota żydowskiego do smarowania poduszek przy maszynach elektrycznych.

Sól cynowa. Specyjalnie tak nazywana s ó l c y n o w a jest chlorkiem cyny ($SnCl_2$). Otrzymuje się w stanie krystalicznym składu $SnCl_2 + H_2O$, przez rozpuszczenie otoczyn cynowych w stężonym kwasie solnym i odparowanie tak otrzymanego roztworu. Według N ö l l n e r a na otoczyny cynowe, któremi wypełniają się zwykłe flasze kamienne służące do pochłaniania kwasu solnego, należy działać kwasem solnym wydzielającym się wprost z retort, a odpływający z nich stężony roztwór chlorku cyny odparowywać w cynowych panwiach z dodatkiem jeszcze opiłek cynowych. Chlorek cyny przedstawia bezbarwne przezroczyste kryształy, bardzo łatwo rozpuszczalne w wodzie a z roztworu wkrótce osadzające sól zasadową. Dodatek kwasu winnego przeszkadza osadzaniu się. Sól cynowa używa się jako środek odtleniający przy zastosowaniu indyga, tlenniku żelaza, tlenniku miedzi, nadto—jako bejca a głównie przy otrzymywaniu czerwonéj farby koszenilowéj,

przy barwieniu na czerwono farbami marzanny i na kolor turecki czerwony do odżywiania i różowania (*Avivi*ren, *Rosiren*) [1]).

Cynian sodu. Cynian sodu *(Natriumstannat, Sodastannat, Zinnoxyd-Natron)* jest związkiem obecnie często mającym zastosowanie w farbierstwie; posiada on skład $Sn O_4 Na_2 H_2 + 2 H_2 O$. Dawniéj, działając cyną na saletrę chilijską, otrzymywano massę, która wyługowana wodą po odparowaniu osadzała krystaliczny cynian sodu.

Według metody podanéj przez Y u n g a, nie potrzeba nawet wydzielać cyny z jéj rud, lecz można je wprost topić z sodą gryzącą; otrzymany stop ługuje się wodą a roztwór po odklarowaniu poddaje się krystalizacyi. Żelazo, miedź i inne domięszki, zwykle znajdujące się przy rudzie cynowéj, działaniem nadmiaru sody gryzącéj oddzielają się pod postacią nierozpuszczalnych tlenników. B r o w n zauważył, że gotując cynę metaliczną z tlenkiem ołowiu i roztworem sody gryzącéj, ołów opada a cyna przechodzi do roztworu pod postacią cynianu sodu. Na tém zasadza się sposób otrzymywania cynianu sodu podany przez H ä f f e l y ' e g o. Chąc według téj metody otrzymywać cynian sodu, wytrawia się w naczyniu metaliczném glejtę ołowianą z ługiem sodowym 22-u procentowym a otrzymany roztwór rozcieńcza i przechowuje nad osadem, aż do późniejszego użytku, ponieważ cynian sodu zawsze winien być świeżo przygotowywanym. Chcąc zaś w danéj chwili za pomocą tak przygotowanego roztworu tlenku ołowiu w sodzie, otrzymać cynian sodu, należy go podegrzać w celu przyspieszenia reakcyi a następnie dosypać zziarnowanéj cyny lub otoczyn cynowych. Przy tym procesie ołów wydziela się pod postacią gębczastéj massy i tworzy się cynian sodu, który przechodzi do roztworu. Można także cynę odrazu mięszać z odpowiednią ilością glejty i ługu sodowego i dopóty gotować, póki się wszystka cyna nie rozpuści.

W ostatnich czasach w Anglii zaczęto używać podwójnéj soli sodowéj z kwasem arsennym i cynnym. Jednakże zastosowanie w farbierstwie téj trującéj soli, wywołane tylko oszczędnością, nie da się usprawiedliwić pod żadnym innym względem. Tak zwana P r e p a r i r s a l z, G r u n d i r s a l z albo N a t r i u m s t a n n i t t. j. c y n i a n sodu z powodu, iż jest tańszą niż cynian sodu, bywa otrzymywaną za pomocą rozpuszczania soli cynowéj (chlorku cyny) w nadmiarze ługu sodowego. Najprawdopodobniéj pierwotnie tworzy się połączenie tlenku cyny z tlenkiem sodu (cynian sodu), które następnie działaniem kwasu węglanego powietrza rozpada się na węglan sodu i tlenek cyny; ten zaś ostatni wystawiony na działanie powietrza przechodzi w kwas cynny. Nawet przy pozostawieniu w spokoju roztworu cynianu sodu, zawarty w nim tlenek cyny rozpada się na cynę i kwas cynny, a wydzielona cyna na powietrzu powolnie przechodzi również w kwas cynny.

---

[1]) Tak zwany u farbiarzy azotan cyny otrzymywany przez rozpuszczanie zziarnowanéj cyny w wodzie królewskiej, zawiera chlornik ($Sn Cl_4$) i chlorek cyny ($Sn Cl_2$). Sól tę nazywają farbierze jeszcze niekiedy f i z y k ą, k o m p o z y c y j ą *(Rosirsalz)*. Używana w farbierstwie s ó l p i n k o w a jest połączeniem chlorniku cyny z salmiakiem ($Sn Cl_4, 2 N H_4 Cl$). Stężony roztwór téj soli nie rozkłada się przez gotowanie, lecz rozcieńczony osadza całą zawartą w nim cynę, pod postacią kwasu cynnego (dwutlenku cyny). Z powodu téj własności jak nie mniéj obojętnego odczynu sól pinkowa wybornie nadaje się do przygotowywania bejcy zamiast chlorku cyny zawsze oddziaływającego kwaśno. Czysty chlornik cyny we Francyi często używanym bywa do wyrobu fuksyny. Według wybornego postępowania podanego przez T. P e t e r s a w Chemnitz (1869 r.), płynny chlornik cyny używa się do farbowania wełny i półwełny na kolor zielony jodowy *(Jodgrünn)*. Dr. G e r l a c h w Kolk pod Koloniją nad Renem, otrzymuje na wielką skalę c h l o r n i k c y n y pod postacią pięknych wielkich kryształów składu $Sn Cl_4 + 5 H_2 O$.

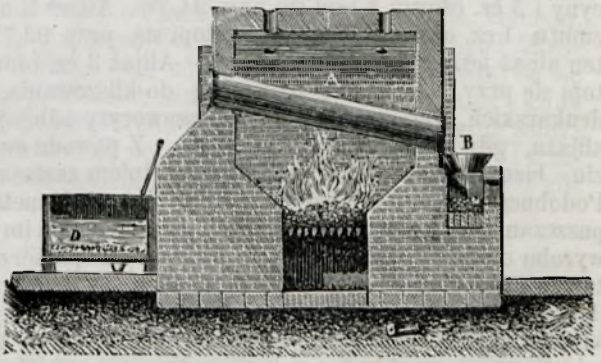
Bizmut.

(Bi = 210; ciężar właściwy = 9,79).

Bizmut w naturze, oraz otrzymywanie tegoż metalu z rud.

Bizmut należy do metali mniéj obficie pojawiających się w naturze; natrafia się on najczęściéj w stanie rodzimym w górach kruszcowych, w Peru, w Australii, w żyłach kobaltowych i srebrnych, śród granitu, gnejsu, łupku mikowego, w formacyjach przechodowych i łupku miedzianego. Prócz tego w połączeniu z tlenem występuje jako tlennik bizmutu, czyli ochra bizmutowa składu Bi_2O_3 (89,9 proc. bizmutu) a z siarką jako bizmutyn składu Bi_2S_3 (bizmutu 80,98 proc.); nakoniec jako ruda bizmutowa (47,24 proc. bizmutu), bizmutyt i grynait. Ponieważ bizmut znajduje się najczęściéj w stanie rodzimym, przeto otrzymywanie tego metalu jest bardzo prostém i z powodu łatwéj topliwości potrzeba go tylko przez lekkie wytapianie (*Aussaigern*), oddzielić od przylegającego złoża. W Schneebergu w Saskich górach kruszcowych wytapianie bizmutu odbywa się w ten sposób, że rudę zawierającą przecięciowo 4—12 proc. bizmutu, o ile można jak najlepiéj oddzieloną od złoża w kawałkach wielkości orzecha, ładuje się w rurę *A* z lanego żelaza (fig. 33). Tę rurę ogrzewa się na wolnym ognlu a wytopiony bizmut ścieka do żelaznych donic *B*, od spodu podgrzewanych rozżarzonemi węglami. Te donice zawierają proszek węgla, który chroni zbierający się w nich bizmut od utleniania a rudę pozostającąw rurze *A* po wytopieniu bizmutu wygarnia się do skrzyni *D* napełnionéj wodą. W ten sposób otrzymuje się około $^2/_3$ całéj ilości bizmutu zawartego w rudzie, resztka zaś pozostaje niewytopioną w odpadkach. Przy przerabianiu wilków kobaltowych (*Kobaltspeise*, patrz str. 38), otrzymuje się bizmut jako cenny produkt poboczny. Również, lecz już drogą mokrą otrzymują bizmut we Freibergu [1]) z popiołu kupelowego z pieców do rafinowania srebra, odzielając go słabym kwasem solnym. Z otrzymanego roztworu bizmut strącić można nadmiarem wody, jako zasadowy chlorotlenek bizmutu, z którego po wysuszeniu przez wytopienie z sodą, węglem i szkłem w tyglach żelaznych, wydziela się bizmut.

Fig. 33.



Własności.

Bizmut jest metalem barwy białéj z odcieniem czerwonym, silnego połysku, budowy grubokrystalicznéj, blaszkowatéj; tak twardy i kruchy, iż

---

[1]) Według Kasta i Bräuninga (Zetschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuss. Staate 1870 XVIII p. 193) trzon i glejta z pieca do oczyszczania srebra (Silberfeinbrennen), zawierają 8—20 proc. bizmutu. Roczna produkcyja bizmutu we Freibergu wynosi 50 centnarów.

z łatwością daje się proszkować, jednakże jest on cokolwiek kowalnym; topi się przy 249°, według Crightona, zaś przy 265° według Ermana, a krzepnie przy 242° znacznie powiększając swoją objętość.

Bizmut saski (*a*) i peruwijański (*b*), mają następujący skład:

	(*a*)	(*b*)
bizmutu	96,731 proc.	93,372 proc.
antymonu	0,625 „	4,570 „
arsenu	0,432 „	— „
miedzi	1,682 „	2,058 „
siarki	0,530 „	— „
	100,000 proc.	100,000 proc.

Zastosowania. Bizmut używa się na alijaże a w połączeniu z tlenem, kwasem bornym i krzemionką do wyrobu szkieł optycznych, do malowania porcelany; zasadowy azotan bizmutu ma zastosowanie przy wyrobie bielidła (*Blanc de fard*). Z pomiędzy alijażów bizmutowych powszechniéj znane są złożone z bizmutu, ołowiu, cyny i kadmu. Łatwo płynny alijaż Newtona składa się z 8 cz. bizmutu, 3 cz. cyny i 5 cz. ołowiu a topi się przy 94,5°. Alijaż Rosego składa się z 2 cz. bizmutu, 1 cz. ołowiu i 1 cz. cyny, topi się przy 93,75° C. Cokolwiek kadmu czyni ten alijaż jeszcze łatwiéj topliwym. Alijaż 3 cz. ołowiu, 2 cz. cyny i 5 cz. bizmutu topi się przy 91,66° C. i nadaje się do kliszowania, odbijania drzeworytów, form drukarskich, stereotypów i t. d. Drzeworyty odbijają się wówczas dopiéro w tym alijażu, gdy jest już nawpół zastygły. Z powodu swéj rozszerzalności przy stygnięciu, bizmut szczególniéj przy tém ostatniém zastosowaniu wielkie oddaje usługi. Podobnego rodzaju alijażów używają do kąpieli metalicznych dla tak zwanego napuszczania wyrobów stalowych, t. j. do nadawania im kolorów nabiegłych; daléj—do wyrobu ołówków, które służą do pisania na papiérze odpowiednio do tego przygotowywanym przy pomocy popiołu z kości. Nakoniec zastosowano téż pewien rodzaj alijażu bizmutowego, posiadającego pewien stały punkt topliwości, do wyrobu klap bezpieczeństwa przy kotłach parowych. W tym celu krótką rurę, którą wśrubowywa się w otwór w kotle parowym, zatapia się takim alijażem a skoro ciśnienie a ztąd i temperatura pary w kotle dojdzie do oznaczonego punktu, alijaż topi się, para wychodzi i tym sposobem ustaje niebezpieczeństwo rozerwania kotła. Saksonija jest krajem głównéj produkcyi bizmutu, otrzymuje go z fabryk niebieskiéj farby kobaltowéj . . . . . 240 cntr.

z Freiberga, Johanngeorgenstadt, Annaberg . . . . 80 „

320 cntr.

Cynk.

(Zn=65,2; ciężar właściwy 7,1—7,3).

Cynk w naturze. Cynk nigdy nie znajduje się w naturze jako cynk metaliczny, lecz obfitym jest w połączeniach albo z siarką jako blenda cynkowa (ZnS), zawierająca 67 proc. cynku i niekiedy cokolwiek indu (*indium*), albo z tlenem jako galman właściwy (węglan cynku, spat cynkowy $Zn\,CO_3$), zawierający 52 proc. cynku i jako galman zwyczajny, czyli wodny krzemian cynku ($Zn_2\,Si\,O_4 + H_2\,O$, 53,8 proc. cynku). Prócz tego napotyka się jako czer-

wona ruda cynkowa (*Rothzinkerz*), t. j. tlenek cynku czerwonawo zabarwiony tlenkiem manganu; daléj, jako ganit ($Al\ Zn\ O_4$) i w kilku falercach.

Otrzymywanie. Otrzymywanie cynku z rud głównie polega na tém, że wyprażoną rudę cynkową (galman albo blendę) pomięszaną z topnikiem i materyjałem opałowym, wypala się w piecach szybowych lub muflowych, ogrzewając od góry ku dołowi i podtrzymując palenie przy pomocy miechów. Rudę, topnik i paliwo mięszać należy w takim stosunku, aby cały cynk zawarty w rudzie został wydzielony i ulotniony a pozostałości z topnikiem utworzyły żużel. Paliwo używa się w tak nawet znacznéj ilości, aby nietylko wystarczyło do zupełnego odtlenienia cynku, lecz aby téż przed formami dyszy nie tworzył się gaz mogący działać utleniająco np. kwas węglany. Topnik musi być takiego rodzaju, aby podczas wytapiania w żadnym razie nie mogło się tworzyć jakiekolwiek utleniające ciało. I jeżeli np. skład rudy wymaga używania wapna za topnik, to trzeba go przedtém wypalić, gdyż nie można go używać pod postacią węglanu wapnia. Najlepiéj do pieca wprowadzać ciepłe powietrze. Produkty rozkładu są: 1) pary cynkowe zagęszczające się w oziębianym kanale; 2) gazy spalenia, które zużytkowywują się do ogrzewania kotła maszyny parowéj poruszającéj miechy, do wypalania wapna przeznaczonego na topnik cynkowy, do przetapiania surowego oddestylowanego cynku, do suszenia i wyprażania surowéj rudy; 3) ciała nielotne (żużel, odtlenione i wydzielone metale, kamień).

Destylowanie cynku w muflach. W Górnym Szlązku (*Königshütte*, *Lidognia*), w Stolbergu pod Akwisgranem, w Westfalii i Belgii etc. odpędzanie cynku z rud odbywa się w muflach. Na odpowiednich szablonach formują się mufle z gliny ogniotrwałéj i gruzu muflowego. Przednia strona mufli ma dwa otwory: dolny zamykany tafelką *a* (fig. 34 i 35), którą odejmuje się skoro odpędzanie się skończyło i trzeba oddalić pozostałość; w górnym zaś osadzoną jest kolankowato zgięta rura z gliny ogniotrwałéj, posiadająca otwór *e*, zamykany podczas destylacyi a służący do naładowywania mufli. Przez otwór *d* do przestrzeni tuż pod nim znajdującéj się, ścieka cynk odpędzony z mufli. Pierwéj używano pieców o 6—10, a obecnie o 20 takich muflach. Te mufle są ustawione po obu stronach jednego długiego ogniska pod sklepieniem pieca, na ławach murowanych tak, aby płomień ze wszystkich stron mógł je jaknajlepiéj ogarniać. Figura 36 przedstawia zewnętrzną postać pieca. Odpędzony cynk zbiera się w przestrzeniach *t*, *t*, *t*. Tlenek cynku tworzący się przy początku pędzenia zawiera wszystek tlenek kadmu i używa się do otrzymywania tego metalu. Z początku, gdy odbieralniki przeznaczone do skraplania pary cynkowéj nie są jeszcze dostatecznie rozgrzane, para ta nie zgęszcza się na cynk płynny, lecz wprost przechodzi w stan stały, tworząc tak zwany dym, sadzę, pył, lub kurz cynkowy. Przy analizie takiego pyłu cynkowego znaleziono 98 pr. cynku. Tworzące się później krople cynku t. j. cynk kroplisty, oczyszcza się przez topienie. Stopiony cynk odlewa się w formy w kształcie tablic (*Werkzink*) i puszcza w handel.

Fig. 34.



Fig. 35.

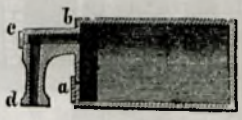
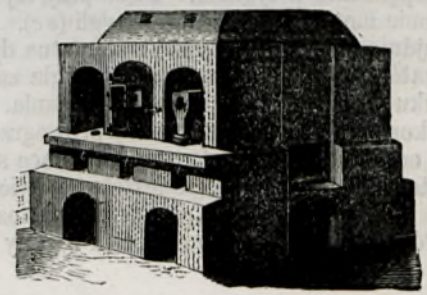


Fig. 36.



Destylowanie cynku w rurach. Według metody belgijskiéj (*Vieille montagne*), destylowanie galmanu i cynku odbywa się w rurach

glinianych, które wkładają się szeregami cokolwiek pochyło ku zewnątrz, równolegle do siebie i w warstwach jedne po nad drugiemi. Rury te są cylindryczne

Fig. 37. Fig. 38. Fig. 39.





(fig. 37) i zwykle są długie na 1 metr, w świetle mają 18 centymetrów. Grubość ścian wynosi 5 centymetrów. Rury te są z jednéj strony zamknięte, z drugiéj zaś koniec jest otwarty i służy za odbieralnik pary cynkowéj, jak również do naładowywania rudą i oddalania pozostałości. Rura ta oparta jest na przedniéj ścianie pieca. Na każdą z tych rur osadza się żelazny przedłużalnik długości 25 centymetrów (fig. 38), na którym znów osadzona jest rura z blachy żelaznéj (fig. 39) wewnątrz wylepiona gliną. W téj ostatniéj rurze zbierają się krople zagęszczonego cynku. Figura 40 przedstawia pionowe przecięcie pieca, jakiego do destylacyi cynku używają w Belgii. Wypróżanie zwykle odbywa się w piecach szybowych a rury destylacyjne układają się w ośm szeregów jeden po nad drugim. Na tylnéj ścianie pieca znajduje się ośm wystających gzymsów, o które opierają się tylne zamknięte końce rur. Zwykle rury lekko pochylają się ku przodowi. Codziennie o godzinie 6-éj rano zmienia się ładunek w rurach; rury wyjmują się z pieca, pozostałości oddala, a nowy ładunek nakłada za pomocą przedłużalników. Następnie rury napowrót się ustawia w piec, osadza się, jak to wyżéj opisane, rury blaszane i rozpoczyna się na nowo pędzenie.

Fig. 40.

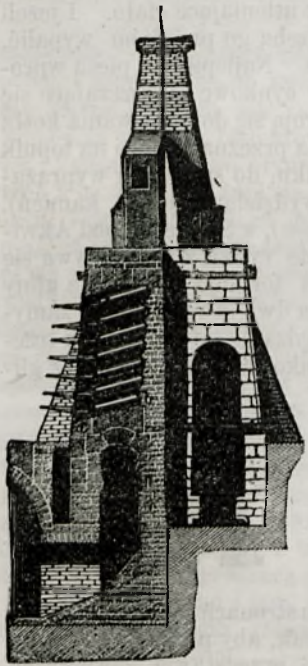
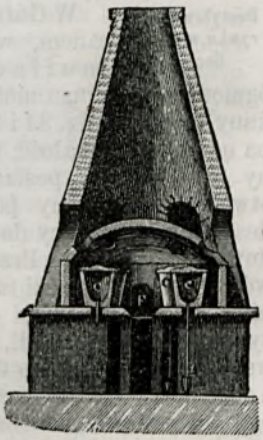


Fig. 41.



Pędzenie cynku w tyglach. Angielska metoda pędzenia cynku, używana w Wales, Scheffield i Birmingham, polega na tak zwaném zstępującém czyli odwrotném przepędzaniu w tyglach. Piece przy téj metodzie są tak zbudowane (fig. 41), że na trzonie można ustawić 6—8 tygli (*e e*). W sklepieniu ponad tyglami i ogniskiem znajdują się otwory, przez które można dostawać się do tygli; tygle są z gliny ogniotrwałéj. W środku dna każdego tygla znajduje się otwór, przez który uchodzi para cynku do rur służących do zagęszczania. Przy napełnianiu rudą otwór ten zatyka się korkiem drewnianym, który przy ogrzewaniu natychmiast się zwęgla. Naładowanie odbywa się przez otwory znajdujące się w pokrywie tygla, które to otwory pozostawia się niezamknięte jeszcze ze dwie godziny dłużéj dopóty, dopóki pokazywanie się niebieskiego płomienia nie oznajmi o rozpoczęciu redukcyi. Wtedy otwór zamyka się za pomocą tafli z gliny ogniotrwałéj, na dolnym otworze nasadza

się rurę do zagęszczania cynku, ustawia się pod nią naczynie, w którém znajduje się nieco wody, aby zbierający się w niém cynk nie rozpryskiwał się. Jednakże dolny koniec przewodniéj rury znajduje się przynajmniéj kilka cali ponad wodą. W tém naczyniu zbiera się odpędzony cynk pod postacią kropli i delikatnego proszku pomięszanego z tlenkiem cynku. Następnie ten surowy produkt przetapia się w żelaznych naczyniach, gromadzący się na powierzchni tlenek cynku zbiera się, a metal odlewa w formy.

Wydzielanie cynku przy pomocy opalania gazem.

Od kilku lat w Górnym Szlązku, w prowincyach nadreńskich i w Belgii, do wytapiania cynku z korzyścią zastosowano też gazowe opalanie systemu S i e m e n s a.

Otrzymywanie cynku z blendy.

B l e n d a do przetapiania przygotowywa się w dwojaki sposób: albo przez wyprażanie i zamianę na tlenek cynku, poczém postępuje się jak przy galmanie; albo też przez odpowiednie dodawanie innych rud, za pomocą czego doprowadza się ją do takiego stopnia bogactwa w cynk, że może być wprost użytą do otrzymywania metalu. Druga metoda jest korzystniejsza i polega na dodawaniu rudy żelaznéj w takiéj ilości, aby i blendę odsiarkować i cynk wydzielić można było. Jako topnik dodaje się wapno palone, jeżeli jednak rudy żelazne zawierają wodę lub kwas węglany, trzeba je z nich poprzednio za pomocą wyprażania oddalić, aby w piecu nie znajdowało się żadne ciało, z któregoby mógł się wywiązać tlen, który odtleniony cynk nanowoby utlenił. Jeżeli jednak ruda żelazna może sprowadzać tworzenie się różnych utleniających ciał, to blendę cynkową należy przetapiać wprost z surowcem lub z kutém żelazem. S w i n d e l l s proponował wyprażać blendę ze solą kuchenną, przyczém tworzy się sól glauberska i chlorek cynku. Po wyługowaniu i odparowaniu roztworu najpierw krystalizuje sól glauberska, a pozostały ług pokrystaliczny strąca się wapnem i traktuje jak zwykle.

Własności cynku.

Cynk jest metalem barwy siwo białéj z odcieniem niebieskawym, budowy krystalicznéj, blaszkowatéj, niekiedy bardzo drobno krystalicznéj, połysku silnie metalicznego. Jednakże barwa, połysk i budowa cynku znacznie zmieniają się, zależnie od zanieczyszczenia obcemi metalami. Według B o l l e y a cynk ogrzany mało co wyżéj nad swój punkt topliwości i szybko studzony posiada ciężar wł. 7,178, powolnie zaś ostudzony—7,145; w temperaturze czerwoności wylany i szybko ostudzony ma c. wł. 7.109, zwolna studzony—7,120. Przez kucie i walcowanie cięż. wł. cynku wzrasta do 7,2—7,3. Stopa kubiczna (niemiecka) waży 360—390 funtów (niemieckich). Cynk jest trochę twardszy niż srebro, lecz miększy niż miedź; z trudnością daje się obrabiać pilnikiem, ponieważ łatwo zatyka ostrze pilnika, lecz za to obrabiać go można raszplą; czysty cynk wydaje dźwięk prawie takiż sam jak srebro. W ogólności cynk należy do metali kruchych i posiada tylko bardzo małą wytrzymałość (na cal kwadratowy cynku lanego 2500 f., a w drutach lub blachach 16,700—19,800 funtów). Za to na ciśnienie jest on bardzo wytrzymałym. Cynk w stanie zupełnéj czystości jest już w zwyczajnéj temperaturze cokolwiek ciągłym i daje się wyrabiać w cienkie blachy, bez okazywania krawędziowych rys. Lecz i ta słaba rozciągliwość cynku znika przy bardzo nawet słabém zanieczyszczeniu obcemi metalami, tak, iż cynk nie zupełnie czysty, przy temperaturze zwyczajnéj rozpryskuje się pod młotem. Cynk topi się przy 412°. W temperaturze blizkiéj białości (przy 1040° według D e v i l l a i T r o s t a), ulatnia się i bez przystępu powietrza destyluje. Przy temperaturze 500° w przystępie powietrza zapala się i płonie świetnym zielonawo niebieskawym płomieniem, tworząc nielotny tlenek cynku (biel cynkową). Od działania ciepła cynk rozszerza się naj-

silniéj ze wszystkich w technice używanych metali (między 0°—100° rozszerzalność podłużna cynku lanego wynosi $^1/_{340}$ a kutego $^1/_{322}$), a odlany przy stygnięciu silnie się kurczy. Przy odlewaniu cynku żelazne formy powinny być silnie rozgrzewane, cynk musi być odlewany w temperaturze jak najbliższéj jego punktu topliwości i jak najłagodniéj studzony, aby różnice w temperaturze były jak najmniejsze. Ciągliwość cynku jest największa przy temperaturze między 100°—150°, choćby nawet cynk był najbardziéj zanieczyszczony innemi metalami. Ta własność cynku, iż w temperaturze zaledwie nieco wyższéj ponad punkt wrzenia wody jest łatwo ciągliwym, a rozciągnięty zachowuje swą formę i po ostudzeniu, jest w praktyce nieoszacowaną. Powyżéj 150° rozciągliwość cynku słabnie, a przy 200° cynk jest tak kruchym, iż z łatwością daje się proszkować. Działaniem przegrzanéj pary wodnéj cynk utlenia się ($Zn+H_2O=ZnO+H_2$). Z własności téj skorzystano do odcynkowywania ołowiu. Na wilgotném powietrzu cynk pokrywa się powłoczką tlenku cynku, która chroni pod nią leżące warstwy cynku od dalszego utleniania. Z powodu iż cynk łatwo utlenia się od działania wody i kwasów, nie można go używać do wyrobu naczyń kuchennych i naczyń do mleka. Dodatek 0,5 proc. ołowiu czyni cynk sprężystszym, dlatego téż przy wyrobie blachy cynkowéj dla podniesienia sprężystości cynku dodają niekiedy cokolwiek ołowiu. Przeciwnie dodatek 0,25 proc. ołowiu do cynku przeznaczonego na wyrób mosiądzu, jest bardzo szkodliwym, ponieważ przezto wytrzymałość mosiądzu znacznie się zmniejsza. Obecność 0,3 proc. żelaza, zwykle pochodząca z przetapiania cynku w kotłach żelaznych, niéma wpływu na wytrzymałość cynku, lecz większa ilość żelaza czyni cynk kruchym i łamliwym. W ogólności cynk z galmanu jest czystszym, niż z blendy. Czarny osad pozostający przy rozpuszczaniu cynku w kwasach, pierwotnie uważany za węglik cynku, składa się z żelaza, ołowiu i węgla. Cynk używa się do pokrywania żelaza, ponieważ chroni żelazo od utleniania (*żelazo galwanizowane*). Cynk strąca wiele metali z ich roztworów, a mianowicie: miedź, srebro, ołów, kadm, arsen i t. d. Rozpuszczalność cynku w słabych kwasach jest tém większą, im cynk jest więcéj zanieczyszczony obcemi metalami. Cynk handlowy można oczyścić od większéj części zanieczyszczeń za pomocą powtórnéj destylacyi, a szczególniéj odrzucając pierwszy produkt zawierający kadm i nie prowadząc przepędzania aż do samego końca.

Zastosowanie cynku. Cynk pod postacią blachy używa się do pokrywania dachów, na wyroby różnych naczyń, na rynny, rury, w drukarstwie, na tafle i cylindry w przyrządach galwanicznych, na wyrób alijażów cynkowych (mosiądz, bronz, pianka złota czyli złoto listkowe, leońskie towary, farby bronzowe). Cynk używa się również do odsrebrzania ołowiu, do otrzymywania wodoru z wody przy pomocy kwasu siarczanego albo solnego ($SO_4H_2+Zn=SO_4Zn+H_2$), do protegowania żelaza, powlekania drutów telegraficznych i w ogóle do cynkowania drutów, łańcuchów, blachy; a daléj—do wyrobu koperwasu cynkowego, bieli cynkowéj i t. d. Jednakże najgłówniejszém z zastosowań cynku jest użycie go do odlewów zamiast bronzu, żelaza, a nawet wyrobów kamieniarskich (w celach budowlanych). Niedawno także zaczęto z cynku wyrabiać kartacze.

Produkcyja cynku w 1873 r. była mniéj więcéj następująca:

Szlązk.	880,000	ctnr. cłowych.
Towarzystwa prowincyj nadreńskich	220,000	„
Vieille Montagne	704,000	„
Inne belgijskie Towarzystwa	200,000	„
Hiszpanija	30,000	„

Anglija	250,000 ctnr. cłowych.
Francyja	10,000 „
Austryja	40,000 „
Królestwo Polskie	30,000 „
Razem . .	2,364,000 ctnr. cłowych.

Przetwory cynkowe.

Biel cynkowa. Biel cynkowa, czyli biała farba cynkowa (tlenek cynku ZnO), obecnie często bywa używana zamiast blejwasu; otrzymuje się ona przez ogrzewanie w przystępie powietrza cynku szlązkiego lub belgijskiego. W tym celu ogrzewa się cynk w retortach z massy tygli szklarskich, podobnych do retort gazowych, posiadających jeden otwór do naładowywania i odprowadzania odchodzącéj pary cynkowéj. Te retorty są ustawione we dwa rzędy stykające się tylnemi ścianami w piecu płomienistym, w którym ogrzewają się przez 8—18 godzin. Gdy retorty już rozgrzane zostały do białości, wprowadza się do każdéj z nich 1 lub 2 tablice cynku, a wtedy cynk zamienia się w parę. Ta ostatnia wydobywając się na zewnątrz spotyka strumień powietrza ogrzanego do 300° i natychmiast paląc się przechodzi w tlenek cynku, który uniesiony prądem powietrza dostaje się do zimnych izb i w nich się zwolna osadza. Tak otrzymany tlenek cynku jest białym i bez mielenia i szlamowania może być zarabiany natychmiast z pokostem. Również przy działaniu przegrzanéj pary na cynk, otrzymuje się tlenek cynku i wodór. Téj metody używa się przy odcynkowywaniu ołowiu hutniczego według metody Corduriégo (patrz srebro). Wprawdzie wyrób bieli cynkowéj jest cokolwiek droższy niż blejwasu, lecz pierwsza pokrywa lepiéj niż drugi, a mianowicie w stosunku 13:10. Nadto powłoka farby cynkowéj ma tę wyższość nad farbą ołowianą, że pozostaje białą nawet śród siarkowodornych wyziewów. Przez domięszanie różnych farb metalowych, można bieli cynkowéj nadać najrozmaitsze barwy; i tak—zieloną za pomocą zieleni Rinmana, błękitną przez dodanie ultramarynu, żółtocytrynową—siarku kadmu i chromianu cynku, pomarańczowożółtą przez dodanie siarku antymonu, czarną—sadzy i t. d.

Siarczan cynku. Koperwas cynkowy, czyli siarczan cynku (biały koperwas, *Galitzenstein*), składu $SO_4Zn + 7\,H_2O$ znajduje się w naturze śród nowych formacyj, jako produkt powstały z utleniania i wietrzenia blendy cynkowéj, lub téż otrzymuje się sztucznie z blendy, albo jako produkt uboczny przy otrzymywaniu wodoru. Siarczan cynku przedstawia się w postaci białéj massy, smaku ściągającego metalicznego i używa się jako dodatek do schnących olejów przy wyrobie lakierów, przy ogniowém posrebrzaniu, do dezinfekcyi kloak i w farbierstwie. Ogrzewany rozpada się na kwas siarkawy, tlenek cynku i tlen. Jestto nowa i może praktyczna metoda otrzymywania tlenu na wielką skalę.

Chromian cynku. Chromian cynku otrzymuje się strącając siarczan cynku dwuchromianem potasu; osad otrzymany jest pięknéj żółtéj barwy, używa się w farbierstwie, ponieważ jest rozpuszczalnym w amonii gryzącéj, a po ulotnieniu się amoniaku osadza się. Od pewnego czasu w handlu pokazuje się za-

sadowy chromian cynku pod nazwą żółtéj farby cynkowéj ($Zn Cr O_4 + Zn H_2 O_2$).

Chlorek cynku. Chlorek cynku $Zn Cl_2$ otrzymuje się, rozpuszczając cynk metaliczny w kwasie solnym, albo, co jest nawet najkorzystniéj, otrzymuje się jako produkt poboczny przy wyrobie sody i kwasu siarczanego, działając pozostającym i zaledwie dającym się zużytkować kwasem solnym na blendę cynkową, przyczém uchodzący siarkowodór przez spalenie na wodę i kwas siarkawy, natychmiast zużywa się na nowo do wyrobu kwasu siarczanego. Otrzymany roztwór chlorku cynku odparowywa się do gęstości syropu. Bezwodny chlorek cynku otrzymuje się przez ogrzewanie siarczanu cynku z solą kuchenną, przyczém siarczan sodu pozostaje w osadzie, a chlorek cynku sublimuje się:

$$SO_4 Zn + 2 Na Cl = Na_2 SO_4 + Zn Cl_2.$$

Chlorek cynku działa na ciała organiczne odciągając wodę. Z tego powodu stężony roztwór chlorku cynku nieraz może być użyty zamiast kwasu siarczanego angielskiego. I tak np. z korzyścią zastępuje kwas siarczany przy oczyszczaniu oleju do palenia, gdyż nie działając na oléj, niszczy tylko jego zanieczyszczenia. Ponieważ chlorek cynku nie działa na barwnik marzanny, a niszczy tkanki drzewne, to prawdopodobnie marzannę możnaby również dobrze działaniem chlorku cynku jak kwasu siarczanego zamieniać na garancynę. Że zaś chlorek cynku nie może być tam zastosowanym, gdzie kwas siarczany działając wchodzi w związek jak np. przy rozpuszczaniu indyga, albo przy rozkładzie soli, przy wydzielaniu kwasu stearynowego z mydła wapiennego, to zdaje się, zaledwie wspomnieć o tém wypada. Niedawno jednak zastosowano chlorek cynku nawet i do zmydlania tłuszczów, w celu wydzielania kwasu stearynowego, do wyrobu papieru pargaminowego i do otrzymywania eteru. Z największym pożytkiem zastosowano chlorek cynku do konserwowania drzewa, a mianowicie podkładów kolejowych według metod Varrentrappa i Rostaing'a; daléj—do rozkładu chlorku wapna, do bielenia i klejowania massy papierowéj. W Anglii często używają go jako środek dezinfekcyiny pod nazwą: Sir William Burnett's Fluid, albo Drew's Desinfectant. Tak zwana sól do lutowania jest połączeniem chlorku cynku z salmiakiem ($2 NH_4 Cl + Zn Cl_2$). Woda do lutowania otrzymuje się przez rozpuszczenie 3 łutów cynku w stężonym kwasie solnym i dodanie następnie 3 łutów salmiaku. Tlenochlorek cynku (zasadowy chlorek cynku) otrzymuje się przez zmięszanie syropowatego chlorku cynku, albo chlorku żelaza lub manganu z tlenkiem cynku (bielą cynkową). W nowszych czasach Sorel zastosował tlenochlorek cynku do wyrobu tak zwanéj plastycznéj massy, czyli kitu do zębów.

Kadm.

(Cd = 112; ciężar właściwy = 8,6).

Kadm w naturze, jego otrzymywanie i zastosowanie. Kadm jest metalem rzadko natrafianym w naturze i mało używanym w technice. Towarzyszy on prawie zawsze rudom cynkowym, szczególniéj jednak znajduje się w szlązkim i naszym galmanie, rzadziéj zaś zawiera go blenda cynkowa. Został odkryty w 1817 r. prawie jednocześnie przez Stromeyera w Hanowerze i Hermana w Schönebeck.

Co do własności swoich kadm zajmuje pośrednie miejsce między cyną i cynkiem; jest biały jak cyna, rozciągliwy i kowalny; ma silny połysk, który od działania powietrza powolnie słabnie. Kadm posiada cięż. wł. 8,6; topi się przy 360°; wrze przy 860°, według Deville'a i Troosta; według zaś Becquerella przy 746,2°; destyluje się z łatwością. W handlu znajduje się pod postacią lasek ważących od 60—90 grm. Galman szlązki zawiera niekiedy przeszło 5 proc. kadmu, galman zaś wisłocki przeszło 2 proc.; blenda cynkowa z Górnego Harcu 0,35—0,79 proc.; blenda cynkowa z Przybramu 1,78 proc; z Eaton w Północnéj Ameryce 3,2 proc. Kadm zbiera się w brunatnawym osadzie, występującym przy początku destylacyi rud cynkowych. Ten osad czyli sadza składa się z czystego cynku, węglanu cynku i węglanu kadmu, służy jako ruda kadmowa, a redukcyja jéj odbywa się przy pomocy węgla drzewnego w małych cylindrycznych retortach żelaznych, opatrzonych stożkowatym przedłużalnikiem z blachy żelaznéj. Kadm zbierający się w tym przedłużalniku, odléwa się w laski grubości 5 — 10 milimetrów i w téj postaci puszcza w handel. Kadm można także otrzymywać i drogą mokrą, przez wytrawianie rudy rozcieńczonym kwasem solnym. Dopóki cynk znajduje się w nadmiarze, dopóty kadm się nie rozpuszcza. Zagęściwszy rudę tym sposobem, ostatecznie kadm wydziela się zapomocą odpędzania od zanieczyszczających go ciał obcych (w danym razie ołowiu i t. p.). Cała produkcyja kadmu w Belgii, jednak nie z belgijskiéj, lecz z hiszpańskiéj rudy cynkowéj wynosi rocznie nieco więcéj niż 5 ctr., a na Szlązku od 16—20 ctr. (1 funt kosztuje około 1,50 rs.).

Z ołowiem, cyną i bizmutem kadm tworzy alijaż Wooda. Alijaż ten złożony z 3 cz. kadmu, 4 cz. cyny, 15 cz. bizmutu i 8 cz. ołowiu topi się już przy 70° i używa się jako kit metaliczny. Na klisze Hofer-Grosjean poleca alijaż złożony z 50 cz. ołowiu, 36 cz. cyny i 22,5 cz. kadmu.

Z preparatów kadmowych używany jest tylko siarek kadmu (Cd S), a mianowicie w malarstwie jako żółta farba kadmowa (*Jaune brillant*) i w fabrykacyi ogni sztucznych do otrzymywania niebieskiego ognia. Najładniejszy siarek kadmu otrzymuje się w następujący sposób: siarczan kadmu strąca się siarkiem sodu, następnie odsącza się opadły osad, przemywa, prasuje i suszy. Z innych preparatów kadmowych, jodek i bromek kadmu znajdują zastosowanie w fotografii.

Antymon.

(Sb=122; cięż. wł.=6,712).

Antymon w naturze. Antymon (*Stibium*, *Antimonium regulus*, *Spiessglanz*, *Spiessglas*) znajduje się w naturze najczęściéj w połączeniu z siarką, jako antymonit (*Grauspiessglanzerz*, *Antimonglanz*, *Stibine*, *Stibnite*, *Stybium*, *Alabastrum*, *Larbason*), składu $Sb_2 S_3$ zawierający 71,5 proc. antymonu i występujący w żyłach i pokładach granitu, łupków krystalicznych i formacyi przechodowych. Daléj antymon pojawia się w połączeniu z tlenem jako bezwodny kwas antymonawy składu $Sb_2 O_3$ w dwóch minerałach t. j. walentynicie i senarmontycie. Ostatni znajduje się w znacznéj ilości w Konstantynie (Algieryi) i na Borneo.

Wytapianie siarku antymonu.

Antymon głównie otrzymuje się z antymonitu, w y t a p i a j ą c najpierw ze skał s i a r e k a n t y m o n u, a potém redukując ten ostatni na antymon metaliczny. W niektórych miejscach jak np. na Wolsbergu pod Harzgerode przetapiają rudę antymonową w tyglach *b* (fig 42), mających dno przedziurawione i stojących na mniejszych tyglach obsypanych gorącym piaskiem lub gorącym popiołem. Po obu stronach górnego tygla znajdują się ściany opatrzone otworami dla ciągu powietrza. Przy tém urządzeniu rudę ładuje się tylko w górny tygiel, który silnie się ogrzewa, gdy tymczasem wydzielony antymon ścieka do tygla dolnego. Dla oszczędzenia paliwa, w Węgrzech np. używają podobnie zestawionych dwóch tygli, lecz ustawiają je na trzonie pieca płomienistego,

Fig. 42.

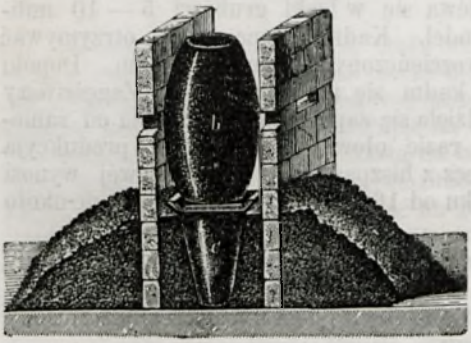


Fig. 43.

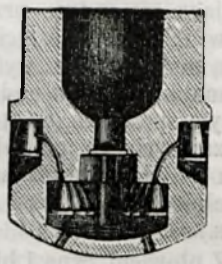


Fig. 44.

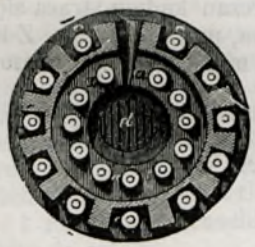
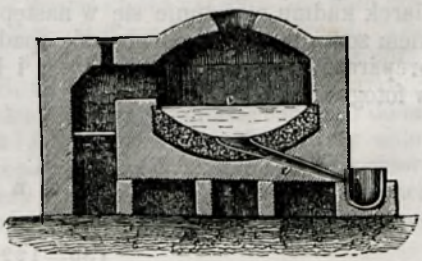


Fig. 45.



w ten sposób zbudowanego, że płomień obejmuje tylko górny tygiel, dolne bowiem tygle znajdują się zewnątrz pieca w małych zagłębieniach, a z górnemi łączą się za pomocą rur glinianych. Figura 43 przedstawia przecięcie pionowe, fig. zaś 44 poziome takiego pieca. Rysunek jest zresztą wyraźny i bliższe objaśnienie byłoby zbytecznem.

Najprędzéj wytapia się siarek antymonu, jeżeli rudę antymonową bezpośrednio ogrzewać będziemy na wklęsłym trzonie pieca płomienistego (fig. 45). Piec ten zbudowany jest w ten sposób, że wytopiony siarek antymonu zaraz z najgłębszéj części trzonu, za pomocą rynny *e*, może odpływać na zewnątrz do odbieralnika *f*. Dopiéro gdy ruda stanie się nawpół miękką, gdy utworzy się pokrywa ze żużla, zamy-

ka się otwór odpływowy i zwiększa ogień, wtedy pozostały jeszcze w rudzie siarek antymonu zbiera się ostatecznie pod żużlem i, po ukończeniu ogrzewania, oddziela się za pomocą wyłupywania.

Z siarku antymonu wydziela się metaliczny antymon dwojakim sposobem: albo przez wyprażanie, albo przez przetapianie z odpowiedniemi topnikami. W piérwszym razie siarek antymonu przy ciągłém mięszaniu wypraża się na trzonie pieca płomienistego, dopóki w większéj części nie zamieni się na antymonian tlenku antymonu (bezwodnik antymonawoantymonny). Wyprażony produkt (*Spiessglanzasche*) odtlenia się w tyglach. Jakkolwiek mogłoby tu wystarczyć samo tylko silne ogrzewanie, gdyż produkt ten zawsze zawiera jeszcze dosyć nierozłożonego siarku antymonu [1]), to jednakże, aby uniknąć ulatniania się kwasu antymonawego, w razie nie używania przykrywy, mięsza się go z surowym kamieniem winnym, węglem i węglanem sodu. Do redukcyi wystarcza temperatura żywéj czerwoności. Wytopiony metal studzi się łagodnie pod żużlem tak, aby krzepnąc przybrał gwiazdowato krystaliczną powierzchnię, bardzo pożądaną w handlu.

Z korzyścią można oddalać siarkę z siarku antymonu za pomocą żelaza. Jednakże przy użyciu samego żelaza nie otrzymuje się dobrego wypadku, gdyż oddzielenie utworzonego siarku żelaza od antymonu jest bardzo trudne; ciężary bowiem właściwe obydwóch są prawie jednakowe. Z tego téż powodu i aby siarkowi żelaza nadać większą płynność, dodaje się węglanu albo siarczanu alkalicznego. Najlepszy stosunek téj mięszaniny jest na 100 cz. siarku antymonu 42 cz. żelaza kutego, 10 cz. przepalonego siarczanu sodu i 3 1/3 cz. węgla. Aby zarazem otrzymać antymon wolny od arsenu, przetapia się 16 cz. tak otrzymanego surowego antymonu (jeżeli zamało zawiera żelaza, można dodać jeszcze 2 cz. siarku żelaza) z 1 cz. siarku antymonu i 2 cz. suchéj sody. Po stopieniu utrzymuje się massę w stanie płynnym przez 1 godzinę, a następnie zabrany metal przetapia się jeszcze raz z 1 1/2 cz. węglanu sodu, a wreszcie jeszcze z 1 cz. węglanu sodu, dopóki tworzący się żużel nie będzie jasno żółtym. Zdaje się, że dla oddzielenia arsenu konieczną jest obecność siarku żelaza i prawdopodobnie tworzy się tu związek zbliżający się składem swoim do mispiklu ($Fe_3 S_2 As_2$).

Własności antymonu. Antymon handlowy nigdy nie jest chemicznie czystym, lecz zawiera arsen, żelazo, miedź i siarkę. Wpływ tych zanieczyszczeń na własności fizyczne antymonu jest tym mniéj określony, że własności czystego antymonu są prawie zupełnie nieznane. Ten handlowy antymon oczyszcza się przez topienie go z kwasem antymonawym, który utlenia siarkę i żelazo, odtleniając się sam w tymże stosunku. Antymon jest prawie srebrnobiały z bardzo słabym niebieskawożółtawym odcieniem, ma on połysk czysto metaliczny i budowę grubo blaszkowatą krystaliczną. Kryształy antymonu są romboedryczne, podobnie jak arsenu i bizmutu, z któremi jest izomorfny; ciężar właściwy antymonu jest 6,712, topi się on przy 430° C.; przy krzepnięciu nie rozszerza się. Wytrzymuje dosyć dobrze silny ogień i zaczyna ulatniać się dopiéro przy temperaturze blizkiéj żywéj białości. Jest nadzwyczajnie kruchy, nierozciągliwy i proszkuje się z łatwością. Jest twardszy od miedzi. Z innemi metalami z łatwością się łączy, czyniąc je w ogólno-

---

[1]) W tym razie odczyn wyraziłby się wzorem:

$$\underbrace{3\,Sb_4\,O_8}_{\text{Bezwodnik antymonawoantymonny.}} + \underbrace{4\,Sb_2\,S_3}_{\text{Siarek antymonu.}} = \underbrace{20\,Sb}_{\text{Antymon.}} + \underbrace{12\,SO_2}_{\text{Kw. siarkawy.}}$$

ści wszystkie kruchemi. Niekiedy dla powiększenia twardości cyny i ołowiu dodaje się antymonu do tych metali. Ponieważ antymon nie ulega zmianie od działania powietrza, proponowano zatém pokrywać miedź antymonem. Proszek znany pod nazwą czarnéj farby żelaznéj (*Eisenschwarz*), używany do bronzowania gipsu, figur z massy papierowéj, odlewów cynkowych, nadający im pozór czystéj stali, jest bardzo rozdrobnionym antymonem, otrzymanym przy strącaniu antymonu cynkiem z roztworu w wodzie królewskiéj lub z jakiéj innéj soli antymonowéj.

Alijaże antymonu. Antymon w połączeniu z innemi metalami w ogólności nadaje im więcéj połysku, twardości i kruchości. Ołów twardy (*Hartblei*), zawiera niekiedy do 22 proc. antymonu. Jeżeli według Calvesta i Johnsona twardość ołowiu zwyczajnego przyjmiemy jako=1, to czysty alijaż złożony:

z 34,86 cz.	ołowiu i	65,14	antymonu	ma twardość	= 11,7
„ 61,61	„	38,39	„	„	= 6,6
„ 76,32	„	23,68	„	„	= 5,0
„ 82,80	„	17,20	„	„	= 4,1
„ 86,50	„	13,50	„	„	= 4,0
„ 88,92	„	11,08	„	„	= 3,9

Tym więc sposobem twardość ołowiu, przez dodawanie antymonu, można zwiększyć aż dwanaście razy. Alijaż na czcionki drukarskie zawiera 17—20 proc. antymonu. Z pomiędzy alijażów antymonu z cyną, najcenniejszym jest brytaniametal (patrz wyżéj). Składa się on z 10 cz. antymonu i 90 cz. cyny. Inne znane w technice alijaże cyny i antymonu są: pewter metal (89,3 cyny, 7,1 antymonu i 1,8 cz. bizmutu); argentyn (85,5 cz. cyny i 14,5 cz. antymonu), często używany na łyżki, widelce i t. p.; asberry metal (77,8 cz. cyny, 19,4 antymonu i 2,8 cz. cynku), używany w Anglii jako metal na panewki do kół lokomotyw i wagonów, na wałki do tokarń i t. d. Alijaż złożony z 5 cz. antymonu, 5 cz. niklu, 2 cz. bizmutu i 87,5 cz. cyny, przed niedawnym czasem zalecano, jako mogący zastąpić nowe srebro.

Przetwory antymonowe.

Tlenek antymonu. Tlenek antymonu, czyli bezwodnik kwasu antymonawego składu Sb_2O_3, otrzymuje się wyprażając siarek antymonu w przystępie powietrza, albo strącając chlorek antymonu węglanem sodu i następnie przemywając i susząc strącony osad. Proponowano używać go zamiast blejwasu. Ponieważ kwas antymonawy w obec alkaliów może przybierać tlen i przechodzić w bezwodnik kwasu antymonnego (Sb_2O_5), który niedawno próbowano używać do wyrobu czerwonéj farby anilinowéj, możnaby go więc zastosować do redukcyi nitrobenzolu na anilinę i do otrzymywania jodku wapnia. W tym ostatnim razie potrzeba tylko do mięszaniny mleka wapiennego z kwasem antymonawym dodawać dopóty jodu, dopóki tenże rozpuszczać się w niéj będzie.

Siarek antymonu. Siarek antymonu Sb_2S_3 najczęściéj w handlu znajduje się w formie bochenkowatéj, jaką mu nadaje kształt naczyń, w których zakrzepł. Ma on połysk metaliczny, barwę grafitową, jest miękki i bardzo kruchy, a w rozłamie promienisto krystaliczny; zwykle zawiera żelazo, ołów, miedź i arsen.

Używa się do wytapiania złota ze złotonośnego srebra, ma także swe zastosowanie w weterynaryi jako lekarstwo; używa się także do fabrykacyi ogni sztucznych; daléj—do wyrobu zapałek i massy wybuchającéj do broni iglicowéj.

Żółta farba neapolitańska.

Żółta farba neapolitańska jest bardzo trwałą olejną i glazurową farbą, koloru pomarańczowo żółtego. Głównie składa się z antymonianu ołowiu. Otrzymuje się w następujący sposób: w temperaturze miernéj czerwoności ogrzewa się przez 2 godziny mięszaninę 1 cz. emetyku (winian potasu i antymonu) z 2 cz. azotanu ołowiu i 4 cz. soli kuchennéj aż do stopienia, poczém przerywa się dalsze ogrzewanie, a po ostudzeniu, stopioną massę traktuje się wodą, która rozpuszcza sól kuchenną, a utworzoną farbę osadza pod postacią delikatnego proszku. Przy wyrobie farb glazurowych, dla otrzymania jaśniejszéj farby mięsza się ją ze szkłem ołowianém. W nowszych czasach zaczęto otrzymywać ją za pomocą wyprażania kwasu antymonowego z glejtą ołowianą.

Cynober antymonowy.

Cynober antymonowy (siarkotlenek antymonu składu $Sb_6 S_8 O_3$, albo $Sb_2 S_2 O$) jest przetworem antymonowym barwy zupełnie podobnéj do cynobru i otrzymuje się działając ditionianem sodu lub wapnia na chlorek antymonu. Przy ogrzewaniu tworzy się osad, który z łatwością zbiera się na filtrze, a następnie przemywa i suszy; cynober antymonowy przedstawia się w postaci karminowo czerwonego proszku powierzchowności jedwabistéj. Powietrze i światło nie zmieniają go i dlatego może on być używanym jako farba wodna i olejna. Chcąc otrzymywać go na wielką skalę, postępuje się w ten sposób: 1) wyprażą się siarek antymonu w strumieniu powietrza zawierającego parę wodną, przez co siarek antymonu po większéj części przechodzi w kwas antymonawy; uchodzący kwas siarkawy służy do wyrobu ditionianu wapnia, a otrzymany kwas antymonawy rozpuszcza się w kwasie solnym. 2) Drewniane kadzie ogrzewane parą wodną napełniają się ditionianem wapnia do $^7/_8$ swéj objętości, poczém przy ciągłém mięszaniu i ogrzewaniu do 60° dodaje się potrochu chlorku antymonu. Reakcya wkrótce przechodzi i powstaje pomarańczowo czerwony osad, który po zupełném wyjaśnieniu się cieczy, zbiera się na sączek płócienny, przemywa i suszy przy 50°.

Arsen.

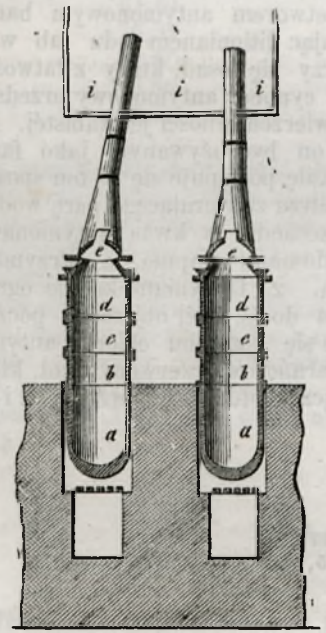
(As=75; ciężar właściwy 5,6).

Arsen w naturze, otrzymywanie i zastosowanie.

Arsen znajduje się w naturze albo w stanie rodzimym, albo w połączeniu z siarką, z metalami i siarkami metalicznemi. Związki arsenu z tlenem nigdy nie znajdują się w naturze w takiéj ilości, aby mogły korzystnie być użyte do otrzymywania arsenu. Arsen jest ciałem krystaliczném, barwy szaro stalowéj i otrzymuje się albo za pomocą sublimacyi (odsadzania) rodzimego arsenu, albo też przez ogrzewanie mispiklu ($Fe S_2 + Fe As_2$) i lolingitu (Arsenikalkies $Fe_4 As$), lub też nakoniec odtleniając arszenik, według wzoru $As_2O_3 + 3C = 3CO + As_2$. Arsen handlowy przedstawia czarniawo szare grudki metaliczne i rozmaicie bywa nazywanym: *Fliegenstein*, *Scherbenkobalt*, *Näpfchenkobalt*, *Kobaltum* i t. d. Zawiera on niekiedy 8—10 proc. siarku arsenu. Arsen metaliczny używa się rzadko, głównie zaś ma zastosowanie przy wyrobie szrutu, oraz do otrzymania (przez palenie arsenu w strumieniu tlenu) światła używanego na sygnały trygonometryczne, tak zwanego ognia indyjskiego.

Kwas arsenawy. K w a s a r s e n a w y czyli arszenik ma skład $As_2 O_3$ (trucizna na szczury, mąka trująca, dym hutniczy), otrzymuje się jako produkt poboczny przy wyprażaniu w przystępie powietrza rud zawierających arsen w fabrykach ultramarynu, w hutach cynowych i srebrnych i t. d. Wydzielające się przy téj czynności dymy i pary przeprowadza się przez szereg izb i kanałów, w których kwas arsenawy powoli się osadza. Na Szlązku dla otrzymania kwasu arsenawego wypraża się mispikiel, a surowy kwas arsenawy otrzymany pod postacią proszku *(Giftmehl)*, oczyszcza się za pomocą odsadzania, które odbywa się w żelaznych kotłach *a* (fig. 46). Na tych kotłach ustawia się kilka żelaznych pierścieni *b*, *c*, *d*, pokrytych ostatecznie pewnego rodzaju hełmem *e*, komunikującym za pomocą rur z izbami *i*, które daléj łączą się jeszcze z kilkoma innemi. Odsadzanie rozpoczyna się skoro wszystkie spojenia szczelnie zostały zakitowane. Ogrzewanie musi dochodzić do tego stopnia, aby nakoniec kwas arsenawy nagromadzony w izbie zaczął miękнąć, a po ostygnięciu przedstawiał massę szklistą (szkło arsenowe) rozłamu muszlowego, połysku i przezroczystości szkła. Jednakże szkło arsenowe powolnie staje się porcelanowatém i przybiera połysk zbliżony do połysku opalu i wosku. Kwas arsenawy jak i wszystkie inne przetwory arsenowe jest w najwyższym stopniu trującym. Niekiedy zawiera on cokolwiek siarku arsenu i kwasu antymonawego.

Fig. 46.



Kwas arsenawy używa się w farbierstwie, do oczyszczania szkła, szczególniéj kryształowego podczas topienia, do otrzymywania przetworów arsenowych, a mianowicie arsenionów alkalicznych, zieleni szwajnfurckiéj i t. d.; przy wypychaniu skórek zwierzęcych, w roztworach alkalicznych do przeprowadzania nitrobenzolu w aniliné, w roztworze w kwasie solnym do bejcowania (na siwo) mosiądzu, a niekiedy do utwardniania żelaza i t. d.

Kwas arsenny. K w a s a r s e n n y (AsO_4H_3) otrzymuje się gotując 400 kilogr. kwasu arsenawego z 300 kilogr. kwasu azotnego, albo wody królewskiéj c. wł. 1,35 i odparowując otrzymany roztwór do suchości. Nierównie korzystniéj jest otrzymywać kwas arsenny przeprowadzając strumień chloru przez wodę rozmąconą z kwasem arsenawym. Sposób ten od niedawnego dopiéro czasu wszedł w użycie.

Kwas arsenny niekiedy używa się w farbierstwie zamiast kwasu winnego, lecz największe zastosowanie ma przy otrzymywaniu niektórych farb anilinowych, a mianowicie rozoaniliny, albo fuksyny [1]).

[1]) W niektórych fabrykach farb anilinowych zużywają przeszło 2,000 ctr. kwasu arsennego.

K w a ś n y a r s e n i a n s o d u, który obecnie używa się do utrwalania bejc zamiast gnoju bydlęcego, otrzymuje się przez ostrożne lecz długie ogrzewanie 36 cz. kw. arsenawego z 30 cz. azotanu sodu, albo co lepiéj przez ogrzewanie mięszaniny arsenionu sodu z azotanem sodu, lub nakoniec jako produkt poboczny przy wyrobie aniliny z nitrobenzolu. Kwaśny arsenian sodu zawiera 25 cz. tlenku sodu i 75 cz. kw. arsennego.

Siarek arsenu. Arsen z siarką tworzy dwa związki mające zastosowanie techniczne, a mianowicie r e a l g a r i o p e r m e n t.

Realgar. R e a l g a r, czyli czerwony arsen, albo siarka rubinowa (*Rauschroth*) ma skład $As_2 S_2$, często występuje krystalicznie w żyłach rud metalicznych; a nawet przedstawia wyraźne kryształy. Sztucznie otrzymuje się topiąc siarkę z arsenem, albo téż przy fabrykacyi na wielką skalę za pomocą suchéj destylacyi pirytu żelaznego z mispiklem.

Realgar przedstawia massę rubinowo czerwoną rozłamu muszlowego, która utarta z azotanem potasu i zapalona płonie świetnym białym płomieniem, wydając obfite świecące białe dymy. Na téj własności polega zastosowanie realgaru do otrzymywania b i a ł e g o o g n i a bengalskiego, do którego używa się mięszaniny 24 cz. saletry potasowéj, 7 cz. siarki i 2 cz. realgaru. Tak zwany o g i e ń i n d y j s k i używany w Anglii do sygnałów trygonometrycznych otrzymuje się, jak to już wyżéj powiedziano, paląc arsen metaliczny w strumieniu tlenu.

Operment. O p e r m e n t (*Aurypigment*, *Rauschgelb*) jest półtorosiarkiem arsenu $As_2 S_3$ i podobnie jak realgar występuje w naturze. Sztucznie otrzymuje się topiąc siarkę z arsenem lub realgarem. Przedstawia zbitą jasnopomarańczową, przezroczystą massę, która prawie zawsze zawiera kwas arsenawy [1]) tak dalece, że ten siarek otrzymany drogą suchą, prawie można uważać podobnie jak cynober antymonowy za siarkotlenek arsenu. Drogą mokrą otrzymuje się operment strącając go siarkowodorem z roztworu kwasu arsenawego w kwasie solnym, albo rozkładając działaniem kwasu siarczanego siarkoarsenion siarku sodu ($2\,As\,S_2\,Na = As_2\,S_3 + S\,Na_2$), otrzymywanego przez topienie kwasu arsenawego z siarką i węglanem sodu lub potasu.

Rusmas. W farbierstwie używa się operment do redukcyi indyga i do otrzymywania r u s m a s u, t. j. przetworu używanego na Wschodzie do wygubiania włosów na niektórych częściach ciała. Rusmas otrzymuje się przez zarobienie do gęstości 9 cz. wapna z 1 cz. opermentu i troszką wody. Tak przygotowany rusmas może być z korzyścią zastąpiony przy wspomnionéw zastosowaniu wodosiarkiem wapnia (siarkowodan siarku wapnia), który otrzymuje się, jeżeli przez wapno zarobione na słabą gęstwę, przeprowadzać strumień siarkowodoru, dopóki cała massa nie przybierze siwo niebieskawéj barwy.

Ceny przetworów arsenowych, w hutach saskich są mniéj więcéj następujące:

1 Ctnr.	cłowy	kwasu arsenawego	3 talary	15	Sgr.
1 „	„	realgaru	7 „	—	„
1 „	„	opermentu	4 „	—	„
1 „	„	arsenu metaliczn.	10 „	—	„

[1]) Według C. T h i e l a i M a x a B u c h n e r a, często ilość kwasu arsenawego w handlowym opermencie dochodzi do 97 proc.

Rtęć.

(Hg=200; ciężar właściwy=13,5).

Rtęć w naturze, jej otrzymywanie. Rtęć należy do metali rzadko i tylko w niewielkich ilościach znajdujących się w naturze. Najpospolitsze rudy rtęciowe są: 1) Rtęć rodzima zawierająca niekiedy trochę srebra, napotyka się prawie we wszystkich kopalniach rtęci; lecz najczęściéj tylko w małych ilościach, pod postacią kropelek zawartych w porowatych wydrążeniach skał.

2) Cynober (Hg S) zawierający 86,29 części rtęci i 13,71 siarki, znajduje się w pokładach i żyłach śród łupków krystalicznych formacyj przechodowych i osadowych, a szczególniéj wspólnie z rtęcią, z siarkiem żelaza i innemi rudami, w towarzystwie kwarcu, szpatu żelaznego, szpatu wapiennego i t. d. Najwięcéj znajduje się cynobru w Almaden i Almadenejas w Hiszpanii, zkąd otrzymywano go już w starożytności i w Idryi w Krainie. Daléj, znajduje się cynober w Bawarskim palatynacie nadreńskim (*Wolfstein, Stahlberg, Moschellandsberg, Potzberg*), pod Olpe w Westfalii, w niektórych miejscowościach Karyntyi, w Styryi, Horzowicach w Czechach, licznych miejscowościach w Węgrzech, w Siedmiogrodzie, w Vallalta w Wenecyi, na Uralu, w Chinach i Japonii, w Sarawak na Borneo, w Meksyku, w Huancavelica w Peru i w bardzo znacznéj ilości w Kalifornii. Cynober, którego pewne odmiany nazywają téż rudą koralową, ceglastą, stalową blendą merkuryjalną, jest główną rudą rtęciową.

Tu zasługuje téż na wzmiankę tak zwane żywe srebro wątrobowe (*Quecksilberleberer*z), będące ścisłą mięszaniną cynobru z ciałami gliniastemi i bitumicznemi, albo téż cynobru z łupkiem bitumicznym bogatym w parafinę. Ruda ta dotąd znalezioną została tylko w Krainie. Z pozostałych rud rtęciowych można téż wymienić jeszcze falerc rtęciowy zawierający 2—15 proc. rtęci.

Produkcyja rtęci 1873 r. w przybliżeniu wynosiła:

w Hiszpanii	25,000	ctr.
„ Kalifornii	60,000	„
„ Peru	3,200	„
„ Austryi		
„ Związku cłowym	2,600	„
„ Francyi		
„ Włoszech	700	„
	91,500	ctr.

Otrzymywanie rtęci z cynobru odbywa się w rozmaity sposób a mianowicie:

1) Za pomocą wyprażania w pewnym rodzaju pieców szybowych, przyczém para rtęci sama przez się skrapla się przechodząc przez izby murowane lub żelazne, jak to robią w Idryi, albo przez rurowate składane naczynia gliniane, jak np. w Almaden w Hiszpanii.

2) Rozkładając cynober w zamkniętéj przestrzeni przy pomocy ciał obcych, jak np. zendry żelaznéj, albo wapna; sposobu tego używają w Czechach i Palatynacie.

Metoda używana w Idryi. Przyrządy używane do otrzymywania rtęci w Idryi przedstawiają figury 47, 48 i 49. *A* jestto piec rusztowy z obu stron łączący się z zagęszczalniami *C, C... D, D*. Rudę przeznaczoną do wyprażania wysypuje się w dużych kawałach na sklepienie *nn'*, które opatrzone jest licznemi otworami.

Przestrzeń *V* całkowicie wypełnia się rudą. Na sklepienie *p p'* nakłada się ruda w drobnych kawałkach, a na *r r'* miał i pozostałości z poprzedniego wypalania. Po naładowaniu pieca, na ruszcie roznieca się ogień, a zwykle jako paliwa używa się drzewa bukowego. Temperaturę zwolna podnosi się aż do stopnia ciemnéj czerwoności i w tym stanie podtrzymuje 10—12 godzin. Z powodu silnego ciągu dostaje się do pieca ilość powietrza dostateczna do spalenia siarki cynobru, a z powodu wysokiéj temperatury cynober odchodzi z rudy pod postacią pary i działaniem tlenu powietrza tworzy kwas siarkawy i wydziela rtęć metaliczną:

$$HgS+O_2=SO_2+Hg.$$

Produkta spalenia uchodzą za pomocą rur do masywnych wycementowanych zagęszczalni *C*, *C*... *D*, których podłoga z gliny silnie ubitéj, jest od ścian ku środkowi pochyłą. Rtęć zbierająca się na środku podłogi odpływa za pomocą rynny żelaznéj do zbiornika z porfiru. Do ostatniéj izby bezustannie dopływa zimna woda, a ostatnie ślady rtęci zagęszczają się w izbie *D D*.

Fig. 47.

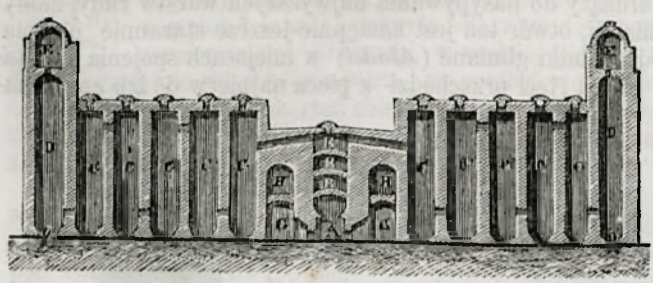


Fig. 48.

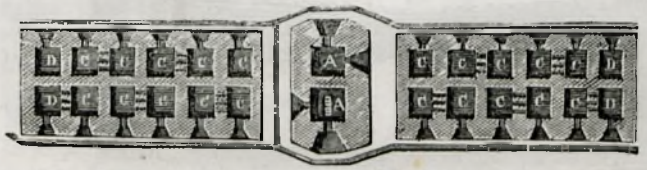
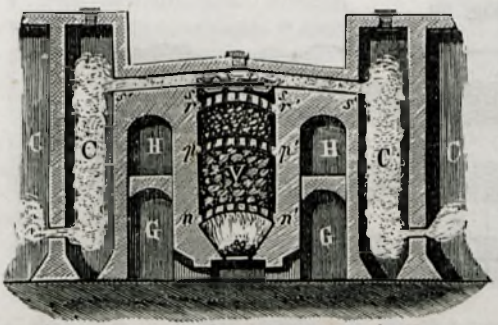


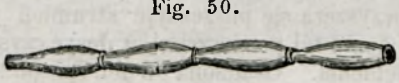
Fig. 49.



Aby zyskać na czasie i zaoszczędzić materyjał opałowy, robiono w najnowszych czasach próby w Idryi, czy nie dałoby się zastosować pieca płomienistego do prowadzenia bezustannéj destylacyi rtęci.

Metoda używana w Hiszpanii. W fabrykach w Almaden zagęszczanie par rtęciowych odbywa się w naczyniach zwanych a l u d e l. Naczynia te są zrobione z gliny wypalanéj, kształt ich zbliżony do kształtu podługowatéj gruszki; łączą się one za pomocą otworów znajdujących się u obydwóch ich końców, tak że wydłużona i owarta część jednego wchodzi w otwór znajdujący się w szerszéj części drugiego takiegoż naczynia i t. d., jak to zresztą dokładnie przedstawia figura 50.

Fig. 50.



Tym sposobem tworzą się tak zwane sznury (*Aludelschnüre*). Figura 51 i 52 przedstawia pewnego rodzaju piec szybowy cylindryczny *A*, wewnątrz przedzielony gęsto podziurawioném sklepieniem. W części dolnéj umieszcza się paliwo, a górną część naładowywa rudą w ten sposób, że najpierw nakłada się warstwę dużych kawałów rtęcionośnego piaskowca, niezdatnego już do wydzielania rtęci, a następnie pozostałą przestrzeń dopełnia bogatą rudą. Od góry piec jest zamknięty sklepieniem posiadającém otwór służący do nasypywania najwyższych warstw rudy, zamykany za pomocą płyty glinianéj; otwór ten jest następnie jeszcze starannie oblepiany gliną. Również i przedłużalniki gliniane (*Aludel*) w miejscach spojenia są starannie pooblepiane gliną. Para rtęci przechodzi z pieca najpierw do izb *cc*, a na-

Fig. 51.

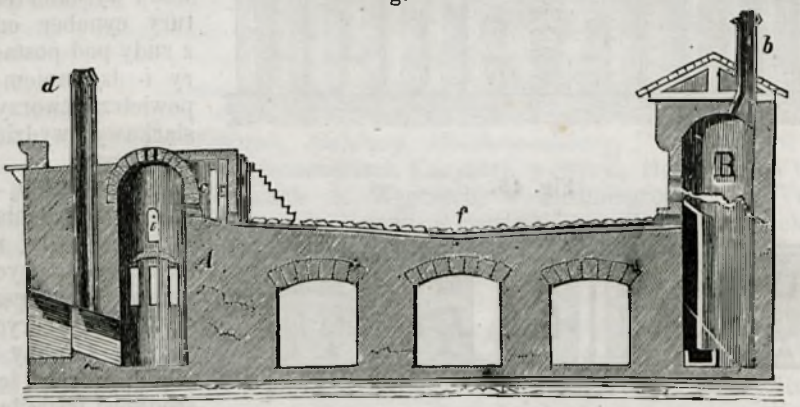
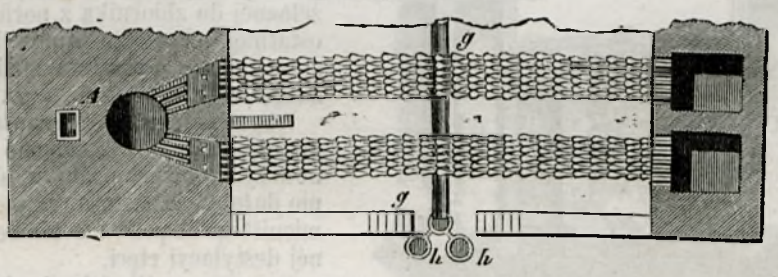


Fig. 52.



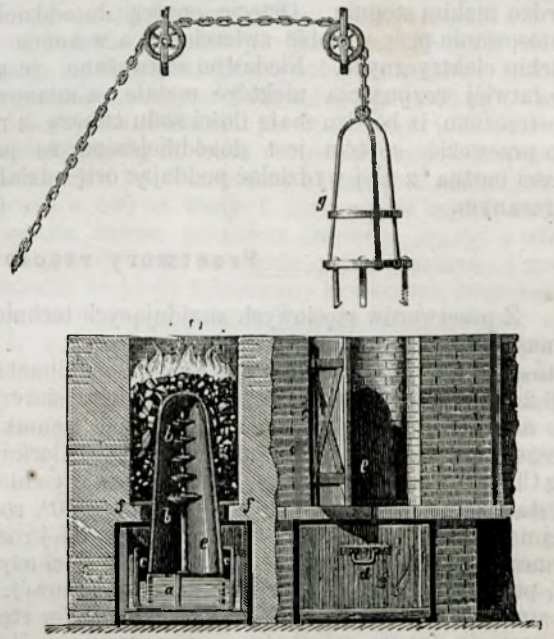
stępnie do dwunastu szeregów przedłużalników (sznurów aludlowych). Każdy szereg ma długości 20—22 metrów i składa się z 44 przedłużalników, a ztąd cały piec zawiera ich 528 sztuk. Te szeregi spoczywają na murowanéj podłodze pochylającéj się ku środkowi (*Aludelplan*), a z przedłużalnika *f* znajdującego się najniżéj t. j. leżącego w samym środku, skroplona rtęć spływa za pomocą rynny *g* do kamiennych zbiorników *h h*. Para nie skroplona w przedłużalnikach dostaje się do izby *B*, w któréj ostatecznie się zagęszcza. Dym odchodzi kominem *b*. Rtęć zanieczyszczoną sadzą oczyszcza się puszczając strumień jéj na pochyłą powierzchnię. Sadze zbierają się na téj powierzchni, a dosyć czysta rtęć ścieka do znajdującego się u dołu zagłębienia. Osadzona w ten sposób sadza i prochy wraz ze zbierającemi się w izbie *B*, łączą się razem i poddają powtórnemu przepędzeniu;

250—300 ctr. rudy nałożonéj do pieca dostarcza 25—30 ctr., a bardzo rzadko 60 ctr. rtęci. Rtęć puszcza się w handel we flaszkach z żelaza kutego lub w workach ze skóry baraniéj.

Otrzymywanie rtęci przy rozkładzie rudy za pomocą dodawania ciał obcych.

Metoda używana w Horzowicach w Czechach. Cynober wydobywany wraz z gliniastym syderytem mięsza się z $^1/_4$ zendry żelaznéj (tlenotlennik żelaza) i we właściwym dzwoniastym piecu (fig. 53), nakłada na żelazne talerze lub parownice *b b*, osadzone na osi również żelaznéj i pokryte żelaznym dzwonem *e e*, nurzającym się dolnemi swojemi brzegami w wodzie. Górna większa połowa żelaznego dzwonu znajduje się w szybie pieca i za pomocą węgli kamiennych rozgrzewa się do czerwoności. Opadająca rtęć zbiera się w wodzie w naczyniu *d*. W każdym piecu znajduje się 6 takich dzwonów zawierających po pół centnara rudy pomięszanéj z $^1/_4$ ctr. zendry i ogrzewanych po 30—36 godzin.

Fig. 53.



Metoda używana w Palatynacie reńskim. Kopalnie w Rosswald pod Stahlbergiem na północ od Rockenhausen były założone już w 1410 r., lecz początkowo przerabiano w nich tylko rudy miedziane, zawierające piryt żelazny i srebro. Później dopiero nauczono się przerabiać i rudy rtęciowe. Nieco jeszcze dawniejsze niż te kopalnie są zakłady górnicze w Landsbergu pod Moschel, w Potzbergu pod Kusel i pod Wolfsteinem; zresztą odkrycie i przerabianie w nich pokładów rud rtęciowych przypada również na wiek XV. Cynober przenika tam piaskowiec i wynosi 0,005—0,01 proc. Aby wyrób rtęci się opłacił, potrzeba ażeby ruda zawierała przynajmniéj $^1/_{600}$ metalu. Rozkład siarku rtęci dokonywa się za pomocą destylacyi w żelaznych retortach z wapnem. Retorty ogrzewają się w piecu galeryjowym, w którym umieszcza się zwykle 30—50 retort. Rozkład następuje w ten sposób, że rtęć wydzielona pod postacią pary uchodzi do oziębialników, a pozostaje siarek, tiosiarczan i siarczan wapnia. W Obermoschel każdą retortę naładowywa się 40 funtami bogatéj rudy i 15—18 funtami wapna i łączy z glinianym odbieralnikiem do połowy napełnionym wodą. Miejsca spojenia oblepiają się gliną. Temperaturę zwolna podnosi się aż do czerwoności. Każda robota trwa 10 godzin, a po skończeniu jéj, produkt otrzymany w odbieralnikach, spuszcza się do glinianéj wanny i w niéj przemywa przepuszczając strumień wody. Wówczas rtęć zbiera się na dnie, a z wodą odchodzi czarny proszek (prawdopodobnie delikatnie rozdrobniona rtęć i siarek rtęci). Ten czarny proszek zbiera się i poddaje powtórnemu przepędzaniu

z wapnem. W Landsbergu wszystkie retorty za każdą razą ładują się 5 ctr. rudy i 1—2 ctr. wapna. Przepędzanie trwa 6 godzin. Trzy destylacyje dostarczają około ½ ctr. rtęci.

Własności rtęci. Rtęć przy zwyczajnéj temperaturze jest kroplisto płynną, krzepnie przy 39,5° C., posiada połysk metaliczny, ciężar właściwy 13,5, jest cynowo białą, wrze przy 360°, łączy się z mniejszą lub większą trudnością z wielu metalami, tworząc tak zwane ortęcie (amalgamaty). Łatwo łączy się z ołowiem, bizmutem, cynkiem, srebrem, złotem, cyną, trudno z miedzią, a nie łączy się wcale z żelazem, niklem, kobaltem i platyną. Na téj ostatniéj własności polega zastosowanie rtęci do oddzielania od siebie niektórych metalów a szczególniéj do wydzielania złota i srebra z rud. Zupełnie czysta rtęć wylana na gładką powierzchnię porcelanową lub szklanną nie ciągnie się, nie tworzy tak zwanych ogonków, lecz szybko zlewa się w kulki [1]).

Użytki. Rtęć ma zastosowanie przy instrumentach fizycznych i służy także do otrzymywania sublimatu, kalomelu, cynobru, piorunianu rtęci i t. d. Przy studyjach nauk przyrodzonych rtęć jest prawie niezbędnym materyjałem. Bez niéj badania gazometryczne, nauka o cieple i ciśnieniu powietrza, znajdowałyby się na bardzo nizkim stopniu. Ortęcie, oprócz do oddzielania metali, jeszcze mają ważne zastosowanie przy wyrobie zwierciadeł, a w końcu i do pokrywania poduszek do machin elektrycznych. Niedawno zauważano, że przez dodatek sodu, rtęć nierównie łatwiéj rozpuszcza niektóre metale, a mianowicie złoto i srebro. Nakoniec spostrzeżono, iż bardzo małe ilości sodu tworzą z rtęcią stałą ortęć, dającą się łatwo przewozić, co tém jest dogodniejszém, że późniéj sod bez najmniejszéj trudności można z niéj wydzielać poddając ortęć działaniu wody zakwaszonéj kwasem siarczanym.

Przetwory rtęciowe.

Z przetworów rtęciowych znajdujących techniczne zastosowanie, najważniejsze są następujące:

Chlornik rtęci. Chlornik rtęci (sublimat) $HgCl_2$ zawiera 73,8 cz. rtęci i 26,2 cz. chloru; otrzymuje się sublimując siarczan tlenniku rtęci z solą kuchenną, albo też drogą mokrą rozpuszczając tlennik rtęci w kwasie solnym, lub wreszcie za pomocą gotowania roztworu chlorku magnezu z tlennikiem rtęci ($MgCl_2 + HgO = HgCl_2 + MgO$). Sublimowany chlornik rtęci tworzy massę białą krystaliczną; topi się przy 260°, wrze przy 290°, rozpuszcza się w 12 cz. wody ciepłéj na 20°, a w 1,85 cz. wody wrzącéj; daléj rozpuszcza się w 2,3 cz. alkoholu zimnego i w 1,18 cz. wrzącego. Chlornik rtęci używa się do konserwowania drzewa, przygotowywania czerwonéj farby anilinowéj, w farbierstwie, do wygryzania na stali i do wyrobu różnych innych przetworów rtęciowych. Świeżo znów do konserwowania drzewa zalecaném jest połączenie $HgCl_2$ 2 KCl otrzymywane za pomocą gotowania karnalitu z tlennikiem rtęci.

Cynober. Cynober (siarnik rtęci) HgS napotyka się i w naturze, jako naturalny cynober w zbitych czerwonych massach, albo w przezroczystych czerwonych kryształach i już za czasów Pliniusza był znany pod nazwą minium. Jednakże cynober do wyrobu farb otrzymuje się zawsze sztucznie i to albo drogą mokrą, albo drogą suchą.

---

[1]) Handlowa rtęć zwykle bywa jeszcze zanieczyszczona różnemi metalami. Oczyszczanie odbywa się albo na zimno przy pomocy stężonego kwasu siarczanego (chlornika żelaza lub chlornika rtęci), albo przez ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem azotnym, lub wreszcie przez rektyfikacyję saméj rtęci.

Drogą suchą cynober otrzymuje się rozcierając 540 cz. rtęci z 75 cz. siarki. W ten sposób otrzymany czarny proszek, przy mierném ogrzewaniu topi się w naczyniach żelaznych, a następnie sublimuje w naczyniach glinianych, lekko zamkniętych, ogrzewanych w kąpielach piaskowych. Odsublimowana massa jest koloru koszenilowo-czerwonego, rozłam ma włóknisty i roztarta dostarcza szkarłatnoczerwonego proszku, tak zwanego preparowanego cynobru. Barwa tego ostatniego jest tém piękniejszą, im czystsze były materyjały użyte do jego wyrobu i im mniéj siarki pozostało nie połączonéj z rtęcią przy otrzymywaniu czarnego proszku. Według niektórych chemików szkarłatnoczerwoną farbę cynobru można jeszcze wzmocnić i uczynić piękniejszą, dodając przed sublimacyją do mięszaniny 1 proc. siarku antymonu, a następnie po roztarciu, wystawiając na działanie rozcieńczonego kwasu azotnego w ciemném miejscu przez całe miesiące, albo też pozostałą siarkę oddalając za pomocą wytrawiania ługiem potażu gryzącego.

Drogą mokrą otrzymuje się cynober wygrzewając biały chloroamidek rtęci $NH_2 Hg Cl$ (otrzymany za pomocą rozkładu sublimatu amoniakiem), roztworem siarki w siarku amonu (Liebig). Według Martinsa dla otrzymania cynobru drogą mokrą należy kłócić (całemi dniami) 1 cz. siarki z 7 cz. rtęci i 2—3 cz. stężonego roztworu wątroby siarczanéj. Według metody Brunnera, za pomocą któréj otrzymuje się najpiękniejszy cynober, mięsza się 114 cz. siarki z 300 cz. rtęci i dla przyspieszenia odczynu dodaje ługu potażowego. Mięszanie dokonywa się najlepiéj, jeżeli obydwa składniki pomieszczamy w dobrze zatkanych flaszach, które przymocowywują się do belki poruszanéj tam i napowrót, za pomocą maszyny parowéj, tartaku i t. p. Otrzymany czarny proszek mięsza się z roztworem 75 cz. potażu gryzącego w 400 cz. wody i ogrzewa w kąpieli wodnéj przy 45° C. Po upływie kilku godzin massa przybiera czerwoną barwę, a wtedy dla ostudzenia przelewa się ją do zimnéj wody, następnie cedzi, przemywa i suszy.

Cynober znajdujący się w handlu, niekiedy fałszowany bywa przez domięszanie minii, tlenniku żelaza lub cynobru chromowego, a od niejakiego czasu również często przez dodawanie gipsu (do 15, a nawet 20 proc.). Przy ogrzewaniu wszystkie te substancyje jako nielotne stanowią pozostałość. Miniję, którą najpospoliciéj dodają do cynobru można wykryć tym sposobem, że po oblaniu kwasem azotanym zafałszowany cynober brunatnieje, z powodu tworzenia się nadtlenku ołowiu, albo też traktowany kwasem solnym wydziela chlor. Czysty cynober łatwo i całkowicie rozpuszcza się w wodosiarku sodu (Na SH).

Piorunian rtęci. Piorunian rtęci $C_2Hg_2N_2O_2$ składa się z 77,06 tlenniku rtęci i 23,94 cz. kwasu piorunowego, który jeszcze nie został dotąd wydzielonym w stanie swobodnym. Według nowszego poglądu, jak się zdaje najpierw podanego przez Gerhardta, piorunian rtęci jest nitrocyjankiem, a mianowicie: cyjankiem metylu, w którym 3 atomy wodoru zastąpione są przez jednoatomową grupę nitrową (NO_2) i 2 atomy rtęci; ztąd jego cząsteczkową formułę można przedstawić:

$$C\begin{matrix}—CN\\—Hg\\—Hg\\—NO_2.\end{matrix}$$

Piorunian rtęci odkrył Howard i ztąd też pierwotnie nawet nazywano go piorunującym proszkiem Howarda.

Piorunian rtęci na wielką skalę otrzymuje się w następujący sposób: przy łagodném ogrzewaniu rozpuszcza się 2 funty rtęci w 10 funtach kwasu azotnego c. wł. 1,33. Następnie dodaje się jeszcze drugie 10 funtów tegoż kwasu i rozdzieliwszy na 6 części, wlewa do 6 retort z tubulusem. Wtedy do tych jeszcze ciepłych cieczy dodaje się 10 litrów alkoholu c. wł. 0,833. Chcąc zaś tę mięszaninę przygotować na miarę nie na wagę, to należy na 1 objętość rtęci użyć $7\frac{1}{2}$

objętości kwasu azotnego i 10 objętości alkoholu. Na małą skalę tę robotę najlepiéj jest odbywać w obszernéj kolbie szklannéj. Po upływie kilku minut rozpoczyna się gwałtowne wydzielanie gazu i tworzy się biały osad, który po ukończeniu reakcyi należy zebrać na filter i przemywać zimną wodą dla oddalenia kwasu. Po przemyciu osadu rozkłada się filter na miedzianéj blaszce leżącéj na porcelanowéj deseczce i suszy na kąpieli wodnéj przy temperaturze niedochodzącéj 100°. Tym sposobem ze 100 części rtęci otrzymuje się 118 —120 części piorunianu rtęci, gdy według teoryi należałoby otrzymać 142 części. Wysuszony piorunian rtęci rozdziela się na małe porcyjki i każdą porcyjkę zawinąwszy w papier odzielnie przechowuje. Piorunian rtęci tworzy białe przezroczyste igły krystaliczne, które ogrzane do 186°, albo za uderzeniem, wybuchają z silnym hukiem. Szczególniéj łatwo wybucha piorunian rtęci położony na żelazie, uderzony żelazem; pomięszany z 30 proc. wody, można łatwo i bez niebezpieczeństwa rozcierać drewnianym tłuczkiem na tafli marmurowéj.

Kapiszony. Piorunian rtęci używa się w wielkiéj ilości do wyrobu kapiszonów do broni palnéj. Kapiszony zrobione są z cienkiéj miedzianéj blachy walcowanéj i często bywają umyślnie rozłupane na boku, aby uniknąć przezto rozrywania ich podczas wybuchu. Massę służącą do naładowywania kapiszonów otrzymuje się przez rozcieranie bukszpanowym tłuczkiem na marmurowéj tafli 100 części piorunianu rtęci zarobionego 30 częściami wody, z 50 cz. saletry, albo z 62,5 częściami saletry i 29 cz. siarki, albo z 60 częściami mąki prochowéj. Tak otrzymaną wilgotną gęstwę rozgarnia się na bibułę i suszy na wolném powietrzu, a następnie ziarnuje przy pomocy sit włosianych. W niektórych fabrykach ziarnko téj massy pomieszczone w kapiszonie przykrywają krążkiem z delikatnéj blaszki miedzianéj, który silnie wtłacza się w massę. Inne zaś fabryki używają do tego celu alkoholowego roztworu szelaku, mastyksu lub sandaraki. Jednakże tych roztworów należy unikać z powodu ich utleniającego działania na miedź. Najodpowiedniejszym jest roztwór mastyksu, w olejku terpentynowym. Jeden kilogram rtęci zamieniony na piorunian rtęci, wystarcza do naładowania 40,000 kapiszonów karabinowych, a 57,000 kapiszonów do strzelb myśliwskich. Jakkolwiek piorunian rtęci znacznie gwałtowniéj i prędzéj w całéj swéj massie wybucha niż proch strzelniczy, to jednakże wybuch jego jest jeszcze odpowiednim do wyrzucania pocisków i na tém téż polega używanie piorunianu rtęci do strzelania kulą bez prochu, lecz tylko przy pomocy kapiszonów np. w pistoletach F l o b e r a.

P l a t y n a.

(Pt=197,4; ciężar właściwy=21,0—23,0).

Platyna w naturze. Platyna znajduje się w naturze tylko w stanie rodzimym i tylko w małych ilościach. Znajdują ją głównie w południowéj Ameryce (w Kolumbii), w pokładach napływowych i na Uralu pod postacią ziarn okrągławych z połyskiem metalicznym, koloru szaro stalowego. W nowszych czasach znaleziono téż platynę w Kalifornii śród piasku złotego, w górach Oregon, w Brazylii, na wyspie Haiti, Borneo, w Australii, a nakoniec niedawno i w Norwegii w okręgu kościelnym Roeraas, pod postacią ziarn wkropionych w spat polny, jak również i w piasku rzeki Ivalo w północnéj Laponii [1]). Że platyna jest nierównie bardziéj

[1]) W kopalniach ołowiu w Ibbenbüren w Westfalii, podobno znaleziono platynę w maju 1870 roku.

rozpowszechnioną niż pierwotnie sądzono, okazuje się z pracy Pettenkofera, który znalazł, że srebro z wyjątkiem oczyszczanego za pomocą wydzielania (t. j. za pomocą otrzymywania osadów mogących zawierać tylko srebro), zawiera zawsze cokolwiek platyny. Platynę odkryli Hiszpanie w Ameryce i uważali ją za srebro. Dopiéro Scheffer 1752 r. okazał, że platyna jest oddzielnym pierwiastkiem metalicznym.

Rudy platynowe. Surowa albo rodzima platyna znajdująca się w handlu pod nazwą rudy platynowéj, właściwie jest mięszaniną platyny z palladem, rodem, irydem, osmem, rutenem, żelazem, miedzią i ołowiem, a prócz tego zawiera zwykle jeszcze ziarna osmu, irydu, złota, żelaza chromowego, żelaza tytanowego, spinelu, cyrkonu i kwarcu. Ziarna takie znajdują się w pokładach napływowych przyniesione wodą po rozkruszeniu skał, w których pierwotnie tkwiły. Boussingault znalazł w południowéj Ameryce w żyłach zwietrzałego syjenitu, pierwotne pokłady platyny. Na Uralu zaś platyna pierwotnie musiała się znajdować w pokładach serpentynu, które skutkiem geologicznych zmian zostały zniszczone i wymyte, pozostawiając w osadzie cięższe minerały, jak np. żelazo chromowe, tytanowe, cyrkon i t. d. Na wyspie Borneo znajduje się ruda platynowa pomięszana z półtorasiarkiem rutenu, któremu Wöhler (1866 r.) nadał mineralogiczną nazwę laurytu.

Berzeliusz (a), Svanberg (b, ic), Bleekerode i Weil (e), znaleźli w rudach platynowych z Uralu (a), Kolumbii (b), Choco (c), Borneo (d) i Kalifornii (e):

	a.	b.	c.	d.	e.
platyny	86,50	84,30	86,16	71,87	57,75
rodu	1,15	3,46	2,16	—	2,45
irydu	—	1,46	1,09	7,92	3,10
palladu	1,10	1,06	0,35	1,28	0,25
osmu	—	1,03	0,97	0,48	0,81
osmoirydu . . .	1,14	—	1,91	8,43	27,65
miedzi	0,45	0,74	0,40	0,43	0,20
żelaza	8,32	5,31	8,03	(	)
wapna	—	0,12	—	8,40	7,70
kwarcu	—	0,60	—	(	)

Według H. Deville'a ilość platyny wynosi przecięciowo w rudach platynowych:

z Kolumbii	76,8—86,20 proc.
„ Kalifornii	76,5—85,50 „
„ Oregonu	50,45 „
„ Australii	59,8—61,40 „
„ Syberyi.	73,5—78,90 „
„ Borneo.	57,75—70,21 „

Roczna produkcyja platyny wynosi 35—50 centnarów niemieckich, z których 28—40 przypada na Ural, a 6—10 na Kolumbiją, Brazyliją i Borneo [1]).

Otrzymywanie platyny z rud. Platyna z rud otrzymuje się w następujący sposób (według dawnéj metody podanéj przez Wollastona, a dziś jeszcze używanéj przez paryzkich fabrykantów Chapuis i Desmoutis et Quennesse n): po przemyciu rudy ogrzewa się ją do ciemnéj czerwoności, a następnie

[1]) Produkcyja platyny między rokiem 1828—1845 wynosiła rocznie 5247½ funt. cłow., a w r. 1870 tylko 4011½ funt. cłow.

traktuje kwasem solnym. Po oddaleniu kwasu solnego traktuje się ją zimną wodą królewską dla rozpuszczenia złota; następnie odfiltrowywa, a zebrany osad wygotowywa się w retortach z nową ilością wody królewskiéj. Wtedy do odbieralnika przechodzi kwas osmny, do roztworu pallad, platyna, rod i cokolwiek irydu, gdy w osadzie nierozpuszczonym pozostają osm, iryd, ruten, żelazo chromowe i tytanowe. Tak otrzymany roztwór zobojętnia się węglanem sodu i rozkłada roztworem cyjanku rtęci, przezco opada pallad jako cyjanek palladu. Roztwór odfiltrowany od tego osadu stęża się przez odparowanie, a następnie rozkłada roztworem salmiaku, przyczém osiada salmiak platynowy (chloroplatynian chlorku amonu $Pt(NH_4)_2Cl_3$) zaledwie że ze śladami irydu. Ta drobna przymieszka irydu ze względów technicznych jest nawet korzystną, albowiem przezto platyna nabiera twardości pożądanéj przy jéj przerabianiu. Tak otrzymany salmiak platynowy wypala się i tym sposobem otrzymuje się metaliczną platynę pod postacią gębczastéj massy, czyli tak zwaną g ą b k ę p l a t y n o w ą; następnie otrzymaną gąbkę platynową ugniata się w żelaznych cylindrach przy pomocy stalowych tłoków, przy temperaturze żywéj czerwoności, dopóki nie nabierze powierzchowności stopionéj platyny i spójności potrzebnéj do dalszéj przeróbki.

Według D e s c o t i l a i H e s s a dla wydzielenia platyny z rud należy je stopić z 2—4 częściami cynku, otrzymaną kruchą massę sproszkować, odsiać i wyługować rozcieńczonym kwasem siarczanym. Przez to cynk i większa część żelaza rozpuszcza się, otrzymany osad uwalnia się od pozostałego żelaza, miedzi i ołowiu przez działanie kwasu azotnego, tak, iż ostatecznie pozostaje tylko platyna nadzwyczajnie rozdrobniona, z łatwością rozpuszczająca się w wodzie królewskiéj; poczém postępuje się jak zwykle. J e a n e t t y (w Paryżu) przez dodatek arsenu czynił platynę łatwo topliwą, a następnie oddalał arsen za pomocą odpędzania.

Postępowanie Deville'a i Debray'a. Najlepszy sposób otrzymywania platyny z jéj rud podali D e v i l l e i D e b r a y 1859 r. Sposób ten polega na tém, że ołów rozpuszcza wszystkie metale rudy platynowéj z wyjątkiem żelaza i osmoirydu. Topiąc w piecu płomienistym rudę platynową z równą ilością blendy ołowianéj (siarku ołowiu), żelazo rozkłada część siarku ołowiu i wydziela ołów metaliczny, na dnie tygla zbiera się osmoiryd, gdy na platynowym regulusie pływa ołowiany żużel. Otrzymany regulus poddaje się kupelacyi w podobny sposób, jak srebro przy wytapianiu z ołowiu, przezco obce metale albo się ulatniają, albo wsiąkają w ściany trzonu, gdy tymczasem pozostałą platynę poddaje się rafinowaniu w tyglach wapiennych. Rafinowanie polega na tém, że ciała zanieczyszczające platynę jak krzem, żelazo, miedź i t. p. wytapiane w tyglu wapiennym tworzą łatwo topliwe związki, z wielką łatwością wsiąkające w porowatą massę tygla. Za materyjał opałowy używa się przy tych robotach mięszaniny tlenu z gazem do oświetlania. Dla stopienia 1 kilogrm. platyny potrzeba 100 litrów tlenu i 300 litr. gazu do oświetlania [1]). Platyna otrzymana według téj metody poddaje się jeszcze pod młot dla nadania jéj pożądanéj spójności.

Własności platyny. Platyna jest metalem prawie srebrnéj białości, jednak z właściwym sobie stalowo szarym odcieniem; posiada żywy połysk metaliczny, jest kowalną, ciągłą i tak miękką, że ją można z łatwością krajać nożyczkami.

---

[1]) Firma J o h n s o n, M a t t h e y i Comp. w Londynie przedstawiła na wystawie powszechnéj 1862 r., blok czystéj platyny ważący $2\frac{1}{2}$ ctr. (wartości 85,000 frc.) jako próbę, że jest w możności według metody D e v i l l e' a i D e b r a y' a wytopić odrazu największe ilości platyny, jakie tylko mogą być potrzebne.

Platynę można wyciągać w druty prawie mikroskopowéj grubości. W tym celu cienki drut platynowy powleka się srebrem i przeprowadza przez drutownicę. Skoro w ten sposób otrzymano już drut jak można najcieńszy, zanurza się go w kwasie azotnym, przez co srebro rozpuszcza się, a pozostaje tylko nienaruszona platyna. Ciężar właściwy platyny jest 21,0—23,0. Platyna daje się skuwać i topić przed dmuchawką tlenowodorną. Według H. Deville'a punkt topliwości platyny leży między 1460°, a 1480°. Platynę odróżniają jako gąbkę platynową, czerń (sadzę) platynową, platynę kutą i platynę topioną. Gąbka platynowa i czerń platynowa są platyną w stanie wysokiego rozdrobnienia i posiadają własność pochłaniania nadzwyczajnie wielkiéj ilości różnych gazów, a mianowicie tlenu. Jeżeli z taką platyną napojoną tlenem, spotyka się wodór, to łączy się on natychmiast z tlenem, platyna więc pośredniczy niejako w tworzeniu się wody. To połączenie następuje zwykle z wydzieleniem tak wielkiéj ilości ciepła, że platyna rozżarza się do czerwoności i wobec tlenu sprowadza zapalenie się wodoru płomieniem. Na tém zjawisku polega budowa krzesiwka chemicznego (gazopyrion, wodorowe krzesiwko Döbereinera).

Czerń platynowa jest platyną rozdrobnioną do tego stopnia, iż przedstawia się jako czarny proszek. Otrzymuje się gotując siarczan lub chlornik platyny z węglanem sodu i cukrem, lub też topiąc platynę z cynkiem i ługując otrzymany alijaż, rozcieńczonym kwasem siarczanym. Czerń platynowa jeszcze łatwiéj pochłania tlen niż gąbka platynowa i z tego też powodu używaną jest do wyrobu octu z alkoholu.

Platynę kutą można przerabiać tak za pomocą odpowiedniéj kupelacyi, jak również i za pomocą przetapiania. Na tém polu szczególniéj zasłużyły się firmy: Heraeus w Hanau, bracia Chapuis, Desmoutis i Quennessen, Godart i Labordenave w Paryżu, a przedewszystkiém Matthey w Londynie.

Użytki. Platyna kuta lub lana służy do wyrobu licznych chemicznych i technicznych przyrządów, które powinny wytrzymywać działanie wysokiéj temperatury i większéj części zwykłych odczynników chemicznych. Niemniéj jednak platynowe naczynia muszą być jak najstaranniéj chronione od działania alkaliów gryzących, saletry topionéj, wolnego chloru, wody królewskiéj, siarki, wątroby siarczanéj, fosforu, stopionych metalów i łatwo redukujących się tlenków metalicznych. Z platyny wyrabiają blachę, druty, tygle, łyżki, końce do dmuchawek, ostrza do piorunochronów, retorty, cęgi, kotły (szczególniéj ważne przy wyrobie kwasu siarczanego) [1]. Daléj używają platyny przy budowie stosów galwanicznych, łyżeczek do musztardy, towarów galanteryjnych, zegarkowych łańcuszków, tabakiérek, lamp właściwego rodzaju polegających na żarzeniu się platyny (zwykle drutu platynowego spiralnie zwiniętego), do powlekania naczyń (a mianowicie parownic) miedzianych, porcelanowych, glinianych i szklannych. Niedawno zastosowano platynę do malowania na porcelanie, dla otrzymywania szarawych odcieni. W Rossyi przez czas jakiś od roku 1828 bito z platyny monetę trzy, pięcio i dziesięciorublową, lecz ukazem z 22 czerwca 1845 r. zakazano dalszego bicia monety platynowéj (któréj wybito tylko w ilości odpowiadającéj wadze 14250 kilogr.) i wypuszczoną wycofano z kursu. We Francyi obecnie wyrabiają z platyny medale pamiątkowe i premijowe. Pierwszy medal platynowy był wybity w roku 1799 przez grawera

[1]) Kocioł platynowy do stężania kwasu siarczanego w ilości 8 tonn (=160 ctr.) dziennie, kosztuje u Johnson, Matthey i Co. 62,500 franków; na 5 tonn (=100 ctr.) 41,000 fr Platyna użyta do wyrobu tego ostatniego kotła, warta jest 27,500 franków.

Duvivier i przedstawiał portret pierwszego konsula. W roku 1788 ofiarowano Ludwikowi XVI zegarek kieszonkowy, w którym osie i zęby wychwytu były z platyny. Tkaniny z drutu platynowego *(Platingas)* bywają używane do oświetlania przy pomocy płomienia gazowego. Według Krauta niektóre druty platynowe mają zawierać baryt albo jego związki.

Alijaże platyny. Platyna łatwo się stapia z różnemi metalami. Z tego rodzaju alijażów najważniejszym jest alijaż otrzymany przez Deville'a, składający się z 78,7 platyny i 21,3 cz. irydu. Jest twardy, kowalny i prawie nieulegający działaniu wody królewskiéj. Alijaże zawierające tylko 10—15 proc. irydu lepiéj wytrzymują działanie odczynników i ognia, niż platyna; są trudniéj od niéj topliwe, twardsze i ztąd wyrabiane z nich naczynia nie tak łatwo tracą swą formę. Według Chapuis, aliaż z 92 cz. platyny, 5 cz. irydu i 3 cz. rodu, również lepiéj wytrzymuje działanie odczynników niż platyna. Według Bolzani'ego alijaż złożony z 13 cz. miedzi i 3 cz. platyny co do barwy, połysku i trwałości jest bardzo podobny do złota. Alijaż złota z platyną używany do przyrządów chemicznych, według Percy'ego ma wybornie wytrzymywać działanie alkaliów gryzących. Równe ilości co do wagi stali i platyny razem stopione wydają alijaż nie mający sobie równego do wyrobu zwierciadeł. Jest on biały i posiada c. wł. 9,862.

Chlorek etylenoplatyny. Chlorek etylenoplatyny ($Pt\,C_2\,H_3\,Cl_2$) otrzymuje się za pomocą wielokrotnego rozpuszczania i odparowywania chlorniku platyny z alkoholem. Jeżeli w bardzo rozcieńczony roztwór takiego osadu zanurzyć kawałki szkła lub porcelany, to następnie takowe, po lekkiém ich wypaleniu, pokrywają się delikatną, zwierciadlistą warstewką metalicznéj platyny. Do wytwarzania lustru platynowego przy ozdabianiu wyrobów porcelanowych, używa się też ciała składem swoim podobnego do chlorku etylenoplatyny.

Srebro.

(Ag=108, cięż. wł. 10,5—10,7).

Srebro w naturze. Srebro w naturze jest dosyć rozpowszechnioném i znajduje się częścią w stanie rodzimym (wtedy zwykle zawiera złoto), częścią zaś w połączeniu z arsenem, antymonem, tellurem i rtęcią; częścią jako siarek lub w połączeniu z innemi siarkami, a rzadko jako tlenek w połączeniach z kwasami.

Najczęściéj znajdowane rudy srebrne są następujące: argentyt, siarek srebra składu Ag_2S zawiera 84—86 proc. srebra; pirargiryt, siarkoantymonion siarku srebra (*dunkles Rothgültigerz*), mający skład $3\,Ag_2\,S, Sb_2S_3 = 2\,SbS_3Ag_3$, zawiera 58—59 proc. srebra; pronstyt, siarkoarsenion siarku srebra (*lichtes Rothgültigerz*), oznaczany formułą $3\,Ag_2\,S, As_2\,S_3 = 2\,As\,S_2\,Ag_3$, zawiera 64—65 proc. srebra; miargiryt, pyrosiarkoantymonion siarku srebra, składu $Ag_2\,S\,Sb_2\,S_3 = 2\,Sb\,Ag\,S_2$, zawiera 36,4 proc. srebra; stefanit, zasadowy siarkoantymonion siarku srebra (*Sprödglaserz*), którego formuła jest $Sb_2\,S_3\,6\,Ag_2\,S = 2\,Sb\,S_3\,3\,Ag_2\,S$, zawiera 67—68 proc. srebra; polibazyt, siarkoantymonion siarku srebra i miedzi składu $(Ag_2SCu_2S)_9\,Sb_2\,S_3 = Sb_2\,S_{21}\,Ag_{18}\,Cu_{18}$, zawiera 64—72 proc. srebra; frajbergit (*Weissgültigerz*), $[(FeS, ZnS, Cu_2S)_4\,Sb_2\,S_2 + (Pb\,S, Ag\,S)_4\,Sb_2\,S_3] = 2\,Sb_2S_{13}\,Ag_2\,Pb_2\,Cu_2\,Fe_2$ (?), zawiera 30—32 proc. srebra.

Prócz tego srebro znajduje się często w błyszczu ołowianym w ilościach zmiennych od 0,01—0,03 proc., a nawet 0,5 proc., a tylko bardzo rzadko dochodzi 1,0 proc.; w rudach miedzianych, a mianowicie w redrutycie, chalkopirycie i filipsycie

(0,02—1,101 proc.), w falercach (porów. str. 51), w rudach cynkowych t. j. blendzie i galmanie i t. d.

Otrzymywanie srebra.

Hutnicze otrzymywanie srebra może się odbywać:

I. Drogą mokrą:
  1) za pomocą amalgamowania:
    a) według metody europejskiéj,
    b) „ „ amerykańskiéj.
  2) za pomocą rozpuszczania i strącania:
    a) według metody Augustyna,
    b) „ „ Ziervogla,
    c) według innych metod hydrometalurgicznych.

II. Drogą suchą:
  1) za pomocą otrzymywania ołowiu srebronośnego,
  2) wydzielanie srebra z ołowiu srebronośnego.
    a) za pomocą kupelowania,
    b) metodą patynsonowania,
    c) odsrebrzając ołów cynkiem,
    d) za pomocą szczerzenia srebra błyskowego czyli kupelowego.

Otrzymywanie srebra metodą wytapiania.

1) Otrzymywanie srebra z rud za pomocą wytapiania bardzo rzadko się praktykuje, gdyż może mieć miejsce tylko wtedy, jeżeli rudy zawierają bardzo wiele srebra rodzimego.

Otrzymywanie srebra za pomocą amalgamowania.

2) Wydzielania srebra za pomocą rtęci czyli przez amalgamowanie, używa się tylko przy rudach bardzo ubogich (a także kamieni miedzianych, wilków kobaltowych i t. d.), zawierających w 1 ctn. cłow. nie więcéj jak 100—120 grm. srebra.

Metoda amalgamowania dawniéj używana w Europie, dzieliła się na cztery następujące roboty: 1) wyprażanie; 2) ortęcianie czyli amalgamowanie; 3) mechaniczne oddzielanie amalgamatu od nadmiaru rtęci i 4) odpędzanie rtęci [1]).

Rudy przeznaczone do amalgamowania mięszają się z 10 proc. soli kuchennéj i dopiéro taką mieszaninę poddaje się wyprażaniu. Tym sposobem odpędza się antymon i arsen, które utlenione na kwas antymonawy i arsenawy zbierają się we właściwych izbach. Daléj działaniem soli kuchennéj i siarku żelaza, utlenionego przez wyprażanie na siarczan tlenniku żelaza, powstają: siarczan sodu, chlornik żelaza i kwas siarkawy. Ten ostatni ulatnia się, chlor z chlorniku żelaza przechodzi do srebra, a żelazo się utlenia i otrzymujemy chlorek srebra i tlennik żelaza. Jednocześnie wytworzone siarczany tlenników miedzi i żelaza, niezmieniony do téj pory siarek srebra utleniają na siarczan, same zaś przechodzą w siarczany tlenków miedzi i żelaza, a powstały siarczan srebra rozkłada się działaniem nie rozłożonéj jeszcze soli kuchennéj i powstaje chlorek srebra i siarczan sodu. Oprócz srebra i inne metale też przechodzą przy tém w chlorki. Po skończoném wyprażaniu, otrzymaną brunatą massę miele się i z dodatkiem wody, rtęci i kawałków żelaza ładuje w beczki do amalgamowania. Następnie beczki wprawiają się w ruch przez 16—18 godzin z szybkością 20—22 obrotów około swéj osi na minutę. Podczas takiego amalgamowania wszystkie ciężkie metale działaniem żelaza zostają ze swych połączeń wydzielone w stanie metalicznym; żelazo łączy się z chlorem, a wydzielone metale z rtęcią wydają ortęcie.

---

[1]) We Freibergu metodę Augustyna, zamiast poprzednio używanéj metody amalgamowania, wprowadzono w 1858 r.

Dla lepszego wyjaśnienia opisanego procesu, przypuśćmy, że mamy wydzielić srebro z rudy następującego składu:

$$(Cu_2\,S,\ Ag_2\,S) + Fe\,S,\ As_2\,S_3,\ Sb_2\,S_3\ ^1).$$

Po wyprażaniu ze solą kuchenną (Na Cl), ruda przybiera z powietrza 30 cząstek tlenu i tworzą się:

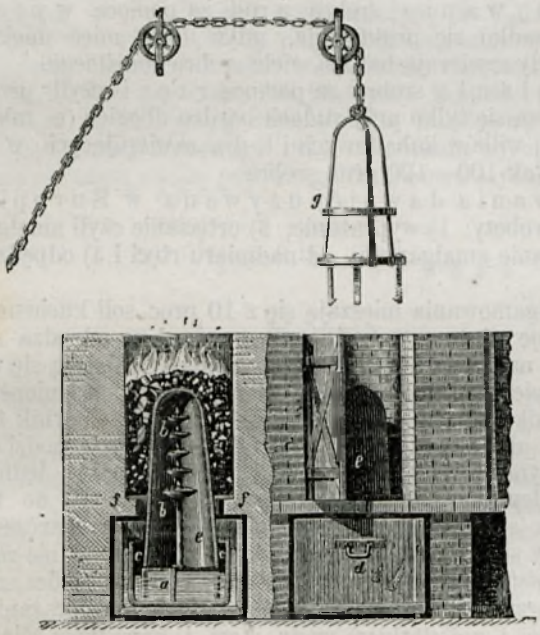
$$\underbrace{Cu_2Cl_2 + 2\,AgCl + FeCl_2 + 3\,N_2SO_4}_{\text{ciała nielotne.}} + \underbrace{As_2O_3 + Sb_2O_3 + 6\,SO_2}_{\text{ciała lotne.}}$$

Ciała nielotne pozostałe na ruszcie i pomieszczone w beczkach do amalgamowania, działaniem żelaza, wody i rtęci wydają:

$$Cu_2Cl_2 + 2AgCl + FeCl_2 + 3SO_4Na_2 + 2\,Fe + nHg = 3\,Na_2SO_4 + Cu_2Ag_2nHg + 3\,FeCl_2.$$

Po skończoném działaniu i wstrzymaniu ruchu obrotowego, amalgamat zbiera się na dnie beczek i ztamtąd wypuszcza otworem zatykanym od zewnątrz szpuntem do drelichowych worków. W tych ostatnich amalgamat ulega mechanicznemu stężaniu, albowiem nadmiar rtęci odcieka do znajdujących się pod workami kamiennych koryt. Aby jednakże jeszcze lepiéj oddzielić nadmiar rtęci, zawiązuje się worki i wyciska je między deskami. Wtedy otrzymuje się już twardy amalgamat [2]), który rozgarnia się na żelaznych talerzach *b b* (fig. 54) i wypala. Talerze te są w środku opatrzone otworami z brzegami wzniesionemi do góry tak, aby jeden talerz można było nasuwać na drugi. Najniższy talerz jest osadzonym na drążku żelaznym stojącym w środku skrzyni *d* napełnionéj wodą. Cała taka talerzowa kolumna jest przykryta żelaznym dzwonem *e*, którego dolne brzegi zanurzone są w wodzie dlatego, aby powietrze nie miało do jego wnętrza żadnego przystępu. Dzwon od zewnątrz ogrzewa się węglami; skutkiem tego rtęć

Fig. 54.



[1]) W tym przykładzie nie będziemy zwracać uwagi na tworzące i ulatniające się chlorki (mianowicie chlorek siarki, chlorek arsenu, chlorek antymonu i t. p.). Kto chciałby się bliżéj poznajomić z odczynami odbywającemi się przy powyższém wyprażaniu, tego odsyłamy do dzieła: B. Kerl. Metallurg. Hüttenkunde 1861: Bd. 1 pag. 65; 1865: Bd. III, p. 217.

[2]) Twardy amalgamat srebra według K e r s t e n a, zawiera: srebra 11,0; rtęci 84,2; miedzi 3,5; ołowiu 0,1; cynku 0,2 proc.

się ulatnia z amalgamatu, a nie mogąc wydostać się na zewnątrz, spotyka się z wodą skrzyni *d* i skrapla. Za pomocą odpowiedniego przyrządu *g* dzwon można podnosić do góry lub opuszczać. Srebro po wypaleniu pozostałe na talerzach wraz z innemi metalami zawartemi w amalgamacie, zowie się srebrem talerzowém (*Tellersilber*, *Anquicksilber*, *Amalgamirmetall*) [1]. Obecnie do oddzielania rtęci od srebra używają powszechnie przyrządu złożonego z obszernéj rury osadzonéj w piecu. Na jeden jéj koniec nasadza się rurę zgiętą pod kątem prostym, gdy drugi szczelnie się zalepia napełniwszy rurę amalgamatem. Zewnętrzny koniec zgiętéj rury zanurza się w wodzie, w któréj zbiera się skroplona rtęć. W ostatnich czasach do wydzielania rtęci z amalgamatu zalecano używanie pary poddanéj wyższemu ciśnieniu. Aby srebro talerzowe oczyścić od zanieczyszczających je metali, obsypuje się je węglem i przetapia w tyglach grafitowych. Jednakże jeszcze takie przetopione czyli rafinowane srebro zawiera w jednéj grzywnie (16 łutach) 3—5 łutów miedzi, od któréj trzeba je uwolnić za pomocą kupelacyi lub rafinowania.

Amalgamowanie amerykańskie. Amalgamowania amerykańskiego używają tylko w Meksyku, Peru i Chili. Rudy przeznaczone do amalgamowania (głównie pronstyt, falerc, a rzadko srebro rogowe lub rodzime), tłuką się na sucho bez poprzedniego płukania i mielą z wodą na bardzo delikatny proszek, ponieważ od tego zależy udanie się całéj roboty. W młynach do mielenia rudy kamienie młyńskie są z porfiru lub bazaltu. Dla zmielenia 6—8 ctnr. potrzeba około 24 godzin, przyczém robotnik w pewnych odstępach czasu tyle musi dolewać wody, aby mlewo było ciągle rzadko szlamowatém. Gotowy szlam przenosi się na pochyłą podłogę dziedzińca, wyłożoną taflami kamiennemi, aby spadająca woda deszczowa mogła odpływać. Najpierw dodaje się soli kuchennéj, a następnie po kilku dniach dodaje się magistralu t. j. wyprażonego i miałko roztartego chalkopirytu (Fe Cu S_2) w ilości $^1/_2$—3 proc., który dokładnie mięsza się z rudą za pomocą deptania. Następnie, potrochu dodaje się sześć razy tak wielką ilość rtęci, jaką jest ilość srebra zawartego w rudzie (wcielanie, *Incorporation*). Deptanie powtarza się codziennie przez 2—5 miesięcy, tak długo, aż można przypuszczać, iż odsrebrzanie już się zupełnie skończyło. Wtedy dla oddzielenia amalgamatu, tak wyrobioną breję przemywa się w murowanych cysternach, a zebrany amalgamat w drelichowych workach uwalnia się od nadmiaru rtęci i poddaje przepędzaniu. Teoryja tego amalgamowania jest następująca: chalkopiryt przez wyprażanie przechodzi w siarczan tlenniku miedzi i siarczan tlenniku żelaza, które z solą kuchenną rozkładają się na siarczan sodu, chlornik miedzi i chlornik żelaza. Te chlorniki działając na srebro odstępują mu część swego chloru powodując tworzenie się chlorku srebra, a same redukują się na chlorki. Jednocześnie z tém srebro, obecne pod postacią siarczanu, odrazu rozkłada się z solą kuchenną na siarczan sodu i chlorek srebra. Nadto uchlarzające działanie chlorników miedzi i żelaza rozciąga się i na siarek srebra i inne siarki metaliczne. Chlorek srebra rozpuszcza się w soli kuchennéj, a z tego roztworu rtęć strąca srebro i sama przechodzi w chlorek rtęci (kalomel), gdy strącone czyste srebro rozpuszcza się w nadmiarze rtęci. Metoda amerykańskiego amalgamowania jest połączona ze stratą olbrzymiéj ilości rtęci, ponieważ na każdą cząstkę zredukowanego chlorku srebra tworzy się jedna

---

[1]) Srebro talerzowe z Freibergu, według Lampadiusa zawiera:

srebra . . .	75,0 proc.
rtęci	0,7 „
miedzi . . .	21,2 „
ołowiu . . .	1,5 „

Srebro rafinowane z Freibergu według Plattnera zawiera:

srebra . . .	71,55 proc.
rtęci	28,01 „

cząstka chlorku rtęci i wymaga bardzo wiele czasu; lecz za to potrzebuje też tak mało pracy i paliwa, iż pozwala na przerabianie rud nawet tak ubogich, iż nie opłaciłoby się ich przerabianie według innych metod.

Metoda Augustyna. Metoda Augustyna czyli tak zwane solne ługowanie, jest najdawniejszą metodą hydrometalurgiczną, używaną do wydzielania srebra. Ta metoda polega na otrzymywaniu łatwo rozpuszczalnego podwójnego chlorku, który się tworzy, jeżeli chlorek srebra spotyka się z nadmiarem stężonego gorącego roztworu soli kuchennéj. Ze stężonego roztworu takiego podwójnego chlorku, miedź całkowicie strąca srebro. Metody Augustyna głównie używa się do wydzielania srebra z kamieni miedzianych. W tym celu te ostatnie, po rozkruszeniu i zmieleniu na delikatną mąkę, wyprażają się najpierw bez soli kuchennéj, a następnie po raz drugi ze solą kuchenną. Przy pierwszém wyprażaniu tworzy się pierwotnie siarczan tlenniku żelaza i siarczan tlenniku miedzi, a następnie przy wyższéj temperaturze, skoro już wszystek siarczan żelaza i część siarczanu miedzi ulegnie rozkładowi, powstaje i siarczan srebra. Skutkiem tego prażonka z pierwszego wyprażania zawiera: tlennik żelaza, tlennik miedzi, trochę siarczanu tlenniku miedzi i siarczan srebra. Przy drugiém wyprażaniu siarczan srebra przechodzi na chlorek srebra, a ten ostatni z prażonki ługuje się za pomocą stężonego gorącego roztworu chlorku sodu. Poczém z otrzymanego tym sposobem roztworu podwójnego chlorku srebra i sodu, srebro strąca się miedzią, z powstałego zaś chlorku miedzi, miedź znów strąca się żelazem.

Metoda Claudeta. Piryty używane w fabrykach kwasu siarczanego do otrzymywania kwasu siarkawego, po największéj części zawierają miedź. Z tego powodu prażonka z tych pirytów, jak to już było nadmienioném wyżéj w nowszych czasach stała się ważnym materyjałem surowym do otrzymywania miedzi, przyczém jednak i zawarte w niéj srebro nie zostało pominiętém. Niedawno metalurgowi F. Claudet w Londynie udało się wynaleźć ekonomiczny i nader korzystny sposób otrzymywania srebra z tych prażonek. Według wydanego na to patentu, srebro znajdujące się w ługach jako podwójny chlorek sodu i srebra, przed strąceniem miedzi oddziela się jako jodek srebra. Ten ostatni zawiera chlorek miedzi, chlorotlenek miedzi i niewielkie ilości zasadowych soli ołowianych i tlenniku żelaza. Wytrawia się go więc kwasem solnym, aby rozpuścić połączenia miedziane i następnie ogrzewa z wodą i cynkiem metalicznym, przyczém wywiązuje się wodór *in statu nascendi*, który wydziela srebro metaliczne i tworzy rozpuszczalny jodek cynku, służący do strącania nowéj ilości srebra. Jak się z tego pokazuje, strącanie srebra może się odbywać ciągle przy pomocy tegoż samego jodu, a może być, że nawet jod możnaby zastąpić tańszym od niego bromem.

Metoda Ziervogla. Przy metodzie Ziervogla, czyli ługowaniu wodném, z początku postępowanie jest zupełnie takież same, jak przy metodzie Augustyna, a różnicę spotykamy dopiéro przy wyprażaniu, które tutaj odbywa się bez pomocy soli kuchennéj. Prażonka otzymywana według Ziervogla bez soli kuchennéj, głównie składa się z siarczanu srebra, siarczanu tlenniku miedzi i znacznych ilości tlenniku miedzi i tlenniku żelaza. Ługując prażonkę wrzącą wodą oddziela się siarczan srebra i siarczan miedzi, które przechodzą do roztworu, z którego za pomocą miedzi metalicznéj strąca się srebro metaliczne i otrzymuje siarczan miedzi. W okolicach Mansfeld metody Ziervogla używają już od wielu lat. Jest ona nie tak skomplikowaną jak metoda Augustyna, ługowanie odbywa się łatwiéj, wyprażanie i robota mniéj kosztują, lecz za to wyprażanie jest trudniejszém, potrzeba znacznie bogatszych rud miedzianych i pozostają znacznie bogatsze odpadki. Metody Ziervogla uży-

wać nie można, jeżeli przy srebrze znajduje się arsen lub antymon, ponieważ tworzą się arseniany i antymoniany srebra nierozpuszczalne w wodzie. Ołów powoduje zsiąkiwanie się kamieni, co znowu bardzo utrudnia wyprażanie.

Różne inne metody hydrometalurgiczne. Inne metody hydrometalurgiczne, które zresztą zaledwie przechodzą granicę prób, są następujące:

Według H a u e r a rudy wyprażają się z solą kuchenną, podobnie jak przy europejskiém amalgamowaniu, aby srebro zamienić na chlorek srebra, który następnie ługuje się tiosiarczanem sodu (niewłaściwie nazywanym podsiarkonem sodu), a z otrzymanego roztworu srebro strąca się miedzią albo cyną.

P a t e r a zmuszony trudnościami jakie przedstawia ługowanie według A u g u s t y n a za pomocą gorącego stężonego roztworu soli kuchennéj, również proponuje używanie tiosiarczanu sodu. Podobne postępowanie zalecał także i P e r c y, który nadto zwraca uwagę na zastosowanie chlorku wapna i chloru do otrzymywania chlorku srebra. Już R i v e r o i G m e l i n radzili, aby rudy srebrne po wyprażeniu z solą kuchenną wygrzewać z roztworem amoniaku. Z otrzymanego tym sposobem amoniakalnego ługu chlorku srebra, ten ostatni strąca się kwasem siarczanym i przetapia z właściwym redukującym topnikiem. Wreszcie zasługuje tu jeszcze na wspomnienie tak zwane ł u g o w a n i e k w a s e m s i a r c z a n y m, które polega na tém, że kamienie miedziane lub czarną miedź zawierającą srebro, wytrawia się gorącym rozcieńczonym kwasem siarczanym, przyczém tworzy się siarczan miedzi, który przechodzi do roztworu, a w osadzie pozostaje srebro, które następnie wydziela się drogą suchą za pomocą przetapiania z ołowiem.

Otrzymywanie srebra drogą suchą. O t r z y m y w a n i e s r e b r a z r u d p r z y p o m o c y o ł o w i u polega:

1) na tém, że ołów może z siarku srebra odciągać siarkę, przyczém sam przechodzi w siarek ołowiu i wydziela srebro:

$$Ag_2 S + n\,Pb \text{ dają } Ag_2 Pb\,(n-1) + Pb S.$$

Inne siarki metaliczne a szczególniéj siarek miedzi i siarek żelaza prawie, że nie ulegają działaniu ołowiu. Produktami otrzymanemi za pomocą tego rodzaju przetapiania są: o ł ó w z a w i e r a j ą c y s r e b r o i k a m i e ń n i e z a w i e r a j ą c y s r e b r a, złożony z siarku ołowiu, siarku miedzi i siarku żelaza. Wydzielanie srebra przy pomocy ołowiu, jest tu tém zupełniejsze, im ruda zawiera mniéj miedzi;

2) na utleniającém działaniu tlenku i siarczanu tlenku ołowiu na siarek srebra, przyczém wydziela się ołów zawierający srebro i ulatnia kwas siarkawy:

$$Ag_2 S + 2\,Pb\,O \text{ dają } Pb_2 Ag_2 + S O_2$$
$$Ag_2 S + Pb\,SO_4 \text{ dają } Pb\,Ag + 2\,SO_2;$$

3) na odtleniającém działaniu ołowiu na tlenek srebra i siarczan tlenku srebra:

$$Ag_2 O + 2\,Pb \text{ dają } Ag_2 Pb + PbO$$
$$Ag_2 SO_4 + 3\,Pb \text{ dają } Ag_2 Pb + 2\,PbO + 2\,SO_2;$$

4) na większém powinowactwie srebra do ołowiu, jak do miedzi. Jeżeli bowiem miedź zawierającą srebro topić z ołowiem, to tworzy się mięszanina łatwo płynnego ołowiu zawierającego srebro i trudnotopliwego alijażu ołowiu z miedzią. Pierwszy od drugiego można oddzielić za pomocą ostrożnego wytapiania.

Otrzymywanie ołowiu srebronośnego.

O ł o w i e n i u (*Bleiarbeit*), czyli wytapianiu z ołowiem poddają się tak właściwe rudy srebrne, jak i niektóre wyprażane rudy pirytowe, wyprażane lub nie wyprażane rudy miedziane i ołowiane, wyprażany srebronośny arsen surowy (*Scherbenkobalt*). Główny proces téj metody polega na tém, że materyjały przeznaczone do odsrebrzania wytrawiają się stopionym ołowiem. Skutkiem czego równie jak przy przerabianiu galeny srebronośnéj, otrzymuje się srebronośny o ł ó w h u t n i c z y.

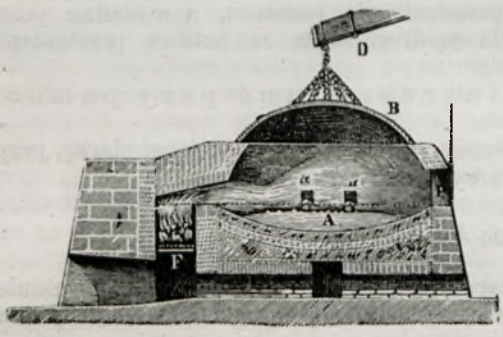
Odsrebrzanie ołowiu może się odbywać:

1) w piecu kupelowym;
2) metodą patynsonowania;
3) za pomocą cynku.

Kupelowanie.

K u p e l o w a n i e m (*Treiben, Treibarbeit*) ołowiu trudnią się równie w hutach srebrnych jak i ołowianych. Kupelowanie polega na tém, iż za pomocą prostego utleniającego przetapiania, łatwo utleniający się ołów oddziela się od metalów trudno lub całkiem nieutlaniających się działaniem tlenu powietrza. Powstały tlenek ołowiu albo bywa oddalanym przez upuszczanie, albo też wsiąka w porowaty trzon. Tym sposobem ciągle odnawiająca się powierzchnia ołowiu metalicznego będzie się tak długo utleniać, dopóki alijaż zawierać będzie ołów, tak iż wreszcie na trzonie pozostaje samo tylko s r e b r o s u r o w e czyli b ł y s k o w e. P i e c k u p e l o w y jestto poprostu okrągły piec płomienisty, z przybudowaném na boku ogniskiem *F* (fig. 55). Trzon *A* jest półkulisto wgłębiony i opatrzony półkulistą przykrywą *B* zbudowaną z blachy żelaznéj, od zewnątrz oblepionéj gliną ogniotrwałą. Tę przykrywę można spuszczać lub podnosić za pomocą żórawia *D*. Trzon *A* wybija się massą z przemytego popiołu, lub co lepiéj jeszcze z marglu wapiennego. W środku trzonu znajduje się małe zagłębienie, w którém zbiera się wytopione srebro. W obmurowaniu, które otacza zagłębienie trzonu i jest zbudowane z ciosowych kamieni, czyli w tak zwanym w i e ń c u pieca, znajdują się: 1) otwory dla glejty, które podczas wytapiania zalepiają się tą samą glinką z jakiéj jest zbudowany trzon aż do poziomu stopionego ołowiu metalicznego, aby tym sposobem glejta, w miarę swego powstawania, mogła odpływać na zewnątrz. Ponieważ jednak ilość topionego ołowiu ciągle się zmniejsza, a ztąd i jego poziom ciągle się zniża, potrzeba przeto przez wygrzebywanie poniżać w tych otworach i rynienkę służącą do odpływu glejty; 2) otwór wylotowy znajdujący się zazwyczaj naprzeciw progu ogniskowego, a służący do nakładania rudy lub namiaru; 3) otwory miechów *a* i *a*.

Fig. 55.



Kupelowanie trwa dopóty, dopóki pozostające na trzonie samo srebro nie zacznie się powlekać tak delikatną warstewką glejty, iż takowa zdaje się równie szybko znika jak i powstaje. To znikanie i powstawanie téj warstewki charakteryzuje się grą barw, czyli tak zwanym „z y r k a n i e m albo b ł y s k a n i e m s r e b r a.“ Skoro to nastąpi przerywa się dalsze opalanie, a skrapiając wodą

studzi się powierzchnię płynnego metalu, w skutek czego tenże krzepnie i wyjmuje się z pieca srebro tak zwane z y r k o w e lub b ł y s k o w e. Odpływający tlenek ołowiu przy stygnięciu krzepnie w łuszczkowatokrystaliczną, żółtawą albo różowawą massę czyli glejtę.

Patynsonowanie. Jeżeli ołów zawiera bardzo mało srebra, to kupelowanie już się nie opłaca. W ogólności przyjmują jako zasadę, iż do kupelowania można używać tylko ołowiu zawierającego nie mniéj jak 0,12% srebra. Ponieważ jednak wiele rud angielskich dostarcza ołów zawierający zaledwie tylko 0,03—0,05% srebra, a więc już za ubogi do kupelowania, ztąd P a t t y n s o n w Newcastle w r. 1833 przedsięwziął próby, które doprowadziły go do odkrycia sposobu stężania ołowiu. To stężanie czyli wzbogacanie ołowiu odbywa się za pomocą pewnego rodzaju cząstkowego krystalizowania i od imienia swego wynalazcy zowie się p a t y n s o n o w a n i e m. Metodą patynsonowania można przerabiać tak ubogi ołów (do 0,009 proc. srebra), iż uboższym jest tylko ołów handlowy, prawie że nic nie zawierający srebra. Jednakże już nawet i do stężania ołowiu dosyć bogatego, używają nieraz tejże saméj metody.

Patynsonowanie jakie obecnie jest praktykowane w Stolbergu pod Akwisgranem, nad rzeką Labn i w Górnym Harcu, zasadza się na tym fakcie, że jeżeli ołów, zawierający srebro, topić w kotle żelaznym, to przy równomiernem i powolném studzeniu stopionéj massy, osadzają się kryształy (ośmiościany poprzerastałe na swych wierzchołkach) zawierające mniéj srebra niż topiony ołów. Kryształki te zbierają się za pomocą sitowatych czerpaków, a w kotle pozostaje płynny alijaż, zawierający znacznie więcéj srebra niż pierwiastkowa ruda. Jeżeli zebrane kryształki na nowo podobnież przetapiać, to otrzymuje się nową seryję kryształów zawierającą jeszcze mniéj srebra jak poprzednie. Przy takiém krystalizowaniu, kryształy w danéj partyi, tworzące się najpierwéj są najuboższe i im są późniejsze, tym są bogatsze. Ołów, który przeszedł szereg takich stężań, rozdziela się tym sposobem na część mniejszą obfitującą w znaczną ilość srebra czyli o ł ó w b o g a t y (0,5—1,5 proc. srebra) i na większą mniéj w srebro obfitą, czyli o ł ó w u b o g i (0,001—0,003 proc. srebra). Jako najwyższą granicę do któréj doprowadzać można z korzyścią zbogacanie ołowiu, podają 2½ proc. srebra. Granice wyczerpywania kryształów przy pojedynczych krystalizacyjach, w różnych hutach patynsonowych bywają rozmaite. Najużywańsze systemy są: trójkowy i ósemkowy, czyli t r ó j k o w a n i e i ó s e m k o w a n i e. W pierwszym, przy każdéj krystalizacyi wyczerpuje się ⅔, w drugim ⅞ pierwotnéj zawartości kotła, tak, że odnośnie pozostaje w kotle tylko ⅓ lub ⅛ stopionego ołowiu. Pierwszy sposób wymaga większéj liczby robotników i kotłów i używa się tylko przy bogatszym ołowiu, a ósemkowanie zaleca się przy ołowiu bardzo ubogim.

B o u d c h e n przy tém postępowaniu wprowadził zmianę polegającą na tém, że kryształy nie wybierają się, lecz mięszają z płynną massą; tym sposobem przeszkadza się ich wzajemnemu zrastaniu się, a skutkiem tego i zatrzymywaniu znaczniejszéj ilości ołowiu zawierającego więcéj srebra.

Nakoniec zbogacony ołów oddziela się od kryształów, spuszczając go otworem w spodzie kotła. W każdym jednak razie przy patynsonowaniu na raz przerabiają się zawsze wielkie ilości (około 200 ctnr), aby czas stygnięcia mógł być jak najdłuższy.

Otrzymany tym sposobem b o g a t y o ł ó w, odsrebrza się przez kupelowanie. W hucie Fridrichshütte pod Tarnowicami, 100 funtów bogatego ołowiu wydaje 1,28 funt. srebra.

Odsrebrzanie za pomocą cynku. O d s r e b r z a n i e o ł o w i u z a p o m o c ą c y n k u, oparte na badaniach K a r s t e n a (1841 r.), dopiéro w roku 1850

zastosowaném zostało przez Parkesa; następnie Roswag, Corduriè (w Tuluzie) i inni rozwinęli je i zastosowali na większą skalę. Sposób ten, który jak to obecnie można sądzić, zupełnie zastąpi patynsonowanie, polega na następujących faktach: 1) że ołów i cynk nie tworzą ze sobą żadnych alijażów; 2) że srebro łatwiéj łączy się z cynkiem, jak z ołowiem.

20 ctnr. ołowiu hutniczego [1]) wkłada się do żelaznego kotła, po stopieniu dodaje się 1 ctnr. cynku i po staraném wymięszaniu pozostawia tak długo w spokoju, dopóki cynk zbierający się u góry nie skrzepnie na ciastowatą massę, którą potrzeba zgarnąć. Według dawniejszéj metody, cynk od srebra oddzielał się za pomocą odpędzania. Po skończoném odpędzaniu, pozostałość z dodatkiem ołowiu poddaje się zwykłemu kupelowaniu. Odpędzony cynk służy do odsrebrzania nowéj ilości ołowiu. Według nowéj metody, wprowadzonéj przez Corduriè, cynk oddziela się za pomocą przegrzanéj pary wodnéj przy temperaturze czerwoności ($Zn+H_2O=ZnO+H_2$). Ołów hutniczy otrzymany po odsrebrzaniu za pomocą cynku, oczyszcza się od tegoż, albo ogrzewając go, z chlorkiem ołowiu (według sposobu Herbsta i Wassermanna), albo też z mięszaniną siarczanu ołowiu i chlorku sodu (według metody Pirath'a), lub wreszcie z chlorkiem potasu ze Stassfurtu lub Kałusza według metody podawanéj w Górnym Harcu, przyczém powstaje chlorek cynku ($Zn+Pb\,Cl_2=Pb+Zn\,Cl_2$). Według Flacha należy ołów, zawierający cynk przekładać warstwami żużlu pudlowego i wypalać w piecu szybowym; wtedy cynk przechodzi w żużel lub się ulatnia. Metody Flacha używają prawie wszędzie w Niemczech, we Francyi i w Anglii, a mianowicie w wielkiéj hucie ołowianéj M. Guillem i Comp. w Marsylii, która produkuje rocznie 300,000 ctnr. ołowiu i 14,000 kilogrm. srebra, jak również w hucie Locke, Blachett i Comp. w Newcastle-on-Tyne.

Szczerzenie srebra błyskowego. Srebro otrzymywane według którejkolwiek z powyżéj opisanych metod, nigdy nie jest czystém, lecz zawsze zawiera obce metale. Nawet przy kupelowaniu nigdy nie można doprowadzić utleniania do tego stopnia, aby wszystkie obce metale zostały utlenione i zwykle srebro błyskowe nie zawiera więcéj jak 95 proc. czystego srebra (w Tarnowicach, jak to było już nadmienioném, tylko 93,7 proc.). Oczyszczanie srebra od zanieczyszczeń, czyli otrzymywanie srebra szczerego nazywa się szczerzeniem srebra. Jeżeli srebro nie zawiera żadnych innych metalów, oprócz ołowiu, to szczerzenie właściwie nie jest niczém inném, jak tylko dalszém kupelowaniem. Lecz to ostatnie nie odbywa się już w wielkich piecach kupelowych, ale w ogniskach znacznie mniejszych. Jeżeli jednak ołów nie znajduje się w przeważnéj ilości, w takim razie trzeba go nieco dodać i dopiero wtedy rozpocząć dalsze kupelowanie. Przy tém ostatniém zawsze powstaje cokolwiek glejty ołowianéj, która jednak nie odpływa swobodnie tak jak w wielkich piecach kupelowych, lecz wsiąka w ściany kupeli, czyli naczynia w którém odbywa się szczerzenie. Używane w tym celu kupele, robią się z popiołu z kości lub marglu. W ogólności można odróżnić trzy rodzaje szczerzenia srebra: 1) szczerzenie w kupelach, t. j. parownicach lub pierścieniach żelaznych wyłożonych popiołem z kości palonych, w strumieniu powietrza z miechów; 2) szczerzenie w muflach i 3) szczerzenie w piecach płomienistych. Ostatnia metoda jest najprostszą i najkorzystniejszą. 100 części srebra błyskowego daje 96,8 cz. srebra palonego, czyli szczerego, zawierającego 99,9 proc. czystego srebra.

---

[1]) W hucie w Call w Eifel 1000 kilogr. ołowiu hutniczego przecięciowo zawiera 0,25 kilogr. srebra.

Produkcyja. Roczną produkcyję srebra oceniają mniéj więcéj według danych z r. 1871, na 200 milionów marek niemieckich (blizko 70 milionów rubli); z tego:

Rossyja produkuje za summę. . . .	1,500,000	talarów
Szwecyja i Norwegija	500,000	„
Wielka Brytanija	1,620,000	„
Prusy	3,741,000	„
Saksonija	920,000	„
reszta Niemiec	1,800,000	„
Austryja	80,000	„
Francyja	2,100,000	„
Hiszpanija	425,000	„
Oceanija	4,900,000	„
Chili	7,600,000	„
Boliwija.	600,000	„
Peru.	5,480,000	„
Ecuador	240,000	„
Brazylija.	18,000	„
Meksyk.	30,000,000	„
Stany Zjednoczone	600,000	„

Produkcyja w Prusach w 1870 r. wynosiła:

na Szlązku	15,447	funtów
w Saksonii pruskiéj	34,918	„
w Westfalii, Prusach Nadreńskich i Ks. Hessko-Nassauskiém .	43,120	„
w Hanowerze	31,768	„
	125,260	funt. celn.

za ogólną summę 3,741,391 talarów.

Chemicznie czyste srebro. Chemicznie czyste srebro otrzymuje się rozpuszczając srebro zawierające miedź, albo srebro błyskowe w kwasie azotnym i strącając je z tego roztworu solą kuchenną, lub kwasem solnym pod postacią chlorku srebra. Ten ostatni redukuje się następnie na czyste srebro wrzucając go do stopionego węglanu potasu, albo wypalając z kalafoniją i węglanem potasu. Drogą mokrą chlorek srebra redukuje się mięszając go z cynkiem i rozcieńczonym kwasem solnym ($2\,AgCl+Zn+ClH=ZnCl_2+Ag_2+ClH$). Fr. Gutzkow (1870 r.), otrzymuje chemicznie czyste srebro dodając siarczanu srebra do ciepłego roztworu siarczanu tlenku żelaza; przy tém tworzy się siarczan tlenniku żelaza i opada srebro metaliczne, które po dekantowaniu i przemyciu, przetapia się w tyglu.

Własności srebra. Czyste srebro jest barwy białéj, połysku silnego, który przez polerowanie można jeszcze powiększyć. W rozłamie przedstawia się więcéj stopioném i zbitém, jak zadziorowém. W czystym stanie jest najmiększém i posiada dźwięk przytłumiony. Jest nadzwyczajnie rozciągliwém i giętkiém i pod tym względem z wyjątkiem złota przechodzi wszystkie inne metale. Najmniejsza domięszka innych metali zmniejsza tę jego własność; przeciwnie, obecność miedzi nie jest szkodliwą, a obecność złota jest nawet korzystną. Za to znów ołów lub antymon, pod tym względem działają bardzo szkodliwie. Przez topienie z węglem srebro traci na giętkości i przy przerabianiu pod młotem i między walcami dostaje rys i pęka. Przez przetapianie srebra w tyglach grafitowych własności

ego nie ulegają zmianie. Ciężar właściwy srebra jest około 10,5, a przez kucie można go zwiększyć aż do 10,7. Absolutna wytrzymałość srebra jest mniejsza, jak wytrzymałość miedzi. Przy ogrzewaniu srebro rozszerza się między 0—100°, o $^1/_{524}$ i topi się przy 916° (według Devilla). Przy bardzo wysokiéj temperaturze, którą można otrzymać tylko przy pomocy mięszaniny wodoru z tlenem, zwierciadeł palących albo bateryj galwanicznych, srebro się ulatnia [1]). Srebro topione w przystępie powietrza pochłania tlen, który uchodzi przy stygnięciu srebra, czemu często towarzyszy pewnego rodzaju szmer i wypryskiwanie stopionego srebra (*Spratzen* albo *Sprützen*). Srebro zawierające troszkę ołowiu albo około 1 proc. miedzi, krzepnie spokojnie i z zaklęsłą powierzchnią przybierając po oziębieniu mniejszą objętość jak tę, którą posiada w stanie płynnym. Srebro nie ulega działaniu słabych kwasów, jednakże w kwasie azotnym rozpuszcza się już na zimno, a w kwasie siarczanym na gorąco.

Alijaże srebra. Srebro z ołowiem, cynkiem, bizmutem, cyną, miedzią i złotem, tworzy alijaże, z których alijaż z ołowiem jest ważnym ze względu na otrzymywanie srebra. Lecz najważniejszym jest alijaż z miedzią, ponieważ czyste srebro, jako za miękkie, nigdy nie przerabia się samo, lecz tylko z dodatkiem miedzi. Takie alijaże są twardsze i dźwięczniejsze jak czyste srebro. W Niemczech dawniéj prawie powszechnie, a obecnie gdzieniegdzie, oznaczają w ten sposób ilość czystego srebra zawartego w danym alijażu, że podają liczbę łutów czystego srebra zawartą w jednéj grzywnie (*Mark*). Jedna grzywna = 16 łutów, jeden łut = 18 gran. Szczera grzywna (*feine Mark*) = 16 łutów czystego srebra, mięszana grzywna (*rauche* albo *beschickte Mark*) zawiera srebro i miedź w rozmaitych stosunkach. Srebro dwunastołutowe, albo srebro dwunastéj próby jest srebrem, które w grzywnie zawiera 12 łutów srebra i 4 łuty miedzi. We Francyi od roku 1870 i prawie powszechnie w Niemczech, czyste srebro oznaczają $^{1000}/_{1000}$, a ilość czystego srebra wyrażają w częściach tysiącznych. Gdyby monety srebrne we wszystkich krajach posiadały tenże sam skład stosunkowy, to wzajemna wymiana monet byłaby nadzwyczajnie prostą, bo dla oznaczenia wartości obcych pieniędzy potrzebaby je tylko zważyć. Ponieważ jednak tak nie jest, więc najpierw oznacza się ich ciężar (*Schrot*), a następnie ilość zawartego w nich czystego srebra (*Korn*, *Feingehalt*) i podaje ile sztuk danéj wartości można wybić z jednéj grzywny, czyli oznacza się stopę monetarną.

W Niemczech, aż do roku 1857 stopę monetarną stanowiła grzywna kolońska, czyli związkowa. Z jednéj takiéj grzywny (=233,855 grm.) wybijano 14 talarów według stopy czternasto-talarowéj; 24½ guldenów lub 49 półguldenów według stopy 24½ guldenowéj; 20 guldenów konwencyjnych według stopy 20 guldenowéj.

Nowa stopa monetarna. Wiedeńskim traktatem mennicznym z 24 stycznia 1857 r. uchwalono dla wszystkich krajów niemieckich i austryjackich następujące ustawy:

1) za podstawę stopy monetarnéj służy jeden funt cłowy, czyli ½ kilograma;

2) opierając się tylko na wartości czystego srebra, ustawy menniczne w wymienionych państwach mają być urządzone w ten sposób, aby zależnie od tego czy mają być bite talary lub guldeny, z jednego funta wybijano: *a*) 30 talarów stopy trzydziestotalarowéj (zamiast czternastotalarowéj); *b*) 45 guldenów stopy czterdziestopięcioguldenowéj lub *c*) 52½ guldenów stopy 52½ guldenowéj (zamiast stopy 24½ guldenowéj);

---

[1]) Niedawno Stass (w Brukselli 1869 r.) w celu otrzymania chemicznie czystego srebra, przedystylował ponad dmuchawką tlenowodorną 50 gramów srebra.

3) waloru talarowego są wszystkie monety, bite według stopy 30-talarowéj; guldeny austryjackie należą do stopy 45-guldenowéj, a guldeny południowo-niemieckie do stopy $52\frac{1}{2}$ guldenowéj;

4) ilość czystego srebra czyli szczerość monety już się więcéj nie wyraża w łutach, lecz podobnież jak w Anglii i we Francyi w częściach tysiącznych;

5) skład stosunkowy monety związkowéj jest następujący:

900 cz. srebra,
100 cz. miedzi.

Według tego $13\frac{1}{2}$ dwutalarówek lub 27 pojedynczych talarów związkowych, powinno ważyć dokładnie jeden funt cłowy [1]). Brak lub nadmiar czystego srebra nie powinien nigdy więcéj wynosić jak trzy tysiączne, a pod względem ciężaru pojedynczych talarów nie powinien przechodzić czterech tysiącznych całkowitéj wagi.

6) Monety zdawkowéj nigdy nie można bić z niższéj stopy, jak $34\frac{1}{2}$ talarów waluty talarowéj; $51\frac{3}{4}$ guldenów waluty austryackiéj i $60\frac{3}{8}$ guldenów waluty południowo-niemieckiéj. Pruskie dziesięciogroszówki w jednéj całości zawierają 0,666, pięciogroszówki 0,520, dwu i półgroszówki 0,375, saskie nowe dwugroszówki (2 Neugroschen) 0,312, saskie 1 i nowe półgroszówki 0,229, a pojedyncze srebrne grosze 0,220 cz. czystego srebra. Inaczéj mówiąc średnio z jednego funta czystego srebra jest:

414	sztuk	po	$2\frac{1}{2}$	srebrnych	groszy
1035	„	„	1	„	„
2070	„	„	$\frac{1}{2}$	„	„

albo uważając cały ciężar pieniędzy, znajdujemy że:

$155\frac{1}{4}$	sztuk	po	$2\frac{1}{2}$	srebrnych	groszy	albo
$227\frac{7}{10}$	„	„	1	„	„	
$455\frac{2}{5}$	„	„	$\frac{1}{2}$	„	„	ważą 1 funt cłowy,

czyli $\frac{1}{2}$ kilogrm.

Południowo-niemieckie 6 i 3 krajcarówki zawierają 0,333 cz. czystego srebra.

W krajach łacińskiego związku mennicznego (we Francyi, Belgii, Grecyi i Szwajcaryi), do których po rewolucyi 1868 r. dołączyła się jeszcze Hiszpanija i Rumunija (tak, iż francuzki system menniczny w r. 1872 służył dla 94 milionów mieszk.), z jednego kilograma srebra $^{900}/_{1000}$ biją 200 fr. (czyli $222\frac{2}{9}$ fr. z jednego kilograma czystego srebra $^{1000}/_{1000}$) pięciofrankówkami; jedno i dwufrankówki, a także sztuki po 50 i 20 centymów biją (od r. 1865) ze srebra $^{835}/_{1000}$. Jeden kilogram srebra $^{900}/_{1000}$ daje 20 sztuk pięciofrankowych. W Anglii z jednego Troy-Pound (= 373,248 grm.) srebra $^{925}/_{1000}$ biją 66 szylingów, z jednego Troy-Pound srebra czystego $71\frac{13}{37}$ szylingów.

W Rossyi z jednego funta rossyjskiego wybija się $22\frac{34}{45}$ rubli srebrnych, czyli inaczéj mówiąc, jeden rubel zawiera 4 zołotniki i 21 doli czystego srebra. Ruble z 1704—1718 r. są warte 1 rubel i 35 kopiejek teraźniejszych. Również ruble z roku 1718—1762 warte są 1 rubel i 15 kopiejek; ruble z lat 1762—1797 mało się różnią od obecnych, a ruble z lat 1798 i 1799 są warte prawie 1 rubel i 41 kopiejek.

---

[1]) Według tego talar związkowy waży 18,518 grm. a zawiera 16,666 grm. czystego srebra.

Srebro złotnicze. Co się tyczy srebrnych alijażów złotniczych, to w różnych krajach znajdują się różne prawne lub zwyczajowe określenia składu stosunkowego alijażów na wyroby srebrne. Srebro zawierające pewną przepisaną ilość czystego srebra nazywa się srebrem trzymającém próbę. I tak srebro trzymające prawną próbę w Bawaryi [1]) i Austryi jest 13 łutowe—gran. = 0,812
w Prusach, Saksonii etc. . . . . 12 „ — „ = 0,750
w Anglii . . . . . 14 „ 14,4 „ = 0,925
we Francyi . . . . . { 15 „ 3,6 „ = 0,950
{ 12 „ 14,4 „ = 0,800

Od niejakiego czasu do wyrobów srebrnych używają tiers-argent nominalnie złożonego z $^1/_3$ cz. srebra i $^2/_3$ cz. niklu, lecz rzeczywiście

z 27,56 proc. srebra
59,00 „ miedzi
9,57 „ cynku
3,42 „ niklu.

Cena handlowa tego alijażu jest 90 fr. za kilogram. Robione z niego sztućce i serwisy stołowe, nie pozostawiają nic do życzenia; są one twardsze jak ze srebra i wybornie można je dziwirować.

Próby srebra. Do oznaczania ilości czystego srebra zawartego w danym alijażu przypuszczając, iż takowy składa się tylko ze srebra i miedzi, używa się: 1) próby suchéj, czyli kupelowania; 2) próby mokréj, czyli miareczkowania i 3) próby hydrostatycznéj.

Próba drogą suchą. Właściwą próbę drogą suchą czyli kupelowanie, zwykle poprzedza się przybliżoném oznaczaniem ilości czystego srebra przy pomocy kamienia probierczego (bazaltu, albo łupku krzemionkowego). Ta przygotowawcza próba polega na tém, iż na kamieniu probierczym robi się rysę najpierw próbowanym przedmiotem, a następnie igłami probierczemi, których skład jest znanym. Z podobieństwa barwy tych rys wnosi się i o podobieństwie składu. Jednakże przy tém nie należy zapominać, że za pomocą gotowania w kąpieli złotniczéj, zwykle nadają alijażom na powierzchni więcéj srebra, niżeli go jest w całéj massie. Po téj pierwszéj wstępnéj próbie topi się dany alijaż z ołowiem w małéj kupelce, t. j. w maleńkiém naczyniu kształtu parownicy o grubych ścianach, zrobioném z mięszaniny $^3/_4$ cz. wyługowanego popiołu z twardego drzewa i $^1/_4$ cz. palonych kości. Ołowiu dodaje się tém więcéj, im dany alijaż zawiera mniéj srebra. Najpierw potrzeba samą kupelę silnie ogrzać do czerwoności, następnie kładzie się w nią ołów, a skoro ten się stopi, dopiéro dokłada się próbowany alijaż, który ma być próbie poddany. Kupela musi być ogrzewaną w silnym przystępie powietrza. Miedź i ołów utleniają się i jako stopiona płynna massa przesiąkają w ściany kupeli. Jak tylko powierzchnia stopionego srebra pokazuje się zupełnie wolną od tlenków, to kupelowanie uważa się za skończone. Przed kupelowaniem waży się cały kawałek alijażu przeznaczony do kupelowania, a po kupelowaniu waży otrzymane czyste srebro, czyli tak zwane ziarno. Zwykle robi się dwie próby, które jeżeli mają mieć urzędową wartość, nie powinny się różnić więcéj jak na $^1/_{1152}$.

---

[1]) Jeżeli 500 grm. czystego srebra kosztuje 52½ florenów (połud. niem.), to 500 grm. trzynastołutowego srebra (=0,812) kosztuje 42,6 flor. p. n.

Próba drogą mokrą. Z powodu niedokładności metody kupelowania, G a y - L u s s a c na żądanie rządu francuzkiego podał metodę oznaczania srebra drogą mokrą, czyli metodę mianowania srebra (miareczkowania, litrowania). Ta metoda polega na tém, iż chlorek sodu czyli sól kuchenna z roztworu azotanu srebra, strąca srebro w postaci chlorku srebra. Ponieważ wiadomo, że 0,54274 grm. soli kuchennéj strąca dokładnie 1 grm. srebra z jego roztworów, ztąd przy pomocy zwyczajnych przyrządów do mianowania (miareczkowych), z ilości użytego mianowanego roztworu chlorku sodu do strącania srebra zawartego w danéj ilości probowanego alijażu rozpuszczonego w kwasie azotnym, z łatwością można oznaczyć ilość czystego srebra.

Próby hydrostatyczne. W razie gdy nie można oznaczać próby ani drogą mokrą ani drogą suchą, jak np. przy pieniądzach, używa się próby hydrostatycznéj, która polega tylko na oznaczeniu ciężaru właściwego próbowanego alijażu. Ponieważ miedź i srebro stapiane ze sobą rozszerzają się, a z drugiéj strony alijaż jest tym cięższym, im większemu mechanicznemu ciśnieniu podlegał, ztąd pochodzi zawsze pewna niedokładność prób hydrostatycznych, których nie można używać do próbowania składu lanych lub mniéj obrabianych przedmiotów srebrnych; lecz prawie wyłącznie tylko do srebra wyciskanego lub bitego. W tym ostatnim razie ilości obliczone z téj ostatniéj próby, rzadko więcéj się różnią od wypadków otrzymanych przez kupelowanie, jak o 3 grany próbne t. j. $^{10,1}/_{1000}$. Przepis empiryczny przy oznaczaniu srebra według metody hydrostatycznéj jest następujący: od znalezionego ciężaru właściwego odciąga się liczbę 8,814, do otrzymanéj reszty dopisuje się dwa zera, opuszcza przecinek i tak otrzymaną liczbę dzieli przez 579, a otrzymany iloraz daje próbę w granach probierczych. Jeżeli np. znaleźliśmy, że ciężar właściwy próbowanego alijażu = 10,076, to ilość czystego srebra w nim zawartego wynosi 216 granów w jednéj grzywnie lub 750 gramów w jednym kilogrm. albowiem:

$$10{,}076 - 8{,}814 = 1{,}251, \text{ a}$$

$$\frac{125100}{579} = 216$$

Posrebrzanie. Pokrywanie metali srebrem czyli p o s r e b r z a n i e, może się odbywać: 1) przez platerowanie, 2) w ogniu, 3) na zimno, 4) na mokro, 5) drogą galwaniczną.

Chcąc blachę miedzianą pokryć srebrem za pomocą p l a t e r o w a n i a, najpierw po dokładném oczyszczeniu oblewa się ją roztworem azotanu srebra. Skutkiem tego miedź pokrywa się delikatną warstewką srebra. Na tę warstewkę kładzie się blachę srebrną, poczém tak złożone obydwie blachy rozgrzewa i przeprowadza między walcami. Druty można posrebrzać już przez proste obwinięcie ich blachą srebrną i przeprowadzenie na gorąco między rowkowanemi walcami.

P o s r e b r z a n i e w o g n i u odbywa się przy pomocy ortęci srebrnéj, albo mięszaniny 1 cz. strąconego srebra, 4 cz. salmiaku, 4 cz. soli kuchennéj i $^1/_4$ cz. chlorniku rtęci. Starannie oczyszczoną powierzchnię metaliczną naciera się taką mięszaniną, poczém oddala się rtęć przez lekkie wypalenie. Do posrebrzania guzików zalecają ciasto złożone z 48 cz. soli kuchennéj, 48 cz. siarczanu cynku, 1 cz. chlorniku rtęci i 2 cz. chlorku srebra.

Chcąc jaki przedmiot p o s r e b r z y ć n a z i m n o, należy po dokładném oczyszczeniu jego powierzchni, nacierać go za pomocą korka wilgotną mięszaniną równych ilości chlorku srebra i chlorku sodu, $^2/_3$ cz. kredy i 2 cz. węglanu potasu dopóty, dopóki nie nabierze pożądanéj barwy srebrnéj. Według S t e i n a potrzeba z wodą zarobić na gęstą breję 1 cz. azotanu srebra z 3 cz. cyjanku potasu i następ-

nie dany przedmiot wełnianym gałganem szybko i równomiernie taką breją pocierać. Roseleur i Lavaux w tymże celu zalecają kąpiel złożoną ze 100 cz. siarkonu sodu i 15 cz. jakiéjkolwiek soli srebrnéj. Thiede zegarmistrz berliński aby pokrywać cyferblaty zegarkowe piękną białą matową warstewką srebra, radzi srebro strącone ze swego roztworu za pomocą miedzi, po zarobieniu z równą ilością kamienia winnego i soli kuchennéj, rozcierać palcami na bronzowych lub miedzianych powierzchniach. Chcąc posrebrzyć żelazo, trzeba go pierwéj pokryć warstewką miedzi.

Przy posrebrzaniu drogą mokrą czyli w kąpieli srebrnéj (*Silbersud*), trzeba metal przeznaczony do posrebrzania tak długo zanurzać we wrzącym roztworze równych ilości kamienia winnego i chlorku sodu i $^1/_4$ cz. chlorku srebra, dopóki nie pokryje się dostateczną warstewką srebra.

Galwaniczne posrebrzanie, obecnie prawie powszechnie używane, jest opisane przy galwanotechnice.

Czernienie srebra. Czernienie czyli tak zwane oksydowanie, albo galwanizowanie srebra dokonywa się za pomocą siarki lub chloru. Pierwsza nadaje odcień niebiesko czarny, drugi zaś brunatny. Farbowanie za pomocą siarki odbywa się w ten sposób, że dany przedmiot zanurza się w roztworze siarku potasu; farbowanie zaś za pomocą chloru, odbywa się przez zanurzanie danego przedmiotu w roztworze siarczanu miedzi i salmiaku.

Azotan srebra. Azotan srebra (kamień piekielny, *Silbernitrat*) $AgNO_3$ otrzymuje się rozpuszczając srebro zawierające miedź w kwasie azotnym, poczém odparowywa się roztwór do suchości i ogrzewa aż do zupełnego rozłożenia się azotanu miedzi. Pozostałą massę ługuje się wodą, filtruje i odparowywa do krystalizacyi. Otrzymane kryształy topią się i odlewają w formę pałeczek. Azotanu srebra używa się jako środka żrącego przy opatrywaniu ran; do robienia zwierciadeł srebrnych; w celu przyozdabiania porcelany i różnych wyrobów glinianych; w bardzo znacznych ilościach do fotografii (w Berlinie w 1871 r. przerobiono przeszło 145 cntnr. srebra na azotan) [1]), a wreszcie i do znaczenia bielizny.

Atrament do znaczenia. Używany powszechnie atrament do znaczenia (czyli tak zwany atrament wieczny), składa się z dwóch cieczy, z których jedna służy do zwilgacania miejsca na którém chcemy znaczyć, a druga do pisania. Pierwsza ciecz składa się z kwasu pyrogallusowego, wody i alkoholu; druga z amoniakalnego roztworu azotanu srebra z niewielką ilością gumy arabskiéj. (Anilinowy atrament do znaczenia, którego znaki robią się przy pomocy aniliny, roztworu chlorniku miedzi i chloranu sodu, wytrzymuje pranie i zasługuje na wielkie pochwały). Tak zwana *Sel Clément*, którą w ostatnich czasach tak bardzo zalecano do fotografii, jest stopioną mięszaniną azotanu sodu, azotanu srebra i azotanu magnezu. Ma ona być pod wielu względami znacznie lepszą od czystego azotanu srebra.

---

[1]) Ilość srebra używanego do fotografii, w przybliżeniu wynosiła w r. 1873:

w Niemczech	420 cntnr.
we Francyi	380 „
w Anglii.	400 „
w Ameryce Północnéj . . .	200 „
	1400 cntnr.

ogólnéj wartości 12,600,000 marek niemieckich (= 3,150,000 talarów).

Złoto.

(Au= 197; cięż. wł. = 19,5—19,6).

Złoto w naturze. Złoto znajduje się w naturze prawie wyłącznie w stanie rodzimym, jużto w pierwotnych swoich łożyskach, już téż w nowszych pokładach napływowych. W pierwszym razie złoto *(Berggold)* tworzy żyłki lub bywa rozsiane między warstwami i pokładami najczęściéj kwarcu, pirytu i żelaziaku brunatnego. W drugim razie t. j. śród pokładów napływowych przedstawia się w postaci p i a s k u z ł o t e g o (złoto płuczkowe) w ziarnkach, blaszkach i zaokrąglonych kawałkach, w rzekach i pulchnych piaskach naniesionych wodą rzeczną. Te ostatnie składają się głównie z gliny i piasku kwarcowego i zawierają łuski miki, kawały syjenitu, łupku chlorytowego, ziarna żelaza chromowego i żelaziaka magnetycznego, spinelu, granatu i t. d. W s t a n i e r o d z i m y m złoto zawiera zawsze mniéj lub więcéj srebra (elektrum, złoto palladowe i t. d.).

Według nowszych analiz skład złota rodzimego bywa następujący:

	z Siedmiogrodu	z Połud. Amer.	z Syberyi	z Kalifornii	z Australii	
złota	64,77	88,04	86,50	89,60	99,2	95,7
srebra.	35,23	11,96	13,20	10,06	0,43	3,9
żelaza i innych metali . .	—	—	0,30	0,34	0,28	0,2

Prócz tego złoto niekiedy bywa znajdowaném w rodzimym telurze, w telurku srebra, w pirargirycie, pirycie, chalkopirycie, antymonicie, w blendzie cynkowéj i mispiklu (np. w Reichensteinie w Górnym Szlązku), a według E c k f e l d t a i we wszystkich odmianach błyszczu ołowianego i niektórych gatunkach gliny. Najwięcéj złota dostarczają: Afryka, Węgry, Ural, Australija i Ameryka (Meksyk, Brazylija, Peru, Kalifornija, Kolumbija, Viktoryja i Nowa Holandyja).

O ile wiadomo roczna produkcya złota w 1872 r. miała dosięgać summy 287,850,000 talarów. Ta summa rozdziela się w następujący sposób:

I.	Kalifornija, Aryzona, Newada, Oregon i inne części Stanów Zjednoczonych Am. Północn.	45,000,000 talarów.
	Angielska Kolumbija, wyspa Vancover i Nowa Szkocyja.	8,600,000 „
	Meksyk	28,000,000 „
	Południowa Ameryka . . .	18.000,000 „
	Razem Ameryka.	99,600,000 talarów.
II.	Australija, a mianowicie: *a)* Nowa Południowa Walija, Queensland, Zachodnia Australija, Południowa Australija i Wiktoryja.	110,000,000 talar.
	b) Nowa Zelandyja i Tasmanija.	17,000,000 „
	Razem Australija .	127,000,000 talar.
III.	Azyja	11,500,000 talar.

IV.	Afryka (Południowa Afryka, i rzeczypospolite Natal i Transvaal).	3,250,000 talarów
V.	Rossyja	28,000,000 „
	reszta Europy	8,500,000 [1]) „
	Razem Europa. .	36,500,000 talarów.

Ztąd całkowita produkcyja wynosi:

I.	99,600,000 talarów
II.	127,000,000 „
III.	11,500,000 „
IV.	3,250,000 „
V.	36,500,000 „
Razem .	277,850,000 talarów.

Otrzymywanie złota. Zależnie od postaci w jakiéj znajduje się złoto, otrzymywanie jego bywa rozmaitém. Największą ilość złota otrzymują za pomocą płukania i odpławiania wodą piasku złotonośnego lub zwietrzałych skał złotonośnych. Płukanie najczęściéj odbywa się w donicach lub baniach drewnianych, które napełniają się piaskiem złotonośnym i ten ostatni przy ciągłym przepływie dostatecznie silnego strumienia świeżéj wody, przemywa się dopóty, dopóki większa jego część nie zostanie uniesiona wodą. W innych okręgach płukanie odbywa się w nieckach (*Wiege*) na pochyło ustawionych stolnicach (*Wasch* albo *Schlämmherden*). Tak otrzymane złoto nie jest czystém, lecz pomięszaném z ziarnami żelaza tytanowego, żelaziaku magnetycznego i t. d.

Wydzielanie złota rtęcią. Wydzielanie złota z piasku złotego przy pomocy rtęci odbywa się w tak zwanych młynach do złota albo rtęciowych, w których wypłukany piasek wchodzi w zetknięcie z rtęcią. Przez dodanie niewielkiéj ilości sodu (sodowe ortęcanie), według H. Wurtza, wydzielanie złota zostaje znakomicie ułatwioném i jest zupełniejszém. Otrzymaną ortęć złotą uwalnia się od nadmiaru rtęci, prasując ją w workach skórzanych, barchanowych lub drelichowych i pozostały twardy amalgamat wypala się w retortach żelaznych lub piecach dzwonowych.

Wydzielanie złota za pomocą wytapiania. Złoto wydziela się najzupełniéj z piasku złotego za pomocą wytopienia. Tym sposobem otrzymuje się 25—39 razy tyle złota, jak przez płukanie. Topienie piasku złotonośnego odbywa się przy pomocy topników w piecach wielkich, przyczém powstaje surowiec złotonośny, z którego następnie żelazo oddziela się za pomocą kwasu siarczanego.

Wydzielanie złota za pomocą alkalijów. Według Hardingsa należy złoto oddzielać od kwarcu złotonośnego, wytrawiając je ługami alkalicznemi pod znaczném ciśnieniem. Przytém obok złota otrzymują się znaczne ilości szkła wodnego.

Jeżeli złoto znajduje się w kropione w rudy miedziane lub ołowiane, to przerabia się je zwykłym sposobem t. j. wypraża, a następ-

---

[1]) Produkcyja złota w Prusach wynosiła (w r. 1870) 297 7/10 funtów, wartości 129,978 talarów. Z téj produkcyi wypada:

na Hessen-Nassau	275 funt.
„ Hanower	22 7/10 „
	297 7/10 funt.

nie przemywa. Przy bogatych rudach złotonośnych używa się amalgamowania. W innym razie używa się wytapiania (*Eintränkungsarbeit*), które polega na wyprażaniu i topieniu siarków zawierających złoto. Otrzymany surowy kamień wypraża się powtórnie i następnie topi z glejtą ołowianą, lub ołowiem. Skutkiem tego złoto przechodzi do ołowiu i od tego ostatniego oddziela się za pomocą kupelowania.

Wydzielanie złota drogą mokrą.

Do wydzielania złota z bardzo ubogich rud np. prażonek arsenowych, w Reichensteinie na Szlązku zastosowano wodę chlorową, albo zakwaszony roztwór chlorku wapna. Złoto przechodzi do roztworu jako chlornik złota i następnie zostaje strącaném siarczanem tlenku żelaza lub siarkowodorem. Ta metoda wynaleziona przez Plattnera, a wypróbowana przez Th. Rychtera, Georgie'go i Duflosa, właściwie powinnaby zastąpić w praktyce inne metody otrzymywania złota. Według Allaina, z pirytów, które były już wyprażane i za pomocą wytrawiania kwasem siarczanym uwolnione od żelaza, cynku i miedzi i t. d., można za pomocą wody chlorowéj wydzielić jeszcze $^1/_{10000}$ część złota.

Szczerzenie złota.

Złoto otrzymane według jednego z powyżéj opisanych sposobów, zawiera niewielkie ilości obcych metali, a nadewszystko zawsze srebro. Dla oczyszczenia złota od tych zanieczyszczeń używa się następujących metod:

1) szczerzenie złota za pomocą siarku antymonu;
2) „ „ za pomocą siarki i glejty ołowianéj;
3) „ „ metodą cementowania;
4) „ „ ćwiartkowaniem (kwartacyją);
5) „ „ kwasem siarczanym, czyli za pomocą afinowania.

Ponieważ ostatnia metoda prawie zupełnie wyrugowała z użycia wszystkie inne, dlatego cztery pierwsze opiszemy tylko w najogólniejszych rysach.

1) Szczerzenie złota za pomocą siarku antymonu (Sb_2S_3), czyli przez topienie z antymonem, odbywa się w ten sposób, że alijaż złoty (zawierający przynajmniéj 60 proc. złota) topi się w tyglu grafitowym, do stopionego dodaje się sproszkowanego siarku antymonu (2 części na 1 cz. alijażu), a płynną massę wylewa się w formy żelazne wysmarowane olejem. Po ostygnięciu znajdujemy dwie warstwy, z których górna (*Plachmal*, *Plagma*) składa się z siarku srebra, siarku miedzi i siarku antymonu, a dolna czyli tak zwany regulus, jest złotem antymonowém. Przez powtórzenie téj roboty, górną warstwę uwalnia się od reszty zawartego w niéj złota. Złoto z regulusa uwalnia się wypalając je w mufli, albo w strumieniu powietrza z miechów i przetapiając z boraksem, saletrą i szkłem. W tym procesie antymon utlenia się na kwas antymonawy i w tym stanie ulatnia się.

Oczyszczanie złota za pomocą siarki i glejty ołowianéj.

2) Szczerzenie złota za pomocą siarki i glejty ołowianéj (metoda Pfannenschmieda, *Scheidung durch Guss und Fluss*) niéma na celu wydzielenia całéj ilości złota z jego alijażu z miedzią i srebrem, lecz tylko zmniejszenie ilości srebra w tymże alijażu. Inaczéj mówiąc oddzielanie złota za pomocą siarki i glejty jest tylko stężaniem, albo przygotowawczą robotą do właściwego oddzielania, które się odbywa drogą mokrą, a mianowicie przez kwartacyję. Zastosowanie téj metody głównie ma na celu oszczędzenie kwasu azotnego. Robota sama odbywa się w następujący sposób: zeszrótowany alijaż miesza się z $^1/_7$ cz. zwilgoconego proszku siarki, wrzuca do tygla grafitowego rozpalonego do czerwoności i przysypuje proszkiem węgla. Najpierw przez $2-2^1/_2$ godzin ogrzewa się tygiel przy temperaturze słabéj czerwoności, a następnie temperaturę się podnosi aż do stopienia zawartości tygla. Jeżeli alijaż zawierał bardzo wiele złota, to

na spodzie tygla zbiera się srebro zawierające prawie wszystko złoto, a w plagmie pozostają tylko bardzo niewielkie jego ilości. Przeciwnie zaś, jeżeli alijaż nie zawierał wiele złota, to albo tego rodzaju oddzielanie całkiem nie następuje, albo tylko w sposób bardzo niezupełny. Aby jednakże takowe oddzielanie się wywołać, posypuje się stopioną massę glejtą (1—1½ łuta na 1 grzywnę srebra), któréj tlen spala część siarku srebra na kwas siarkawy, a wydzielone srebro natychmiast opada ze złotem. Odtleniony ołów stapia się z siarkami metalicznemi plagmy.

3) Szczerzenie złota za pomocą cementowania odbywa się w ten sposób, iż złoto delikatnie zeszrótowane lub wyciągnięte w blaszki, przekłada się warstwami z proszkiem cementowym i przy powolném podnoszeniu temperatury ogrzewa przez kilkanaście godzin. Ogrzewanie odbywa się w tyglach (*Cementirbüchse*), a proszek cementowy składa się z 4 cz. proszku ceglanego, 1 cz. soli kuchennéj i 1 cz. wypalonego siarczanu tlenku żelaza. Działaniem kwasu siarczanego (z siarczanu żelaza) na chlorek sodu wydziela się chlor, który srebro przemienia w chlorek, a przy tak wysokiéj temperaturze nie działa na złoto. Utworzony chlorek srebra wsiąka w proszek ceglany. Po ostudzeniu stopionéj massy wygotowuje się ją z czystą wodą, przezco oddzielają się ziarna i blaszki złota. Niedawnemi czasy (1869 r.) F. B. Müller w Sydney podał wyborną metodę do oddzielania złota, opierając się na tém, że chlor przy temperaturze wysokiéj nie działa na złoto, a z łatwością tworzy chlorki ze srebrem, miedzią i innemi metalami. Ta metoda natychmiast z wielką korzyścią zastosowaną została w mennicach w Sydney, w Filadelfii i w Londynie. Według niéj przez stopiony metal za pośrednictwem rury glinianéj przeprowadza się strumień chloru, skutkiem czego utworzony chlorek srebra i inne chlorki metaliczne spływają na wierzch, gdy czyste złoto zbiera się na spodzie.

Oczyszczanie metodą kwartacyi.

4) Metoda kwartacyi (ćwiartkowania), za pomocą któréj dokonywa się szczerzenie złota drogą mokrą, otrzymała tę nazwę ztąd, iż sądzono dawniéj że chcąc złoto oddzielać drogą mokrą, potrzeba, ażeby ilość srebra zawartego w danym alijażu była trzy razy tak wielką, jak ilość złota. Pettenkofer jednak przekonał doświadczeniem, że do tego jest dostatecznem, aby ilość ta była tylko dwa razy większa. Ażeby srebro zupełnie oddzielić, potrzeba tylko dany alijaż dostatecznie długo gotować z należycie stężonym kwasem azotnym. W tym celu dany alijaż topi się z dostateczną ilością srebra, ziarnuje i w platynowym kotle ogrzewa z kwasem solnym ciężaru właściwego 1,320, lecz zupełnie nie zawierającym wolnego chloru. Srebro przechodzi do roztworu, a złoto pozostaje w osadzie i następnie przetapia się w tyglu z boraksem i saletrą.

Oczyszczanie złota metodą afinowania.

5) Szczerzenie złota za pomocą kwasu siarczanego, czyli metodą afinowania, pokrótce było już wzmiankowaném przy wyrobie siarczanu miedzi. Afinowanie posiada tę wyższość nad kwartacyją, że jest prostszém, tańszém i że daje możność wydzielania złota z alijażów zawierających choćby najmniejszą ilość tego metalu. Przy afinowaniu alijaż nie powinien zawierać więcéj, jak 20 procent złota i 10 procent miedzi. Według M. Pettenkofera najkorzystniejszém ma być oddzielanie złota z alijażu, który w 16 cz. zawiera nie więcéj jak 4 cz., a niemniéj jak 3 cz. złota, resztę zaś stanowi srebro i miedź. Najczęściéj alijaż używa się zeszrótowany. Dawniéj do rozpuszczania używano naczyń platynowych, a obecnie prawie powszechnie kotłów z lanego żelaza, lub naczyń porcelanowych. Kwas siarczany musi posiadać ciężar właściwy 1,848. Mniéj więcéj 1 cz. alijażu oblewa się 2 cz. kwasu siarczanego i ogrzewa przez 12 godzin, dopóki nie rozpuści się wszystko srebro i miedź. Wydzielające się przy téj robocie pary kwasu siarczane-

go i siarkawego odprowadzają się do komina lub, jak to czyni P o i z a t pod Paryżem, używają się do wyrobu kwasu siarczanego albo antychloru. Skoro wszystko srebro przeszło w siarczan, otrzymany roztwór przelewa się do panwi ołowianéj. Wtedy siarczan srebra wkrótce krzepnie w krystaliczną gęstwę, którą żelaznemi łopatami przerzuca się do strącalnika (*Fällpfanne*) wypełnionego wrzącą wodą. Jedna część siarczanu srebra rozpuszcza się w 88 cz. wrzącéj wody. Strącanie srebra odbywa się przy pomocy wstążek z blachy miedzianéj. Otrzymany siarczan miedzi, po zobojętnieniu nadmiaru kwasu, zwykłym sposobem przerabia się na krystaliczny siarczan miedzi. Pozostałe złoto nie rozpuszczone w kwasie siarczanym wygotowywa się z węglanem sodu i kwasem azotnym dla uwolnienia od tlenniku żelaza, siarku miedzi i siarczanu ołowiu, a następnie suszy i przetapia z niewielką ilością saletry. Zastosowanie téj metody dało możność wydzielania złota z alijażów srebrnych zawierających nie więcéj jak $^1/_{12}$—$^1/_{10}$ proc. złota, którą to ilość można zawsze znaleźć mniéj więcéj we wszystkich dawniejszych monetach srebrnych. Według M. P e t t e n k o f e r a złoto otrzymane metodą afinowania zawsze zawiera jeszcze trochę srebra i platyny (97,0 cz. złota, 2,8 cz. srebra i 0,2 cz. platyny), od których można je uwolnić przetapiając je z saletrą i dwusiarczanem sodu. Według metody podawanéj (r. 1872) przez F r. G u t z k o w a można przy afinowaniu uniknąć otrzymywania siarczanu miedzi, jeżeli strącanie srebra odbywa się za pomocą siarczanu tlenku żelaza. Wtedy z otrzymanego siarczanu tlenniku żelaza, przy wygrzewaniu z blachą żelazną, otrzymuje się napowrót siarczan tlenku żelaza, który znowu można używać do strącania nowéj ilości srebra.

W Paryżu zakłady do afinowania złota oddają właścicielowi wszystko złoto i srebro, a zatrzymują tylko wydzieloną miedź i pobierają 5—5$^1/_2$ fr. od kilogramu afinowanego metalu. Jeżeli jednakże alijaż zawierał mniéj niż $^1/_{10}$ cz. złota, to zatrzymują sobie $^1/_{2000}$ złota, wszystką miedź, a zato dopłacają 75 ctm. premium od każdego kilogrm. przerabianego alijażu. Jeżeli właściciel wymaga zwrotu całéj ilości i złota i srebra, to afinator liczy sobie za robotę 2 fr. i 10—68 ctm. (zależnie od kursu srebra) od kilograma i zatrzymuje wszystką miedź. W Paryżu i jego okolicach rocznie afinują złota za 130 milionów franków dla banku francuzkiego, mennicy i spekulacyj prywatnych. Rząd badeński oddał we Frankfurcie nad Menem talary koronne (moneta, która według traktatu mennicznego z d. 7 sierpnia 1858 r. musiała zostać wycofaną z kursu do r. 1864) do afinowania pod następującemi warunkami: 1) na zanieczyszczenia odtrąca się $^1/_{1000}$; 2) ilość czystego srebra w talarach koronnych oblicza się według próby 0,876 (t. j. 876 grm. czystego srebra w jednym kilogrm. alijażu); 3) zwrot odbywa się w sztabach 0,990—0998 próby; 4) za złoto wydzielone zakład opłaca rządowi od każdego kilograma srebra po 30 krajcarów (=1 fr. i 7 ctm.); reszta wydzielonego złota stanowi zysk zakładu.

Chemicznie czyste złoto. Chcąc otrzymać chemicznie czyste złoto, trzeba go rozpuścić w wodzie królewskiéj, otrzymany roztwór odparować do suchości, pozostały chlornik złota wyługować wodą, odfiltrować i strącić siarczanem tlenku żelaza:

chlornik złota 2 $Au Cl_3$
siarczan tlenku żelaza 6 $Fe SO_4$ } dają { Au_2 złoto
$2 Fe_2 (SO_4)_3$ siarczan tlenniku żelaza
$Fe_2 Cl_6$ chlornik żelaza.

Według J a c k s o n a można otrzymywać złoto w stanie gębczastéj żółtéj massy, jeżeli stężony roztwór chlorniku złota, po dodaniu węglanu potasu i dosyć znacznéj ilości kwasu szczawiowego szybko ogrzewać do zawrzenia:

chlornik złota 2 Au Cl_3 } kwas szczawiowy 3 $C_2H_2O_4$ } dają { Au_2 złoto, 6 Cl H kwas solny, 6 CO_2 „ węglowy.

Nadtlenek wodoru czyli woda utleniona również (według R e y n o l d a) strąca złoto z roztworu, pod postacią łusek mających piękny połysk metaliczny:

chlornik złota 2 Au Cl_3 } woda utleniona 3 H_2 O_2 } dają { Au_2 złoto, 6 Cl H kwas solny, 3 O_2 tlen.

Do strącania złota używają także niekiedy chlorku antymonu, albo chlorku arsenu. Czyste złoto otrzymane według któregokolwiek z powyżéj wymienionych sposobów, przetapia się jeszcze z boraksem w tyglu grafitowym.

Własności złota. Barwa złota w ogólności jest znaną; najmniejsze domięszki obcych metali mogą ją zmieniać. Złoto przez polerowanie nabiera bardzo świetnego połysku. Jest ono mało co twardszém od ołowiu, lecz jest najgiętszém ze wszystkich innych metali. Obok giętkości i rozciągliwości złoto posiada dosyć znaczną absolutną wytrzymałość (prawie taką samą jak srebro). Ciężar właściwy złota zmienia się od 19,25 (lane i nie walcowane) do 19,55, a nawet 19,6 (przez obrabianie, walcowanie i t. p.). Przy ogrzewaniu między 0° a 100° rozszerza się o $^1/_{682}$; topi się przy 1037° (według D e v i l l e' a), a przelane w formy, kurczy się bardzo silnie. Topiąc się, złoto okazuje charakterystyczną zieloną barwę wody morskiéj. Wartość złota nadzwyczajnie podnosi ta jego własność, iż nie ulega ono działaniu powietrza, wody i prawie żadnego kwasu z wyjątkiem wody królewskiéj i chloru. Według doświadczeń H a t c h e t t a już nawet bardzo małe ilości ołowiu, antymonu i bizmutu, znacznie zmniejszają rozciągliwość złota. Z pomiędzy wszystkich metali złoto najłatwiéj łączy się z rtęcią; wyklepane w bardzo cienkie blaszki przepuszcza światło, które zależnie od grubości blaszek, posiada barwę niebieską lub też zieloną.

Alijaże złota. Czystego złota z powodu jego miękkości nigdy się nie używa do wyrobów złotniczych, lecz tylko na złoto malarskie, do malowania i przyozdabiania szkła i porcelany [1]). Zwykle w praktyce używane złoto zawsze mięsza się ze srebrem i miedzią, ponieważ taki alijaż jest znacznie twardszym jak czyste złoto. Skład alijażów złotych w Niemczech obliczają na karaty i grany, lub w częściach tysiącznych; w Rossyi zaś za jednostkę p r ó b y przyjętym jest funt = 96 zołotnikom. Marka czyli grzywna złota niemiecka = $^1/_2$ funta = 24 karatom, 1 karat złoty dzieli się na 12 granów. Złoto np. 18 karatowe jest takie, które w jednéj grzywnie zawiera 18 karatów złota, a 6 karatów srebra lub miedzi. Przygotowanie alijażu złota z miedzią nazywa się c z e r w o n é m k a r a t o w a n i e m, ze srebrem, b i a ł é m k a r a t o w a n i e m; zaś złota ze srebrem i miedzią, nazywa się m i ę s z a n é m k a r a t o w a n i e m. Wszystkie tego rodzaju alijaże na wyroby złote bywają robione według składu ściśle oznaczonego przez rząd. I tak np. we Francyi używają złota 18,20 i 22 karatowego, w Niemczech 8,14 i 18 karatowego, w Rossyi złota 84 próby. Do lekkich wyrobów często używają złota 6 karatowego (*Joujou-Gold*), albo nawet jeszcze

[1]) Złoto używa się w znacznie większéj ilości do ozdabiania wyrobów glinianych, niżli w ogóle można to przypuszczać. W r. 1869 w saméj Anglii (głównie w potteryjach Staffordschire) zużyto w tym celu złota przeszło za 350—400,000 talarów.

gorszego; przyczém jednakże, dla nadania pięknéj powierzchowności, potrzeba wyroby takie jeszcze pozłacać. Dukaty austryjackie są ze złota 23 karat. 9 gran.; holenderskie ze złota 23 karat. i 6—6,9 gran.; angielskie Victoria 22 karat.; pruskie Wilhelmsdory $21^2/_3$ karat.; dwudziestofrankówki (po 6,451 grm.) ze złota 21 karat. $7^1/_5$ gran. = $^{900}/_{1000}$. Według wiedeńskiego traktatu monetarnego z dnia 24 stycznia 1857 r. we wszystkich niemieckich i austryjackich krajach bito związkowo-handlową monetę pod nazwą k o r o n y i p ó ł k o r o n y, a mianowicie: 1) k o r o n a ma zawierać 10 grm. czystego złota; 2) p ó ł k o r o n y 5 grm. czystego złota. Skład alijażu miał być 900 cz. złota i 100 cz. miedzi. Według tego zatém 45 sztuk koron lub 90 sztuk półkoron ważyło 1 funt cłowy = 500 grm. Od czasu powstania państwa niemieckiego i wprowadzenia jako jednostki monetarnéj marki, biją w Niemczech złotą monetę Cesarstwa niemieckiego (1871 r.). Według prawa z dnia 4 grudnia 1871 roku z jednego funta czystego złota biją:

$69^3/_4$ sztuk dwudziestomarkówek
lub $139^1/_2$ „ dziesięciomarkówek.

Skład alijażu takiéj złotéj monety jest 900 cz. złota i 100 cz. miedzi. Według tego:

125,55 dziesięciomarkówek } waży 1 funt cłowy.
lub 62,775 dwudziestomarkówek }

Stosunek wartości srebra do wartości złota jest mniéj więcéj jak 1 : 15,3—1 : 15,9 [1]).

Malowanie złota. Wszystkie alijaże złota po wypolerowaniu okazują barwę inną jak czyste złoto, a mianowicie bywa ona czerwonawo białą lub blado żółtą. Aby tym alijażom nadać czysto żółtozłotą powierzchowność, zwykle poddaje się je f a r b o w a n i u. To farbowanie odbywa się za pomocą gotowania ich w tak zwanéj f a r b i e, czyli roztworze wodnym z soli kuchennéj (albo ałunu), saletry i kwasu solnego. Przez gotowanie farby wywiązuje się cokolwiek chloru, który rozpuszcza złoto, które następnie natychmiast napowrót osiada na gotowanym przedmiocie i pokrywa go delikatną warstewką zupełnie czystego złota. Farbowanie możnaby równie dobrze uskuteczniać za pomocą słabego galwanicznego pozłacania.

Próba złota. Do oznaczania próby złota używają złotnicy k a m i e n i p r o b i e r c z y c h i i g i e ł p r ó b n y c h (patrz wyżéj). Rysę otrzymaną na kamieniu probierczym traktuje się wodą królewską, aby ze znikania lub pozostawania śladu rysy, wnioskować o składzie alijażu. Jak to się łatwo samo przez się rozumié, metoda ta oznacza próbę złota tylko w przybliżeniu; daléj i to wypada uwzględnić, że mianowicie przy biżuteryjach, pierwsze rysy właściwie nic nie oznaczają, gdyż przez farbowanie i gotowanie powierzchnia biżuteryj nabiera stosunkowo znacznie więcéj złota jak cała massa.

---

[1]) Międzynarodowym traktatem z dnia 23 grudnia 1865 r. przyjęto w k r a j a c h ł a c i ń s k i c h (Francyi, Hiszpanii, Belgii, Włoszech i Szwajcaryi) stosunek wartości srebra do złota, jak 1 : $15^1/_2$. Jednakże we Francyi rzeczywisty stosunek wartości, przy wymianie obcego srebra na francuzkie złoto (skutkiem kosztów bicia, które wynoszą $^3/_4$ proc.), nie jest jak 1 : 15,50, lecz jak 1 : 15,61. Ten traktat monetarny (po wcieleniu Wenecyi i Rzymu do Włoch, po przystąpieniu do niego Rumunii i Grecyi, a wreszcie po wprowadzeniu nowych urządzeń gospodarczych i po zmianie dynastyi panującéj Burbonów w Hiszpanii) obecnie obowiązuje Europejskie Państwa razem liczące 94 milionów mieszkańców. 936,4 talarów odpowiada wartości 1 kilogrm. złota (1873 r.).

Najlepiéj jest robić próbę złota za pomocą kupelowania. W tym celu ziarno zawierające złoto zależnie od jego barwy kupeluje się z podwójną, potrójną lub równą ilością srebra i mniéj więcéj z 10 razy tak wielką ilością ołowiu. Po skończonem kupelowaniu rozpłaszcza się otrzymane ziarno na cienką blaszkę i tę ostatnią nagrzewa z kwasem azotnym. Tym sposobem srebro się rozpuszcza, a pozostaje tylko złoto, które po wymyciu, wysuszeniu i wypaleniu potrzeba tylko zważyć.

Techniczne zastosowanie złota. Jak wiadomo złoto używa się do wyrobu rozmaitych przedmiotów: biżuteryj, pieniędzy i do pozłacania; o ważności i zastosowaniu jego przy malowaniu na porcelanie i szkle, było już powyżéj wspomnianém.

Pozłacanie. Pozłacanie odbywa się albo przy pomocy złota listkowego, albo na zimno, albo w ogniu, albo drogą mokrą, lub galwanicznie.

Złotem listkowém czyli pozłotką pozłaca się drzewo, kamienie i t. p. Złoto listkowe, używane w tym celu, otrzymuje się tym sposobem, iż czyste złoto najpierw wylewa się w pręty (*Zaine*), które następnie rozklepują się na tafelki, a te rozciągają się między walcami. Dwadzieścia dukatów wydają blaszkę 50 stóp długą, a 1 cal szeroką. Taką blaszkę kraje się na kawałki wielkości jednego cala kwadratowego, które następnie wyklepują się między pergaminem, a w końcu między nadzwyczajnie delikatną błonką z wołowéj kiszki ślepéj. Gotowe listki wkładają się w książeczki z bardzo gładkiego papieru, cokolwiek posmarowanego bolusem albo lubryką, aby je tym sposobem ochronić od przylegania. Odpadki (*Schawine*, *Krätze*) służą do wyrabiania złotego bronzu (malarskiego złota muszelkowego). Przedmioty przeznaczone do pozłocenia złotem listkowém, najpierw pokrywają się mięszaniną z blejwasu i pokostu, albo kleju i krédy, a dopiéro następnie pozłacają przez nakładanie pojedynczych listków. Przedmioty żelazne i stalowe np. rękojeście u szabel, lufy i t. p. najpierw wytrawiają się kwasem azotnym, a następnie wypalają aż do niebieskiego nalotu i dopiéro wtedy pokrywają złotem.

Na zimno pozłacanie odbywa się tym sposobem, iż najpierw przygotowuje się delikatny proszek złoty. Proszek ten otrzymuje się wtedy, jeżeli czyste złoto rozpuścić w wodzie królewskiéj, takim roztworem napoić gałganki płócienne a następnie po wysuszeniu takowe spalić (*Goldzunder*). Otrzymany popiół zawierający węgiel i złoto nadzwyczajnie rozdrobnione, nabiera się na korek namaczany w roztworze soli kuchennéj i rozciera na poprzednio wypolerowanéj i oczyszczonéj powierzchni przedmiotów miedzianych, mosiężnych albo srebrnych.

Pozłacanie drogą mokrą. Pozłacanie drogą mokrą odbywa się za pomocą zanurzania przedmiotów w rozcieńczonym roztworze chlorniku złota lub téż za pomocą gotowania w mięszaninie rozcieńczonego roztworu chlorniku złota z roztworem węglanu sodu, albo potasu. Żelazo lub stal, które mają być w ten sposób pozłacane, najpierw muszą być pokryte miedzią zanurzając je w roztwór siarczanu miedzi. Żelazo i stal można także jeszcze i w ten sposób pozłacać na mokro, iż najpierw wytrawia się je kwasem azotnym, a następnie pociąga eterowym roztworem chlorniku złota i ogrzewa.

W nowszych czasach jako kąpiel do pozłacania zalecano także roztwór chlorniku złota i pyrofosforanu sodu. Przedmioty zanurzane w takim roztworze mają się w jednéj chwili pozłacać.

Pozłacanie w ogniu. Pozłacanie w ogniu szczególniéj się używa przy przedmiotach mosiężnych, bronzowych i srebrnych. Odbywa się ono w taki sam sposób, jak odpowiednie mu posrebrzanie w ogniu. Najpierw przy pomocy roztworu rtęci w kwasie azotnym pokrywa się powierzchnię danego przedmiotu amalgamatem złota, a następnie odpędza się rtęć przez ogrzewanie, przyczém złoto w postaci delikatnéj warstewki pozostaje na powierzchni przedmiotu. Amalgamat

używany do takiego pozłacania składa się z 2 cz. złota i 1 cz. rtęci. Pozłocie nadaje się albo błyszczącą powierzchowność przez polerowanie, albo też matuje się ją. Matową powierzchnię nadaje się tym sposobem, iż pozłocony przedmiot najpierw ogrzewa się ze stopioną mięszaniną saletry, ałunu i soli kuchennéj, a następnie natychmiast zanurza w zimną wodę. W razie jeżeli nie cały przedmiot ma być matowany lecz tylko niektóre jego miejsca, to miejsca przeznaczone do polerowania należy według wyrażenia technicznego zachować *(aufsparen)*, pokrywając je mięszaniną krédy, cukru i gumy. Matowanie polega na tém, że z topiącéj się mięszaniny wydziela się chlor, który nagryza złoto i przezto czyni je matowém. Jeżeli pozłota ma naśladować złoto czerwonokaratowane, to, po odpędzeniu rtęci, jeszcze gorący przedmiot zanurza się w stopionym woskuzłotniczym (*Glühwachs*, *Vergolderwachs*), złożonym z wosku, bolusu, grynszpanu i ałunu; poczém przylegający wosk spala się nad węglami. Skutkiem tego grynszpan odtlenia się na czystą miedź, która złotu nadaje kolor czerwonego karatowania.

Stal i żelazo przed pozłacaniem w ogniu, muszą być pierwéj pokryte miedzią.

Masselotte w Paryżu, przedmioty przeznaczone do pozłacania (lub posrebrzania) zanurza w stężony roztwór jakiéj zasadowéj soli rtęciowéj, łączy je z katodą bateryi i przepuszcza strumień elektryczny. W skutek tego unika on używania roztworu rtęci w kwasie azotnym, jak również nader mozolnego nacierania amalgamatem, albowiem przy działaniu prądu elektrycznego cały przedmiot bez nacierania pokrywa się warstewką rtęci. Tak przygotowany przedmiot pozłaca się zanurzając go w mocnéj kąpieli złotéj, poczém po raz drugi pokrywa warstewką rtęci. Nakoniec wyjęty przedmiot wypala się w piecu zasłoniętym szybą szklaną, tak iż robotnik przy téj robocie nic nie jest narażonym na szkodliwe pary i wyziewy. Według téj metody otrzymuje się pozłotę bardzo piękną i trwałą.

Według H. Struvego warstewka złota otrzymywana przy pozłacaniu w ogniu nie jest czystém złotem, lecz tylko amalgamatem złota, zawierającym bardzo mało rtęci (13,3—16,9 proc.).

O pozłacaniu drogą galwaniczną, będzie mowa przy galwanotechnice.

Złoto talmowe. Od kilku lat w handlu biżuteryjami dosyć ważną rolę odgrywają ozdoby z tak zwanego złota talmowego (*Talmigold*), po raz pierwszy puszczonego w handel przez paryzkiego fabrykanta Talloisa. Materyjał do wyrobu przedmiotów ze złota talmowego otrzymuje się przez platerowanie złotem tafelek miedzianych, tombakowych, lub mosiężnych i wyciąganie takowych na blachy lub druty. Tak pozłoconego drutu używają do wyrobu łańcuszków, broszek, kolczyków i t. d. Według analizy Cl. Winklera (1871 r.), łańcuszek ze złota talmowego składał się z

89,88 cz. miedzi } jądro
9,32 „ cynku }
1,03 „ złota (pozłota).

Purpura Kassyjusza. Purpura Cassyjusa czyli purpura złota jest przetworem złotym, otrzymanym najpierw przez Cassiusa w Leydzie 1683 r. Jak wiadomo używa się ona do barwienia topnikowych farb szklanych na kolor purpurowy; otrzymać ją można przez rozłożenie roztworu chlorniku złota chlornikiem cyny. Według Bolleya najlepiéj jest 10,7 cz. chlorniku cyny i chlorku amonu nagrzewać z cyną dopóki takowa się rozpuszcza, a następnie rozcieńczyć 18 cz. wody i zmięszać z roztworem chlorniku złota rozcieńczonym 36 cz. wody. Purpura Kassyjusza jest proszkiem barwy brunatnéj, purpurowéj lub czar-

niéj; o jéj budowie cząsteczkowéj nic jeszcze nie wiadomo i dlatego nie jest pewne czy jest ona cynianem tlenniku złota, czy złotanem tlenku cyny. Prawdopodobniejszém jest jednakże, iż złoto znajduje się w niéj pod postacią tlenku, a nie jak to sądzi Knaffl, Fischer i inni, jako purpurowa odmiana czystego złota. Według tych chemików purpura Kassyjusza miała być tylko mięszaniną bardzo rozdrobnionego złota metalicznego z kwasem cynnym. Według innych badaczy (mianowicie Scheerera we Freibergu) najprawdopodobniejszy skład purpury Kassyjusza jest $Au_2O\,Sn_4O_3$. Dobrze przygotowana purpura powinna zawierać 39,68 proc. złota.

Sól złota. Sól złota, któréj używa się przy fotografii do cieniowania obrazów na papierze, bywa połączeniem chlorniku złota z chlorkiem sodu ($Au\,Cl_3$, $Na\,Cl + 2\,H_2O$), albo chlorniku złota z chlorkiem potasu ($2\,Au\,Cl_3$, $K\,Cl + 5\,H_2O$).

Braunstein i przetwory manganowe.

Braunstein. Z rud manganowych jedynie ważnym dla przemysłu jest braunstein (nadtlennik manganu, dwutlenek manganu, pyroluzyt, polianit, Graubraunsteinerz, Weichmanganerz, Glasmacherseife), który w czystym stanie zawiera 63,64 manganu i 36,36 cz. tlenu, a ztąd skład jego wyraża się formułą $Mn\,O_2$. Braunstein zwykle zawiera cokolwiek barytu, krzemionki i wody, a często jeszcze i znaczne ilości niklu, kobaltu i talu. Oprócz braunsteinu z używanych rud manganowych zasługują jeszcze na wzmiankę: braunit Mn_2O_3, manganit $Mn_2O_3H_2O$ i hausmanit Mn_3O_4. W minerałach tlenek manganu bywa zastępowany przez tlenek potasu, barytę, magnezyję, tlenek miedzi it. d. Braunstein handlowy zwykle bywa mięszaniną pyroluzytu z hausmanitem, braunitem i innemi rudami manganowemi.

Braunstein służy do otrzymywania tlenu, chloru, podchloronów (chlorku wapna), bromu (z ługów pokrystalicznych, stassfurckiego karnalitu i kainitu), jodu (z kelpów), do odbarwiania i farbowania szkła, do malowania szkła i emalii, do brunatnienia polewy na garnki, do zabarwiania massy niektórych rodzajów steingutu (przy wyrobach glinianych), do farbowania i marmurkowania mydła, przy pudlingowaniu żelaza, w farbierstwie, do otrzymywania nadmanganianu potasu (który przy dezynfektowaniu gra ważną rolę) i t. d. Jednakże najważniejszém z jego zastosowań, jest zastosowanie do otrzymywania chloru.

Produkcyja. W Niemczech produkcyja przecięciowa braunsteinu jest następująca:

Hessyja.	Giessen . . .	150,000 ctr.	155,300 ctr.
	Battenberg . .	2,500 „	
	Rossbach . . .	2,000 „	
	Eimelrod . . .	800 „	
Nassau			400,000 „
Stromberg pod Kreuznach			25,000 „
Crettnich pod Birkenfeld			1,400 „
Wielkie Księztwo Badeńskie			1,500 „
Bawaryja (pod Göpfersgrün)			800 „
Austryja (Platten w Czechach)			3,200 „
Saksonija			4,000 „

Ilfeld i Elbingerode na Harcu	60,000 ctr.
Schmalkalden.	2,500 „
Księztwo Schwarzburg Sondershausen. . .	12,000 „
Księztwo Sachsen-Gotha (Liebenstein). . .	60,000 „
	725,000 ctr.

Próby braunsteinu. Wartość handlowa braunsteinu zależy: 1) od ilości tlenu połączonego z manganem w stosunku wyższym niż 1 na 1 atom, czyli od ilości chloru jaka przy pomocy braunsteinu może być wydzieloną; 2) od ilości przymieszek rozpuszczalnych w kwasach (np. węglanu wapnia, węglanu barytu, tlenniku żelaza), które przy fabrycznem zastosowaniu braunsteinu zobojętniają część użytego kwasu. Różne gatunki braunsteinu mogą wydzielać jednakową ilość chloru, lecz zużywać do tego różne ilości kwasu, a ztąd muszą mieć różne wartości. Ten wypadek może mieć miejsce mianowicie wówczas, skoro jeden z gatunków braunsteinu oprócz dwutlenku manganu zawiera jeszcze wodan tlenniku manganu. Nadto braunstein jeszcze bardziéj traci na wartości, jeżeli zawiera domięszki złoża jak np. kwarc, spat ciężki i t. d., które powiększają jego objętość, ciężar i sprowadzają bezużyteczne koszta transportu; 3) nakoniec wartość braunsteinu jest zależną jeszcze i od ilości wody, która może wynosić do 15 procent.

Według prób robionych przez Freseniusa temperatura 120° jest najodpowiedniejszą do suszenia braunsteinu, ponieważ wtedy odchodzi cała ilość wody hygroskopowéj, a pozostaje tylko woda chemicznie połączona. Dla potrzeb handlowych jest wygodniéj i zupełnie dostatecznem delikatnie sproszkowany braunstein suszyć przez 6 godzin przy 100°. Mianowicie w Anglii, wszystkie próby odbywają się z braunsteinem suszonym przy 100°. Ponieważ jednak taki braunstein przy dalszém suszeniu przy 120° traci jeszcze 0,3—0,5 proc. wody, ztąd w danym razie z łatwością można w przybliżeniu naprzemian zamieniać wypadki otrzymane według którejkolwiek z tych metod.

Z pomiędzy licznych metod podawanych do oznaczania wartości technicznéj braunsteinu opiszemy tu bliżéj metodę, pierwotnie podaną przez Thomsona i Berthiera, a następnie uproszczoną przez Willa i Freseniusa. Ta metoda polega na tém, że cząstka dwutlenku manganu ogrzewana z kwasem siarczanym wydziela cząstkę tlenu, która znów działając na 1 cząstkę kwasu szczawiowego utlenia go na 2 cząstki kwasu węglanego t. j.:

1 cząstka dwutlenku manganu $Mn O_2$		$Mn SO_4$ 1 cząstkę siarczanu manganu
1 „ kwasu siarczanego $SO_4 H_2$	dają	$2 CO_2$ 2 cząstki kwasu węglanego
1 „ kw. szczawiowego $C_2 O_4 H_2$		$2 H_2 O$ 2 cząstki wody.

Z ilości wydzielonego kwasu węglanego z łatwością można obliczyć ilość czystego dwutlenku manganu zawartą w braunsteinie.

Do wykonania téj próby Willi Freseniusa, używają przyrządziku przedstawionego na fig. 56. Dwie niewielkie kolbki szklane *A* i *B* za pomocą rurki szklanéj, podwójnie zgiętéj pod kątem prostym i korków szczelnie je zamykających łączą się w ten sposób, że otwór rurki znajduje się w kolbce *A* tuż pod korkiem, a w kolbce *B* aż nad samém dnem. Oprócz tego przez korek kolbki *A* przechodzi jeszcze druga rurka *c* dolnym swym końcem sięgająca prawie do dna kolbki, a przez korek kolbki *B*, rurka otwierająca się tuż pod korkiem. W kolbce *A* pomieszcza się kwas szczawiowy lub szczawian potasu, braunstein wysuszony przy 120° i tyle wody, aby cała ta mięszanina wynosiła około $^1/_3$ objętości kolbki; zaś kolbka *B* do połowy napełnia się angielskim kwasem siarczanym. Następnie górny

otwór rurki *c* zatyka się woskiem i waży cały przyrząd, a następnie za pomocą rurki *d* przez wysysanie ustami wyciąga się cokolwiek powietrza, a wtedy, za usunięciem ust, wpada odpowiednia ilość kwasu siarczanego z kolbki *B* przez rurkę do kolbki *A* i natychmiast następuje wydzielanie się kwasu węglanego, który przechodząc przez kwas siarczany, dostatecznie się suszy. Skoro ustanie wydzielanie się kwasu węglanego, należy znów za pomocą wysysania wprowadzić nową ilość kwasu siarczanego i tę czynność dopóty powtarzać, dopóki wszystek braunstein nie zostanie rozłożonym, co zwykle wymaga 5—10 minut czasu.

Fig. 56.



Zwykle można jeszcze po tém poznać, że próba się już skończyła, iż nietylko kwas węglany przestaje się wydzielać, ale i na dnie już więcéj nie osiada czarny proszek dwutlenku manganu. Skoro ustanie wydzielanie się kwasu węglanego, należy wyjąć zatyczkę woskową z rurki *c* i przez rurkę *d* za pomocą wysysania, przez dłuższy przeciąg czasu należy przeprowadzać strumień powietrza, dla oddalenia z kolbek kwasu węglanego. Po tém przyrząd powtórnie się waży, a różnica wagi oznacza ilość wydzielonego kwasu węglanego, czyli ilość dwutlenku manganu zawartego w braunsteinie, gdyż 2 cząstki kwasu węglanego ($2\,CO_2=88$) tak się mają do jednéj cząstki dwutlenku manganu ($MnO_2=87{,}14$), jak ilość wydzielonego kwasu węglanego do ilości dwutlenku manganu zawartéj w danym braunsteinie t. j. do x. Zwykle bierze się 2,98 grm. braunsteinu wysuszonego przy 120°, ilość wydzielonego kwasu węglanego dzieli się przez 3, a wypadła ztąd liczba centigramów przedstawia w procentach ilość dwutlenku manganu zawartego w braunsteinie. Na jedną część braunsteinu używa się $1\frac{1}{2}$ części obojętnego szczawianu potasu. Gatunki braunsteinu zawierające węglany metali ziem alkalicznych, muszą być przed tém od nich uwolnione. Odbywa się to z łatwością w ten sposób, iż już odważony braunstein wytrawia się ciepłym bardzo rozcieńczonym kwasem azotnym, następnie zbiera na filtr, przemywa i wraz z filtrem wkłada do kolbki, poczém próba odbywa się jak zwykle.

Z innych prób braunsteinu zasługuje jeszcze na wzmiankę próba podana przez Noltego i kilka prób wolumetrycznych. Próba Noltego polega na tém, że każda cząstka dwutlenku manganu wydziela z kwasu solnego atom chloru, który natychmiast łączy się z miedzią i tworzy chlorek w stosunku 1 atomu chloru na 1 atom miedzi. W tym celu dla zrobienia téj próby oblewa się 0,687 grm. braunsteinu mocnym kwasem solnym i roztworem chlorniku żelaza zawierającym 0,9 grm. żelaza, dodaje blaszkę miedzianą wagi 2,0 grm. i wszystko w kolbce ogrzewa dopóty, dopóki początkowo ciemnobrunatna barwa nie przejdzie w jasnożółtą. Następnie wyjmuje się miedź, przemywa, suszy i waży, a strata na wadze wyrażona w centygramach przedstawia liczbę procentów czystego dwutlenku manganu zawartego w braunsteinie. Jeżeli np. strata wynosiła 0,78 centygramów, to braunstein zawiera 78 proc. $Mn\,O_2$.

Za pomocą mianowania, próby braunsteinu odbywają się:

1) według Mohra, rozkładając dwutlenek manganu kwasem siarczanym i szczawiowym, następnie oznaczając ilości pozostałego kwasu szczawiowego roztworem nadmanganianu potasu;

2) wydzielając chlor przy pomocy kwasu solnego, a następnie oznaczając wydzielony chlor albo kwasem arsenawym według formuły $As_2O_3+2\,Cl_2+2\,H_2O=As_2O_5+4\,ClH$, albo przez wydzielenie jodu z jodku potasu, według równania $Cl+JK=J+ClK$, a wydzielony jod oznacza się kwasem siarkawym lub podsiarkonem sodu.

3) rozpuszczając braunsztein w roztworze wiadomej ilości chlorku żelaza i kwasu solnego ($MnO_2 + 3FeCl_2 + 4ClH = MnCl_2 + Fe_2Cl_6 + 2H_2O + FeCl_2$) i następnie oznaczając ilości pozostałego chlorku żelaza kameleonem, lub dwuchromianem potasu.

Nadmanganian potasu.

Nadmanganian potasu (MnO_4K) często używany jako środek dezinfekcyjny, do bielenia i analiz wolumetrycznych, zawdzięcza swoje zastosowanie znacznej ilości ozonu, jaką zawiera. Nadmanganian potasu działaniem kwasów, a mianowicie rozcieńczonego kwasu siarczanego, rozkłada się na tlenek manganu i wydziela ozon: $Mn_2O_7 = 2MnO + O_5$.

Nadmanganian potasu do celów technicznych otrzymuje się w następujący sposób: 500 kilogrm. ługu potażowego 45° B. (=1.44 c. wł.) odparowywa się ze 105 kilogrm. chloranu potasu, a podczas odparowywania dodaje się 180 kilogrm. sproszkowanego braunsztenu. Ogrzewanie prowadzić należy dopóty, dopóki stopiona massa nie stanie się jednorodnie płynną. Skoro to nastąpi usuwa się ogień i wszystko mięsza aż do ostygnięcia massy. Następnie sproszkowawszy ogrzewa się ją w małych żelaznych kociołkach, aż do temperatury żywéj czerwoności, dopóki nie stanie się na pół płynną; poczém studzi się stwardniałą massę, tłucze i w jednym ogólnym kotle oblewa znaczną ilością wody, ogrzewa i przez godzinę pozostawia w spokoju. Wyjaśnioną ciecz zlewa się z ponad osadzonego wodanu dwutlenku manganu i za pomocą odparowania zagęszcza do krystalizacyi. 180 kilogrm. braunszteinu daje 98—100 kilogr. nadmanganianu potasu. Odczyn jest tu prawdopodobnie następujący:

a) przy topieniu tworzy się manganian potasu i chlorek potasu:

$$6MnO_2 + 2KClO_3 + 12KHO = 6[MnK_2O_4] + 2KCl + 6H_2O;$$

b) przy rozpuszczaniu stopu manganian potasu rozpada się na wodotlenek potasu, dwutlenek manganu, nadmanganian potasu i wodę:

$$3K_2MnO_4 + 6H_2O = 4KHO + 2KMnO_4 + MnO_2 + 4H_2O.$$

Ztąd przy tym procesie traci się $^1/_3$ manganianu potasu, z powodu tworzenia się dwutlenku manganu. Tenże sam wypadek otrzymuje się, według Tessié du Motay, przy przemianie manganu potasu w nadmanganian, za pomocą siarczanu magnezu:

$$3MnK_2O_4 + 2MgSO_4 = 2KMnO_4 + MnO_2 + 2K_2SO_4 + 2MgO.$$

Z tego powodu wielce zasługuje na uwagę myśl Staedelera, aby przeprowadzać manganian w nadmanganian potasu przy pomocy chloru:

$$K_2MnO_4 + Cl = MnKO_4 + KCl.$$

Do celów dezinfekcyjnych najczęściéj używa się mięszaniny nadmanganianu potasu i nadmanganianu sodu, albo téż nawet samego tylko nadmanganianu sodu, wprowadzonego do użytku technicznego przez H. B. Condy w Londynie. Roztwór tego produktu znany jest pod nazwą cieczy Kondy'ego (*Condy's liquid*). Mięszanina nadmanganianu sodu i siarczanu tlenniku żelaza znana jest pod nazwą środka dezinfekcyjnego Kühne'go *(Kühne's Desinfectionsmittel)*.

Oprócz do dezinfekcyi i bielenia używają jeszcze nadmanganianu potasu do farbowania bawełny, na tak zwany brunatny kolor manganowy i przy farbowaniu

drzewa pod nazwą bejcy kameleonowéj. W celach naukowych nadmanganian potasu używa się, jako jeden z najsilniejszych środków utleniających. Ługów pokrystalicznych z nadmanganianu potasu używają do oddalania smołowych zanieczyszczeń wody amoniakalnéj (*Ammoniakliquor* z fabryk gazu oświetlającego).

Glin.

(Aluminium Al. = 27,4; ciężar właściwy = 2,5).

Otrzymywanie. Glin (*aluminum*) pod postacią glinki (tlennik glinu = Al_2O_3), należy do najbardziéj rozpowszechnionych pierwiastków na kuli ziemskiéj; został on odkryty przez Wöhlera w Getyndze 1827 r. przy redukcyi chlorku glinu potasem. Deville, który od roku 1853 zajmował się badaniami nad glinem, znalazł, że glin utlenia się znacznie trudniéj niż przedtém sądzono, że nie utlenia się nawet przy topieniu i odlewaniu, że gotowany z wodą nie traci połysku i nie ulega działaniu rozcieńczonych kwasów. Prace Deville'a zrobiły nadzieje, że metal tak rozpowszechniony w naturze można będzie z korzyścią zastosować do przemysłu i to do tego stopnia, że nawet na rachunek cesarza Napoleona w Javelle pod Paryżem zaczęto glin wyrabiać fabrycznie. Obecnie we Francyi znajdują się dwie fabryki glinu (w Salyndres i Amfreville pod Rouen) i jedna w Anglii (w Washington pod Newcastle-on-Tyne).

Glin otrzymuje się przez rozkład chlorku glinu i sodu sodem metalicznym. Sod do tego używany otrzymuje się przez wypalanie 100 części sody (palonéj) z 15 częściami krédy i 45 cz. proszku węgla kamiennego; przyczém nie potrzeba nawet temperatury koniecznéj do wytapiania cynku. Chlorek glinu i sodu otrzymuje się w ten sposób, iż przepaloną glinkę otrzymaną przy wyprażaniu ałunu amoniakalnego, albo co lepiéj z bauksytu, mięsza się z chlorkiem sodu i smołą węgla kamiennego, a następnie lekko wypala w gazowych retortach w strumieniu suchego chloru. Wtedy węgiel z tlenem glinki tworzy tlenek węgla, a pozostały glin łączy się z sodem i chlorem i pod postacią chlorku glinu i sodu w stanie pary przechodzi do murowanéj izby wyłożonéj fajansem, w któréj się osadza. Przy téj metodzie nie można uniknąć zanieczyszczenia podwójnego chlorku glinu i sodu żelazem i dlatego téż paryzki glin zawsze zawiera żelazo. Z podwójnego chlorku glinu i sodu otrzymuje się glin działając na pary jego parą sodu, albo co jest lepiéj, ogrzewając go z sodem na trzonie pieca płomienistego. Glin tym sposobem otrzymany bywa pokrytym warstwą massy złożonéj z glinu i trudno lotnego związku podwójnego chlorku glinu i sodu z nadmiarowym chlorkiem sodu. H. Rose w Berlinie do swych badań nie używał sztucznie otrzymanego chlorku glinu, lecz kryolitu t. j. naturalnego połączenia fluorku glinu z fluorkiem sodu ($Al_2Fl_6 + 6NaFl$). Ogrzewając bowiem kryolit z sodem wydzielamy glin, a sod łączy się z fluorkiem tworząc fluorek sodu, który znowu działaniem wapna przetwarza się na sodę gryzącą i fluorek wapnia. Nakoniec niedawno próbowano także otrzymywać glin z bauksytu.

Własności glinu. Glin ma połysk metaliczny, barwę białą z właściwym odcieniem, między barwą cyny a cynku; cięż. wł. 2,5, jest twardszy niż cyna, prawie tak twardy jak czyste srebro, miększy od cynku i miedzi; ma dźwięk silny, jest łamliwym z drobnym zadziorowym rozłamem; łatwo się piłuje, lecz zapełnia nacięcia pilników podobnie jak cyna i ołów; jest mało kowalny; daje się walcować, lecz dostarcza blachę łamliwą, sztywną i niesprężystą. Jednakże blachę glinową grubości papieru można dowolnie zwijać bez obawy złamania. Glin można roz-

klepywać na cienkie blaszki podobnie jak złoto i srebro i nawet w tym stanie używa się niekiedy zamiast srebra. Glin tylko z trudnością daje się wyciągać w druty; wybornie wytrzymuje działanie powietrza, nawet przy temperaturze czerwoności nie wiele się utleniając, jednakże pokrywa się delikatną powłoczką glinki, która przy topieniu utrudnia zlewanie się z sobą cząstek metalu. I z tego też powodu przy topieniu glinu używa się właściwego topnika, a mianowicie chlorku potasu. Glin topi się przy temperaturze blizkiéj 700°, gwałtownie wydzielając wodór rozpuszcza się w ługu potażu gryzącego, sody gryzącéj i w kwasie solnym. Kwas azotny rozcieńczony lub stężony, tak na gorąco jak i na zimno, nie działa na glin. Rtęć nie amalgamuje glinu; z cyną tworzy on dosyć twardy, lecz rozciągliwy alijaż; z miedzią zaś tak zwany b r o n z g l i n o w y (*Aluminiumbronze*), zawierający 90—95 cz. miedzi i 10—5 cz. glinu. Bronz ten z powodu swéj barwy podobnéj do złota ma zastosowanie w przemyśle. Podobnie jak cynk i żelazo glin nie tworzy alijażu z ołowiem; znajdujący się w handlu jest zawsze zanieczyszczony żelazem i krzemem. W sztabach glinowych znaleziono 0,7 proc. krzemu i 4,6—7,5 proc. żelaza, a w drutach glinowych 3,7 proc. krzemu i 1,6 proc. żelaza [1]).

Zastosowanie glinu. Ze spostrzeżeń zrobionych na powszechnéj wystawie paryzkiéj 1867 r. pokazało się, że jakkolwiek produkcyja glinu nie przedstawia dla przemysłu zbyt ważnego interesu, to jednakże niektóre jego zastosowania zasługują na uwagę. I tak np. natychmiast po odkryciu tego metalu rzucono pytanie, czy możnaby go było używać na monetę. Z powodu swéj lekkości i czystości pieniądze takie miałyby bardzo pożądane zalety, a nadto fałszowanie ich byłoby stanowczo niepodobném, gdyż wszystkie inne z pospolitszych metali są znacznie cięższe od glinu. Spodziewać się można iż ta myśl z czasem się urzeczywistni, lecz obecnie należy jeszcze oczekiwać wielu ulepszeń w metodach otrzymywania glinu. Nadto dotychczas jeszcze są za wielkie różnice w różnych krajach co do produkcyi glinu. Zwrócić jednakże można uwagę na to, że metal, który z wielką łatwością rozpuszcza się w ługu mydlarskim, nie przedstawia pożądanego dla pieniędzy (pominąwszy monetę zdawkową) charakteru metalu szlachetnego. Jeżeli glin ma posiadać wartość rzeczywistą, musi mieć zastosowanie i do innych przedmiotów życia praktycznego. Nakoniec, gdy złoto i srebro nawet po rozpuszczeniu w kwasach z łatwością, prawie bez żadnych kosztów dają się napowrót wydzielić, to glin zamieniony w glinkę całkowicie traci swą wartość, bo aby wydzielić go na nowo w stanie metalicznym, potrzeba ponieść takież same koszta, jakich wymagało pierwotne jego otrzymanie. Złoto i srebro wysoką swoją wartość zawdzięczają też rzadkiemu swojemu znajdowaniu się w naturze; glin zaś możnaby wyrabiać bez żadnych trudności w którejkolwiek fabryce chemicznéj. Ztąd bicie pieniędzy z glinu było przedsięwzięciem w zasadzie swéj już przeciwném wymaganiom mennicznym, a jeżeli z tychże samych powodów już rossyjskie pieniądze platynowe nie mogły się utrzymać, to pod tym względem pieniądze glinowe mają o wiele mniejsze szanse powodzenia. Za to na medale pamiątkowe i premijowe (np. przy różnych wystawach), na marki rachunkowe i ciężarki wagowe niejednokrotnie już z korzyścią zastosowano glin z powodu, iż łatwo daje się polerować i nie ulega działanie powietrza, a prócz tego nie czernieje od działania gazu do palenia i wyziewów kloacznych, które to ostatnie z łatwością czernią wyroby srebrne, miedziane i alijaże miedziane. Przeciwko takim zastosowaniom nic nie można powiedzieć, lecz zamiłowanie do tego

---

[1]) R a m m e l s b e r g (1868 r.) w glinie otrzymanym z kryolitu i sodu w tyglu porcelanowym, znalazł 10,46 proc. krzemu. Ztąd też otrzymywanie czystego glinu można obecnie uważać za zadanie jeszcze nierozwiązane.

rodzaju przedmiotów ograniczy się chyba tylko do grona amatorów rzadkości. Medale wyrabiane z metalu brytańskiego i galwanicznie posrebrzane, wyglądają nierównie lepiéj niż przeszło dwadzieścia razy droższe medale glinowe i z pewnością równie dobrze odpowiedzą wymaganiom każdego, kto życzy sobie małym kosztem posiadać przedmioty przedstawiające się jak srebrne. Glin znalazł bardzo obszerne zastosowanie do wyrobów szmuklerskich, np. naramienników, ozdób głowy, bransoletek i t. d. z powodu bowiem swéj lekkości, łatwego polerowania, trwałego połysku, nawet barwy swéj podnoszącéj barwę złota, z korzyścią daje się zastosować zamiast srebra, gdzie złoto nieźma być wyjątkowym materyjałem. Zdaje się że glin w wyrobach szmuklerskich mógłby nawet zastąpić platynę, a mianowicie przy wyrobie ozdób na wyrobach złotych. Wyroby z czystego glinu nie mogą znaleźć zwolenników podobnież jak wyroby z platyny, z powodu niedostatecznie pięknéj swéj barwy. Z tego samego powodu glin nie może współzawodniczyć ze srebrem, a gdyby go nawet posrebrzać, to jeszcze nie zasługuje na pierwszeństwo przed nowém srebrem lub metalem brytańskim. Jednakże jednemu z paryzkich fabrykantów udało się wynaleźć rzeczywiście korzystne zastosowanie glinu, a mianowicie do wykładania szkatułek, do robienia przykrywek na szklanki, kufelki, do wyrobu drobnych naczyń różnego rodzaju, a nawet zamiast szkła kryształowego w podróżnych neseserkach dla nadania im jak największéj lekkości. Krok daléj, a przyszlibyśmy do wyrobu lanych, cyzelowanych, damascenowanych tabakierek, cygarniczek, pudełek do cygar, statuetek, lichtarzy, świeczników, pieczątek, obsadek do piór, przyborów pisarskich, ważek do listów, spinek do koszul, przyborów myśliwskich, opraw do lasek, szpicrut, naparstków, uprzęży, ozdób zegarów stołowych, waz i tysięcy innych przedmiotów. Przez pozłacanie zastosowanie glinu jeszcze znacznie może się zwiększyć. I tak już wyrabiają z glinu klucze do bram, trzonki do noży deserowych, łyżki, widelce, pierścienie do serwet, oprawy do okularów, lornetek teatralnych, sekstansy, przyrządy niwelacyjne i t. d. Nie ulega wątpliwości, że wyliczone przedmioty, a nawet wiele innych jeszcze możnaby wyrabiać z glinu; lecz jesteśmy przekonani, że upodobanie w nich przy zbyt jeszcze wysokiéj cenie (obecnie funt glinu kosztuje 60—70 fr.) natychmiast ustanie, skoro przejdzie pierwszy zapał do nowości. Glin nie jest o tyle pięknym i trwałym, aby w stosunku do swéj dosyć jeszcze wysokiéj ceny, zasługiwał na użycie do wyrobu trwalszych przedmiotów. Z pewnym jednakże pożytkiem możnaby używać glinu do wyrobów zegarmistrzowskich, instrumentów muzycznych i chirurgicznych, sztucznych zębów i wędzideł.

Magnez.

(Mg = 24; ciężar właściwy = 1,743).

Magnez. Od kilku lat magnez podobnie jak glin wprowadzono pomiędzy metale technicznego użytku. Magnez znajduje się w niezmiernie wielkiéj ilości, jako chlorek i bromek w wodzie morskiéj i karnalicie; jako siarczan w kizerycie, szenicie i kainicie; jako węglan w magnezycie i dolomicie i wreszcie jako główna część składowa znacznéj liczby krzemianów. Magnez jest biały jak srebro; w świeżym rozłamie jest krystaliczny, ziarnisty, a nawet włóknisty. Ma on twardość spatu wapiennego; na powietrzu utlenia się na swéj powierzchni, trudniéj jednak niż cynk. Cokolwiek wyżéj swego punktu topliwości zapala się i płonie olśniewającym, mocnym, białym płomieniem. Światło magnezu palonego w tlenie

przechodzi siłę światła przeszło 500 świec. Ulatnia się i wre przy téjże saméj temperaturze co cynk, daje się wyciągać w druty; ciężar właściwy ma 1,743, daje się łatwo piłować pilnikiem i piłką, wiercieć świdrem, wyklepywać w blaszki, jednakże przy temperaturze zwyczajnéj, zaledwie mało co lepiéj od cynku. Stopiony magnez jest gęstawy, mało ruchliwy i źle się odléwa. Zastosowanie magnezu ogranicza się do wyrobu z niego drutu i tasiemek, które używają się do lamp magnezowych, oprócz tego światło jakie daje przy paleniu się w gazowym lub wodornym płomieniu, zastosowano przy zdejmowaniu obrazów fotograficznych i do sygnałów. Mianowicie w wojnie Anglii przeciwko Teodorosowi w Abbisynii (1868 r.), magnezowe światło na sygnały wielkie znalazło zastosowanie. Proponowano także używać magnezu zamiast cynku do wyrobu właściwego mosiądzu, lub téż wraz z cynkiem do wyrobu zapraw fajerwerkowych. W angielskim (*a*) i francuzkim (*b*) magnezie znaleziono:

	(*a*)	(*b*)
magnezu . .	96,381	92,357
glinu. . . .	0,342	—
żelaza . . .	0,673	5,686
węgla	0,120	0,091
krzemu . . .	2,309	1,860
	99,825	99,994

Magnez otrzymuje się zupełnie w podobny sposób jak glin, rozkładając odpowiedni związek magnezowy sodem np. chlorek magnezu (według Bunsena, Deville'a i Carona), fluorek magnezu i sodu (według Tissiera), chlorek magnezu i sodu (według Sonstadt'a), tachhydryt (chlorek magnezu i wapnia, według H. Schwarza), karnalit (chlorek magnezu i potasu według metody Reichardta). Petitjean zaleca otrzymywanie magnezu z siarku magnezu działaniem węglowodorów lub topiąc go z żelazem. Kwestyja jednak otrzymywania magnezu nie jest jeszcze dostatecznie rozstrzygniętą. Podobnież w przyszłości dopiéro metalurgiczne badania okażą o ile jest praktycznym projekt Marquarta, otrzymywania magnezu za pomocą destylacyi dolomitu, albo magnezytu z węglem w retortach używanych do pędzenia cynku. Magnez na wielką skalę wyrabiają w następujących fabrykach: *Magnesium Metal Company* pod kierunkiem Mellora w Manchester i *American Magnesium Company* w Bostonie. Fabryka angielska wyrabia rocznie około 45 ctr., amerykańska około 30 ctr. magnezu.

Galwanotechnika.

Zastosowanie galwanizmu. Niewątpliwie jedną z najważniejszych własności prądu elektrycznego jest ta, że pod jego działaniem rozkładają się liczne związki chemiczne na swoje składniki. Te ostatnie osadzają się w miejscach, w których strumień wchodzi i wychodzi z ciała rozkładanego t. j. na końcach elektrodów odpowiednich biegunów. Jeden składnik zwykle zbiera się przy jednym z elektrodów, który doprowadza strumień, a drugi przy drugim elektrodzie, po którym strumień wychodzi. Dotychczas już nauka i przemysł z téj własności odniosły ogromne korzyści, lecz spodziewać się ich należy jeszcze nierównie więcéj w dalszym rozwoju jéj zastosowania. Rozkład ciał złożonych przy pomocy strumienia elektrycznego nazywa się elektrolizą. Ciała ulegające takiemu rozkładowi nazywają się elektrolitami. Miejsce, w którém strumień wchodzi do ciała rozkładanego, to jest koniec tego elektrodu zanurzony w ciele rozkładaném, nazywa się biegunem dodatnim czyli anodą; koniec zaś drugiego elektrodu po

którym strumień wychodzi nazywa się biegunem ujemnym, czyli katodą. Składniki ciała rozkładanego działaniem elektryczności nazywają się jonami, a mianowicie część składowa zbierająca się przy anodzie (t. j. biegunie dodatnim) nazywa się anion, a zbierająca się przy katodzie (t. j. biegunie ujemnym) kation. Taż sama ilość elektryczności, która jest potrzebną do rozłożenia jednéj cząstki wody, wystarcza do rozłożenia jednéj cząstki jakiegokolwiek innego związku chemicznego. Ztąd wypada, że ilości ciał rozłożonych działaniem tegoż samego strumienia elektrycznego, mają się do siebie w stosunku swoich ciężarów atomowych.

Prawa elektrolityczne. Prawo powyższe znane pod nazwą prawa elektrolitycznego, podał Faraday. Fizyka uczy, że ciała zbierające się przy anodzie (t. j. biegunie dodatnim) są ujemne, gdyż ciała elektryczności różnoimiennéj przyciągają się, równoimiennéj zaś odpychają się. Ztąd ciała zbierające się przy katodzie (t. j. przy biegunie ujemnym), są elektrododatnie. Ponieważ zwykle rozczynnikiem bywa woda, to często i składowe jéj części biorą udział w różnych zjawiskach elektrolitycznych, sprowadzając zjawiska drugiego rzędu. Tak na przykład siarczan miedzi działaniem prądu elektrycznego wydziela przy anodzie tlen, a przy katodzie miedź metaliczną; pochodzi to ztąd, że osadzający się pierwotnie tlennik miedzi działaniem wodoru *in statu nascendi* z rozkładu wody, ulega odtlenieniu na miedź metaliczną. Zbierający się zaś przy anodzie tlen łączy się ze znajdującym się tu jako przewodnik cynkiem na tlenek cynku, który następnie z kwasem siarczanym wydaje siarczan cynku. Na każdy atom strąconéj miedzi (=63,4), rozpuszcza się atom cynku (=65,2) na siarczan cynku. Używając tedy roztworów złota lub srebra i t. d. zamiast roztworów miedzianych, można sposobem galwanicznym posrebrzać lub pozłacać. Z technicznych zastosowań elektrolizy ważniejsze są następujące:

Galwanoplastyka. 1) Galwanoplastyka. W odpowiednich warunkach miedź wydzielająca się z siarczanu miedzi, osadza się przy anodzie pod postacią zbitéj massy. Przy dostatecznie długo trwającym rozkładzie massa ta nabiera takiéj grubości, iż łatwo może być zdjętą ze swéj formy na któréj się osadziła, przedstawiając najwierniejszy jéj odcisk. Na tém zjawisku polega metoda robot galwanoplastycznych, odkryta przez Jacobi'ego w Petersburgu i Spencera w Liverpoolu jednocześnie około 1839 roku, a następnie udoskonalona przez Becquerela, Elsnera, Smee'go, Ruolza, Elkingtona, Christofle'a, Bouilhet'a, Meidingera, Kleina, Oudry'ego, Feuquières'a, Brauna, Varrentrappa i innych

Roztworem metalicznym jaki się używa do wyrobu galwanoplastycznych odcisków, jest zawsze nasycony roztwór siarczanu miedzi. Forma (model, matryca), na któréj ma się odbywać osadzanie, nigdy nie może być zrobiona z żadnego metalu, któryby ulegał działaniu siarczanu miedzi, jak np. z cynku lub żelaza. Niekiedy używają form miedzianych powleczonych drogą mokrą delikatną warstewką srebra, częściéj jednak używają form z gipsu lub guttaperchy. Aby otrzymać jak można najjednostajniejszy strumień, cynk służący tu za biegun dodatni należy koniecznie amalgamować. Amalgamowanie to odbywa się za pomocą zanurzania cynku w kwasie solnym, a następnie starannego nacierania kilkoma kroplami rtęci jego powierzchni za pomocą szmatki lub szczotki.

Przygotowywanie tafli miedzianych. Do otrzymania odbić miedzianych sposobem galwanicznym, służy następujący przyrząd. Na dno skrzynki drewnianéj wylanéj żywicą, kładzie się grawirowaną płytę, na któréj chcemy miedź osadzić. Nad tą płytą osadza się drewnianą ramę, z dolnéj strony obciągniętą pęcherzem, papierem pergaminowym, lub zamkniętą taflą z gliny porcelanowéj lekko wypalonéj.

Jest to tak zwana diafragma (przepona). Tuż ponad tą diafragmą umieszcza się tafię cynkową, którą z miedzianą łączy się za pomocą paska z blachy ołowianéj. Do skrzynki naléwa się nasyconego na zimno roztworu siarczanu miedzi, a dla utrzymania go ciągle w tym stanie stężenia dorzuca się jeszcze kilka kryształów téj soli. Wewnątrz ramy naléwa się stężonego roztworu siarczanu cynku. Tego rodzaju galwanoplastyczne roboty są bardzo używane przy wyrobie tablic rytowniczych, stereotypowych, do odtwarzania drzeworytów, do taniéj a wiernéj reprodukcyi dzieł sztuki (pełne odlewy, statuy, monumenty) i t. d.

Wyrób medali. Do wyrobu medali i różnych drobnych przedmiotów używa się strumienia elektrycznego ze słabéj bateryi galwanicznéj, złożonéj z kilku elementów, daj ącychsłaby lecz trwały, jednostajny strumień. Na katodzie, w kierunku pionowym przymocowywa się przedmiot (formę) na którym metal ma się osadzać, a naprzeciwko niego również pionowo tafelkę dostarczającą materyjału do osadzania się, a służącą zarazem za anodę. W chwili, gdy na formie osadza się metal z roztworu solnego, na anodzie metal takiż sam ulega działaniu uwolnionego kwasu i tym sposobem stężenie roztworu nie ulega zmianie. Chcąc pokrywać galwanoplastycznie wyroby z ciał nie będących dobremi przewodnikami np. z gipsu, wosku, parafiny, stearyny, należy powlec je delikatną warstewką grafitu, srebra, złotobronzu (złota malarskiego) lub tlenotlenniku żelaza, aby przezto zwiększyć ich zdolność przewodnią. Przedmioty gipsowe, należy przed powleczeniem grafitem napuścić stearyną, lub parafiną, dla uczynienia ich nieprzenikliwemi dla wodnych roztworów solnych. Guttapercha ze względu na to, że w gorącéj wodzie mięknie na gąbczastą massę i w tym stanie z łatwością daje się wygniatać w dowolne formy, które po ostygnięciu jak najdokładniéj zachowywa, szczególniéj nadaje się do wyrobu form galwanoplastycznych, gdyż przy pomocy grafitu można powierzchnię jéj uczynić dobrym przewodnikiem elektryczności. Aby otrzymać jednostajną a przytém delikatną powłoczkę miedzianą, Kobell proponował dodawać do siarczanu miedzi trochę siarczanu cynku i siarczanu sodu. Miedź wówczas tylko osadza się pod postacią zbitéj spójnéj massy, gdy roztwór siarczanu miedzi jest dostatecznie stężony, a strumień elektryczny jest tak umiarkowany, że wystarcza do rozkładu siarczanu miedzi nie rozkładając wody; jeżeli zaś wydziela się przy katodzie wodór, to miedź nie osadza się pod postacią spójnych mass, lecz pod postacią ciemnego proszku.

Posrebrzanie, pozłacanie i t. d., sposobem galwanicznym. 2) Posrebrzanie, pozłacanie i t. d. sposobem galwanicznym. Aby można było pozłacać galwanicznie przedmioty z miedzi, bronzu, mosiądzu i t. d., powierzchnia ich musi być jak najdokładniéj oczyszczoną. Oczyszczanie tych przedmiotów dokonywa się za pomocą zanurzania ich we wrzącym ługu sodowym, przezco oddala się tłuszcz i kurz zbierający się w szczelinach. Do pozłacania i posrebrzania zwykle używa się stosu galwanicznego, a szczególniéj świeżo zbudowanego przez Smee'go, składającego się z platynowanéj blachy srebrnéj, otoczonéj amalgamowaną blachą cynkową. Pojedyncze takie elementy zawieszają się w naczyniu ołowianém wylaném żywicowatą lub smołowatą massą. Jako cieczy rozkładowéj, używa się połączenia cyjanku potasu ze złotem lub srebrem. Roztwór cyjanku potasu w wodzie posiada tę własność, iż rozpuszcza delikatnie sproszkowane złoto, tlennik złota, chlornik złota i chlorek srebra, tworząc podwójne cyjanki, których roztwory wodne najlepiéj nadają się do pozłoceń galwanicznych. Przedmioty przeznaczone do pozłacania, zawieszają się w tych roztworach na drucie, który łączy się z ujemnym biegunem bateryi. Drugi drut od bieguna dodatniego łączy się z platynową blaszką, którą również zanurza się w rozkładanéj cieczy. Zamiast drutów przewodnich można również używać łańcuszków

drucianych. Czas trwania galwanicznego posrebrzania lub pozłacania wynosi zaledwie kilka minut i z tego też powodu anody nie zawiesza się stale, lecz zanurza się ją i porusza tam i napowrót, aby wywołać jak najjednostajniejsze pozłocenie. Zamiast anody platynowéj z korzyścią można używać blaszki srebrnéj lub złotéj, która działaniem wydzielającego się cyjanu przechodzi do roztworu w miarę osadzania się złota lub srebra na formie i tym sposobem roztwór użytego cyjanku ciągle pozostaje jednakowo stężonym.

Roztwór złota. Dla przygotowania roztworu złota rozpuszcza się 100 grm. cyjanku potasu w 1 litrze wody destylowanéj, a następnie do tego roztworu dodaje się 7 grm. złota malarskiego rozpuszczonego w wodzie królewskiéj. Otrzymany kwaśny chlornik złota odparowywa się do suchości na kąpieli wodnéj, pozostały osad rozpuszcza w destylowanéj wodzie i dopiéro wtedy dodaje do cyjanku potasu, gdyż inaczéj wydzielałby się przy tém mięszaniu gwałtownie trujący cyjanowodór t. j. kwas pruski. Ponieważ jednak mimo odparowywania do suchości chlornik złota, otrzymywany przy pomocy wody królewskiéj, zawsze zawiera jeszcze nieco swobodnego kwasu, który działając na cyjanek potasu może jeszcze wydzielać kwas pruski, zatém proponowano, aby z roztworu złota przy pomocy siarczanu tlenku żelaza strącać złoto pod postacią niezmiernie delikatnego proszku, który zebrany na filtrze i starannie wymyty wodą destylowaną, można rozpuszczać w nadmiarze ciepłego cyjanku potasu. Według B r a u n a rozpuszcza się złoto w wodzie królewskiéj, odfiltrowywa od opadającego chlorku srebra (ponieważ złoto handlowe zwykle zawiera cokolwiek srebra), otrzymany przesącz odparowywa się do suchości, pozostałość rozpuszcza w wodzie destylowanéj i strąca amonijakiem pod postacią złota piorunującego, które przemywa się i rozpuszcza w dostatecznéj ilości cyjanku potasu. Według k s i ę c i a L e u c h t e n b e r g s k i e g o ma być korzystném dodawanie do roztworu złota cokolwiek potażu gryzącego. E l s n e r zamiast cyjanku potasu używa żółtego żelazocyjanku potasu, który przedtém już proponowali E l k i n g t o n i R u o l z. Dla otrzymania takiego roztworu rozpuszcza się 28 grm. walcowanéj blaszki złotéj w wodzie królewskiéj, otrzymany roztwór odparowywa się na kąpieli wodnéj do suchości, pozostałość rozpuszcza się w wodzie i dodaje 210 grm. magnezyi zarobionéj z troszką wody. Powstały tym sosobem złotan magnezu przemywa się wodą na filtrze, a następnie po zebraniu z filtra, traktuje kwasem azotnym. Kwas azotny zabiera magnezyję i pozostawia tlennik złota, a ten ostatni, przemyty dostatecznie wodą, rozpuszcza się w rotworze 500 grm. żółtego cyjanku potasu w 4-ch litrach wody.

Roztwór srebrny. Do galwanicznego posrebrzania używa się roztworu otrzymanego przez rozpuszczenie świeżo strąconego i przemytego chlorku srebra, w cyjanku potasu (100 grm. cyjanku na 1 litr wody). Chlorku srebra dodawać należy dopóty, dopóki tylko się rozpuszcza, a następnie do tak otrzymanego roztworu dodaje się jeszcze raz takiéj ilości roztworu cyjanku potasu.

Miedź, alijaż na dzwony, mosiądz, tombak, surowiec i żelazo sztabowe można wprost pozłacać; cynę i stal polerowaną jeżeli chcemy trwale galwanicznie posrebrzyć, należy przedtém galwanicznie pokryć miedzią, a cynk w każdym nawet razie musi być przed posrebrzaniem lub pozłacaniem pokrywany miedzią. Obecnie w wielkiém są użyciu tak zwane w y r o b y a l f e n i d o w e (chińskie srebro patrz wyżéj). Są to wyroby z nowego srebra lub metalu brytańskiego, posrebrzane galwanicznie. Na jeden metr kwadratowy osadzają 1,0—22,0 a nawet 240 grm. srebra, a grubość jego warstwy wynosi wtedy $^1/_{0400}$, $^1/_{450}$ do $^1/_{42}$ milimtr. W Anglii wyroby galwanicznie posrebrzane pokrywają jeszcze niekiedy lekką warstewką palladu, dla ochrony od czerniących je wyziewów siarkowodornych.

Nakoniec do posrebrzania galwanicznego zalecają jeszcze roztwór 1 cz. cyjanku srebra w 100 cz. wody.

Pokrywanie miedzią. Do galwanoplastycznego pokrywania miedzią czyli miedziowania, najlepiéj nadaje się roztwór tlenku miedzi w cyjanku potasu. Chcąc go otrzymać, ogrzewa się roztwór siarczanu miedzi z cukrem i potażem gryz., dopóki nie osadzi się czerwony tlenek miedzi, który zebrany na filtrze przemywa się destylowaną wodą i rozpuszcza w cyjanku potasu. Według wybornéj metody wprowadzonéj w użycie przez Weila w Paryżu, do pokrywania miedzią żelaza używa się roztworu 500 grm. siarczanu miedzi, 1500 winianu sodu i potasu (sól Seignette'a) i 400—500 grm. sody gryzącéj w 10 litrach. wody.

Metoda pokrywania żelaza miedzią, podana przez Oudry'ego, któréj używano w Paryżu do pokrywania miedzią kandelabrów gazowych, wodotrysków (na placu Zgody, *Place de la concorde*) etc., odróżnia się od zwykłego sposobu pod dwojakim względem. Raz, iż miedź nie osadza się wprost na żelazie, lecz na właściwéj powłoce nieprzemakalnéj i nie ulegającéj działaniu kwasów, któréj to powłoce nadaje się większą zdolność przewodnią nacierając powierzchnię jéj grafitem. Powtóre, iż osadzanie miedzi prowadzi się tak długo, dopóki nie utworzy się warstwa gruba na 1—2 milimtr., skutkiem czego pokrywanie miedzią jest bardzo trwałém. Powierzchnia przeznaczonych do tego przedmiotów, nie wymaga mozolnego oczyszczania od tlenniku żelaza, lecz poprostu ogładza się ją dłutém i pilnikiem, i wyciéra szczotką drucianą, poczém pociąga się ją raz lub dwa razy dobrze pokrywającą i szybko schnącą farbą, głównie zawierającą miniję, a w końcu naciera się ją grafitem. W razie jeżeli jakaś część przedmiotu ma być narażaną na łatwiejsze zniszczenie, jak np. nogi kandelabrów gazowych, to pokrywa się ją blachą miedzianą. W ten sposób przygotowane przedmioty żelazne, wkładają się w stężony roztwór siarczanu miedzi i łączą z odpowiednią liczbą elementów galwanicznych. Chcąc np. zwyczajny kandelabr gazowy pokryć miedzią, to w powyższy sposób przygotowany wkłada się w dostatecznie wielką kadź drewnianą, zawierającą cokolwiek zakwaszonego stężonego roztworu miedzi i ze wszystkich stron obstawia się go glinianemi cylindrami średnicy 12 centymetrów, a wysokości 0,5 metra. Te cylindry zawierają słaby kwas siarczany, w którym zanurzone są cylindry cynkowe, wzajemnie ze sobą połączone za pomocą drutów przewodnich. Następnie obydwa końce tych drutów łączą się ze środkiem kandelabru. Do pokrycia miedzią zwyczajnego kandelabru gazowego powinno wystarczyć $4^1/_2$ dnia. Jednakże wielkie wodotryski stojące na placu Zgody w Paryżu, przy pokrywaniu miedzią pozostawały w kąpieli miedzianéj aż dwa miesiące. Koszt pokrycia miedzią przedmiotu wielkości zwyczajnego kandelabru wynosi do 9 franków, może jednak być o wiele większym (do 25 franków), jeżeli przedmiot miedziowany jest dziełem sztuki. Skoro warstewka osadzonéj miedzi jest już dostatecznie grubą, to powierzchnia jéj staje się chropowatą, gruzełkowatą i dlatego jeźli ma być zupełnie gładką, trzeba ją jeszcze ogładzić pilnikiem.

Roztwory cynku i cyny. Do pokrywania żelaza cynkiem czyli do cynkowania, można używać roztworu siarczanu cynku. Żelazo pokryte warstewką cynku nazywa się żelazem galwanizowanem. Jednakże znane w handlu pod tą nazwą nie jest właściwie pokrywane cynkiem galwanicznie, lecz tylko cynkowane zwykłym sposobem. Przy pokrywaniu cyną za kąpiel służy ług sody gryzącéj, jako katoda—blacha żelazna, a jako anoda—sztaba cynowa.

Nareszcie praktykuje się także i pokrywanie żelazem drogą galwaniczną, t. j. tak zwane stalenie czyli stalowanie galwaniczne. Od pewnego bowiem czasu przekonano się, że aby wytarte płyty miedziane (według metody podanéj przez Meidingera) uczynić zdolnemi do dalszego użytku, należy je pokryć żelazem. Stalowanie galwaniczne najlepiéj może być uskutecznione przy użyciu kąpieli z roztworu koperwasu żelaznego i salmiaku, przyczém zawiesza się taflę żelazną przy elektrodzie od cynku, a płytę miedzianą przeznaczoną do stalowania przy elektrodzie idącym od miedzi. W ten sposób stalowane płyty miedziane posiadają barwę siwobiałą. Wprawdzie ta powłoka żelazna jest bardzo cienka, lecz jest ona nader twardą i wytrzymuje 5000—15000 odbić. Nadto skoro się zużyje, można bez żadnéj szkody stalowanie powtórzyć jeszcze dowolną liczbę razy. Zastosowanie klisz żelaznych (według metod Kleina, Feuquières'a i Varrentrappa) [1]) i w ogólności redukcyję żelaza drogą galwaniczną, uważać należy jako ważny postęp w galwanotechnice.

Niklowanie. Galwaniczne niklowanie czyli pokrywanie niklem żelaza, stali, miedzi, mosiądzu i t. d., już od lat przeszło dziewięciu proponowane przez R. Bötgera, od kilku lat wprowadzoném zostało na wielką skalę przez J. Adamsa (w Bostonie), Jacobi'ego, Remingtona, Geiffe'go i innych. Warstwa osadzonego niklu nietylko ma służyć dla ochrony powierzchni niklowanych metali od utleniania, lecz przy metalach miękkich i od mechanicznego zużywania. Do kąpieli niklowéj używa się siarczanu lub chlorku niklu i amonijaku. Według doświadczeń Fr. Stolby (1871 r.) niklowanie zamiast drogą galwaniczną może się także odbywać w podobny sposób jak pobielanie cyną czyli cynowanie. Szczególniéj wypadałoby zalecać niklowanie żelaza i stali używanych na bagnety, hełmy, pancerze, ostrogi, łańcuchy, na noże i t. p. Także niklowane naczynia kuchenne mogłyby zasługiwać na pierwszeństwo przed cynowanemi. Amerykańskie fabryki wyrabiają takie naczynia już od roku 1870. W Niemczech zaczynają pokrywać niklem obecnie tylko części maszyn do szycia, lichtarze, ciężarki i różne przedmioty laboratoryjne.

Grawirowanie galwaniczne. Grawirowanie drogą galwaniczą polega na tym fakcie, że we właściwych warunkach produkty wydzielane przy elektrodach łączą się z nimi chemicznie, a w miarę tego jak ztąd powstaje nowy związek, elektrod ulega powolnemu zniszczeniu. Jeżeli to działanie uregulujemy w ten sposób, iż cały przedmiot pokryjemy massą nie ulegającą działaniu niszczącego ciała (np. złożoną z 4 cz. wosku, 4 cz. asfaltu i 1 cz. smoły szewckiéj), a pozostawimy nie pokrytemi tylko dowolnie obrane miejsca, to otrzymamy wszystkie warunki do grawirowania. Zwykle pokrywa się cały przedmiot powyższą massą smolistą, a następnie wykonywa się na nim żądane rysunki rylcem tak, aby w miejscach zarysowanych powierzchnia metaliczna pozostała wolną od pokrywającéj resztę przedmiotu massy smołowéj; poczém tak przygotowany przedmiot zanurza się w roztworze miedzianym naprzeciwko gładkiej blaszki miedzianéj połączonéj z biegunem ujemnym stałego stosu, a sam przedmiot łączy się z biegunem dodatnim. Gdy blaszka na biegunie ujemnym pokrywa się miedzią, na zrysowanych miejscach działaniem wydzielającego się tlenu z rozkładu wody, tworzy się tlennik miedzi, który natychmiast rozpuszcza się w kwasie siarczanym pochodzącym z rozkładu siarczanu miedzi.

---

[1]) Porównaj: „Jahresbericht der Chem. Technologie“ 1868, p. 141 i 145.

Metalochromija. Metalochromija czyli galwaniczne farbowanie metali. Tlenki metaliczne można też osadzać w stanie zbitéj massy na powierzchniach metalicznych, a tlenek ołowiu (glejta ołowiana) szczególniéj posiada własność osadzania się ze swych roztworów (w potażu lub sodzie gryzącéj), pod postacią nadtlenku ołowiu. Becquerel zastosował tę własność do pokrywania metali dwutlenkiem ołowiu, co wkrótce ogólnie się rozpowszechniło pod nazwą metalochromii, ponieważ w ten sposób można wytwarzać na powierzchni przedmiotów różne barwy. Te kolory właściwie należą do tak zwanéj kategoryi kolorów nalotowych. Jeżeli w całkowicie nasycony roztwór tlenku ołowiu w potażu zanurzyć taflę połączoną z anodą, a naprzeciwko niéj zanurzyć katodę platynową, to na téj tafli osadza się dwutlenek ołowiu, a barwa jéj zmienia się stosownie do grubości osadzanéj warstewki. Skoro osiągnęliśmy pożądane zabarwienie, należy przedmiot natychmiast wydobyć z kąpieli. Jeżeli ostry koniec spokojnie trzymać na jedném miejscu w takiéj kąpieli, to tworzą się w około niego tak zwane pierścienie Nobili'ego. Aby tworzenia się ich uniknąć, należy ujemny elektrod utrzymywać w ciągłym ruchu i odpowiedniéj odległości od przedmiotu. Metalochromii używa się do ozdabiania wyrobów miedzianych, tombakowych i mosiężnych, które przedtém galwanicznie pokryte zostały delikatną warstewką złota. Główne barwy w ten sposób otrzymać się dające, są: zielona lub purpurowoczerwona, przechodzące w odcienie niebieski, jasnoczerwony, żółty i fijoletowy. Zamiast roztworu tlenku ołowiu w potażu, można też używać potażowego roztworu siarczanu tlenniku miedzi i cukru krystalicznego w wodzie.

Elektrotypija. Chcąc liczbę czcionek powiększyć drogą galwanoplastyczną, otacza się zac czcionek spacyjami w takiéj odległości, ile tego wymaga wielkość mającéj się otrzymać pojedynczéj matrycy; wszystko razem mocno się związuje, na brzegach oblepia woskiem i na tym osadza galwanoplastyczny odcisk; poczém pojedyncze głoski odcinają się nożyczkami, cynują na odwrotnéj stronie i wypełniają alijażem czcionkowym. Do wyrobu płyt stereotypowych i kopijowania drzeworytów, jako materyjał na matryce szczególniéj nadaje się guttapercha.

Glifografija. Glifografija jest zastosowaniem galwanotechniki do naśladowania drzeworytów. Jest ona wynalazkiem Palmera w Londynie udoskonalonym przez V. Ahnera w Lipsku. Lecz od czasu jak galwaniczne miedziane lub żelazne kopije drzeworytów znalazły powszechne zastosowanie jako klisze, glifografija straciła całe swoje znaczenie. Ona bowiem miała na celu bezpośredni wyrób tablic drukarskich, wprost z oryginalnego rysunku. Dla glifografa rysunek nie potrzebuje być odwrotnym, jak to ma miejsce przy rysowaniu na drzewie i z tego powodu, szczególniéj w tym razie, gdzie jest wiele pisma, glifografija przedstawia znakomite ułatwienie. Postępowanie przytém o ile jest znaném, jest następujące: dokładnie płaską wyszlifowaną taflę miedzianą pokrywa się roztworem wątroby siarczanéj i tym sposobem czerni; następnie po wymyciu wodą i wysuszeniu, pokrywa się ją białą zaprawą złożoną ze smoły burgundzkiéj, białego wosku, kalafonii, olbrotu i siarczanu ołowiu. Na téj białéj powłoce artysta rysuje odpowiednio do tego przygotowaną igłą i odkrywając tylko czarną pod spodem powłokę, otrzymuje czarny obraz na białym tle, a tak odrobiony rysunek kopijuje się galwanoplastycznie i osadza na kawałku drzewa w ten sposób, aby posiadał jednakową wysokość z czcionkami i aby tym sposobem razem z nimi mógł iść do druku. Z rysunkowéj płyty można też zdjąć odlew gipsowy, a z niego odlać tablice stereotypowe. Zdaje się nawet, że w Anglii częściéj używają tego sposobu niż galwanoplastycznych kopij, albowiem z tych ostatnich nigdy nie można tak dobrze oddalić tuszu drukarskiego, jak z tablic stereotypowych. Zdaje się że pp. Haase i synowie

w Pradze Czeskiéj do wyrobu płasko i wypukło-rzeźb drukarskich (*Reliefplatten*) zastosowali metodę podobną do glifografii, jednakże dotąd jeszcze jéj nie ogłosili.

Galwanografija. Wkrótce (1842 r.) po odkryciu galwanoplastyki przez Jacobi'ego, K o b e l l w Monachium wpadł na myśl zastosowania nowéj téj sztuki do kopijowania obrazów malowanych, w sposób podobny do zwyczajnego malowania tuszem, a odtworzonych z wklęsłościami tak, aby je można było użyć do wyrobu odlewów tablic do druku. Sztuka ta otrzymała nazwę galwanografii, a kopije wyrabiają się w następujący sposób: na gładkiéj posrebrzonéj tafli miedzianéj maluje się obraz właściwą farbą olejną (v. K o b e l l zaleca złożoną z damarowego werniksu, grafitu i roztartego wosku w olejku terpentynowym). Skoro farba wyschnie, zdejmuje się z obrazu odcisk galwanoplastyczny, który natychmiast jest już gotów do druku. Tego rodzaju otrzymane rysunki najbardziéj zbliżają się do tak zwanéj akwatynty, lecz odróżniają się od niéj nadzwyczajną delikatnością cieniowania, które w istocie łudząco podobne jest do cieniów robionych tuszem; płyty bez zepsucia się wystarczają do zrobienia 600 odbić. Zwykle malują się obrazy taką farbą, aby przez większe lub mniejsze nałożenie farby nadać im pewien stopień wypukłości, która w galwanoplastycznéj tablicy tworzy wklęsłość służącą do przyjęcia massy drukarskiéj, a ta w tym samym stosunku wypełniając każde odpowiednie zagłębienie, przechodzi następnie na powierzchnię papieru.

DZIAŁ II.

MATERYJAŁY SUROWE I PRZETWORY CHEMICZNE.

Węglan potasu.

($K_2CO_3 = 138{,}2$; 68,2 procentów tlenku potasu i 31,8 proc. kwasu węglanego).

Materyjały do otrzymywania soli potasowych.

Zwyczajny handlowy węglan potasu nazywa się potażem, ponieważ dawniéj najwięcéj węglanu potasu otrzymywano z popiołu drzewnego (*Potasche*).

Potas należy do ciał najobficiéj i najczęściéj natrafianych w naturze, lecz nigdy w stanie wolnym, tylko w połączeniach jako krzemian, chlorek, lub siarczan potasu, albo wreszcie w związkach z kwasami roślinnemi i tłuszczowemi. Występuje zatém w połączeniach z ciałami mineralnemi i organicznemi.

Materyjały zawierające potas i obecnie do celów technicznych dające się zużytkowywać, są następujące:

A. Materyjały mineralne.	I.	Karnalit, sylwin, kainit i szenit, minerały ze salin w Stassfurcie i Kałuszu.
	II.	Spat polny i podobne mu skały.
	III.	Woda morska i ługi solankowe.
	IV.	Naturalna saletra potasowa.
B. Materyjały pochodzenia organicznego.	V.	Popioły roślinne.
	VI.	Popioły z węgla z melasów burakowych.
	VII.	Pozostałości z popiołów z wodorostów morskich (jako produkt poboczny przy otrzymywaniu jodu).
	VIII.	Pot z wełny owczéj.

Sole potasowe z minerałów stassfurckich.

Obecnie wyrabiają ogromne ilości soli potasowych [1]) z minerałów ze Stassfurtu i Kałuszu (w Galicyi), a mianowicie z karnalitu (który w ostatnich czasach także wielkie znalazł zastosowanie przy otrzymywa-

[1]) W Stassfurcie w 1870 r. wydobyto:

5,376,356 ctr.	karnalitu
405,553 „	kainitu.
Razem . 5,781,909 ctr.	

Produkcyja w Kałuszu jest znacznie większą; obecnie liczą rocznie około 7-mu milionów centnarów sylwinu i 15 milionów centnarów kainitu.

niu bromu), z sylwinu i kainitu (pewnego połączenia siarczanu potasu, z siarczanem magnezu i chlorkiem magnezu). W Stassfurcie największą ilość soli potasowych otrzymują z karnalitu, znajdującego się w wierzchnich piętrach tamtejszych salin a także i w innych miejscowościach np. Kałuszu w Galicyi przy drodze żelaznéj Lwowsko-Czerniowickiéj i w Maman w Persyi. Skład karnalitu jest:

$$KCl,Mg\begin{cases}Cl_2\\Br_2\end{cases}+6H_2O,$$

czyli pominąwszy brom, w 100 cz. karnalitu zawiera się:

chlorku potasu	27
chlorku magnezu	34
wody	39
	100

Przerabianie minerałów z piętra karnalitowego rozpada się:

a) na wyrób chlorku potasu;
b) „ „ siarczanu potasu;
c) „ „ potażu.

a) O t r z y m y w a n i e c h l o r k u p o t a s u, Według pierwotnego postępowania podanego przez A. F r a n k a (1861 r.), rozkruszone surowe sole gruzowe (*Abraumsalze*) wyprażają się bez przystępu, lub w przystępie pary wodnéj w piecu płomienistym, a następnie ługują wodą. Z otrzymanego ługu, po odparowaniu i odsączeniu, otrzymuje się chlorek potasu. Ta metoda opiera się na tém: 1) że karnalit działaniem wody rozkłada się na chlorek potasu i chlorek magnezu; 2) ten ostatni, podczas prażenia, działaniem przegrzanéj pary wodnéj, rozkłada się na kwas solny i magnezyję. Kwas solny zaraz uchodzi z dymem, a magnezyja przy ługowaniu pozostaje w osadzie. Jednakże metoda ta zastosowana na większą skalę, nie dała zadawalniających rezultatów. I rzeczywiście skutkiem obecności innych chlorków metalicznych zawartych w surowych solach gruzowych, t. j. chlorku sodu i tachhydrytu; rozkład karnalitu nigdy nie bywa zupełnym i odbywa się bardzo powoli. Nadto zawarty w nim kizeryt, powoduje tworzenie się szenitu, która to sól podwójna, następnie zanieczyszcza chlorek potasu. Oprócz tego otrzymany chlorek potasu zawiera także wszystek chlorek sodu, jaki się znajdował w surowym karnalicie. G r ü n e b e r g wpadł na szczęśliwą myśl rozdzielania drogą mechaniczną składowych części soli gruzowych. Zasada tego postępowania jest następująca: głównie sole gruzowe składają się z trzech soli, a mianowicie:

z karnalitu, który ma ciężar właściwy	= 1,618
soli kuchennéj „ „ „	= 2,200
i kiezerytu . . „ „ „	= 2,517

Po zmieleniu i rozdzieleniu przez sita na różne gatunki ziarn równéj wielkości, wszystkie te pojedyncze sole można od siebie oddzielić według ich ciężaru właściwego, w przyrządach podobnych do używanych w górnictwie a służących do oddzielania rudy od złoża. Ponieważ woda rozpuszczałaby te sole podczas ich osadzania się, używa się w tym razie nasyconego roztworu chlorku magnezu, który nie wywiera na nie żadnego wpływu, a otrzymuje się w ogromnych massach jako ostatni ług pokrystaliczny. Kizeryt jako najcięższy osadza się najpierw, sól kuchenna tworzy środkową warstwę, a karnalit wierzchnią. Te warstwy oddzielają się od siebie, ostrożnie je zbierając. Sól kuchenna ze środkowéj warstwy jest tak wolną od potasu, iż

można ją wprost używać. Kiezeryt zaś po przemyciu zimną wodą używa się do opisanego poniżéj wyrobu siarczanu potasu.

Najwięcéj fabryk w Stassfurcie przerabia sole gruzowe w takim stanie, jak je dostaje wprost z kopalni i w tym celu używa metody (w części opisanéj przez T. Beckera 1871), polegającéj na następujących pięciu robotach: 1) wyługowanie karnalitu wodą wrzącą w ilości niedostatecznéj do zupełnego rozpuszczenia całéj massy, skutkiem czego do roztworu przechodzi głównie chlorek magnezu i chlorek

Fig. 57.

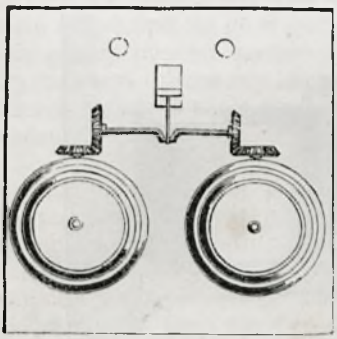
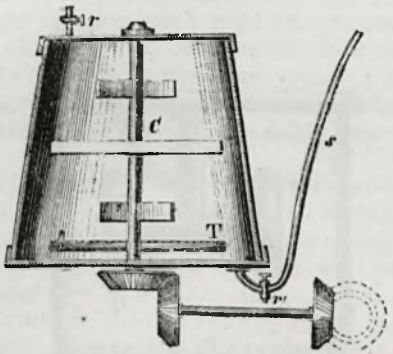
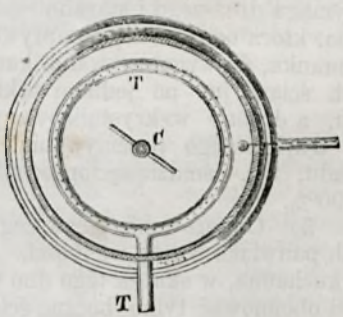


Fig. 58.



potasu, a w osadzie pozostaje większa część chlorku sodu i siarczan magnezu; 2) wykrystalizowanie chlorku potasu (studząc otrzymany roztwór); 3) odparowanie i ostudzenie ługu pokrystalicznego i otrzymanie tym sposobem nowéj ilości chlorku potasu; 4) powtórne odparowanie i powtórne oziębienie ługu macicznego, przezco wykrystalizowywa podwójna sól chlorku potasu z chlorkiem magnezu (sztuczny karnalit, który przerabia się daléj również jak naturalny); 5) przemycie chlorku potasu, wysuszenie i zapakowanie.

Fig. 59.



1) W odpowiednio zbudowaną kadź z lanego żelaza nasypuje się karnalitu, oblewa wodą, która służyła do przemywania chlorku potasu i z tego powodu zawierająca znaczną ilość chlorku sodu i trochę chlorku potasu, ilość tych chlorków na wagę wynosi $^3/_4$ wagi czystego do ługowania karnalitu i następnie za pomocą pierścieniowatéj rury T (fig. 59), wprowadza się parę ogrzaną na 120° C. W fabryce Douglasa, która przerabia zmielony karnalit, kadzie te (fig. 57, 58, 59) obejmują 20 ton i są szczelnie zamknięte pokrywą, w któréj znajduje się tylko jeden otwór do wypuszczania nadmiaru pary. Przechodzący przez środkową oś kadzi pionowy walec C, opatrzony poziomemi ramionami i obracany za pomocą parowéj maszyny, bezustannie mięsza karnalit znajdujący się w kadzi. Ta robota trwa około 3 godzin, poczém mięszaninę pozostawia się w spokoju na 2 dni. Roztwór jest wtedy w zupełności nasycony i pokazuje 32° B. Następnie zamyka się górny kran r, a otwiera dolny r', który opatrzony jest rurą s prowadzącą do góry. Przez tę rurę roztwór wypycha-

ny parą, przechodzi do naczyń krystalizacyjnych. Pozostały osad, który wynosi około $^1/_3$ użytego karnalitu, bywa jeszcze raz lub dwa razy ługowany wodą.

2) Naczynia krystalizacyjne są albo z blachy żelaznéj, albo z drzewa i mają kształt albo płaskich skrzyń, albo drewnianych beczek (1,2 metra średnicy i 1,5 do 1,9 metra wysokości). Przy oziębieniu krystalizuje chlorek potasu słabo zanieczyszczony solą kuchenną i z wyraźną przymieszką chlorku magnezu. Kryształy osiadające na bocznych ścianach są najczystsze i zawierają do 70% chlorku potasu, a osadzające się na dnie są najnieczystsze i zawierają tego produktu tylko do 55%.

Fig. 60.

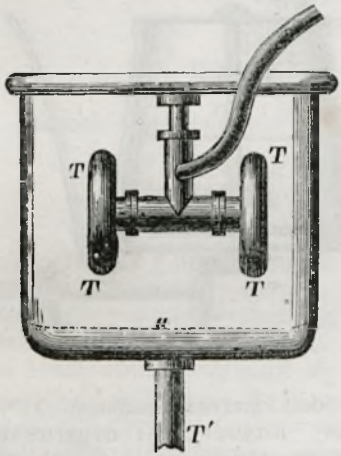
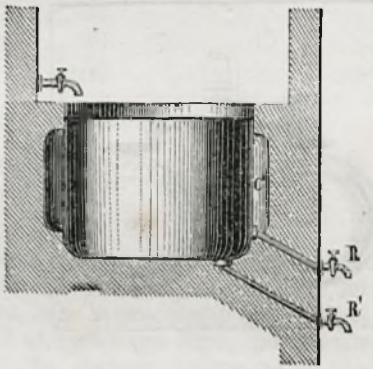


Fig. 61.



W płaskich naczyniach studzenie jest prędsze a kryształy są drobniejsze, co korzystném jest przy dalszém ich zastosowaniu; lecz za to produkt jest mniéj czysty i wymaga dłuższego i staranniejszego przemywania. W tym celu oblewa się je czystą wodą, która odsącza się po upływie godziny. Ta woda służy, jak to wyżéj już była wzmianka, do wygotowywania karnalitu. Grubo wykrystalizowany produkt z bocznych ścian, już po jedném takiém przemywaniu zawiera do 80% chlorku potasu, a drobno wykrystalizowany aby był również czysty wymaga dwukrotnego lub trzykrotnego przemywania. Najczęściej fabryki wyrabiają sól powyższego składu, t. j. ośmdziesięcioprocentową, a tylko niektóre doprowadzają ją na 85 do 90%.

3) Odparowanie pierwszego ługu pokrystalicznego uskutecznia się w żelaznych panwiach różnéj wielkości. Ponieważ przy odparowywaniu obficie osadza się sól kuchenna, w skutek tego dno mogłoby się za silnie rozpalić, dlatego płomień musi obejmować tylko boczne ściany panwi (fig. 61). Pomimo to jeszcze trzeba bezustannie mięszać, aby i na tych ścianach sól się nie osadzała. Skoro ług zagęszczony został do $^2/_3$ swéj objętości i pokazuje 33° B., wtedy spuszcza się go do naczyń krystalizacyjnych i wydobywa sól, która się osadziła w panwiach. Osad ten zawiera 60—65% soli kuchennéj, 6% chlorku potasu i 30% podwójnéj soli siarczanu potasu i siarczanu magnezu. Ta ostatnia już gotowa w naturze, występuje w solach stassfurckich pod nazwą szenitu i pikromerytu i używa się jako nawóz. W niektórych fabrykach ogrzewają te parowniki za pomocą pary. Cztéry rury T (fig. 60) idą równolegle do podłużnych ścian kotła i otwierają się do prze-

strzeni *ll*, znajdującéj się między kotłem a obejmującym go płaszczem. Niezużyta para uchodzi przez rurę. Zagęszczanie idzie w tym razie prędzéj, jak przy bezpośredniém ogrzewaniu. Zagęszczenie drugiego ługu dostarcza nową ilość chlorku potasu, lecz zaledwie 50 – 60-cio procentowego i wymagającego dwukrotnego lub trzykrotnego przemywania, zanim zostanie doprowadzony do 80-ciu procentów.

4) i 5) Drugi. ług pokrystaliczny zagęszcza się aż do 35° B., przyczém osadza się podobna mięszanina soli, jak przy pierwszém zagęszczaniu. Mieszanina ta dołączona do pierwszéj, zawierając około 10% tlenku potasu, z korzyścią może być używana, jako nawóz. Tak zagęszczony ług krystalizując osadza już nie chlorek potasu lecz sztuczny karnalit, który traktuje się w tenże sam sposób jak naturalny, a z powodu wysokiéj jego czystości, robota jest prostszą i prędszą. Mianowicie rozpuszcza się go w gorącéj wodzie naraz około 3 tonn, co wymaga do 3 godzin czasu; poczém pozostawia na 2 godziny do odstania, a następnie spuszcza do krystalizacyi. Sztuczny karnalit zawierając niewielkie ilości soli kuchennéj osadza chlorek potasu o wiele czystszy, tak, iż przez przemywanie można go łatwo doprowadzić do 85 i 90%.

Chlorek potasu świeżo oczyszczony za pomocą przemywania, szybko się suszy w piecu płomienistym, przyczém ulega słabemu przepaleniu, albo téż na metalowéj podłodze izby ogrzewanéj rurami, przez które przechodzi powietrze z ogniska opalanego węglem brunatnym. Po wysuszeniu sól ta rozdrabnia się, odsiewa i pakuje w beczki jodłowe, obejmujące do 500 kilogramów. W takim stanie, zapakowana na wagony w saméj fabryce lub na stacyi magdeburskiéj kolei żelaznéj, rozchodzi się na targi europejskie. Chlorek potasu zawierający KCl czystego 80—86% idzie albo do fabryk saletry, w których z saletrą chilijską przetwarza się na saletrę potasową, albo do fabryk ałunu, lub używa się do otrzymywania chloranu i chromianu potasu, albo nakoniec służy do fabrykacyi siarczanu i węglanu potasu.

b) Otrzymywanie siarczanu potasu. Siarczan potasu można otrzymywać:

a) z chlorku potasu i kwasu siarczanego;

b) z chlorku potasu i siarku żelaza według metody Longmaida (patrz fabrykacyję sody) i przy metalurgicznem uchlarzającém wyprażaniu, gdy zamiast soli kuchennéj używa się chlorku potasu;

c) z chlorku potasu i kiezerytu;

d) z kainitu;

Przemiana chlorku potasu w siarczan potasu za pomocą soli glauberskiéj, pomimo wielokrotnych prób, nie daje się zastosować na większą skalę, ponieważ te obydwa siarczany alkaliczne posiadają zawielką skłonność do wzajemnego łączenia się i tworzenia podwójnéj soli. Wymienione metody a) i b), mogą być używane w pewnych tylko warunkach. I tak: w Anglii (fabryki kelpu) otrzymują siarczan potasu z chlorku potasu i kwasu siarczanego, a mianowicie zupełnie w tenże sam sposób i w tychże samych przyrządach i piecach, jak sól glauberską z soli kuchennéj przy fabrykacyi sody. Daleko większe znaczenie niż poprzednie mają metody c) i d), t. j. otrzymywanie siarczanu potażu przy pomocy kwasu siarczanego zawartego w kiezerycie. Główne zarysy tego postępowania wprowadzonego przez Grüneberga i Schmidtborna są następujące: rozpoczyna się od jednoczesnego otrzymywania szenitu i karnalitu, rozpuszczając chlorek potasu i kiezeryt w gorącéj wodzie i przekrystalizowywując tę mięszaninę:

$$\left.\begin{matrix} 4 \text{ cząstki kiezerytu} \\ 3 \text{ „ chlorku potasu} \end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix} 2 \text{ cząstki szenitu} \\ 1 \text{ „ karnalitu.} \end{matrix}\right.$$

Obydwie te sole (sztuczny szenit i karnalit) rozdzielają się za pomocą krystalizacyi i pierwszy mięsza się z chlorkiem potasu, według następującego wzoru:

$$\left.\begin{array}{l}4 \text{ cząstki szenitu}\\3 \text{ „ chlorku potasu}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}4 \text{ cząstki siarczanu potasu}\\2 \text{ „ szenitu}\\1 \text{ „ karnalitu.}\end{array}\right.$$

Pojedyncze te sole rozdzielają się za pomocą krystalizacyi, a najpierw krystalizujący siarczan potasu, oczyszcza się przez przemywanie zimną wodą. Należy tylko oznaczyć iloprocentowy siarczan potasu można otrzymać przez prostą krystalizacyję bez dodatku chlorku potasu. Zdaje się jednak, iż prawie na pewno powiedzieć można, że fabrykanci są dosyć zadowolnieni, jeżeli siarczan potasu przeznaczony do wyrobu potażu zawiera nieco szenitu. Od czasu jak odkryto kainit w piętrze karnalitu, służy i on też do otrzymywania siarczanu potasu. W tym celu kainit traktowany wodą przez wystąpienie chlorku magnezu, przechodzi w szenit:

$$\left.\begin{array}{l}\text{kainit}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\text{szenit}\\\text{i chlorek magnezu.}\end{array}\right.$$

Wtedy szenit przerabia się z chlorkiem potasu, na siarczan potasu. Siarczan potasu jest przedmiotem handlu albo jako produkt pośredni dla fabrykacyi potażu, albo do fabrykacyi ałunu, albo nakoniec jako najważniejsza składowa część nawozów potasowych.

c) Otrzymywanie węglanu potasu (mineralny potaż). W celu przeróbki chlorku potasu i siarczanu potasu na potaż, były czynione liczne projekta, które jednak tylko w części posiadają realną wartość. Jedynie w praktyce przyjęte postępowanie otrzymywania potażu z mineralnych materyjałów jest pewném naśladowaniem metody Leblanca przy wyrobie sody.

Metoda Leblanca dopiéro przez H. Grünberga (1865 r.) zastosowana do wyrobu potażu, nie wszędzie się utrzymała. Tak np. przytacza Lunge, że w pewnéj angielskiéj fabryce długoletnie i kosztowne próby, zaprowadzone w celu zastosowania metody Leblanca do wyrobu potażu, doprowadziły do rezultatów ujemnych. Byłoby to wtedy tylko możebném, gdyby do tego użyto znacznéj bardzo ilości (blizko połowę) amerykańskiego potażu (*Perlasche*). Właściwéj przyczyny niepowodzenia się tych prób nie dociecono. Otrzymany potaż posiadał podejrzaną powierzchowność i nie można było tak, jak przy sodzie poprzestawać na prostém przepaleniu, lecz trzeba go było jeszcze rozpuszczać, znów odparowywać, kalcynować i ten proces kilka razy powtarzać, co naturalnie jest bardzo kosztownem. Podobne postępowanie opłaca się tylko przy otrzymywaniu zupełnie oczyszczonego potażu (do fabrykacyi szkła) i wtedy wyrabia się on w tychże samych fabrykach na wielką skalę, ale tylko z amerykańskiego potażu. Prawdopodobnie, przy próbach nad sztuczném produkowaniem potażu według metody Leblanca, miała miejsce ta niedogodność (którą zauważył E. Kopp przed kilku laty przy podobnych próbach w wielkiéj fabryce sody w Dieuze pod Nancy), iż tworzył się cyjanek i cyjanian potasu, które są trudne do oddzielenia.

W Kalk pod Kolonią i w Stassfurcie oddawna otrzymują znaczne ilości wybornego potażu według metody Leblanca. Bliższe postępowanie do czasu jest jeszcze zachowywane w tajemnicy. Wiadomo tylko że siarczan potasu (zanieczyszczony szenitem) wypalają z kredą i drobnym węglem, a wypaloną massę ługują wodą, przezco potaż przechodzi do roztworu, a siarek wapnia osadza się. Z tego ostatniego później, według metody Schaffnera, lub Monda wydziela się siarkę. Obecność pewnéj ilości szenitu lub siarczanu magnezu w siarczanie potasu przeznaczonym do fabrykacyi potażu, jest raczéj pożyteczną jak szkodliwą. Albo-

wiem przez magnezyję surowy potaż staje się porowatym i łatwiéj i zupełniéj może być ługowanym, niżeli otrzymywany z czystego siarczanu potasu.

W 1873 r. de Grousiliers w Moabit pod Berlinem zastosował do przeprowadzenia chlorku potasu w potaż, ten sam proces, który z korzyścią daje się użyć do zamiany chlorku sodu w węglan. Z powodu łatwéj rozpuszczalności dwuwęglanu potasu, należy mieszaninę chlorku potasu z dwuwęglanem amonu traktować alkoholem. Wtedy dwuwęglan potasu wydziela się z roztworu. Rozumie się, że amonijak i alkohol napowrót zużytkować można.

Potaż z feldspatu.

II. Sole potasowe z feldspatu. Chemija analityczna pokazuje, że w najbardziéj rozpowszechnionych rodzajach minerałów, które jako części całych pokładów skalnych występują, znajduje się największe źródło potasu. Najbardziéj znane skały i minerały zawierają następujące ilości tlenku potasu: 10—16 proc. w ortoklazie i niektórych innych spatach polnych; 8—10 proc. w mice potażowéj; 7—8 proc. w glaukonicie, fonolicie (dźwiękowcu) i trachicie; 6—7 proc. w granulicie, porfirze i łupku mikowym; 5—6 proc. w granicie, syjenicie i gneisie; 1—2 proc. w dolerycie, bazalcie, kaolinie i różnych glinach.

Przed odkryciem bogatych materyjałów potasowych w Stassfurcie, Kałuczu i innych miejscach, zadanie otrzymywania potażu z feldspatu i jemu podobnych skał, było przedmiotem ciągłych badań chemii technicznéj. Obecnie z powodu udoskonalonego otrzymywania soli potasowych z karnalitu i kainitu, to zadanie zaniechaném zostało, a wszystko co o wyrabianiu potażu z feldspatów jest do powiedzenia, ma dziś tylko historyczną wartość. Najlepszy sposób otrzymywania soli potasowych z feldspatow podał Ward 1857 roku. Jego metoda polega na rozkładzie feldspatów fluorem. Ten rozkład uskutecznia się w ten sposób, że feldspat zmielony na proszek tak miałki, jak cement portlandzki mięsza się z delikatnie sproszkowanym fluspatem (ilość fluoru powinna w nim być równoważną z ilością tlenku potasu zawartą w użytym krzemianie) i mięszaniną krédy z wapnem gaszoném, następnie wypala w piecu do wypalania gipsu (w retortach gazowych, w piecu do wypalania cementu etc.). Tak wypaloną massę, która skutkiem dodatku krédy jest porowatą, łatwą do wyługowania, ługuje się wodą, przyczém cały potas feldspatu przechodzi do roztworu jako potaż gryzący. Osad pozostały po wyługowaniu, wypalony i zmielony, daje wyborne wapno hydrauliczne.

Sole potasowe z wody morskiéj.

III. Sole potasowe z wody morskiéj. Otrzymywanie potażu z wody morskiéj, mianowicie z wody morza Śródziemnego, które według analizy Usiglio, w 10,000 części wody zawiera 5,05 części tlenku potasu, naturalnie dokonywa się w tenże sposób jak przerabianie ługów pokrystalicznych solanek w Schönebeck, Dürrenberg etc., które już w początkach tego stulecia w Schönebeck wprowadzoném zostało przez Hermana.

Otrzymywanie soli potasowych nad morzem Śródziemném praktykuje się na wielką skalę przez Compagnie Merle w Alais. Obecnie zastosowane postępowanie Balarda i Merle'a przy użyciu sztucznego zimna (za pomocą przyrządu Carre), dostarcza z 1 metra sześciennego ługu zagęszczonego na 28° B. (co odpowiada około 75 metrów sześciennych wody morskiéj):

40	kilogr.	bezwodnego siarczanu sodu
120	„	rafinowanéj soli morskiéj
10	„	chlorku potasu.

Jeszcze przed kilku laty chcąc otrzymać z ługu przez oziębianie chlorek potasu, zagęszczano go na 28° B. (czyli 1,225 cięż. wł.); dziś przekładają zagęszczanie ługu na tężniach, przezco osadzają się kolejno po sobie trzy rodzaje soli:

a) p i e r w s z a s ó l, która osadza się z ługu zagęszczonego na 32° B. (=1,266 c. w.) i jest tylko nieczystą s o l ą m o r s k ą; b) d r u g a s ó l osadzająca się z ługu na 32° B. do 35° B. (=1,266—1,299 c. w.), składa się z równych części soli gorzkiéj i soli morskiéj i nazywa się s o l ą m i ę s z a n ą; c) t r z e c i a s ó l nazywana s o l ą l e t n i ą, osadza się między 35° B. a 37° B. (=1,299—1,321 c. w.) i zawiera także jeszcze sól kuchenną i sól gorzką, lecz zarazem i całą ilość soli potasowych a mianowicie pod postacią szenitu, i karnalitu. D r u g ą s ó l (sól mięszaną) natychmiast rozpuszcza się, a roztwór przeprowadza do przyrządów oziębiających (C a r r é), gdzie w skutek podwójnego rozkładu, wykrystalizowywa sól glauberska. T r z e c i a s ó l (letnia) rozpuszcza się we wrzącéj wodzie a roztwór stygnąc osadza połowę potasu pod postacią kainitu, daléj z oddzielonego ługu (który oprócz karnalitu zawiera jeszcze sól kuchenną i sól gorzką), oziębiając go wykrystalizowywa sól glauberska, a pozostała ciecz odparowana i pomięszana z chlorkiem magnezu (otrzymanym z poprzedniéj roboty) wydziela cały potas pod postacią karnalitu. Ten ostatni przez rozpuszczenie rozpada się w znany sposób na obydwie swoje składowe części, t. j. chlorek potasu i chlorek magnezu.

Według téj metody można otrzymać z ilości soli potasowych zawartych w pierwotnym ługu 45% chlorku potasu, a 55% szenitu. Kompanija M e r l e przerabia ten ostatni na siarczan potasu i potaż.

Potaż z popiołów roślinnych.

IV. S o l e p o t a s o w e z p o p i o ł ó w r o ś l i n n y c h. Paląc całe rośliny lub pojedyncze ich części, otrzymujemy nie palną pozostałość, która nazywa się popiołem. Ta pozostałość zawiera nieorganiczne części składowe, które rośliny podczas swego życia (wzrostu) przyswoiły sobie z ziemi. Popiół zawiera tlenek potasu, małe ilości tlenku sodu, litynu i rubidu, wapnia, magnezu, cokolwiek żelaza i manganu połączonych z kwasem fosfornym, siarczanym i krzemnym, z chlorem, bromem, jodem, fluorem i kwasem węglanym. Związki znajdujące się w popiołach nie są też same, jakie znajdowały się w roślinach, gdyż te ostatnie przy spopielaniu, zostały rozłożone i zamienione na nowe. Ilość i jakość popiołu nie we wszystkich roślinach jest jednakową. Rośliny rosnące na wybrzeżach morskich i w morzu, głównie zawierają sód; rośliny śródlądowe są najbogatsze w potas. Nadto różne rośliny dają téż i różne ilości popiołu. Najsoczystsze rośliny dają w ogóle najwięcéj popiołu; zioła większe ilości niż krzewy; te znów więcéj niż drzewa, a liście i kora drzew więcéj niż pień. To jasno okazuje, że ilość nieorganicznych składowych części, a mianowicie ilość soli alkaljowych, największą być musi w soczystszych częściach roślin.

B ö t t i n g e r znalazł w popiołach drzewa bukowego:

21,27 proc. rozpuszczalnych części składowych,
78,73 „ nierozpuszczalnych.

W rozpuszczalnych składowych częściach było:

węglanu potasu . . .	15,40 proc.
siarczanu potasu . .	2,27 „
węglanu sodu . . .	3,40 „
chlorku sodu . . .	0,20 „
	21,27 proc.

Wartość popiołu jako surowego materyjału do wyrobu potażu oznacza się głównie z ilości zawartego w nim węglanu potasu. Następujące drzewa i rośliny dostarczają w przecięciu na 1,000 cz. następujące ilości (węglanu potasu):

sosna	0,45	bukszpan	2,26
topola	0,75	wierzba	2,85
buk	1,45	wiąz	3,90

dąb	1,53	słoma pszeniczna	3,90
kora gałęzi dębowych	4,20	łodyga słonecznikowa	20,00
sitowie	5,08	pokrzywa	25,03
winna latorośl	5;50	wyka	27,50
słoma jęczmienna	5,80	oset	35,37
kora bukowa	6,00	suszone źdźbła pszeniczne przed rozkwit.	47,0
paproć	6,26	piołun	73,00
łodyga kukurydzy	17,50		
grochowiny	20,00		

Według H ö s s a znajduje się w 1,000 cz. drzewa:

	popiołu	potażu		popiołu	potażu
sosnowego	3,40	0,45	drz. wierzb.	28,0	2,85
bukowego	5,8	1,27	winorośli	34,0	5,50
jesionowego	12,2	0,74	paproci	36,4	4,25
dębowego	13,5	1,50	piołunu	97,4	73,0
wiązu	25,5	3,90			

Otrzymywanie potażu z popiołów roślinnych rozpada się na trzy główne czynności, mianowicie:

a) wyługowanie popiołu;
b) odcedzenie surowego ługu;
c) wyprażenie i przepalenie surowego potażu.

Ze sposobów spopielania roślin używanych do przygotowywania potażu należy oddać pierwszeństwo temu, przy którym spalenie odbywa się powoli, a to dlatego, że przy zbyt szybkim ciągu powietrza i zasilnym ogniu, część popiołu mechanicznie może zostać uniesioną, gdy inna znów jego część przy redukcyi alkalij na metale może się także ulotnić. Przytém potrzeba, aby nie pozostawały kawałki nie spalonego węgla i aby popiół działaniem wilgoci nie tracił soli potasowych, co łatwo się zdarza, jeżeli pozostaje na wilgotnéj ziemi. Popiół otrzymywany w lasach za pomocą prostego spalenia drzew i krzewów, nazywa się p o p i o ł e m l e ś n y m; popiół zaś otrzymywany jako produkt poboczny z pieców i ognisk, nazywa się popiołem o g n i s k o w y m (*Brennasche*). Ten ostatni bywa niekiedy fałszowany pozostałością po wyługowaniu popiołu (tak zwany Bückelasche); oprócz tego może on zawierać niekiedy popiół z torfu, węgla brunatnego i węgla kamiennego. W przybliżeniu można w ten sposób oznaczyć ilość rozpuszczalnych soli zawartych w popiele, że oznaczoną ilość jego ługuje się znaczną ilością wrzącéj wody, a następnie, za pomocą areometru, znajduje się ciężar właściwy tego roztworu. Im większy ciężar wł. pokaże roztwór, tém więcéj rozpuszczalnych soli musi zawierać dany popiół. Dawniéj specyalni do tego robotnicy tak zwani p o p i e l a r z e (*Aschenschwender*), popiół leśny najczęściéj już w samym lesie urabiali z wodą lub ługiem popiołowym na ciasto, suszyli, przepalali i w tym stanie dostarczali p o t a ż o w a r o m do dalszego oczyszczania. Tego pochodzenia jest o k r a s albo o c h r a s (coś pośredniego między popiołem a potażem), przygotowywany w Prusach Wschodnich, w okolicach Gdańska i w Szwecyi.

a) Ł u g o w a n i e popiołu ma na celu oddzielenie zawartych w nim soli rozpuszczalnych, których ilość wynosi razem od 25 do 30 procentów, od części nierozpuszczalnych w wodzie. To uskutecznia się w kadziach drewnianych kształtu odwróconego stożka ściętego (odwróconego słupa ostrokręgowego), w którym nad rzeczywistém dnem na krzyżu z drzewa spoczywa drugie dno, posiadające w środku

otwór i przykryte słomą. Te ługowniki stoją szeregiem obok siebie, jakby na rusztowaniu i każdy jest opatrzony, w dolnéj swéj części, szpuntem do upuszczania ługu. Pod każdym ługownikiem znajduje się wkopane w ziemię odpowiednie naczynie, służące do przyjęcia upuszczanego ługu.

Popiół, który ma być ługowanym, uwolniony od węgla za pomocą przesiewania, pomieszczony w odpowiednich skrzyniach (maczalniki); zwilgocony w nich zimną wodą i szuflami dobrze wymięszany, pozostawia się w spokoju przez 24 godzin. To zwilgacanie i pozostawianie w spokoju ma na celu nietylko ułatwienie wyługowania potasu, ale téż i zwiększenie jego ilości przez rozkład zawartego w nim jeszcze krzemianu potasu, za pomocą kwasu węglanego powietrza, na węglan potasu i kwas krzemny. Skoro popiół dostatecznie wodą nasiąkł, przeprowadza się go do ługowników i w nich starannie ubija, a skoro górna powierzchnia została wyrównaną, nalewa się tyle zimnéj wody, żeby aż zaczęła wyciekać z otworu szpuntowego. Ten ług, początkowo wyciekający, zawiera około 30 procentów rozpuszczalnych soli, skoro zaś ilość ta zmniejszy się do 10 proc., dodaje się wody gorącéj dopóty, dopóki cośkolwiek się rozpuszcza. Słabe ługi przechodzą przez świeże ługowniki dlatego, aby wszystkie roztwory mogły zawierać po 20—25% soli. Jakkolwiek przy dalszém ługowaniu gorącą wodą i siarczan potasu przechodzi do roztworu, a przezto potaż się zanieczyszcza, to jednakże metodzie téj oddaje się pierwszeństwo, bo przezto zwiększa się wagę wyrobu, a nadto w niektórych razach i potaż zawarty w siarczanie bywa użytecznym.

Pozostały osad w ługownikach (p o p i ó ł m y d l a r s k i) ma znaczną wartość, jako nawóz z powodu iż zawiera wiele fosforanu wapnia. Używa się go także do wyrobu zielonego szkła butelkowego i w sztucznych saletrarniach do budowy kopców saletrowych.

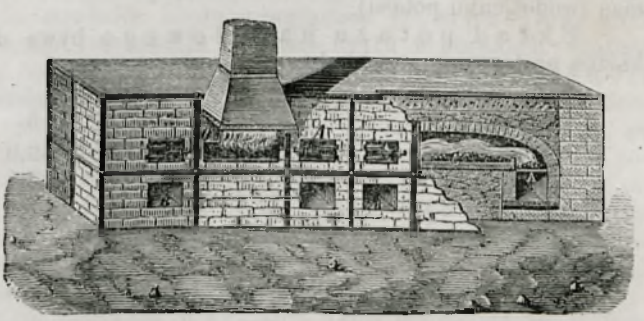
b) O d g o t o w a n i e ł u g u. Ponieważ węglan potasu rozpuszcza materyje humusowe z kawałków drzewa niezupełnie zwęglonego, ztąd roztwory otrzymane przy ługowaniu popiołów drzewnych są zabarwione na kolor ciemnobrunatny. Odparowanie albo odgotowanie ługów uskutecznia się w płaskich żelaznych panwiach lub kotłach, przy ciągłém dodawaniu swieżego ługu dopóty, aż wydobyta próba krzepnie na massę krystaliczną. Skoro nastąpiła ta chwila, zmniejsza się płomień, a wtedy zaczyna osadzać się na ścianach skorupa solna (węglan potasu) coraz bardziéj grubiejąca, aż nareszcie cała massa zamienia się na bryłę solną, którą dłutami i młotami wybija się z panwi. W ten sposób otrzymany potaż nazywa się s u r o w y m p o t a ż e m (*Fluss*), albo w y b i t y m p o t a ż e m i przedstawia się jako ciemnobrunatna massa zawierająca około 6% wody.

Ta metoda odparowywania jest połączona z tą niedogodnością, że dno panwi lub ściany surowcowego kotła, w którym odbywa się odgotowywanie, skoro zaczną powlekać się grubszą skorupą solną, ogrzewają się silniéj niż część górna, a to może łatwo sprowadzać przepalenie lub pękanie tychże; nadto przy wybijaniu massy solnéj, często zdarza się uszkodzenie ścian panwi. Ztąd używaną bywa często następująca metoda: odgotowywa się ług w kotle przy ciągłym dopływie nowego ługu, aż się zaczną sole osadzać, gdy to nastąpi powstrzymuje się dopływ i przy ciągłém mięszaniu żelaznemi mięszadłami doprowadza się zawartość kotła do suchości. Mięszanie przyspiesza wysychanie i przeszkadza osadzaniu się skorupy solnéj na ścianach parownic. Tak otrzymany potaż jest brunatnym proszkiem zawierającym około 12% wody. Dla odróżnienia tego potażu od wybijanego nazywają go p r o s z k o w a t y m p o t a ż e m. W niektórych fabrykach oddzielają siarczan potasu w ten sposób, że ługi odparowane do pewnego stopnia tak jednak, aby węglan potasu nie krystalizował się, studzą w drewnianych kadziach przy ciągłém mięszaniu. Przezto osadza się większa część siarczanu potasu w kry-

ształach, a pozostającą nad nim ciecz odsącza się i odparowywa do suchości. Częściéj jednakże potaż bywa dopiéro przed samém użyciem oczyszczany od siarczanu potasu, np. przy fabrykacyi żółtego cyjanku potasu. Oddzielony siarczan potąsu używa się przy fabrykacyi ałunu potasowego i szkła.

c) Przepalanie (kalcynowanie) ma na celu zupełne odwodnienie potażu i zniszczenie barwiących go ciał organicznych. Pierwéj przedsiębrano przepalanie w żelaznych garnkach (*Potten*, ztąd nazwisko *Potasche*), obecnie odbywa się to powszechnie we właściwych piecach (*Calciniröfen*), które od innych pieców płomienistych odróżniają się podwójném ogniskiem. Zwykle bywają urządzone dwa takie piece obok siebie. Płomienie obu ognisk schodzą się ze sobą w środku (jedno z nich *A* przedstawia w przecięciu figura 62) i daléj przechodzą przez otwór roboczy *O* do komina *K*. Między obydwoma progami ogniskowemi, leży na 1—1,3 metra szeroki trzon *C*.

Fig. 62.



Ogrzewanie wymaga wiele paliwa, ztąd fabryki potażu tak urządzają się, iż przystępują do przepalania skoro nagromadzi się dostateczna ilość potażu, aby przepalanie można było prowadzić przez czas dłuższy bez przerwy. Najpierw piec musi być dostatecznie ogrzanym, co wymaga od 5 do 6 godzin. Ogrzewanie to powinno zwolna wzrastać i uważa się za dostateczne, skoro nie dają się już spostrzegać ciemne plamy na sklepieniu pieca. Wtedy bowiem, para tworząca się przy paleniu drzewa nie może już skraplać się na wewnętrznéj części sklepienia. Skoro piec dostatecznie jest już rozgrzany, rozpoczyna się naładowywanie go od wprowadzania potażu pokruszonego na kawałki wielkości kurzego jaja. Przy piecu obejmującym około 3 centnarów potażu, uskutecznia się to w następujący sposób. Najpierw dzieli się każdy centnar na trzy równe części, jedną z nich za pomocą żelaznych szufli wprowadza się w przednią część pieca, nasypując ją tak, aby zajęła położenie poprzeczne do ogniska i rozgarnia się ją powoli tak, aby sam przód trzonu wtedy potażem został pokryty, skoro i pozostałe części w ten sam sposób zostaną pokryte. Po kilku minutach wprowadza się drugą część, a po kilku minutach znów wprowadza się trzecią część centnara surowego potażu. Zupełnie tak samo dodaje się drugi i trzeci centnar i tym sposobem cały trzon równie grubo się pokrywa potażem. Przy nieustającém umiarkowaném ogrzewaniu, tracąc wodę, potaż zaczyna się pienić. Mięszając żelaznemi hakami, robotnik stara się przeszkodzić zbijaniu się potażu w kłęby i przezto równiéj i łatwiéj następuje odwodnienie. Po upływie około jednéj godziny, potaż jest zupełnie odwodniony i zaczyna się przepalać, stając się początkowo w skutek zwęglenia organicznych substancyi czarnym, a następnie, w miarę spalania się zwęglonych cząstek, coraz jaśniejszym, aż nakoniec staje się na powierzchni zupełnie białobłyszczący. Wtedy za pomocą szufli odwraca się go, przegarniając go z tylnéj części na przód pieca, a z przedniéj na tył. Ogrzewanie należy dokładnie regulować, aby niedopuścić stopienia się potażu i działania węglanu potasu na krzemiany zawarte w trzonie. Przepalanie i zmudne

mięszanie musi trwać tak długo, dopóki wydobyta próba nie będzie zawierać w swojém wnętrzu czarnych plam. Gotowy potaż wydobywa się z pieca żelaznymi hakami i studzi tuż obok niego na właściwym trzonie wyłożonym paloną cegłą (*Kühlherde*). Po ostudzeniu trzeba zaraz ten potaż zapakować w jaknajszczelniejsze beczułki, ponieważ w tym stanie z wielką łatwością przyciąga wilgoć.

W Stanach Zjednoczonych i Kanadzie wyrabiają tak zwany amerykański potaż, w którym należy odróżnić trzy rodzaje: 1) p o t a ż otrzymywany w ten sam sposób, jak w Europie; 2) p e r ł o w y p o t a ż (*Perl asche*), który otrzymuje się z potażu wyługowując go wodą, a następnie z odstałego ługu odparowując i przepalając pozostałą białą massę solną; 3) k a m i e n n y p o t a ż będący mięszaniną nieprzepalonego potażu z potażem gryzącym i otrzymywany z ługów przed odparowaniem zaostrzonych wapnem gryzącém, a następnie mocno przegotowanych. Znajduje się w handlu w kawałkach od 6—10 centymetrów grubości, podobny do sody gryzącéj, twardy jak kamień i przez domięszkę tlenniku żelaza czerwono zafarbowany. Ten ostatni gatunek zawiera do 50% wodanu potasu (wodotlenku potasu).

S k ł a d p o t a ż u h a n d l o w e g o bywa dosyć zmienny, jak to pokazują następujące przykłady:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
węglan potasu .	78,0	74,1	71,4	68,0	69,9	38,6	49,0	50,84
węglan sodu . .	—	3,0	2,3	5,8	3,1	4,2	—	12,14
siarczan potasu .	17,0	13,5	14,4	15,3	14,1	38,8	40,5	17,44
chlorek potasu .	3,0	0,9	3,6	8,1	2,1	9,1	10,0	5,80
woda	—	7,2	4,5	—	8,8	5,3	—	10,18
osad nierozpusz. .	0,2	0,1	2,7	2,3	2,3	3,8	—	3,60

1. z Kazania analizowany przez H e r m a n n a [1]; 2. z Toskanii; 3. i 4. z Północnéj Ameryki (4. zabarwiony różowo); 2., 3., 4., 5., i 6., analizował P e s i e r; 5. z Rossyi; 6. z Wogezów; 7. z Helmstedt w Brunświckiém analizowany przez L i m p r i c h t a; 8. z Rossyi analizowany przez B a s t e l a e r a.

Przepalany potaż bywa częścią biały, częścią perłowo szary, żółtawy, czerwonawy lub niebieskawy. Czerwonawa barwa pochodzi od tlenniku żelaza, niebieskawa od niewielkiéj ilości manganianu potasu: potaż przepalany przedstawia twardą, lecz lekką, porowatą niekrystaliczną massę solną, zawsze w części nierozpuszczalną w wodzie.

Dawniéj otrzymywano znaczne ilości p o t a ż u z w i n a z y czyli w y w a r ó w w i n n y c h, zawierających dwuwinian potasu. W krajach gdzie wino dla otrzymania spirytusu poddaje się destylacyi, pozostaje w kotłach destylacyjnych kamień winny pomięszany z różnemi innemi ciałami, jako tak zwane *Hefenschlempe* albo *Vinasse*, czyli wywar winny. Osad ten po wysuszeniu, zwęgleniu i przepaleniu, daje bardzo poszukiwany węglan potasu. W przecięciu 1 hektolitr (25 garncy) wywaru winnego daje 1 kilogram (2½ *fl.*) węglanu potasu. Jak wielką ilość potażu otrzymywano w ten sposób, najlepiéj okazuje się ztąd, że 19 departamentów francuzkich produkujących wino, dostarcza rocznie 9—10 milionów hektolitrów wywarów, które obecnie przerabiają się na kamień winny, glicerynę i kwas winny.

[1] W Rossyi 1867 r. było 188 potażarni (w gub. Orenburgskiéj 39, Samarskiéj 34, Kazańskiéj 34, Penzeńskiéj 20, Wołyńskiéj 18 i t. d.), które zatrudniały 1184 robotników i produkowały rocznie potażu za 2½ miliona rubli, z czego połowa była wyprowadzaną zagranicę.

Potaż z melassów.

V. Sole potasowe z melassów burakowych. Do rodzajów potażu otrzymywanych ze spopielonych roślin należy też potaż z buraków cukrowych, którego fabrykacyja zajmuje ważne stanowisko w gospodarstwie i została najpierw wprowadzoną w użycie we Francyi przez Dubrunfaulta, a w Niemczech przez H. Varnhagena w Mukrena w Saksonii pruskiéj r. 1840.

Burak cukrowy zajmuje jedno z pierwszych miejsc między roślinami, które po spaleniu pozostawiają popiół zawierający potaż. Już w pierwszych dziesięciu latach tego stulecia, gdy zaczęła rozwijać się fabrykacyja cukru z buraków, Mathieu de Dombasle agronom francuzki zwracał uwagę na to, że burak cukrowy, rozumie się nać jego, jest najużyteczniejszym materyałem do wyrobu soli potasowych. Próbował on nawet zużytkować burak jednocześnie do produkcyi cukru i potażu i w tym celu radził spopielać liście, obrywane z buraków jeszcze podczas wzrostu i uprawy. Próba okazała, że 100 kilogramów suchych liści dostarcza 10,5 kilogrm. popiołu, z którego można otrzymać 5,1 kilogr. potażu. Ale praktyka dowiodła błędu w poglądach Dombasle'a, gdyż obrywanie liści nie sprowadzało zwiększania się ilości cukru w burakach i dlatego zaniechano otrzymywania soli potasowych z tego materyjału. Dubrunfault podniósł na nowo ten przedmiot, wtedy jednak dopiéro, gdy doświadczeniem okazano, że wszystkie sole alkalij, jakie burak podczas swéj wegetacyi nagromadził, po wykrystalizowaniu większéj części cukru z soku burakowego, zagęszczają się w pozostałym ługu pokrystalicznym, w tak zwanéj melassie. Wtedy postarał się on zużytkować melassy w ten sposób, że zawarty w nich cukier, za pomocą fermentacyi zamieniał w alkohol, a po oddestylowaniu alkoholu pozostałość czyli wywar (*Schlempe* albo *Vinasse*) suszył, zwęglał, przepalał i w końcu rafinując otrzymywał massę solną, którą przerabiał na potaż i inne sole potasowe. Odtąd otrzymywanie potażu z melassy rozwinęło się w kwitnącą gałąź przemysłu tak dalece, iż w roku 1865 w ten sposób wyrobiono nadzwyczajną massę dochodzącą do 240,000 centr. potażu, a mianowicie:

Francyja wyrobiła . . .	96,000 cntr.
Związek niemiec. wyrobił .	86,000 „
Austryja wyrobiła	38,000 „
Belgija. „	20,000 „
	240,000 cntr.

Jeżeli jeszcze w roku 1862 podczas wystawy londyńskiéj otrzymywanie potażu z melassy, uważano za niewłaściwe, gdyż rozsądniéj byłoby jéj sole potasowe zwracać burakom cukrowym niż je puszczać w handel, to dziś jest inne pod tym względem zdanie. Dziś fabrykant cukru jest w zupełném prawie sprzedawać sole potasowe z melassy, skoro jesteśmy w możności za pomocą nawozów potasowych stassfurckich oddawać roli to, co z niéj zabrał burak podczas swego wzrostu. Z technologicznego punktu widzenia przejście soli potasowych przez organizm buraka, wpływa na pewnego rodzaju ich uszlachetnienie i podniesienie ich wartości.

Melassy burakowe w takim stanie, w jakim dostają się do gorzelni melassowych, dla dalszéj przeróbki na spirytus i węgiel wywarowy, zawierają w 100 cz.:

	Brunner.	Fricke.	Lange.	Heidenpriem.	
wody.	15,2	18,0	18,5	19,0	19,7
cukru	49,0	48,0	50,7	46,9	49,8
soli i organicznych związk.	35,8	34,0	30,8	34,1	30,5

Niejakie pojęcie o składzie popiołu melassowego, mogą dać następujące analizy Heidenpriema:

	1.	2.	3.
tlenku potasu	51,72	47,67	50,38
„ sodu.	8,00	11,43	8,29
„ wapnia	5,04	3,60	3,12
„ magnezu	0,18	0,10	0,18
„ kwasu węglanego . .	28,90	27,94	28,70

Kwas fosforny i krzemny, chlor i tlennik żelaza, stanowią resztę do 100. Ilość popiołów z melassy wynosi 10—12 proc. Według Dubrunfaulta stopień alkaliczności melass jest mniéj więcéj stały. Popiół ze 100 grm. melassy zobojętnia przecięciowo 7 grm. kwasu siarczanego. Przerabianie melassy obecnie dokonywa się w następujący sposób: najprzód rozcieńcza się ją wodą na 8—11° B. lub co lepiéj jeszcze wywarem i dodaje od 0,5—1,5% jakiego kwasu mineralnego, który ma na celu, nietylko pozbawienie melassy jéj alkalicznych własności, ale zarazem i zamianę cukru nie fermentującego i zwracającego płaszczyznę polaryzacyi na prawo, na cukier zwracający pł. polar. na lewo i łatwo ulegający fermentacyi. Pierwéj w tym celu używano kwasu siarczanego, obecnie jednak w skutek badań A. Wurtza, najczęściéj używają kwasu solnego, tym bowiem sposobem unika się tworzenia siarków metalicznych z siarczanów (w skutek redukcyjnego działania materyj organicznych, zawartych w melassach). Ujemna strona używania kwasu solnego występuje przy oddzielaniu soli wywarów, albowiem utworzone chlorki łatwiéj są rozpuszczalne niż siarczany. Melassy rozłożone kwasem solnym poddaje się fermentacyi za pomocą drożdży, a następnie odpędza się alkohol. Pozostały w alembiku wywar jest wodnistą cieczą około 4° B. i zawiera obok nierozłożonych drożdży, soli amoniakalnych i różnych związków organicznych, jeszcze i wszystkie sole mineralne zawarte w soku burakowym. Potas znajduje się tu pod postacią azotanu, jakkolwiek część kwasu azotnego wyswabadza się podczas fermentacyi ługów zakwaszonych kwasem solnym i daje powód do tworzenia się czerwonawych par. Evrard zaleca otrzymywanie saletry z melassów burakowych za pomocą krystalizacyi i oczyszczanie za pomocą odśrodkowców centrycznych.

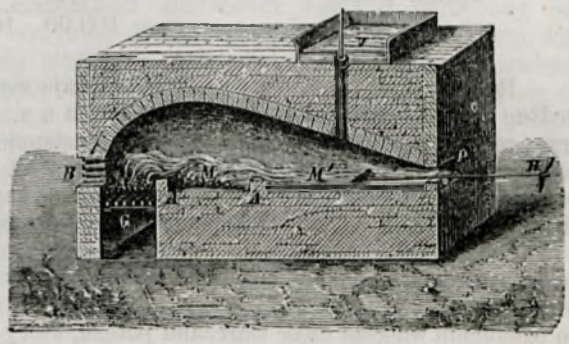
Kwas wywaru zobojętnia się węglanem wapnia, poczém wywar odparowywa się w kotłach lub płaskich panwiach. Przyrząd do odparowywania składa się z pieca płomienistego i panwi długiéj 20,3 metra. Panew ta składa się z dwóch części: pierwsza długa na 14,3 metra, służy do właściwego odparowywania, gdy druga część 6 metrów długa, stanowi trzon pieca do przepalania. Obydwie te części szerokie są na 1,6 metra, przecięcie ich wewnętrzne wynosi 2 metry, a wysokość 0,34 m.; sklepienie nad nim ma 0,6 metra wysokości i jest zbudowaném z szamotty. Piec ma szerokości 1,3 metra, a powierzchnia rusztu wynosi 3,3 metra kwadratowego. Odparowywanie prowadzi się przy ogrzewaniu od góry. Ogień przechodzi najpierw ponad wystającym brzegiem panwi, następnie nad częścią służącą do przepalania; daléj nad częścią do odparowywania, a ztąd wraz z parami dostaje się wprost do komina. Wywar wprost z alembika zgromadza się najpierw w odpowiednim zbiorniku, a następnie za pomocą pompy przeprowadza się do drugiego zbiornika znajdującego się blizko nad częścią panwi służącéj do odparowywania, zkąd już cienkim strumieniem dostaje się do niéj. Na początku zmiany napełniają się obydwie panwie wywarem, lecz późniéj tenże zagęszczony tylko w miarę potrzeby dopuszczanym bywa na trzon do przepalania i tam

następnie odparowywa się do suchości. Trzon wypróżnia się raz na dzień, a wyrób dzienny dochodzi do 5—5½ cntr. węgla wywarowego czyli szlempowego, którego skład w przybliżeniu jest następujący:

części nierozpuszczalnych w wodzie . . .	23,00	proc.
siarczanu potasu	10,07	„
chlorku potasu	11,61	„
węglanu potasu	31,40	„
węglanu sodu	23,26	„
kwasu krzemnego i podsiarkonu potasu . .	ślady	„
	99,34	„

Większość melassowych gorzelni w Związku niemieckim dostarcza potażu do fabryk saletry. Gdzieindziéj, a mianowicie w Belgii i Francyi przerabiają węgiel wywarowy za pomocą przepalania, ługowania i krystalizowania wywaru na pojedyncze sole. W tym celu wodnisty wywar odparowywa się w panwiach, aż do 38°—40° B. (=1,33—1,35 cięż. w.) i tak zagęszczony w celu zwęglenia i przepalenia, przeprowadza się do pieca, którego budowę objaśnia fig. 63. Po dostatecznem zagęszczeniu najpierw wprowadza się wywar do zbiornika *V*, z którego następnie spuszcza się go do pieca, mającego trzy oddziały, podobnie jak piec do soli glauberskiéj. Ruszt *G* służy dla materyjału opałowego, w drugiéj części *M* pomieszcza się suchą massę, którą otrzymuje się odparowując zupełnie wywar w trzeciéj części pieca *M'*. Do każdego z tych oddziałów prowadzą oddzielne drzwi, nadto jeszcze drzwi *P* w tylnéj części pieca. Powietrze potrzebne do przepalania dostaje się częścią przez ruszt *G*, częścią przez otwory *B* znajdujące się w bocznéj ścianie ogniska. Jak to wyżéj już było wspomnianém, wywar zagęszczony na 38—40° B. ścieka do oddziału *M'*, który jest niejako panwią do odparowywania i oddzielony jest od oddziału *M* tylko progiem *A'*. Działaniem gorąca wywar wkrótce gęstnieje, staje się ciastowatym i wtedy należy go bardzo pilnie mięszać drągiem *R*, aby uniknąć zbijania się jego massy w bryły. Skoro w ten sposób wywar już został wysuszonym, przerzuca się go poza próg *A'*, a do oddziału *M'* wpuszcza się nowy wywar. Massa solna w oddziale *M* wkrótce zaczyna się palić i wydziela parę odrażającego zapachu. Przepalanie odbywa się tu nietylko przy pomocy powietrza wchodzącego przez ruszt *G* i otwory *B*, ale też i przy pomocy tlenu znajdującego się w zawartym w melassach azotanie potasu. Wreszcie temperatura nie powinna być zbyt wysoką, bo inaczéj massa solna staje się za bardzo zbitą, trudną do wyługowywania, stapia się, a obok tego w razie rozłożenia się siarczanu potasu na siarek potasu, ten ostatni trudno oddalić od potażu. Wypalony węgiel wywarowy czyli salin tak jak wychodzi z trzonu, zawiera od 10—25% części nierozpuszczalnych (węglan

Fig. 63.



wapnia, węgiel, fosforan wapnia) i 3—4% wilgoci; reszta składa się z węglanów potasu i sodu, siarczanu potasu, chlorku potasu i niekiedy z cokolwiek znaczniejszych ilości cyjanku potasu. Stosunek znajdowanych ilości sodu do potasu nie jest stałym i zależy tylko od natury gruntu na którym rosły buraki. We Francyi zauważono, iż potaż z melassów z departamentu du Nord mniéj zawiera potasu niż z departamentów Oise i Somme. Przecięciowo jednak można przyjąć, iż s a l i n zawiera:

7—12 proc. siarczanu potasu,
18—20 „ węglanu sodu,
17—22 „ chlorku potasu,
30—35 „ węglanu potasu.

Następujące dokładne analizy dają wyobrażenie o składzie wypalonego do białości węgla wywarowego:

	a.	b.	c.	d.
woda i części nierozpuszczalne	26,22	19,82	17,47	13,36
siarczan potasu	12,95	9,88	2,55	3,22
chlorek potasu	15,87	20,59	18,45	16,62
chlorek rubidu	0,13	0,15	0,18	0,21
węglan sodu.	25,52	19,66	19,22	16,54
węglan potasu	23,40	29,90	42,13	50,05
	100,00	100,00	100,00	100,00

Rozpuszczalne sole s a l i n u rozdzielają się za pomocą r a f i n o w a n i a według metody podanéj przez K u h l m a n n a. Najpierw massa solna zostaje przez rowkowane walce rozmiażdżoną. Następnie rozdrobniony materyjał idzie do ługowników, z których każdy obejmuje do 26,4 centnarów soli. Ługowanie dokonywa się zupełnie tak samo, jak przy fabrykacyi sody. Każdy z ługowników obejmuje 26,4 cntr. Roztwór odchodzący z ługowników ma gęstość 1,229 (=27° B.), a osad służy jako nawóz. Ług zbiera się do wielkiego zbiornika mającego 210 hektolitrów (5,250 garncy polskich) objętości i w nim zagęszcza się do ciężaru właściwego 1,26 (=30° B.). Przy tym bowiem stopniu zagęszczania, osadza się po oziębieniu większa część siarczanu potasu, który następnie oddziela się za pomocą odsączenia i starannie przemywa od ługu pokrystalicznego. Ten produkt zawiera obok węglanu potasu i niewielkiéj ilości ciał organicznych do 80% czystego siarczanu potasu i bywa przerabianym według metody L e b l a n c a na potaż.

Ług zagęszczony na 30° B. stęża się daléj do 42° B. w kotłach objętości 90 hektolitrów (2,250 garncy polskich), przy pomocy pary o sile 3-ch atmosfer. Wtedy osadza się mięszanina siarczanu potasu i węglanu sodu, która niekiedy pokazuje do 30 stopni alkalimetrycznych. Daléj ług przeprowadza się do naczyń krystalizacyjnych i studzi nie niżéj 30° C. Podczas tego studzenia wykrystalizowywa chlorek potasu (90% KCl. i kilka procentów węglanu sodu odpowiadających 3—5 stopniom alkalimetrycznym). Jeżeli podczas oziębiania temperatura przez nieuwagę obniżoną zostanie do mniéj jak 30° C., to kryształy chlorku potasu pokrywają się kryształami węglanu sodu, czego naturalnie jak najstaranniéj unikać należy. Ciecz posiadająca 42° B. i 30° C. odparowywa się w wielkich panwiach po 20 hektolitrów (500 garncy polsk.) objętości:

w zimie do gęstości 1,494 (=48° B.)
„ lecie „ „ 1,51 (=49° B.).

Podczas téj czynności obficie opada węglan sodu, a pierwsze jego osady pokazują do 82 stopni alkalimetrycznych, później jednak wydziela się osad mniéj czysty, posiadający zaledwie 50 stopni. Skoro węglan sodu już wykrystalizował, przeprowadza się roztwór dla dalszéj krystalizacyi, do małych naczyń krystalizacyjnych mających każde około 2½ hektolitra (62½ garncy p.). Każde takie naczynie wydaje około 130 kilogramów (około 320 *ℳ.*) kryształów rozmaitego składu, który jednak w przybliżeniu odpowiada formule ($K_2CO_3 + Na_2CO_3 + 12H_2O$). Ciemno zabarwione ługi pokrystaliczne odparowywują się w piecach płomienistych do suchości, przepalają, bywają zwykle zabarwione tlennikiem żelaza i znane są w handlu pod nazwą s o l i c z e r w o n é j (*Rothsalz*), czyli półrafinowanego potażu. Ten ostatni produkt po wyługowaniu wodą daje roztwór, który zagęszczony do 1,51—1,525 c. w. (=49—50° B.) osadza wiele siarczanu potasu i węglanu sodu, a pozostały ług odparowywa się znów do suchości i po przepaleniu tworzy tak zwany p o t a ż r a f i n o w a n y przecięciowo zawierający:

węglanu potasu	91,5
węglanu sodu	5,5
chlorku potasu . . . . }	3
siarczanu potasu . . . }	
	100,0

Wydzielony na początku węglan sodu pokazujący 80 do 85 stopni alkalim. przemywa się na zimno nasyconym roztworem węglanu sodu, aby oddzielić sole potasowe i przezto otrzymuje się produkt pokazujący do 90 stop. alk. Piece służące do odparowywania stężonych roztworów lub przepalania suchych produktów, muszą przedtém być rozgrzane do czerwoności, zanim ciecz się do nich wpuści, bo przy niedostatecznem poprzedniém ogrzaniu, roztwór wsiąka w ściany i niszczy je w krótkim czasie. Siarczan potasu i chlorek potasu osadzające się przy rafinowaniu oczyszczają się w dalszym ciągu, a podwójny węglan potasu i sodu ($K_2CO_3 + Na_2CO_3 + 12H_2O$) traktowany nie wielką ilością wrzącéj wody, po ostygnięciu osadza węglan sodu, a w roztworze pozostaje węglan potasu, który po odparowaniu daje bardzo czysty potaż.

Następujące analizy przedstawiają składy różnych potażów, otrzymywanych z melassy:

	a.	b.	c.
węglan potasu .	88,73	94,39	89,3
węglan sodu . .	6,44	ślady	5,6
siarczan potasu .	2,27	0,28	2,2
chlorek potasu .	1,00	2,40	1,5
jodek potasu . .	0,02	0,11	—
woda.	1,39	1,76	—
cz. nierozpuszcz. .	0,12	—	—

a. i b. potaż z Waghäusel w Badeńskiém; c. potaż francuzki podwójnie rafinowany. Surowy potaż z buraków (należy odróżnić od niego s a l i n, który również nazywają surowym potażem, a który jest tylko przepalonym węglem wywarowym) przedstawia następujący skład:

	a.	b.	c.	d.	e.
węglan potasu . .	53,9	79,0	76,0	43,0	32,9
węglan sodu . .	23,1	14,3	16,3	17,0	18,5
siarczan potasu. .	2,9	3,9	1,19	4,7	14,0
chlorek potasu. .	19,6	2,8	4,16	18,0	16,0

a. potaż francuzki; b. z Valenciennes; c. z Paryża; d. z Belgii; e. z Magdeburga.

Sole potasowe z wodorostów morskich.

VI. Sole potasowe z wodorostów morskich. Przy otrzymywaniu jodu i bromu otrzymuje się z wodorostów morskich znaczną ilość soli potasowych, a to za pomocą trzech różnych metod, a mianowicie:

a) stara metoda przepalania polegająca na spopieleniu wodorostów, metodyczném wyługowaniu i odpowiedniém wykrystalizowaniu.

b) metoda zwęglania Stanforda, według któréj porosty zwęglają się za pomocą suchéj destylacyi, następnie ługują, a otrzymywane przy suchéj destylacyi produkty (ciecze podobne do fotogenu), w pewnym stopniu pokrywają koszta otrzymywania soli potasowych.

c) według Kemp'a i Wallace'a porosty wygotowywują się, a otrzymany odwar po odparowaniu pozostawia osad, który się ostrożnie spopiela.

Najpowszechniéj używaną jest pierwsza z wymienionych metod, t. j. głównie we Francyi na brzegach Bretanii i Niższéj Normandyi, a szczególniéj w okolicach Brestu i Cherburga; daléj w Szkocyi i Irlandyi.

Fabrykacyja soli potasowych z roślin morskich rozpoczyna się od spopielenia tychże roślin, przezco powstaje nawpół zeszklona massa, która we Francyi nazywa się varech albo vraic, a w Anglii i Szkocyi kelp. Odróżniają dwa gatunki wodorostów, te jest tangi całobrzegie *(getrifteter Tang)* i tangi wcinane *(geschnittener Tang)*, z których otrzymywany kelp bywa bardzo rozmaity tak co do swego składu, jak i wartości handlowéj. Wcinana tanga (*Fucus serratus et F. nodosus*) w mowie ludowéj w Normandyi zwana dębem morskim, rośnie na skałach i urwiskach wybrzeży i należy ją umyślnie zbierać. Całobrzega tanga (*Laminaria digitata*) u ludu nazywana morskiém prosem albo morską rutą, zostaje sama przez fale morskie na brzeg wyrzucaną i zawiera o $^1/_4$ więcéj potasu i trzy razy więcéj jodu, jak tangi wcinane. Te ostatnie więc nietylko że są uboższe w potas, lecz jeszcze zawierają sodę i są dla tego mniéj warte. Ponieważ cena chlorku potasu jest wyższą od ceny chlorku sodu, a cena węglanu potasu o wiele przenosi cenę węglanu sodu, to naturalnie tangi całobrzegie (niezważając na zawarty w nich jod) o wiele szacowniejsze przedstawiają źródło dla soli potasowych niż fukusy. Ztąd wynika, że zachodnie brzegi Wielkiéj Brytanii oblane Oceanem i wystawiane na częste burze, które obficie zasilają je tangami całobrzegiemi, lepszy dostarczają varech niż brzegi wschodnie, które jako więcéj zasłonięte, mniéj mają tych roślin, a za to wiele więcéj dostarczają fukusów. W każdym jednak razie w wielu miejscach te korzystne od natury warunki równoważą się niedbałością ludzi zajmujących się spopielaniem. Kelp w przecięciu ma następujący skład:

części nierozpuszczalnych . . .	57,000 proc.
siarczanu potasu.	10,203 „
chlorku potasu	13,476 „
chlorku sodu	16,018 „
jodu.	0,600 „
innych soli.	2,703 „
	100,00 proc.

Najlepszy kelp z zachodniego brzegu dostarcza wyspa Rathlin. Jedna tonna rathlińskiego kelpu (22½ ctr. niem.) warta jest w Glasgowie 7½ do 10½ f. ster.

(=187,5 do 262,5 franków), podczas gdy 1 tonna galway-kelpu w skutek umyślnie albo przypadkowo przymięszanego piasku kosztuje tylko 2—3 f. sterl. (=50—75 franków). 22 tonn porostów w wilgotnym stanie dostarcza:

22½ cntr. 1 tonn kelpu dobrego średniego gatunku,
5—6 cntr. chlorku potasu,
3 centnary siarczanu potasu.

Kupny chlorek potasu składa się z 80% chlorku potasu, 8—9% wody i 11—12% chlorku i siarczanu sodu. Siarczan potasu z kelpu zawiera zaledwie połowę czystego siarczanu potasu, a resztę stanowi 20 proc. wody i 30 proc. mięszaniny siarczanu i chlorku sodu.

Przeróbka kelpu w Szkocyi odbywa się w następujący sposób: najpierw za pomocą wielkich młotów rozbija się go na kawałki wielkości kamieni szosowych, następnie kawałki oblewają się gorącą wodą w wielkich naczyniach z lanego żelaza, aby z nich wyługować wszystkie części rozpuszczalne. Przy tém ługowaniu postępuje się w ten sam sposób, jak przy ługowaniu sody, a mianowicie, iż tąż samą cieczą ługują się różne rodzaje kelpu poczynając od zupełnie już prawie wyługowanego a kończąc na zupełnie świeżym dopóty, dopóki roztwór w ten sposób otrzymany przedstawi c. wł. od 1,18 do 1,20. Pozostałość przy tém ługowaniu otrzymana zawiera od 30 do 40% kelpu i tworzy ciemnozieloną ziemistą massę, która składa się głównie z krzemionki (pochodzącéj często z piasku przylegającego do roślin jeszcze przed ich spopieleniem); daléj z węglanów, siarczanów i fosforanów, wapnia i magnezu i kawałków niespalonego węgla. Osad ten chętnie kupują huty szklanne, zajmujące się fabrykacyją szkła butelkowego.

Tak otrzymany wyciąg kelpu odparowywa się w kotłach z lanego żelaza. Naczynia te mają kształt prawie półkulisty; średnica ich wynosi 2,1—2,2 metrów. Roztwór zawiera głównie chlorek potasu, o wiele mniéj chlorku sodu, siarczanu potasu, węglanu potasu, węglanu sodu, a nakoniec téż i jodek potasu, siarek potasu i podsiarkon potasu i sodu. Te sole po większéj części oddzielają się kolejném naprzemian odparowywaniem, oziębianiem i krystalizowaniem, w skutek ich różnéj rozpuszczalności przy różnych temperaturach. Siarczan potasu najtrudniéj rozpuszczalny opada już przy pierwszém odparowywaniu, zostaje zbieranym przez robotników za pomocą pewnego rodzaju sitowatéj łyżki i w tym zaraz stanie jeszcze wilgotny jako tak zwany *Plate sulfate*, rozchodzi się w handel. Skoro ta sól prawie zupełnie już została wydzieloną, spuszcza się pozostały roztwór do wielkiego naczynia z lanego żelaza (*cooler*), w którém przy oziębianiu krystalizuje wielka ilość chlorku potasu, silnie przylegającego do ścian. Pozostały ług przeprowadza się powtórnie do kotła i odparowywa, a w miarę tego stopniowo krystalizuje chlorek sodu, który prawie jednakowo jest rozpuszczalny w gorącéj jak zimnéj wodzie, gdy tymczasem rozpuszczalność pozostałych soli z temperaturą znacznie wzrasta. Zatém pomimo coraz większego zagęszczania się ługu odparowywanie ciągle daléj prowadzić można, dopóki wraz z chlorkiem sodu zaczyna opadać i pozostały jeszcze chlorek potasu. Wtedy czerpie się i oddala opadły na dno chlorek sodu, a ług wprowadza się znów do naczyń krystalizacyjnych, w których bez żadnego doglądania osadza się nowa ilość chlorku potasu prawie zupełnie wolnego od chlorku sodu. W ten sposób postępuje się z kolei cztery razy i otrzymuje się 4-ry krystalizacyje chlorku potasu. Chlorek potasu z pierwszéj krystalizacyi zawiera około 86—90% czystego K Cl, a resztę stanowi głównie siarczan potasu. Z drugiéj i trzeciéj krystalizacyi otrzymuje się sole mające od 96 do 98% czystego chlorku potasu, zatém bardzo czyste; z czwartéj krystalizacyi chlorek potasu zawiera

już nieco siarczanu sodu. Ług pozostały po czwartéj krystalizacyi już się więcéj nie odparowywa; pokazuje on 66—76 stop. Tw. czyli c. wł. od 1,33—1,38 i zawiera jeszcze siarczan sodu, siarki, podsiarkony, węglany alkalij i jodek potasu. Ług ten miesza się z rozcieńczonym kwasem siarczanym w płaskiém obszernem naczyniu pod gołém niebem. Wtedy następuje silne burzenie w skutek wydzielania się kwasu węglanego i siarkowodoru, a na powierzchni zbiera się gęsta piana siarki z rozkładu wielosiarków i siarkonów. Siarkę zbiera się czerpakami, odsącza, suszy i puszcza w handel. Skoro wydzielanie się gazów ustało dodaje się jeszcze większą ilość kwasu siarczanego, a następnie dobrze sproszkowanego braunsteinu i przerabia się tę mięszaninę na jod (patrz jod).

Ponieważ przy spopielaniu i ługowaniu popiołów morskich wodorostów traci się znaczne ilości najcenniejszych produktów, mianowicie znaczne ilości jodu, to aby tego uniknąć, próbowano nie spopielać, lecz tylko zwęglać za pomocą suchéj destylacyi. Tak otrzymany węgiel z porostów i wodorostów jest materyjałem (podobnie jak węgiel wywarowy) do otrzymywania soli potasowych i jodu. W ogóle tę metodę nazywają metodą S t a n f o r d a. Po wysuszeniu i wyprasowaniu (podobnie jak torf) poddają się wodorosty suchéj destylacyi w retortach gazowych. Produkty suchéj destylacyi zbierają się w zwykły sposób, a otrzymany węgiel, traktowany wrzącą wodą, oddaje wszystkie sole (jodki, siarczany, chlorki etc.) i po wysuszeniu odznacza się wysokim stopniem własności odbarwiania. Surowy węgiel fukusowy zawiera tylko 33% węgla, a resztę stanowią sole alkalij i metali ziem. Lotne produkta suchéj destylacyi mogą być przerabiane na parafinę, fotogen, kwas octowy, sole amoniakalne i gaz do oświetlania. Przy destylacyi 100 cz. świeżych prasowanych wodorostów otrzymuje się:

wody i soli amoniakalnych . . .	68,5—72,5
smoły.	— — 4,0
węgla wodorostowego.	7,0— 7,5
gazu do oświetlania	2,0— 2,5

Jakkolwiek metoda S t a n f o r d a teoretycznie jest racyjonalną, to jednakże przy swém zastosowaniu na wielką skalę przedstawia liczne trudności, które nie dozwoliły wprowadzić ją we Francyi i Szkocyi. Również okazały się niepraktycznemi podawane przez K e m p a i W a l l a c e ' a projekta ługowania wodorostów wrzącą wodą, aby z ługów otrzymywać sole, a szczególniéj jod.

Co się tyczy ilości soli potasowych otrzymywanych z porostów, to według J u l i n a w 1865 roku ilość ta dosięgła we Francyi 1,500,000 kilogr., a w Szkocyi, Anglii i Irlandyi 1,200,000 kilogr. t. j. razem 2,700,000 kilogr. = 54,000 ctr. niem. Zatém w stosunku do olbrzymich produkcyj fabryk chlorku potasu w Stassfurcie i Kałuczu, otrzymywanie soli potasowych z morskich roślin ma tylko bardzo podrzędne znaczenie.

Sole potasowe z potu wełny owczéj.

VII. S o l e p o t a s o w e z p o t u w e ł n y o w c z é j. Wiadomą jest rzeczą, iż przez zioła i trawy, służące za pożywienie dla owiec, ziemia utraca znaczne ilości soli potasowych, które przeszedłszy przez organizm owiec, wydzielają się przez skórę wraz z potem i osadzają się na wełnie, przyczyniając się do tworzenia tak zwanego potu wełny (*suint*). Badania C h e v r e u l a wykazały, że pot surowéj wełny wynosi prawie trzecią część jéj ciężaru, i że część jego rozpuszczalna w zimnéj wodzie składa się ze soli potasowych, pewnego kwasu tłuszczowego (*sudorate potassique*, *suintate de potasse*). Według R e i c h a i U l b r i c h t a kwasy potu wełny są związkami kwasów: olejowego, stearynowego, a prawdopodobnie i palmitynowego. Pot znajduje się w obfitszéj

ilości w wyborowych gatunkach wełny, aniżeli w ordynarnych. Przecięciowo wynosi on 15% surowego runa.

Ilość potasu, która podczas przemywania wełny przechodzi do roztworu, jest tak znaczną, że już w 1860 r. technicy francuzcy Maumené i Rogelet, oparli metodę otrzymywania potażu na przeróbce potu wełny i metoda ta stanowiła jedną z ważniejszych gałęzi przemysłu wełnianego we Francyi t. j. w Rheims, Elbeuf i Fourmies. Zależnie od gęstości wody, która służyła do mycia wełny, podane są ceny jéj w taryfach i według tych cen nabywa się ją (1000 kilogram. wełny po przemyciu daje wodę, która według Chandelona jeżeli posiada c. wł. 1,03 jest warta 5 fr. i 48 ct.; przy c. wł. 1,05—10 fr. i 45 ct., posiada c. wł. 1,25 płaci się 18 fr. i 47 ct.). Wodę taką odparowywa się do suchości, a otrzymany ztąd suchy węglisty osad, ogrzewa się w retortach do gazu. Wydzielone przytém węglowodory i amonijak, przeprowadzają się przez oczyszczające przyrządy, w których zostaje zatrzymany cały amonijak, a uchodzący gaz służy do oświetlania, lub ogrzewania. Z pozostałego węglistego osadu w retorcie otrzymują się sole potasowe za pomocą ługowania wodą. Otrzymany ztąd ług zawiera węglan, siarczan i chlorek potasu, które w zwykły sposób oddzielają się od siebie za pomocą odparowywania i krystalizacyi. Pozostałość w retortach po wyługowaniu zawiera ciała ziemiste i pewne ciało węgliste w tak rozdrobnionym stanie, iż daje się zastosować jako farba. Wérotte (w Verviers [1]), znalazł się w dwóch gatunkach potażu z potu:

	a	*b*
Węglanu potasu . .	68,50	64,30
Siarczanu „ . .	2,10	2,49
Krzemianu „ . .	8,50	8,00
Chlorku „ . .	12,50	16,88
Węglanu sodu . . .	3,20	3,10
Wody	2,77	2,80
Nierozp. części . . .	1,48	1,55
Straty	0,95	0,88

Według Maumené i Rogelet runo ważące 4 kilogr. dostarcza 600 grm. potu, który jest w stanie wydać 198 grm. węglanu potasu. Według Fuchsa redukuje się ta ilość potu do 300 grm., w których zawiera się:

siarczanu potasu	7,5 grm.	= 2,5 proc.
węglanu potasu	133,5 „	= 44,5 „
chlorku potasu	9,0 „	= 3,0 „
ciał organicznych . . .	150,0 „	= 50,0 „
	300,0 grm.	100,0 proc.

Fabryki wyrobów wełnianych przemywają wełny rocznie:

w Rheims	10 milionów	kilogramów
„ Elbeuf	15 „	„
„ Fourmies	2 „	„
razem	27 milionów	kilogramów,

którą to ilość dostarcza 6,750,000 sztuk owiec. Ta ilość wełny według Maumené powinnaby dostarczyć 1,167,750 kilogrm. potażu, który przedstawia war-

[1]) W Belgii (1873) dwie fabryki wyrabiają potaż z potu wełny, A. Wérotte w Liége 140 (przedmieście St. Laurent.) i Wérotte i Passenbroudes w Andrimont pod Verviers.

tość od 80—90,000 funtów sterlingów (do 565,200 rubli sr.). Według Maumené i Rogelet znajduje się we Francyi 47 milionów sztuk owiec, i gdyby z ich wełny można było otrzymać wszystek potaż, to ilość jego byłaby tak wielką, iż wystarczyłaby na wszelkie potrzeby przemysłu francuzkiego, albowiem wynosiłaby 12 milionów kilogramów węglanu potasu, z którego, według wynalazców tego nowego sposobu, możnaby otrzymać 17½ milionów kilogramów saletry, a z téj ostatniéj możnaby wyrobić 1870 mil. ładunków karabinowych, z których każdy zawierałby 12,5 grm. prochu. Według P. Havrez (w Verviers) pożyteczniéj jest przerabiać pot z wełny (który niedawno (1869) był przedmiotem ścisłych badań Märckera i Schulze'go) [1]) odrazu na żółty cyjanek potasu i węglan potasu niż tylko na węglan potasu.

Naturalnie, ten sposób otrzymywania potażu może się utrzymać tylko w ogniskach olbrzymiego przemysłu wełnianego, każdy zaś obywatel pojedynczo wzięty nierównie praktyczniéj postąpi, jeżeli użyje wody odchodzącéj przy myciu owiec, do użyzniania gruntu swego. W ten sposób bowiem wraca do gruntu to, co spotrzebowały rośliny służące za pożywienie dla owiec. W gospodarstwie krajowém wprowadzanie surowéj wełny do kraju ma wielkie znaczenie. Tak np. sama Anglija w 1868 r. otrzymała z przylądka Dobréj Nadziei i Australii do 63 milionów kilogr. surowéj wełny zawierającéj na wagę trzecią część potu. Ten pot byłby w stanie dostarczyć 7—8 milionów kilogr. czystego potażu dochodzącego w swéj wartości do 6,400,000 franków.

Jakkolwiek otrzymywanie potażu z potu wełny nie może obecnie konkurować z przemysłem stassfurckim, to jednakże ten osobliwy sposób zasługuje na bliższą uwagę fizyjologów i hodujących owce. Albowiem bardzo prawdopodobném jest przypuszczenie, że tworzenie się włosia wełnianego i osadzaniesię na nim soli potasowych są w pewnym ze sobą związku, a ztąd rodzi się pytanie czy przez wprowadzanie w organizm owczy większéj ilości soli potasowych nie możnaby wpłynąć i na polepszenie wełny. W takim razie najłatwiéj dałoby się to osiągnąć, dając owcom do lizania od czasu do czasu zamiast zwyczajnéj soli kuchennéj czyli chlorku sodu, sól stassfurcką a jeszcze lepiéj sylwin z Kałusza będący prawie czystym chlorkiem potasu. Nadto godném jest także uwagi, że owce wolą lizać odpowiednią mięszaninę chlorku potasu z chlorkiem sodu, niż czystą sól kuchenną.

Potaż oczyszczony. Otrzymywanie potażu czystego. W czasach dawniejszych, gdy otrzymywano potaż głównie za pomocą ługowania popiołów roślinnych, trzeba go było uważać jako mięszaninę węglanu, siarczanu i chlorku potasu, zastosowanie i wartość któréj zależały od pojedynczych soli potasowych w skład jéj wchodzących. Od czasu jak zaczęto otrzymywać węglan potasu z węgla wywarowego, zamieniając siarczan i chlorek potasu na węglan potasu i jak w skutek tego zaczęto dostarczać produktu o wiele czystszego, niż ten jaki do tego czasu znajdował się w handlu, urządzono przerabianie surowego ługu z popiołów w ten sposób, jak to ma miejsce przy wyrobie amerykańskiego potażu, przy rozdzielaniu soli z węgla wywarowego i kelpu, otrzymując nietylko potaż, ale i pozostałe sole w stanie dosyć wysokiéj czystości chemicznéj.

Dawniéj otrzymywano węglan potasu przeznaczony do użytku laboratoryjnego lub farmaceutycznego, za pomocą wypalania kamienia winnego lub mięszaniny kamienia winnego i saletry, lub wreszcie octanu potasu. Obecnie zaś otrzymuje się go za pomocą wypalania saletry potasowéj z nadmiarem węgla lub wypalając wprost handlowy dwuwęglan potasu; lub nareszcie rozkładając chlorek potasu dwu-

[1]) „Journal für prakt. Chem.“ t. 108, s. 193—208.

węglanem amonu w obecności alkoholu. Tego rodzaju produkcyja odbywa się w Anglii na wielką skalę, a czysty węglan potasu służy tam do wyrobu szkła zwanego flintglasem. Bezbarwność angielskiego flintglasu pochodzi nietylko od szkła ołowianego, ale też i od zupełnie czystych materyjałów. Przetwór o którym tu jest mowa, składa się z czystego węglanu potasu i 16 do 18 procentów wody, co odpowiada mniéj więcéj 2-m cząstkom wody ($2H_2O$). Druga cząstka wody odchodzi po części już przy fabrykacyi. Sól występuje pod postacią małych sześcianków. Jako surowy materyjał służy amerykański potaż perłowy, który musi przejść przez trzy przepalania, zanim dojdzie do ostatecznego stadyjum. Najpierw stapia się go w zwyczajnym piecu do fabrykacyi sody i to nie sam, lecz z trocinami, aby zawarty w nim potaż gryzący i siarek potasu zamienić na węglan potasu. Następnie rozpuszcza się go, a roztwór przez odstanie wyklarowany, zlewa się ostrożnie od osadu i w zwyczajnym płomienistym piecu odparowywa do suchości, otrzymując tym sposobem siwo czarniawy potaż, który po raz drugi rozpuszcza się, przez stanie klaruje, zlewa od osadu i znów odparowywa w piecu płomienistym do suchości. Tym razem otrzymuje się już biały produkt. W tym stanie rozpuszcza się go po raz trzeci i otrzymany roztwór odparowywa, zagęszczając go do tego stopnia, że po oziębieniu wykrystalizowywa cały siarczan potasu, a ług pokrystaliczny odparowywa się dotąd, aby po ostudzeniu skrzepł na massę krystaliczną zawierającą taką ilość wody, o jakiéj powyżéj wzmiankowano.

Według Gerlacha ciężary właściwe roztworów węglanu potasu przy 15° C. są następujące:

proc.	c. g.	proc.	c. g.
1	1,009	30	1,301
2	1,018	35	1,358
4	1,036	40	1,418
5	1,045	45	1,480
10	1,092	50	1,544
15	1,141	51	1,557
20	1,192	52	1,5704
25	1,245	52,024	1,5707

Potaż gryzący. Otrzymywanie potażu gryzącego. Potaż gryzący (wodan tlenku potasu, kaliumhydroxyd), wyrabiają obecnie a mianowicie w Anglii sposobem fabrycznym.

Metoda w tym celu głównie stosowana polega na wyługowaniu wodą i rozłożeniu wapnem węglanu potasu w stanie surowym, t. j. w takim stanie, w jakim otrzymuje się go z chlorku potasu, kałuskiego sylwinu, karnalitu stassfurckiego, lub sposobem Leblanca z węgla wywarowego i kelpu (zawierającego zatém siarek wapnia i wodan tlenku wapnia). Ze względu na materyjał opałowy i czas, korzystniéj jest powiększyć ilość węgla kamiennego, dodawaną do mięszaniny siarczanu potasu i kamienia wapiennego, przeznaczonéj do przygotowania potażu i topienie cokolwiek dłużéj przeciągnąć, a tak otrzymany potaż natychmiast wyługować wodą ogrzaną do 50° C. Tym sposobem unika się potrzeby dodawania wapna do ługu surowego dla przerobienia go na potaż gryzący. Aby oszczędzić paliwa przy odparowywaniu, używa się tego ługu do zasilania kotłów parowych i w tych ostatnich zagęszcza się go do c. wł. 1,25. Potém odparowywa się go do suchości w otwartych panwiach, oddzielając stopniowo osadzające się obce sole. Obecnie bardzo często używa się potaż gryzący do przetwarzania saletry chilijskiéj w azo-

tan potasu, a z sodą gryzącą, do otrzymywania kwasu szczawiowego z trocin. Z pomiędzy odczynów przy których otrzymuje się potaż gryzący, stosownie od miejscowych warunków zasługuje na uwagę: 1) rozkład siarczanu potasu za pomocą baryty; 2) przemiana chlorku potasu na krzemofluowodan potasu i rozkład tego ostatniego za pomocą wapna; 3) wypalanie saletry potasowéj z blachą miedzianą.

Następująca tabela przedstawia ilość tlenku potasu zawartą w roztworach potażu gryzącego różnego ciężaru właściwego:

ciężar gat.	stopnie według Baumé'go	proc. tlen. potasu
1,06	9	4,7
1,11	15	9,5
1,15	19	13,0
1,19	24	16,2
1,23	28	19,5
1,28	32	23,4
1,39	41	32,4
1,52	50	42,9
1,60	53	46,7
1,68	57	51,2

Saletra.

(KNO_3=101,2; 46,5 proc. tlenku potasu i 53,5 proc. kwasu azotnego).

Saletra. Saletra (saletra potasowa, saletran potasu, azotan potasu) po części występuje gotowa w naturze, a po części otrzymuje się sztucznie. Powszechnie znane wykwity, pokazujące się na ścianach stajni, przeważnie składają się z azotanów. Również napotykają się podobne wykwity w grotach, na powierzchni gruntu w Hiszpanii, Węgrzech, Egipcie, Indyjach Wschodnich (nad Gangesem i na wyspie Ceylon) i w wielu miejscach południowéj Ameryki (mianowicie w Tacunga i w państwie Ekwador). W Chili i Peru znajduje się nawet nadzwyczajnie wielki pokład azotanu sodu (saletry chilijskiéj), bo rozciągający się przeszło na 30 mil, pod cienką warstewką gliny. Saletra znajduje się w niektórych roślinach: w Amarantus Blitum, A. artropurpureus i w A. melancholicus, które według A. Boutina, przedstawiają bogate źródło saletry i może być że w razie wzbronienia dowozu, będą tém dla saletrowego przemysłu, czém był burak dla cukrowniczego. Nadmienić tu można, że rośliny nie wyrabiają kwasu azotnego, lecz biorą z ziemi gotowy azotan potasu.

Saletra naturalna. Saletra naturalna wytwarza się przy różnych warunkach, zawsze wskazujących współudział ciał organicznych. Saletra pokrywa grunt pod postacią wykwitów (efflorescencyi), mogących współzawodniczyć z wegetacyą roślinną. Po oddaleniu jednego wykwitu saletry przez odmiecenie, wkrótce występują nowe, oczekując na swój zbiór i t. d. W naturze tworzy się saletra równie dobrze na gruncie rolnym, wystawionym na działanie najsilniejszego światła, jak w ocienionych lasach i głębokich jaskiniach. Jeden tylko warunek musi być zawsze zachowanym to jest potrzeba ciał organicznych, humusu, który ulegając powolnemu spaleniu spowodowywa tworzenie się saletry. Powietrze suche, okolice bezdeszczowe lub

rzadko nawiedzane przez deszcze, są niezbędnym warunkiem nietylko do tworzenia się saletry ale i do jéj wydzielania się. Innym warunkiem niezależnym już od klimatu jest obecność wywietrzałych krystalicznych skał zawierających feldspat jako domięszkę. Z potasu tych skał powstaje saletra potasowa, która nie będąc ciałem hygroskopowém, w skutek kapilarności wietrzejących skał wydobywa się na zewnątrz tworząc wspominane już wykwity. O ile dotąd wiadomém jest, we wszystkich miejscach gdzie się w naturze tworzy saletra, zawsze występują i feldspatowe składniki, nawet i w Tacunga grunt składa się głównie z trachitów i tufów przeważnie występujących w wulkanicznych pokładach Ecuadora. Pomiędzy obfitością tworzenia się saletry, a płodnością danego punktu ziemi zachodzi rzeczywisty związek. Równie południowa Ameryka jak i Hiszpanija, gdzie od woli plantatora zależy czy ziemia ma wydać urodzaj saletry lub pszenicy; czy też brzegi Gangesu, które obok najrozkoszniejszych roślin jak indygo, tytoń i kukurydza, dostarczają wykwitów saletrzanych, przytoczoną zależność zdają się potwierdzać. Jak już wyżéj wspomniano, pierwotnéj przyczyny tworzenia się kwasu azotnego należy szukać w powolném spaleniu się materyi humusowych nie zaś przypisywać ją obecności tegoż kwasu w powietrzu, w którém jak to okazały prace Boussingaulta, Millona, Zabelina, Schönbeina, Frochde'go Böttgera, Meissnera i Cariusa, wytwarzają się również niezmierne ilości kwasu azotnego i azotawego pod wpływem elektryczności i przy niedostatecznie dotąd objaśnioném działaniu ozonu. Według badań Goppelsrödera w saletrze naturalnéj prawie zawsze znajduje się cokolwiek kwasu azotnego.

Otrzymywanie saletry. W krajach, w których saletra występuje w postaci wykwitów (w Alföld w Węgrzech), otrzymywanie jéj jest bardzo prostém. Ługuje się tylko ziemię zawierającą saletrę (*Gayerde*, *Gaysalpeter*, *Kehrsalpeter*) jużto wodą czystą, jużto zawierającą nieco węglanu potasu, aby rozłożyć zawarty w niéj azotan wapna; otrzymany ług odparowywa się i poddaje krystalizacyi. Proces tworzenia się saletry naturalnéj naśladuje się sztucznie w tak zwanych sztucznych saletrarniach, w których staramy się o wprowadzenie wszystkich warunków ułatwiających tworzenie się saletry [1]). Pożytek sztucznych saletrarni zanadto niegdyś przeceniano. Obecnie, a mianowicie od czasu przetwarzania saletry chilijskiéj na saletrę potasową, skoro główna potrzeba jéj, tym sposobem i przez dowóz saletry z Indyi Wschodnich zaspokojoną zostaje, zauważono w wielu krajach północnéj Europy, że korzystniéj jest przeznaczany na to grunt użyć pod nawóz, a pracę zużytkować do uprawy roli.

Jako materyjał służy ziemia zawierająca wiele węglanu wapna, jak np. margiel, gruz, popioły drzewne, torfowe, z węgla brunatnego i z węgli kamiennych, miał i błoto z dróg, śmiecie pokojów, stajni i ulic, szlam ze sadzawek i szluz, pozostałości wapienne otrzymywane przy wyrobie sody, gazu i papieru, przy sztucznem bieleniu, popioły i wapno z mydlarń i t. p., azotu zaś dostarczaju odpadki z rzezalni, pozostałości z fabryk chemicznych, garbarń, klejarń, fabryk sukna. Bardzo często układa się jeszcze świeże odpadki zwierzęce naprzemiany warstwami z roślinami zawierającemi saletrę jak np. łodygi kartoflowe, liście burakowe, szaléj, pokrzywy, słonecznik etc. i polewa się te stogi od czasu do czasu krwią zwierzęcą lub moczem. Zasada jakiéj się trzymano przy przygotowywaniu mięszanin do otrzymywania saletry jest taż sama, jak przy otrzymywaniu sztucznych na-

[1]) W środkowym i wyższym Egipcie według Gastinel-Beya w Kairze istnieje 8 saletrarni, wyrabiających rocznie około 12,000 ctnr. oczyszczonéj saletry.

wozów. Na miejscu pokrytém silnie ubitą gliną buduje się stóg mający od 2 do $2^1/_2$ metra wysokości, z ziemi odpowiedniéj do wyrobu saletry i słomy lub chrustu, starając się przytém jak najbardziéj ułatwić przystęp powietrza. Można też gnicie materyj zwierzęcych przeprowadzić oddzielnie w tak zwanych g n o j ó w k a c h (*Faulhaufen*), a następnie tak otrzymaną massę pomięszać z pozostałą ziemią. Skoro tworzenie się saletry w tych kopcach dochodzi już do końca, suszy się je, a wtedy na ich powierzchnię występuje powłoka od 6—10 centimetrów (około 5 cali) gruba i zawierająca największą ilość związków azotowych, a to dlatego że skutkiem kapilarnéj budowy kopca, roztwór ich przesiąka na zewnątrz, a tam, tracąc wodę, osadza swe sole. Ta skorupa oskrobuje się dopóty, dopóki jądro kopca nie przedstawi zbyt małéj powierzchni dla przystępu powietrza i wtedy albo otacza się go warstwą świeżo wyługowanéj ziemi, albo zupełnie rozbiera i na nowo buduje. W Szwajcaryi otrzymują saletrę w wielu kantonach ze stajni, które, według przyjętéj zasady, budują się na urwiskach gór w ten sposob, iż tylko od strony wejścia dotykają się one poziomu, gdy cały ich tył opiera się na palach. Tym sposobem dno tych stajni jest oddzielone od ziemi grubą warstwą powietrza. Nadto pod stajnią wykopuje się dół mniéj więcéj głęboki na 0,6—1 metra i napełnia się go jaką dziurkowatéj budowy ziemią, bogatą w wapno i takową silnie się udeptuje. Ta ziemia pochłania mocz zwierząt. Po upływie 2 do 3 lat saletrarze odrywają podłogę tych stajen, dobywają z dołów usaletrowaną ziemię i ługują ją. Ługowanie odbywa się w izbie, gdzie wykopany dół służy za ognisko, w którém umieszcza się kocioł. Wyługowaną ziemię napowrót kładzie się pod stajnię. Niekiedy nowe otrzymywanie saletry opłaca się dopiéro po siedmiu latach. Każda pojedyncza stajnia lub obora powinna dostarczyć 50—200 *ℓℓ.* surowéj saletry, a niekiedy nawet do 10 centnarów.

Ług otrzymany sposobem wyżéj opisanym mięsza się z popiołem i wapnem, zlewa z nad osadu, w tejże saméj izbie odparowywa i pozostawia do krystalizacyi. Otrzymane kryształy suszą się w koszach, pakują w worki i przesyłają do rafineryi saletry przy fabrykach prochu. W północnéj Szwecyi, gdzie każdy posiadacz gruntu obowiązany jest dostarczać rządowi pewną ilość saletry jako podatek, postępują w ten sposób, iż materyjały służące do otrzymywania saletry pomieszczają w drewnianych skrzynkach, od czasu do czasu polewają wołowym moczem i przetrząsają, a tym sposobem po upływie 2—3 lat robota bywa już skończoną.

Przerabianie ziemi usaletrowanéj. Z ziemi po dostateczném jéj usaletrowaniu, saletrę potasową otrzymuje się odbywając kolejno następujące czynności: 1) ługowanie ziemi t. j. otrzymywanie surowego ługu; 2) rozkładanie czyli strącanie ługu t. j. mięszanie otrzymanego ługu z węglanem potasu, aby oddalić wapno i magnezyję, a związany z niemi kwas azotny połączyć z potasem; 3) odparowywanie rozłożonego ługu do krystalizacyi (surowa saletra); 4) klarowanie i rafinowanie surowéj saletry.

Otrzymywanie surowego ługu. Usaletrowaną ziemię dlatego ługuje się wodą, aby od utworzonéj saletry oddzielić nierozpuszczalne w wodzie części. Wody należy tu używać jak najmniéj, aby późniéj nie mieć jéj wiele do odparowywania. Ługi zawierające zaledwie 12—13 procentów saletry, jeszcze opłaca się odparowywać.

Strącanie ługów. Ług surowy (w Austryi zwany w o d ą g r u n t o w ą) zawiera azotany: wapnia, magnezu, potasu i sodu, chlorek wapnia, magnezu, potasu, sole amonijakalne, ciała roślinne i zwierzęce. Aby azotany magnezu i wapnia przeprowadzić w azotan potasu, strąca się ług surowy t. j. mięsza się go z roztworem 1 części węglanu potasu w 2 częściach wody:

$$Mg(NO_3)_2 + Ca(NO_3)_2 + 2(K_2CO_3) = MgCO_3 + CaCO_3 + 4(KNO_3).$$

Jednocześnie rozkładają się także i chlorki wapnia i magnezu, wydzielając chlorek potasu i węglany wapnia i magnezu:

$$Mg\,Cl_2 + Ca\,Cl_2 + 2\,CO_3K_2 = Mg\,CO_3 + Ca\,CO_3 + 4\,K\,Cl.$$

Roztwór potażu dodaje się dotąd, dopóki tworzy się osad. Aby wiedzieć ile potażu należy dodawać, najpierw robi się próba z ½ litrem surowego ługu, oznaczając ile potażu trzeba dodać, do zupełnego wytworzenia osadu.

Niekiedy zamiast potażu używają siarczanu potasu, lecz w tym razie należy sole magnezowe zamienić za pomocą mléka wapiennego na sole wapienne, a roztwór nieco odparować. Za dodaniem siarczanu potasu opada osad siarczanu wapna według równania:

$$Ca(NO_3)_2 + K_2SO_4 = Ca\,SO_4 + 2\,K\,NO_3.$$

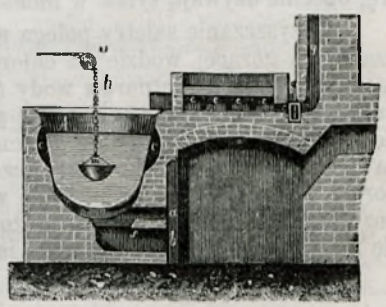
Do rozkładu surowego ługu używa się też jeszcze i chlorku potasu, lecz i w tym razie należy pierwéj sole magnezowe oddalić za pomocą mléka wapiennego. Do strącenia za pomocą chlorku potasu, używa się mięszaniny jednéj cząstki chlorku potasu z jedną cząstką soli glauberskiéj. Tym sposobem opada najpierw siarczan wapnia, a w roztworze następuje przemiana azotanu sodu i chlorku potasu na chlorek sodu i azotan potasu:

$$SO_4Na_2 + Ca(NO_3)_2 = SO_4Ca + 2\,NO_3Na;$$

$$\underbrace{NO_3Na}_{\text{azotan sodu.}} + \underbrace{KCl}_{\text{chlor. potasu.}} = \underbrace{NO_3K}_{\text{azotan pot.}} + \underbrace{Na\,Cl.}_{\text{chlorek sodu.}}$$

Odparowywanie surowego ługu. Klarowny ług, odlany od osadu, składającego się głównie z węglanów ziem alkalicznych, zawiera azotan potasu (NO_3K), chlorek potasu (K Cl), chlorek sodu (Na Cl), sole amonijakalne, nadmiar potażu i mniejszą już niż przedtém ilość barwiących go związków organicznych. Odparowywanie ługu uskutecznia się w miedzianych kotłach, w ten sposób osadzonych, że stracone ciepło przechodzi kanałami *c*, *c* (fig. 64) pod panwią *D*, z któréj następnie ogrzany już ług sprowadza się do kotła. W niektórych fabrykach, straconego ciepła używają jeszcze do suszenia mąki saletrowéj. Dopływ ługu musi być tak regulowany, aby ilość przybywającego ługu była równą ilości odparowanéj wody. Trzeciego dnia zaczyna się osadzać chlorek sodu i chlorek potasu, a robotnik musi pilnie uważać, aby one nie przylegały do ścian kotła, bo to może sprowadzić wybuch, lub przynajmniéj znaczną przerwę w całéj fabrykacyi. Aby temu zapobiedz mięsza się zawartość kotła za pomocą drewnianych żerdzi klinowato zakończonych, a oderwane cząstki wybiera się sitem. Pomimo tego na ścianach kotła osadza się jeszcze kamień kotłowy. Obecnie, aby uniknąć osadzania się tego ostatniego, używa się powszechnie małego kociołka, który umocowany na łańcuchu żelaznym pogrąża się w ług mniéj więcéj na 6 centymetrów po nad dno. Aby temu kociołkowi, po niemiecku zwanemu błotnik (*Pfuhleimer*) nadać o ile możności stałe położenie w samym środku kotła, obciąża się go jeszcze za pomocą cegły. Pożytek z tego kociołka polega na tém, że osadzające się z ługu cząstki ka-

Fig. 64.



mienia kotłowego nie odrazu odpadają na dno, lecz chwilowo pozostają w zawieszeniu i odbywają ruch z dna po ścianach naczynia do góry, a następnie zwracają się ku środkowi i opadają pionowo na dno, a natrafiwszy na swéj drodze zawieszony kociołek wpadają w niego i nie mogą się już ztamtąd wydostać, ponieważ ług w nim się nie gotuje. Od czasu do czasu błotnik się wypróżnia do podziurawionéj skrzynki umieszczonéj ponad kotłem, z któréj ścieka ług przylegający do stałych cząstek wydobytych z kotła. To co osadza się w kotle, składa się głównie z gipsu i węglanów alkalicznych.

Po oddzieleniu grubszych nieczystości za pomocą błotnika, ług zawiera jeszcze chlorek sodu. Ponieważ rozpuszczalność soli w gorącéj wodzie znacznie jest mniejszą niż saletry, ztąd krystalizuje pierwsza już podczas odparowywania. Wtedy wydobywa się błotnik, a skoro sól kuchenna obficie zaczyna się osadzać na dnie i ścianach kotła, zbiera się ją starannie dziurkowatym czerpakiem. Gdy już sól kuchenna całkowicie wykrystalizowała, pozostały roztwór zawierający prawie wyłącznie saletrę potasową, dostatecznie jest już zagęszczonym do krystalizacyi, a kropla jego puszczona na zimny metal powinna natychmiast skrzepnąć. Można téż jeszcze inaczéj dokonać próby, a mianowicie zaczerpnąwszy tego roztworu łyżką metalową, uważa się czy krystalizuje w igły. Odparowany ług przeprowadza się do drewnianych kadzi, w których się odstaje i klaruje w przeciągu 5 — 6 godzin. W tym czasie osadza się jeszcze wiele nieczystości, a ług klarowny powoli stygnie do 60°. Skoro temperatura zniżyła się już do tego punktu, przeprowadza się ług do miedzianych naczyń krystalizacyjnych. Po dwóch dobach krystalizacyja jest skończoną, a pozostały ług oddziela się od kryształów i dodaje do następnego odparowywania świeżego ługu surowego.

Rafinowanie saletry. Surowa saletra (z pierwszego odparowania) jest żółto zabarwioną i zawiera przecięciowo 20 procentów rozpływających się chlorków metalicznych, soli ziem i wody. Czynność mająca na celu oddzielenie tych nieczystości nazywa się oczyszczaniem albo rafinowaniem saletry. Obecnie otrzymuje się większa część saletry rafinując saletrę indyjską [1]). Pierwotnéj metody otrzymywania saletry polegającéj na ługowaniu ziemi zawierającéj saletrę, obecnie używają tylko w niektórych miejscowościach.

Oczyszczanie saletry polega na téj jéj własności, że znacznie łatwiéj rozpuszcza się w gorącéj wodzie niż chlorek potasu i chlorek sodu. W ogromnym kotle zawierającym 12 centnarów wody (150 garncy), przy łagodném ogrzewaniu, rozpuszcza się 24 centnarów surowéj saletry, a następnie roztwór taki doprowadza się do zawrzenia i znów dodaje 36 centnarów surowéj saletry. Jeżeli surowa saletra zawiera 20 proc. chlorków alkalicznych, to użyta powyżéj ilość wody wystarczy na gorąco do rozpuszczenia powyżéj wzmiankowanéj ilości saletry, lecz część chlorków pozostanie nierozpuszczoną i można je czerpakami oddalić jużto jako zbierające się na wierzchu szumowiny, jużto jako osad opadający na dno. Następnie trzeba

---

[1]) Z Indyi (Bombay, Madras, Pegu) sprowadzono do Anglii następujące ilości saletry indyjskiéj.

1860 roku	16,460,300	kilogr.	1868 roku	33,062,000	kilogr.
1861 „	15,690,150	„	1869 „	34,620 000	„
1862 „	22,162,400	„	1870 „	39,217,000	„
1863 „	20,238.250	„	1871 „	43,331,630	„
1864 „	22,259.840	„	1872 „	42,732,420	„
1865 „	27,244,360	„	1873 „	42,527,829	„
1866 „	29,322,400	„	1874 „	44,206,259	„
1867 „	29,420,600	„			

osadzić resztę ciał organicznych za pomocą kleju. Zwykle oblicza się na 1 centnar saletry 20 – 30 grm. kleju stolarskiego rozpuszczonego w dwóch litrach wody. Aby podczas téj czynności nie mogła nastąpić krystalizacyja, rozcieńcza się ług w ten sposób, aby w całości zawierał do 20 centnarów wody (=240 garncy). Kléj zbiera wszystkie nieczystości pływające w ługu na wierzch, obfite tworząc szumowiny, które należy natychmiast oddalać. Po ustaniu burzenia, utrzymuje się ług przez 12 godzin w temperaturze 88° C., a następnie ostrożnie spuszcza do miedzianych naczyń posiadających dno ku środkowi pochyłe; naczynia te powinny z jednéj strony wyżéj być umieszczone niż z drugiéj. W tych wielkich zlewach ług stygnie i osadzałby nawet wielkie kryształy, gdyby się ich tworzeniu umyślnie nie przeszkadzało przez ciągłe mięszanie, w skutek czego tworzy się tylko mąka saletrzana. Mąka saletrzana idzie do korytowatych przemywalników 10 stóp długich a 4 stopy szerokich, podobnych w swéj budowie do ługowników, lecz opatrzonych podwójném dnem, przyczém dno wewnętrzne jest podziurawioném. Z boku pomiędzy obydwoma dnami znajdują się dziury zamykane szpuntami. W tych naczyniach mąkę saletrzaną oblewa się 60 funtami nasyconego roztworu chemicznie czystéj saletry i przy zamkniętych czopach wystawia się ją na jego działanie przez 2 do 3 godzin. Następnie otwiera się czopy i odsącza nalany roztwór. Czynność ta powtarza się dwa razy: najpierw z 60 funtami roztworu, a późniéj z 24 funtami. Nadto za każdém nalaniem szybko przemywa się mąkę saletrzaną zimną wodą w ilości na wagę, równéj ilości użytéj nasyconego roztworu. Woda najpierw uchodząca zawiera najwięcéj chlorków alkalicznych i używa się do rafinowania surowéj saletry, a woda przy ostatniém przemywaniu odchodząca zawiera prawie czystą saletrę i używa się do pierwszego przemywania następującéj partyi mąki saletrzanéj. Przemytą mąkę saletrzaną pozostawia się przez czas niejaki w przemywalnikach, następnie suszy się ją w odpowiednich panwiach, odsiewa i pakuje.

Otrzymywanie azotanu potasu z saletry chilijskiéj. Od lat blizko dwudziestu pięciu otrzymuje się bardzo znaczną ilość saletry potasowéj z saletry chilijskiéj, t. j. z saletry sodowéj. Tę saletrę dla odróżnienia od indyjskiéj i sztucznéj nazywają saletrą konwersyjną. Do otrzymywania saletry konwersyjnéj służą następujące cztery metody:

1) Otrzymywanie za pomocą rozkładu azotanu sodu chlorkiem potasu. Działanie jest następujące:

100 kilogr. $NaNO_3$ (azotanu sodu) } dają { 119,1 kilogr. KNO_3 (azotanu potasu)
87,9 „ ClK (chlorku potasu) } dają { 68,8 „ NaCl (soli kuchennéj).

Longchamp (1843 r.), a za nim Anthon (1858 r.) i Kuhlmann (1858 r.) bardzo polecają tę metodę. I rzeczywiście bywa ona obecnie często na wielką skalę stosowaną, rozkład bowiem obydwóch soli odbywa się prędko i zupełnie, a wytworzoną sól kuchenną jest łatwo odzielić od saletry, jak również i oczyszczenie saletry od soli kuchennéj jest proste i dokładne. W niektórych krajach nawet pobierają podatek od produkowanéj w ten sposób soli kuchennéj. Używany do tego chlorek potasu otrzymuje się rozkładając karnalit, lub przerabiając kelp i węgiel wywarowy, albo wreszcie otrzymywać go można z kałuskiego sylwinu.

W surowcowym kotle około 4000 litrów objętości mającym rozpuszczają się równoważne ilości chlorku potasu i saletry chilijskiéj obliczone ze składu procentowego zawsze świeżo analizowanych kupnych tych produktów. Saletra chilijska zawiera zwykle mniéj więcéj 96% czystego azotanu sodu, lecz chlorek potasu handlowy okazuje często znaczniejsze zboczenia, bo zawiera niekiedy zaledwie 60 a najwyżéj

90% czystego KCl. Dlatego mniéj więcéj na 7 centnarów saletry chilijskiéj trzeba dokładnie obliczyć ilość handlowego chlorku potasu potrzebną do jéj rozkładu, względnie do jéj wartości otrzymanéj z umyślnych i każdym razem szczegółowych analiz. Najpierw rozpuszcza się chlorek potasu, a następnie skoro roztwór jego na gorąco pokazuje c. wł. 1,2—1,21, dodaje się saletry chilijskiéj i ogrzewa dopóty, aż roztwór okaże c. wł. 1,5. Wtedy osadza się znaczna ilość chlorku sodu, który starannie się zbiera na pochyłą powierzchnię w ten sposób ustawioną, aby ściekający ług pokrystaliczny, a następnie woda z przemywania, spływały wprost do kotła. Przemywanie prowadzi się dotąd, aż sól kuchenna nie zawiera więcéj jak około ½% saletry. Skoro mięszanina w kotle doszła do c. wł. 1,5 pozostawia się ją przez krótki przeciąg czasu w spokoju, aby sól kuchenna, jak również i wszystkie nieczystości saletry osadziły się, następnie klarowny już roztwór spuszcza się do naczyń krystalizacyjnych. Przy pierwotnym patentowanym sposobie otrzymywania saletry podanym jest c. wł. ługu = 1,55; lecz jest on za wielkim, ponieważ w tym razie osadzają się kryształy jużto przy chwilowém studzeniu ługu, jużto przy spuszczaniu go do naczyń krystalizacyjnych i zatykają niekiedy rynnę. Naczynia te są całkiem płaskie i dlatego krystalizacyja kończy się zupełnie już po 24 godzinach, a przy odpowiedniém mięszaniu kryształy opadają tak delikatne, jak kryształy soli gorzkiéj. Następnie spuszcza się ług pokrystaliczny, a kryształy pozostawiają się do zupełnego odsączenia przylegającego ługu. Daléj oblewają się kryształy tak wielką ilością wody, aby je w zupełności pokryła, a po 7 do 8 godzinach zlewa się wodę i pozostałe kryształy znów odsącza się od ługu przez całą noc, a nazajutrz powtarza się to postępowanie jeszcze raz. Naturalnie można przemywanie powtarzać dowolną liczbę razy, lecz zwykle już za drugim razem otrzymują się kryształy pożądanéj czystości. Pierwszy ług pokrystaliczny jak i woda z przemywania odprowadzają się do kotła, służącego do rozpuszczania chlorku potasu i saletry chilijskiéj. A. Geyger (z Berlina) w 1869 roku widział w Szkocyi opisane postępowanie w ten sposób zmienione, że suche sole: chlorek potasu i azotan sodu z niedostateczną ilością macicznego ługu do rozpuszczenia ogrzewane były. Czynność ta wykonywała się w wielkich żelaznych cylindrach opatrzonych mechanicznemi mieszadłami i ogrzewanych parą. Po kilkugodzinném mięszaniu i ogrzewaniu, płyn zawiera saletrę potasową, osad zaś sól kuchenną. Maciczny ług (roztwór zlany z ponad krystalicznéj massy soli kuchennéj) będąc wciąż mięszanym osadza saletrową mąkę, którą się przemywa wodą dla oddalenia soli kuchennéj. Z macicznych ługów i wód z przemywania robi się użytek, o jakim wspomniano wyżéj.

2) Rozkłada się saletrę chilijską za pomocą chlorku barytu na chlorek sodu i azotan barytu, a następnie ten ostatni traktuje się siarczanem potasu lub potażem według równań:

1-y odczyn. $Ba Cl_2 + 2(NO_3Na) = 2 Na Cl + Ba 2 NO_3$.

2-gi odczyn. $Ba 2 NO_3 + K_2 SO_4 = Ba SO_4 + 2 K NO_3$,
albo: $Ba 2 NO_3 + K_2CO_3 = Ba CO_3 + 2 K NO_3$.

W tym celu używa się następujących stosunków:

1) 85 kilogr. saletry chilijskiéj } które } 130,5 azotanu barytu
122 „ chlorku barytu } dają } 58,5 soli kuchennéj.

2) 130,5 kilogr. azotanu barytu } albo 87,2 siarczanu potasu
wymagają do swéj zamiany } albo też 69,2 węglanu potasu.
na saletrę potasową.

Przy użyciu siarczanu potasu otrzymuje się białą farbę barytową, którą można dobrze spieniężyć, w drugim zaś razie pozostaje węglan barytu dający się łatwo za pomocą kwasu solnego na nowo zamienić na chlorek barytu według równania:

$$Ba\,CO_3 + 2\,Cl\,H = Ba\,Cl_2 + CO_2 + H_2O.$$

Jeżeli zachodzi pytanie czy straty poniesione przy zastosowaniu soli barytowych nie przenoszą korzyści ztąd osiągniętych, to należy głównie zwracać uwagę na następujące względy: a) czy opłaca się zamieniwszy naturalny węglan barytu za pomocą kwasu solnego na chlorek barytu (pochłaniając pary kwasu solnego za pomocą witerytu), rozkładać go rozcieńczonym kwasem siarczanym i tym sposobem otrzymywać biel barytową, jako główny produkt, jeżeli tak jest, to w takim razie nieznaczny przyrost pracy mógłby wynagrodzić cenny produkt poboczny; b) czy ta pośrednia droga i większa ilość pracy dostatecznie równoważą się większą wydajnością i czystością produktu.

3) Zamienia się saletrę sodową na saletrę potasową za pomocą potażu, przyczém jako produkt poboczny otrzymuje się soda (węglan sodu Na_2CO_3) według wzoru: $2\,Na\,NO_3 + CO_3K_2 = 2\,K\,NO_3 + Na_2CO_3$; w tym celu bierze się:

85 kilogr. saletry sodowéj } a otrzymuje się { 101,2 kilogr. saletry potas.
69,2 „ węglanu potasu } { 53, „ sody (kalcynowanéj).

Ten sposób ustalił się w Niemczech dopiero od czasu wojny krymskiéj (1854—1855 r.), a mianowicie W ö l n e r w Kolonii pierwszy za pomocą téj metody zaczął otrzymywać fabrycznie saletrę konwersyjną. Polityczne i geograficzne położenie Prus najbardziéj sprzyjało rozwinięciu się tam tego rodzaju fabrykacyi i dlatego wkrótce pod Szczecinem, ze względu na jego odpowiednie położenie i łatwą komunikacyję morską z Rossyją, założoną została wielka fabryka tego rodzaju; lecz nie była ona w stanie zadowolnić potrzeb Rossyi i dlatego jeszcze przed końcem wojny krymskiéj, pojawiło się w Niemczech już pięć fabryk w ten sposób wyrabiających saletrę potasową na większą skalę.

Według téj metody otrzymano w Niemczech roku 1862 około 7,500,000 f. saletry potasowéj. Wynikła przy mnożeniu się fabryk konkurencyja przedewszystkiém wpłynęła na zniżenie ceny saletry potasowéj i pobudziła jéj fabrykanków do coraz większego udoskonalenia jéj przygotowania i wyszukiwania jak najtańszych surowych materyjałów. Gdy przedtém do fabrykacyi saletry używano prawie wyłącznie chlorku potasu z kelpów, podczas wojny krymskiéj zastosowano do tego celu potaż rossyjski. Lecz i ten materyjał wkrótce okazał się za drogi i wtedy użyto węgla wywarowego otrzymywanego jako produkt poboczny z melas cukrowych. Wprawdzie przy używaniu tych surowych produktów wzrastały i trudności, bo zależało téż wiele i na tém, aby obok dostatecznie czystéj saletry otrzymywać i sodę wymaganego stopnia alkalimetrycznego. Przy obecném jednakże postępowaniu udaje się potrzebom tym zadość uczynić.

4) Rozkłada się saletrę sodową potażem gryzącym na saletrę potasową i sodę gryzącą według równania:

$$NO_3Na + KOH = KNO_3 + NaOH.$$

To postępowanie najpierw zalecane przez L a n d m a n n a i G e n t e l e'g o, a następnie cokolwiek zmienione przez S c h n i t z e r a, w końcu wprowadzone w praktykę przez C. N ö l l n e r a w jednéj z fabryk saletry w Lancashire (pod-

ług opisu Lunge'go) odbywa się w następujący sposób: Do roztworu potażu gryzącego c. wł. 1,5 dodaje się równoważnikową ilość saletry sodowéj i po krótkiém działaniu poddaje się tę mięszaninę krystalizacyi. Otrzymaną saletrę oddziela się od pozostałego ługu pokrystalicznego, który wtedy pokazuje już znacznie mniejszy ciężar wł. niż 1,5. Ług ten zagęszcza się znów do tegoż samego stopnia i powtórnie poddaje krystalizacyi. Tym sposobem znowu kryształy saletry otrzymuje się, a pozostały ług prawie nic jéj już nie zawiera, będąc tylko roztworem sody gryzącéj i różnych zanieczyszczeń. Wypadkowo jednak zdarza się, iż ług ten zawiera jeszcze tyle saletry, że trzeba go przekrystalizować po raz trzeci. To co się podczas odparowywania osadza jest przeważnie węglanem sodu, pochodzącym z obecności chlorku sodu przy chlorku potasu. Małe ilości nie rozłożonego chlorku potasu, chlorku sodu i siarczanu wapnia, prawie całkiem pozostają w ługu sody gryzącéj. Ten ostatni roztwór odparowywa się do sucha, a w końcu ogrzewa aż do stopienia i postępuje się daléj jak zwykle. Tą drogą jednakże otrzymuje się nie tak czystą sodę gryzącą, jaka powszechnie znajduje się w handlu, lecz nieco niebieskawą. Saletra otrzymana przy dwóch krystalizacyjach, przemywa się w naczyniach żelaznych tak długo wodą od poprzednich przemywań, dopóki zanieczyszczenie wynosi 0,1% chlorku sodu. Następnie woda z przemywania poddaje się systematycznemu odparowywaniu. Przemytą saletrę rozpuszcza się w gorącéj wodzie w żelaznych kotłach, a następnie przy częstém mięszaniu studzi się w innych kotłach żelaznych. Osadzoną mąkę krystaliczną znów się przemywa dopóty, dopóki nie osiągniemy pożądanego stopnia czystości. Pomimo że się tu używa naczyń żelaznych, saletra jednak nigdy żelaza nie zawiera; rozumié się że naczynia te zawsze trzeba utrzymywać w czystości. Do suszenia saletry służy izba zbudowana z cegieł, zupełnie w ten sam sposób jak izby do chlorku wapna: t. j. w formie namiotu z dachowatém sklepieniem, od dna do wierzchu mającém wysokości 2 metry, szerokości również 2 metry, a długości 5 metrów, aby człowiek mógł w téj izbie wygodnie pracować. W tych izbach rozrabia się saletrę na drewnianych rusztowaniach i za pomocą gorącego powietrza przeprowadzanego z ogniska rurami żelaznemi podtrzymuje się w niéj temperaturę 70° C. Tym sposobem suszenie następuje bardzo szybko. Godnym jest wspomnienia sposób Delafielda (1866 r.) jednoczesnego otrzymywania bieli ołowianéj i saletry potasowéj, za pomocą traktowania węglanu potasu azotanem ołowiu.

Próba saletry. Czysta saletra po stopieniu krzepnie na massę białą, rozłamu grubo promienistego. Zanieczyszczenie wynoszące $^1/_{80}$ chlorku sodu czyni rozłam już cokolwiek ziarnistym, przy $^1/_{40}$ NaCl promieniowatość i przezroczystość rozłamu prawie zupełnie znikają, a jeżeli zanieczyszczenie to dochodzi do $^1/_{30}$ NaCl, promieniowatość tę zaledwie już tylko dojrzeć się daje na samych brzegach. Toż samo ma miejsce przy obecności azotanu sodu. Téj metody (G. Szwartza) próbowania używają urzędnicy w Szwecyi, gdzie każdy obywatel ziemski obowiązany jest dostarczyć państwu pewną ilość saletry. Inne metody jak Riffaulta, Hussa, Gay-Lussaca wymagają za wiele czasu, albo też nie dadzą się zastosować w praktyce. Metoda Riffaulta polega na tém, że odpowiednio nasycony roztwór saletry przy pewnéj oznaczonéj temperaturze może jeszcze rozpuścić właściwą sobie ilość chlorku sodu. Metoda Hussa polega na innéj znów własności, że w danéj temperaturze oznaczona ilość wody zawsze tylko oznaczoną ilość saletry rozpuszcza. W tym celu rozpuszcza się saletrę przy różnych temperaturach, a następnie uważa się temperaturę przy któréj saletra zaczyna krystalizować i z tych danych oblicza się ilość czystéj saletry. Najlepsza metoda oznaczania w saletrze rafinowanéj ilości chlorków metalicznych, używana jest przy fabrykach prochu i polega na użyciu azotanu srebra. Działaniem tego

odczynnika nie powinien powstawać żaden osad, albo co najwyżéj tylko lekkie zamącenie. G. W e r t h e r, dla oznaczenia ilości chloru i kwasu siarczanego, używa mianowanych roztworów azotanu srebra i azotanu barytu. Roztwory są takiéj mocy, że każdy podział roztworu srebrnego odpowiada 0,004 grm. chloru, a każdy podział roztworu barytowego = 0,002 grm. kwasu siarczanego. Ztąd można albo w tym samym roztworze saletry oznaczyć w jedném naczyniu i chlor i kwas siarczany, albo w jedném naczyniu chlor, w drugiém kwas siarczany. Według R e i c h a ogrzewa się 0,5 grm. saletry z 4—6 razy większą ilością proszku kwarcowego, do ciemnéj czerwoności. Tym sposobem wydala się cały kwas azotny, a ze straty na wadze oznacza się jego ilość. Siarczany albo chlorki przy téj temperaturze, nie zostaną rozłożone. Jeżeli stratę na wadze oznaczymy przez *d*, to waga saletry wynosi:

1,874×d=saletra potasowa,
1,574×d=saletra sodowa.

Al. M ü l l e r dla oznaczenia saletry podaje metodę opierającą się na zastąpieniu w saletrze grupy NO_3 przez Cl, tym sposobem każda cząstka utraci na wadze 62—35,5=26,5. W tym celu odważoną ilość saletry odparowywa się kilkakrotnie do suchości ze stężonym kwasem solnym, a następnie lekko wypala i waży. Chemicznie czysta saletra nie powinna dawać osadu z węglanem potasu, chlorkiem barytu, azotanem srebra i metaantymonianem potasu. Jeżeli saletra przyciąga wilgoć z powietrza, to znaczy, że albo zawiera jeszcze azotan sodu, albo że przy topieniu, jeżeli takowe miało miejsce, za bardzo była ogrzaną i po części rozłożyła się. Według R. B ö t t g e r a prawie wszystka saletra puszczona w handel jest mniéj lub więcéj zanieczyszczoną azotonem potasu. N ö l l n e r dla odkrycia obecności saletry sodowéj w potasowéj, znaczną ilość saletry potasowéj handlowéj traktuje małą ilością wody, zléwa roztwór, odparowywa go, znów traktuje wodą i odparowywa. Takim sposobem otrzymuje stężony roztwór rozpuszczalnéj saletry sodowéj, którą już łatwo rozpoznać po romboedrycznéj formie kryształów i po odmiennem optycznem zachowywaniu się pod mikroskopem w świetle spolaryzowaném.

Zastosowanie saletry potasowéj. Saletra ma dosyć rozmaite z a s t o s o w a n i a, a głównie używa się: 1) do wyrobu prochu strzelniczego; 2) kwasu siarczanego angielskiego i kwasu azotnego; 3) do wyrobu szkła, do oczyszczania massy szklannéj; 4) do utleniania lub jako topnika przy różnych robotach z metalami; również jako topnika używa się często mięszaniny saletry z kamieniem winnym, niekiedy ogrzewając tę mięszaninę jeszcze przed użyciem. Przez ogrzewanie 1 części saletry z 2 cz. kamienia winnego powstaje tak zwany c z a r n y t o p n i k (*schwarzer Fluss*), który jest mięszaniną węglanu potasu z bardzo delikatnym proszkiem węgla. Przeciwnie przy ogrzewaniu równych ilości saletry i kamienia winnego powstaje tak zwany b i a ł y t o p n i k (*weisser Fluss*), będący mięszaniną węglanu potasu z nierozłożoną saletrą. Obydwa te topniki często bywają używane w przemyśle, ponieważ jednak w pierwszym razie saletra utraca cały swój tlen, w drugim zatrzymuje pewną jego część, to jasną jest rzeczą, iż łatwiéj i taniéj można otrzymywać czarny topnik z właściwéj mięszaniny potażu z sadzą, a biały topnik z potażu i saletry. Czarny topnik używa się, jeżeli metale trzeba tylko stopić, a biały topnik jeżeli je należy także cokolwiek utlenić; 5) daléj saletry używa się do konserwowania mięsa, z dodatkiem soli kuchennéj a niekiedy téż i cukru; 6) do przygotowywania skorotopnika (*Schnellfluss*) i t r z a s k a j ą c e g o p r o c h u (*Knallpulver*). S k o r o t o p n i k B a u m é' g o jest mięszaniną 1 części proszku siarki, 3 części saletry i 1 części trocin (najlepiéj z drzew

mocno żywicznych). Pogrążone w takiéj mięszaninie przedmioty srebrne lub miedziane bardzo łatwo się topią z powodu wytwarzania się lekko topliwych siarków metalicznych (Ag_2S i CuS). Proch trzaskający jest mięszaniną 3 cz. saletry, 2 cz. węglanu potasu i 1 cz. siarki. Jeżeli się tę mięszaninę lekko podgrzewa na małéj parowniczce, wtedy następuje silny wybuch z powodu iż cała massa naraz rozkłada się wydzielając znaczną ilość gazu:

saletra $6KO_3N$
węglan potasu $2K_2CO_3$
siarka $5S$
$=$
$6N$ azot
$2CO_2$ kwas węglany
$5K_2SO_4$ siarczan potasu;

7) jako ciało nawozowe w gospodarstwie; 8) do otrzymywania licznych chemicznych i farmaceutycznych przetworów; 9) do świeżenia surowca według metody Heatona (patrz wyżéj).

Saletra sodowa. Saletra sodowa (saletran sodu, saletra kubiczna, saletra chilijska, azotan sodu) $NaNO_3$ (w 100 częściach zawiera 36,47% tlenku sodu (Na_2O) i 63,53 bezwodnika kwasu azotnego (N_2O_5), znajduje się ona w okręgach Atakama i Tarapaka w blizkości zatoki Yquique w Peru, trzy dni drogi od Conception, w pokładach (nazywanych caliche albo terra salitrosa) rozmaitéj grubości (0,3—1,0 metra), rozciągających się blizko na 30 mil, aż w okolice Copiapo na północy Chili, i pokrytych gliną. Pokłady te są prawie zupełnie czystą saletrą suchą i twardą i leżą niekiedy prawie bezpośrednio pod lekką warstwą ziemi. Zwierzchni pokład (lostra) według G. Langbeina ma $^1/_2$—2 metry grubości i składa się przeważnie z twardego zlepieńca (piasek, spat polny, fosforany i inne). Skład zmienny: 48—75% $NaNO_3$, 20—40% NaCl i nie oznaczone ilości Na_2SO_4, CaSO , KNO_2, $MgCl_2$, prócz tego znajduje się jodan potasu, jak również nierozpuszczalne ziemiste, organiczne substancyje (także guano). Skała ta pokruszona umieszcza się w kotle, traktuje wodą i ogrzewa parą; po upływie $1^1/_4$—$2^1/_2$ godzin roztwór zlewa się do kadzi, gdzie krystalizuje. Massa krystaliczna saletry sodowéj po odsączeniu macicznego ługu rozpościera się na wielkiéj powierzchni (zwanéj Cencha) warstwami 0,3—0,5 m. grubemi, w skutek czego przy częstem przwracaniu prędko wysycha. W innych okolicach w Peru saletra sodowa, która przez Valparaiso główny skład saletry z Peru, Boliwii i Chili, pod nazwą chilijskiéj saletry do Europy przychodzi, tworzy pokłady będące główną składową częścią pewnych piaskowych osadów, niekiedy występujących aż na samą powierzchnię ziemi, gdy w innych miejscach bywają one pokryte warstwą ziemi dochodzącą do 2,6 metra. Nieczyszczona saletra chilijska przedstawia kawałki kryształów, zwykle brunatno lub żółtawo zabarwionych, często bardzo wilgotnych. Zwykle na miejscu wydobywania téj saletry oczyszcza się ją jużto w zupełności już téż tylko napół, rozpuszczając ją w wodzie i odparowując roztwór do suchości. Następujące cyfry dają pojęcie o składzie tak oczyszczonéj surowéj saletry:

azotanu sodu.	94,03
azotonu sodu.	0,31
chlorku sodu	1,52
chlorku potasu.	0,64
siarczanu sodu.	0,92
jodanu sodu	0,29
chlorku magnezu	0,96
kwasu bornego.	ślady
wody	1,96
	100,63

Tylko w pewnych razach można używać saletry chilijskiéj do fabrykacyi prochu strzelniczego. Przy wyrobie prochu minowego przedstawia ona pewne niedogodności, ponieważ przyciąga wilgoć z powietrza; za to używa się jéj z wielką korzyścią przy wyrobie kwasu azotnego, siarczanego angielskiego, do oczyszczania sody gryzącéj, do otrzymywania chloru, do wyrobu chlorku wapna, arsenianu sodu, do konserwowania mięsa, przy wyrobie szkła, chlorotlenku ołowiu, do odżywiania braunszteinu, do przygotowywania minii, w bardzo znacznéj ilości do przeprowadzania surowca w stal według postępowania H a r g r e a v e s a (1868) i H e a t o n a (1869), a nadewszystko do wyrobu saletry potasowéj, od czasu jak chlorek potasu tak znacznie staniał, z powodu łatwego jego wyrobu z karnalitu, sylwinu, kelpu i węgla wywarowego. Od ostatnich lat 30 z powodu bardzo pożytecznego wpływu, jaki saletra chilijska wywiera na wzrost roślin trawiastych, znalazła ona ważne zastosowanie w rolnictwie jako materyjał nawozowy.

Saletra chilijska zawsze zawiera nieco azotonu sodu, a oprócz tego małe ilości jodu, które zbierają się w ługu pokrystalicznym jaki otrzymuje się przy jéj krystalizacyi. W Tarapaca otrzymują dziennie do 40 kilogr. jodu. Według L. K r a f f t a jeden kilogram surowéj saletry zawiera 0,59 gr. jodu. Według N ö l l n e r a (1868) do tworzenia pokładów saletry chilijskiéj musiały się najwięcéj przyczynić morskie wodorosty zawierające azot i pochłaniające jod z wody morskiéj. W ten sposób jod napotykany w saletrze chilijskiéj, pochodziłby z tychże samych źródeł co i jod fabryk francuzkich i szkockich. Następująca tablica przedstawia w y w ó z s a l e t r y c h i l i j s k i é j z Południowéj Ameryki.

1830 r.	18,700	cntr.	1860 r.	1,370,248	cntr.	1867 r.	2,550,327	cntr.
1835	140,399	„	1861	1,358,691	„	1868 [1])	1,906,503	„
1840	227,362	„	1862	1,626,071	„	1869	2,507,052	„
1845	376,239	„	1863	1,540,963	„	1870	2,943,413	„
1850	511,845	„	1864	2,090,587	„	1871	3,605,906	„
1853	866,241	„	1865	2,442,459	„	1872	4,202,000	„
1858	1,220,240	„	1866	2,187,625	„			

K w a s a z o t n y.

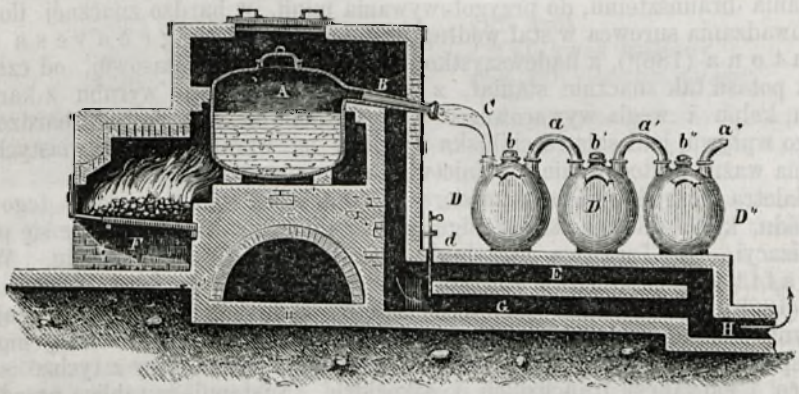
Otrzymywanie kwasu azotnego. Kwas azotny (kw. saletrzany, kw. azotowy) NO_3H, prawie wyłącznie otrzymuje się rozkładając azotan sodu (rzadko używa się do tego saletry potasowéj) kwasem siarczanym i zagęszczając pary wydzielające się przy tém działaniu.

Fabrycznie wyrabia się kwas azotny w ten sposób, że do kotła *A* (fig. 65) z lanego żelaza, przez otwór znajdujący się u góry wprowadza się sól kwasu azotnego (saletrę potasową lub sodową), a następnie za pomocą leja dolewa się kwasu siarczanego, kocioł szczelnie zamyka i rurę żelazną *B*, która ma na końcu osadzony (na glinie) szklanny przedłużalnik, łączy się retortę z szeregiem kamiennych flasz *D*, *D'*, *D''* służącym jako odbieralniki. Pierwsza flasza *D* łączy się z następną podobną *D'* za pomocą rury kamiennéj *a*, ta znów z trzecią *D''* i t. d. dlatego, aby pary niezagęszczone w piérwszéj flaszy zatrzymać w następnych. Kocioł *A* ogrzewa się za pomocą ogniska *F*, znajdującego się na boku, a gazy ze spalenia uchodzą przez kanał *G*, *H*.

[1]) 13 sierpnia 1868 r. trzęsienie ziemi zniszczyło portowe miasto Yquique, główne miejsce wywozu saletry sodowéj.

Z początku spuszcza się zasuwę *d* znajdującą się w tym kanale tak, iż gazy wychodzące z ogniska, przechodzą przez kanał *E* i podgrzewają odbieralniki *D*, *D'* i *D''*, co jest potrzebném dlatego, aby uchronić ich od spękania, które nastąpićby mogło

Fig. 65.



z powodu, iż odpędzany kwas jest silnie rozgrzanym. W dalszym jednak biegu destylacyi podnosi się zasuwa *d*, zamyka kanał *E* i gazy muszą przechodzić tylko kanałami *G* i *H*.

Kwas zebrany w pierwszych flaszach dostatecznie jest mocny, aby go można zaraz puszczać w handel, gdy we flaszach dalszych do których dla lepszego zagęszczania par trzeba było dodać jeszcze wody przez otwory *b*, *b'*, *b''*, znajduje się kwas o wiele słabszy (scheidewasser).

Często jeszcze do destylacyi kwasu azotnego używają pieca galeryjowego, przyczém przepędzanie odbywa się w retortach szklannych. Jeżeli otrzymany kwas azotny ma być chemicznie czysty, to pamiętać należy że pierwszy produkt t. j. część produktu otrzymana z początku destylacyi jest nieczysta, gdyż zawiera nieco kwasu solnego.

Ilość materyjałów używanych do wyrobu kwasu azotnego jest następująca:

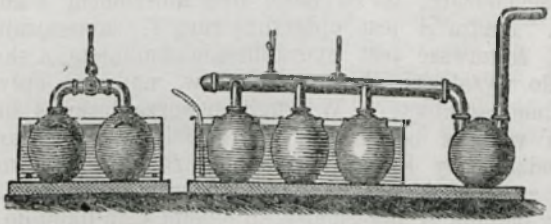
30 kilogr. saletry potasowéj 29 kilogr. kw. siarczanego ang.
lub 17 „ saletry sodowéj 14,6 „ kw. siarczanego ang.

Pozostający w kotle dwusiarczan sodu (przy użyciu azotanu sodu), może być następnie użytym do wyrobu dymiącego kwasu siarczanego, lub téż wypalony ze solą kuchenną służyć może do otrzymywania siarczanu sodu i kwasu solnego.

Kwas azotny w ten sposób otrzymany jest cieczą bezbarwną, przezroczystą, ciężaru właściwego 1,55, wre przy 80° C., przyciągając wilgoć dymi na powietrzu. Pomięszany z wodą rozgrzewa się i jego punkt wrzenia się podnosi. Kwas zawierający 50% czystego jednowodnego kwasu azotnego (NHO_3) i 50% wody wre przy 129° C.; przy dodawaniu większéj ilości wody zniża się punkt wrzenia tak, iż przy przepędzaniu kwasu dosyć rozcieńczonego, najpierw przy 10° przechodzi woda zawierająca małą tylko ilość kwasu, a następnie skoro temperatura dojdzie do 130° C. przechodzi zwyczajny handlowy kwas azotny ciężaru właściwego 1,34—1,35 (dopeltes Scheidewasser). Zwyczajny (einfaches scheidewasser) ma cięż. wł. 1,19—1,25.

Odbarwianie kwasu azotnego. Mocniejszy kwas azotny jest zwykle zabarwiony na żółto kwasem podazotnym. Jeżeli zależy na tém, aby otrzymać kwas azotny wolny od kwasu podazotnego, należy poddać go odbarwianiu, czyli tak zwanemu b i e l e n i u. W tym celu ogrzewa się taki kwas azotny od 80° do 90° C. w balonach szklannych (fig. 66), pogrążonych w kąpieli wodnéj, dopóty, dopóki odchodzą z niego czerwone pary, które za pomocą rur przeprowadza się albo do komór ołowianych, aby je zużytkować do wyrobu kwasu siarczanego, albo téż wypuszcza się je w powietrze. Przy tém ogrzewaniu uchodzi téż i cały kwas solny w postaci wolnego chloru. Od obecności kwasu siarczanego można uwolnić kwas azotny przez przepędzanie go z azotanem barytu, a od resztek kwasu solnego za pomocą odpędzania z dodatkiem azotanu srebra.

Fig. 66.

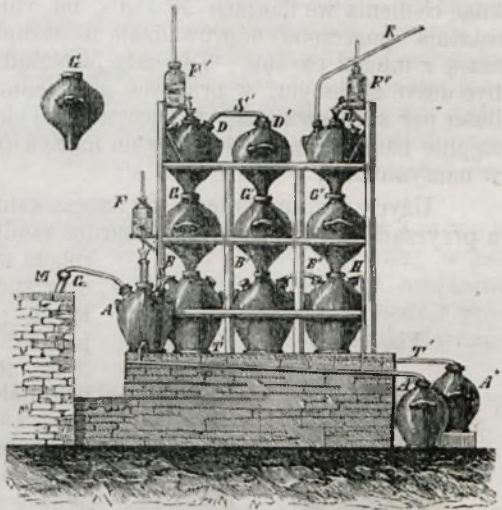


Zagęszczanie kwasu azotnego. W ostatnich czasach w wyrobie kwasu azotnego wprowadzone zostały ulepszenia polegające jużto na uniknieniu potrzeby odbarwiania, jużto na urządzeniu przyrządów do zagęszczania. Co do pierwszego można tylko nadmienić o urządzeniu używaném przy fabryce C h e v é w Paryżu. Z praktyki jest powszechnie znaném, że czerwone pary wydzielają się zwykle tylko na początku i na końcu destylacyi. Dlatego téż dostateczna jest tylko cząstkowa destylacyja, aby z jednéj strony otrzymać kwas azotny czerwony, z drugiéj biały, który można natychmiast puścić w handel bez poprzedniego o d b a r w i a n i a. W tym celu używa się kranu z massy kamiennéj formy, jaką przedstawia fig. 67. Rura A prowadzi z aparatu destylacyjnego, gdy tymczasem rury B i B' łączą się z balonami przeznaczonemi do odbierania bezbarwnych lub czerwonych par. Kran tak jest przedziurawionym, że można za pomocą niego dowolnie otworzyć połączenie między rurami A i B, a zamknąć rurę B' lub téż połączyć tylko rurę A z B', a zamknąć B. Zatém przez właściwe nastawienie kranu można z łatwością w zupełności i bez kosztów oddzielić barwny kwas azotny od bezbarwnego.

Fig. 67.



Fig. 68.



Drugiego rodzaju ulepszenie dokonane przez Plissona i Deversa odnosi się do aparatu służącego do zagęszczania, który tworzy pewnego rodzaju bateryję złożoną z 10 flasz. Z tych 6 jest u dołu otwartych i wyciągniętych w pewien rodzaj leja, tak iż przedłużenia te dokładnie wchodzą w otwory zwykłych flasz. Jedna taka flasza otwarta przedstawioną jest na fig. 68. Z cylindra ukrytego w zamurowaniu *M* wychodzi rura z massy kamiennéj łącząca się za pomocą podwójnie zgiętéj rury szklanéj *G*, z jedną z trójszyjowych flasz *A*. W téj flaszy zbierają się pary najpierw przechodzące, to co może być uniesioném z kotła i w ogóle wszystkie nieczystości. Flasza *A* jest opatrzona rurą *T*, zapuszczającą się w jéj wnętrze w ten sposób, że zawsze jest hydraulicznie zamkniętą, a skoro ciecz we flaszy podniesie się do wysokości kilku centimetrów, nadmiar spływa przez rurę *T* do flaszy *A'* szczelnie zamkniętéj. W drugim otworze flaszy *A* znajduje się lejek na który spływa woda z butelki *F* i w części kwas pochłania. Przez rurę szklaną *S*, przechodzą pary kwasu do balonu *B*, który również jak i pozostałe balony *B'* i *B''* za pomocą rury *T'* odsyłają kwas do balonu *A''*. Pary kwasu nie zagęszczone w balonie *B*, przechodzą do balonu *C*, a daléj do *D*; skraplają się tam i ściekają do balonu *B*, a następnie do *A''*. Reszta nieskroplonych par przechodzi przez rurę szklaną *S'* do naczynia *D'*, potém do *C'*, a następnie do *B'* gdzie zbiera się cała ilość kwasu skroplona w tych trzech naczyniach. Z balonu *B'* przechodzą pary do balonów *B''*, *C''*, *D''*, a z tego ostatniego pary nieskroplone uchodzą już wprost do komina. Z flaszek Mariotte'a *F'* i *F''* podobnie jak z flaszki *F* podczas zagęszczania dopływa woda i dlatego otrzymany kwas jest cokolwiek rozcieńczony i przedstawia cięż. wł. 1,31 czyli 36° B., co odpowiada 42,2 procentom bezwodnika kwasu azotnego (N_2O_5). Aby w zupełności uniknąć ciśnienia we flaszach *A'* i *A''*, od rur *T* i *T'* dwie rury *H* i *H'* (na rysunku ostatnia opuszczona) odprowadzają nieskroplone pary do flaszy *B''*, gdzie się mięszają z innemi parami. Ten cały przyrząd, który z pierwszego wejrzenia zdaje się być dosyć złożonym, w praktyce jest jednak bardzo łatwym do użycia; pierwsze ilości par zagęszczają się w naczyniu *A* i skroplone odchodzą do naczynia *A'*, następnie pary skroplone ściekają do naczyń *B*, *B'* i *B''*, a z nich razem zbierają się w naczyniu *A''*.

Użycie tego przyrządu do zagęszczania przedstawia bardzo wiele korzyści, a przyrząd sam raz zestawiony bardzo rzadko potrzebuje być rozbieranym. Ręczna robota wypróżniania balonów i zestawiania ich, oraz zużywanie ogromnych ilości kitu przy zwykłych przyrządach do skraplania, tu w zupełności są niepotrzebnemi. Skutkiem długiéj drogi jaką pary muszą odbywać, skraplają się one daleko lepiéj i zupełniéj, a wydajność wynosi 132—134 kilogr. kwasu 36° B. na 100 kilogr. czystego kwasu azotnego, gdy dawniéj używane przyrządy dawały tylko 125—128 kil. Wewnętrzne urządzenie odbieralników i lewarowych lejków, hydraulicznie zamykających, jest następujące: W każdéj z flasz niższego szeregu znajduje się kamienna rura *T* (fig. 69), któréj otwór *O* wychodzi na zewnątrz. Na drugim jéj końcu znajduje się szpara *L*, przez którą kwas z naczynia przechodzi do rury. Ztąd ciecz w tych balonach może zbierać się tylko do pewnéj wysokości, przyczém flasze ciągle hydrauli-

Fig. 69.

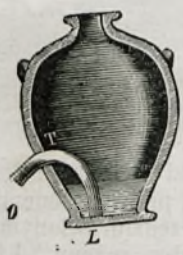
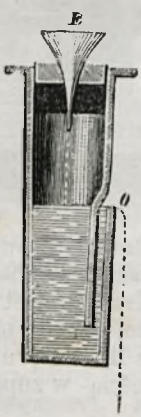


Fig 70.



cznie są zamknięte. Lej lewarowy składa się z kamiennéj rury średnicy około 3 centimetrów. Rura *T*, jak to przedstawia fig. 70 w bocznem przecięciu ma z boku otwór *O*, a ciecz w niéj nagromadzająca się, może wznosić się tylko do punktu *O*, następnie zaś w miarę jéj dopływu lejkiem *E*, uchodzi właśnie otworem *O*.

Inne metody otrzymywania kwasu azotnego. Kwas azotny można otrzymywać nietylko działaniem kwasu siarczanego na azotany, ale téż i innemi sposobami, z których najważniejsze są następujące:

1) otrzymywanie kwasu azotnego działaniem chlorku manganu (jako odpadek przy otrzymywaniu chloru), na azotan sodu. Przy ogrzewaniu mięszaniny chlorku manganu z azotanem sodu do 230° C., wydzielają się pary czterotlenku azotu pomięszane z tlenem (NO_2+O) i pozostaje dwutlenek manganu, który znów można użyć do otrzymywania chloru:

$$\left.\begin{matrix}5\,Mn\,Cl_2\\10\,Na\,NO_3\end{matrix}\right\}\ \text{dają}\ \left\{\begin{matrix}(2\,MnO+3\,MnO_2)\\10\,NaCl\\10\,NO_2+2\,O.\end{matrix}\right.$$

Przeprowadzając tę mięszaninę czterotlenku azotu z tlenem przez zagęszczalniki zawierające wodę, otrzymuje się kwas azotny; z powodu niedostatku tlenu nadmiar czterotlenku rozpada się na kwas azotny i dwutlenek azotu (NO). Skoro jednak ilość powietrza jest dostateczną, aby ten ostatni znów zamienić na czterotlenek, to znów powtarza się ta sama przemiana, gdy w przeciwnym razie dwutlenek azotu rozpuszcza się tylko w kwasie azotnym, a nadmiar jego uchodzi. Z licznych doświadczeń, przedsiębranych na tém polu przez K u h l m a n n a, wypada, że 100 cz. azotanu sodu dają w ten sposób około 125 — 126 cz. kwasu azotnego 36° B a u m é g o. Jestto więc wydajność dosyć blizka téj, jaka się otrzymuje przy zwykłém postępowaniu (127 — 128 proc). Robiono również próby z innemi chlorkami, mianowicie z chlorkiem wapnia, chlorkiem magnezu i chlorkiem cynku, przyczém miał miejsce podobny proces, t. j. otrzymywano kwas azotny, chlorek sodu i wapno, magnezyją lub tlenek cynku.

2) działaniem niektórych siarczanów na azotany alkaliczne. K u h l m a n n licznemi swemi doświadczeniami okazał, że nawet siarczany bardzo trwałe, w żadnym razie nie mogące odgrywać roli kwasów, dokonywają rozkładu azotanów alkalicznych. Siarczan manganu rozkłada azotan sodu, tworząc odpowiednie produkty, jak przy działaniu chlorku manganu. Podobnie zachowuje się siarczan cynku, magnezu, a nawet gips.

3) działaniem węgla na azotan sodu, przyczém obok sody gryzącéj występuje téż i kwas azotny;

4) otrzymywanie kwasu azotnego z azotanu sodu i krzemionki (lub glinki). Prócz kwasu azotnego tworzy się tu krzemian sodu i soda lub glinkan;

5) z azotanu barytu i kwasu siarczanego (bez destylacyi). Taki kwas azotny zlany bieli barytowéj, (10°—11° B.) za pomocą odgotowania można zagęścić do 25° B.

Gęstość kwasu azotnego. Według J. K o l b a zachodzi następujący stosunek pomiędzy ciężarem właściwym danego kwasu azotnego, a ilością kwasu azotnego jednowodnego w nim zawartego:

100 części zawierają		gęstość		100 części zawierają		gęstość	
HNO_3	N_2O_5	przy 0°	przy 15° C.	HNO_3	N_2O_5	przy 0°	przy 15° C.
100,00	85,71	1,559	1,530	50,99	43,70	1,341	1,323
97,00	83,14	1,548	1,520	45,00	38,57	1,300	1,284
94,00	80,57	1,537	1,509	40,00	34,28	1,267	1,251
92,00	78,85	1,529	1,503	33,86	29,02	1,226	1,211
91,00	78,00	1,526	1,499	30,00	25,71	1,200	1,185
90,00	77,15	1,522	1,495	25,71	22,04	1,171	1,157
85,00	72,86	1,503	1,478	23,00	19,71	1,153	1,138
80,00	68,57	1,484	1,460	20,00	17,14	1,132	1,120
75,00	64,28	1,465	1,442	15,00	12,85	1,099	1,089
69,96	60,00	1,444	1,423	11,41	9,77	1,075	1,067
65,07	55,77	1,420	1,400	4,00	3,42	1,026	1,022
60,00	51,43	1,393	1,374	2,00	1,71	1,013	1,010
55,00	47,14	1,365	1,346				

Następująca tabela przedstawia porównanie gęstości ze stopniami Baumégo.

stopnie według Baumégo	gęstość	100 części zawiera przy 0° C.		100 cz. zawiera przy 15° C.	
		HNO_3	N_2O_5	HNO_3	N_2O_5
6	1,044	6,7	5,7	7,6	6,5
7	1,052	8,0	6,9	9,0	7,7
9	1,067	10,2	8,7	11,4	9,8
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6
20	1,161	24,2	20,7	26,3	22,5
25	1,210	31,4	26,9	33,8	28,9
30	1,261	39,1	33,5	41,5	35,6
35	1,321	48,0	41,1	50,7	43,5
40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
45	1,454	72,2	61,9	78,4	72,2
46	1,470	76,1	65,2	83,0	73,1
47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7

47° B. odpowiadają 96° Twaddle'go
46° ;, ,, 92° ,,
45° ,, ,, 88° ,,
43° ,, ,, 84° ,,
42° ,, ,, 80° ,,

38°	B.	odpowiadają	70°	Twaddle'go
34°	„	„	60	„
29°	„	„	50	„
25°	„	„	40	„
20°	„	„	30	„
14°	„	„	20	„
7°	„	„	10	„

Kwas	azotny	c. wł.	1,52	wre przy	86° C.
„	„	„	1,50	„	99° „
„	„	„	1,45	„	115° „
„	„	„	1,42	„	123° „
„	„	„	1,40	„	119° „
„	„	„	1,35	„	117° „
„	„	„	1,30	„	113° „
„	„	„	1,20	„	108° „
„	„	„	1,15	„	104° „

Kwas azotny dymiący. Używając na 2 cząstki azotanu sodu, 1 cząstkę kwasu siarczanego, otrzymuje się w destylacie czerwonożółtą ciecz, będącą mięszaniną kwasu azotnego z czterotlenkiem azotu i znaną pod nazwą kwasu azotnego dymiącego. Wprowadzając w reakcyję równą liczbę cząstek kwasu siarczanego i azotanu sodu, wydziela się tylko połowa kwasu azotnego; druga zaś połowa ulega rozkładowi na czterotlenek azotu i tlen, a ten pierwszy łączy się z kwasem azotnym na kwas azotny dymiący $2NaNO_3 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + (HNO_3 + NO_2) + O$. Dymiący kwas azotny jest żółtoczerwono zabarwiony, na powietrzu daje czerwonobrunatne dymy, c. w. posiada 1,552, zastyga przy 49° w czerwonobrunatną massę. Używając zaś 1 cząstki kwasu siarczanego na jedną cząstkę azotanu sodu lub potasu, otrzymuje się cały kwas azotny nierozłożony, a w retorcie pozostaje dwusiarczansodu lub potasu. Przy użyciu azotanu sodu nie należy dodawać 2 cząstek kwasu siarczanego, gdyż jak doświadczenie uczy, azotan sodu łatwiéj ulega rozkładowi i dlatego dosyć jest już 1,25—1,50 cząstki kwasu siarczanego na 1 cząstkę saletry chilijskiéj. 100 części saletry sodowéj dają 120—130 części kwasu azotnego 36° B.

Przy otrzymywaniu kwasu azotnego dymiącego, w ostatnich czasach dodają jeszcze ciał działających rozkładająco na kwas azotny. Początkowo używano w tym celu siarki, a obecnie krochmalu. Według Brunnera należy używać na 100 cz. saletry, $3\frac{1}{2}$ cz. krochmalu i 100 cz. kwasu siarczanego c. wł. 1,85. Destylacyja rozpoczyna się często już na zimno i tylko przy końcu temperaturę cokolwiek podnieść należy. 100 cz. azotanu potasu dostarcza w ten sposób około 60 cz. silnie zabarwionego kwasu azotnego dymiącego. Nie należy zapominać, że mięszanina nie powinna zajmować w retorcie więcéj jak jedną trzecią jéj objętości.

Zastosowanie kwasu azotnego. Zastosowanie kwasu azotnego polega na téj jego własności, że w zetknięciu z niektóremi ciałami rozpada się na dwutlenek azotu, czterotlenek i ozon, który ciała te utlenia w rozmaitym stopniu. Gdy czterotlenek azotu działając na ciała organiczne, podstawia w nich za wodor grupę NO_2 tworząc wodę i tak zwane nitrozwiązki np. nitrobenzol (niewłaściwie nazywany sztucznym olejkiem gorzkich migdałów), nitronaftalin, nitrogliceryna, nitromannit, bawełna strzelnicza, kwas pikrynowy i t. d. Dostatecznie stężony kwas azotny nie działa ani na żelazo, ani na ołów. Ciała natury białkowatéj lub zawierające białko, jak np. skórę, wełnę, jedwab', róg, pióra, kwas azotny farbuje trwale na żółto, skutkiem tworzenia się kwasu ksantoproteinowego; i na tém téż polega je-

go zastosowanie do farbowania jedwabiu na kolor żółty, przy dłuższém działaniu kwasu azotnego na te ciała następuje zupełny ich rozkład i ostatecznie przechodzą one w kwas pikrynowy. Kwas azotny rozkłada wiele związków organicznych nie zawierających azotu jak np. drzewnik, cukier, krochmal i t. p. w ten sposób, że przy ich rozkładzie tworzy się wiele kwasu szczawiowego. Krótkie działanie rozcieńczonego kwasu azotnego na krochmal tworzy dekstrynę, działaniem zaś stężonego kwasu azotnego powstaje wybuchająca k s y l o i d y n a. Z téj własności kwasu azotnego, że niszczy niektóre farbniki jak np. indygo, skorzystano (w drukarniach perkali) do otrzymywania na niebieskiém tle żółtego rysunku za pomocą odpowiedniego drukowania kwasem azotnym; daléj w zakładach tkackich do farbowania sukna, aby z wejrzenia wyglądało jak gdyby było robione z wełny już farbowanéj. W kapelusznictwie używa się słabego roztworu rtęci w kwasie azotnym do przygotowywania gładkich włosów do filcowania. Główne zastosowanie kwasu azotnego jest do wyrobu kwasu siarczanego. Daléj kwas azotny używa się przy różnych robotach z metalami jak np. do nagryzania stali i miedzi, farbowania złota, do przygotowywania tak zwanéj r o u i l l e, żelaznéj bejcy używanéj do farbowania jedwabiu na czarno (sam Lyon spotrzebowywa téj bejcy dziennie około 250 centnarów), do otrzymywania kwasu pikrynowego z fenolu, żółtéj farby M a r t i n s a z naftalinu, nitrobenzolu i nitrotoluolu w fabrykach anilinowych; do otrzymywania kwasu ftalowego (z naftalinu), do sztucznego wyrobu kwasu benzoesowego i sztucznych farbników fenolowych antracenowych np. fluoresceiny, chinizaryny i t. p.; do wyrobu alizaryny z antracenu, do przygotowywania bawełny strzelniczéj, do wyrobu azotanu srebra (z powodu ogromnego rozwoju fotografii jest to bardzo ważne zastosowanie), do fabrykacyi kwasu arsennego do wyrobu fuksyny), piorunianu srebra, nitrogliceryny (a zarazem dynamitu i fulminatyny) etc.

Wyrób mięszanin i ciał wybuchających (pyrotechnika).

a) *Proch strzelniczy i chemiczne podstawy sztuki ogniowéj.*

O prochu strzelniczym w ogólności.

Zwyczajny p r o c h s t r z e l n i c z y jest ziarnowaną mięszaniną siarki, saletry i węgla w oznaczonych stosunkach; przy temperaturze około 300° lub za zetknięciem z ciałem żarzącém się, lub wreszcie przez tarcie albo uderzenie zapala się, płonąc ze znaczną szybkością i daje jako gazowe produkty spalenia azot, kwas węglany i tlenek węgla, a jako osad mięszaninę siarczanu potasu z węglanem potasu. W razie zapalenia się prochu w naczyniu zamkniętém, w skutek wysokiéj temperatury, gazy powstałe ze spalenia wywierają tak wielkie ciśnienie, że naczynie musi uledz rozerwaniu jeżeli w niém niéma tego rodzaju urządzenia, jak np. w strzelbach, że jedna ściana łatwiéj może być wyrzuconą niż inne. Opierając się na tém, można wyrzucać pociski w pewnym oznaczonym kierunku. Każde ziarnko prochu pali się od zewnątrz ku wewnątrz; im większy jest zatém stosunek jego objętości do jego powierzchni, czyli im ziarno jest mniejsze i bardziéj kańczaste, tém prędzéj się spali, a skutkiem tego naraz wytwarza się znacznie większa ilość siły; gdy przeciwnie duże i okrągłe ziarno potrzebując dłuższego czasu do spalenia się nie wytwarza naraz tyle gazów a tém samém nie jest w stanie dać prężności.

Wyrób prochu.

M a t e r y j a ł y służące do wyrobu prochu muszą być dokładnie chemicznie czyste; saletra nie może zawierać chlorków metalicznych, siarka najmniejszych ilości kwasu siarkawego i dlatego nigdy nie używa się kwiatu siarkawego tylko zawsze siarki prętowéj. Na wybór węgla należy również zwrócić

pilną uwagę. Do wyrobu węgla [1]) w tym razie używa się przedewszystkiém roślin mających silnie rozwinięte łykowate włókna, jak len i konopie. Z drzew wybierają się zwykle gałęzie średnicy od 5 do 9 centimetrów. W Niemczech Francyi i Belgii głównie zwęglają czeremchę (*Prunus Padus*), a również drzewo topolowe, lipowe, olszynowe, wierzbowe i kasztanowe; w Anglii czarny dereń i olszynę, we Włoszech tylko konopie; w Hiszpanii konopie, len, winną latorośl, wierzbę, oleander i cis; w Austryi świdwę, leszczynę i olszynę. Węgiel z tych roślin najlepiéj nadaje się do wyrobu prochu z powodu, iż najłatwiéj daje się proszkować. Zwęglanie dokonywa się albo w cylindrach podobnych do cylindrów używanych w fabrykach gazu, albo w dołach i kotłach, lub wreszcie za pomocą przegrzanéj pary. Z powyżéj wymienionych roślin otrzymuje się przecięciowo 30—40 proc. węgla. Używając do zwęglania temperatury jak można najniższéj otrzymuje się węgiel czerwonawo brunatny, gładki i z licznemi rysami w przecięciu. Węgiel ten nosi nazwę węgla czerwonego (*Rothkohle—charbon roux*). Węgiel otrzymywany w cylindrach, dla odróżnienia od węgla otrzymywanego w dołach, zowie się niewłaściwie węglem destylowanym.

Stosunki części w mięszaninie. Stosunki te do przygotowywania prochu dla armij w rozmaitych państwach są następujące:

	Niemcy	Rossyja	Anglija	Francyja
Saletry	. 74	75	75	75
Siarki	. 10	10	10	12,5
Węgla	. 16	15	15	12,5

Dla chassepotów we Francyi od 1866 roku używają prochu z mięszaniny: saletry 74, siarki 10,5, węgla 15,5.

Proch gruby działowy w Anglii otrzymuje się z mięszaniny: saletry 74, siarki 10,5, węgla 15,5.

Proszkowanie i mięszanie składników. Mechaniczny wyrób prochu rozpada się na: 1) proszkowanie materyjałów; 2) mięszanie sproszkowanych materyjałów; 3) zwilgocenie zaprawy prochowéj; 4) stężanie zaprawy prochowéj; 5) ziarnowanie i sortowanie prochu; 6) polerowanie prochu; 7) suszenie; 8) odpylenie.

Proszkowanie materyjałów. Proszkowanie materyjałów może się odbywać trojakim sposobem:

a) za pomocą bębnów;
b) „ młynów;
c) „ stęp.

a) Proszkowanie materyjałów za pomocą bębnów datuje się dopiéro od końca zeszłego wieku, gdy podczas wojen za rewolucyi francuzkiéj nadzwyczajnie wzrosła konsumcyja prochu. To postępowanie (zwane rewolucyjną metodą) ma wielkie zalety, bo jest wygodném, spieszném i nie wytwarzającém żadnego kurzu. Bębny do tego używane są to drewniane całkowicie zamknięte cylindry, opatrzone wewnątrz wystającemi listwami dla podtrzymywania spadających kul. Cylindry te zewnątrz pokryte są skórą i spoczywają na podłużnéj osi, w około któréj mogą się obracać. Dla sproszkowania materyjału wprowadza się go do cylindra przez otwór szczelnie zamykany wraz z pewną ilością kul bronzowych średnicy około $^1/_4$ cala i cylinder puszcza się w obrót, nadając mu dosyć znaczną szybkość. W ten sposób proszkuje się węgiel i siarkę każde z osobna, a saletra wyrabiana odrazu jako proszek jest już dostatecznie rozdrobnioną.

[1]) Doskonałe szczegóły o węglu do prochu zamieścił H. Welti w czasopismie szwajcarskiéj artyleryi 1870 r., Nr. 8 i 9, pag. 147—155.

b) Proszkowanie za pomocą młynów walcowych, złożonych z ciężkiego walca obracającego się około pionowéj osi, opartego o płaski kamień, bywa teraz często używaném.

c) Proszkowanie za pomocą stęp, używa się obecnie tylko w małych fabrykach. Stępy których zwykle bywa 10 do 12 w jednym szeregu, są podnoszone kolejno za pomocą walca zębatego i są z drzewa twardego klonowego lub grabowego, a na końcu są opatrzone trzewikiem z bronzu. Stępy takie mają długości do 8 stóp, ważą, każda około 1 centnara i wykonywają na minutę 40 — 60 uderzeń. Dziury stępowe są formy gruszkowatéj, wyrznięte w korycie z drzewa dębowego. W każdym otworze tłucze się naraz 16—20 funtów substancyi. W Szwajcaryi zamiast stęp, używają młotów.

Mięszanie materyjałów i wilgocenie zaprawy.

Mięszanie materyjałów dokonywa się samo przez się w bębnach do mięszania, a bębny te odróżniają się od bębnów do proszkowania tém tylko, że są zbudowane nie z drzewa, lecz ze skóry. Mięszanie trwa około 3 godzin, używając 100 kilogr. mięszaniny, 150 kilogr. kul i przy obrocie walca około osi 10 razy na minutę. W fabrykach gdzie do proszkowania używa się młynów lub stęp, mięszanie następuje natychmiast po sproszkowaniu. Mięszanina zwilgaca się dodając 1—2 procentów wody, co zwykle dzieje się za pomocą odpowiedniego przyrządu umieszczonego ponad osią walca. Mięszanie uważa się za skończone skoro mięszanina dojdzie do właściwego stanu mazistego. Niekiedy łączą proszkowanie siarki i węgla w bębnach z mięszaniem zaprawy w młynach walcowych. Przy użyciu stęp siarka i węgiel, które już każde z osobna rozdrobnione zostały za pomocą 1000 uderzeń mięszają się z saletrą i poddają 2000 uderzeń i tak daléj, a skoro liczba uderzeń dojdzie do 4000, wtedy zmienia się zawartość zagłębień stępowych i znów poddaje się ją czterem tysiącom uderzeń i t. d. tak, aby w ciągu 11 godzin mięszanina otrzymała 40,000 uderzeń; zawartość zmienia się w ciągu tego 6—8 razy. Przy użyciu bębnów mięszają się suche materyjały, a następnie zaraz zwilgaca się je w drewnianych skrzyniach, ponad któremi znajdują się rury żelazne sitowato podziurawione, przez które od czasu do czasu wstrzykiwa się wodę dopóty, dopóki mięszanina przy częstém poruszaniu szpadlem nie nabierze przecięciowo 8—10% wody.

Zagęszczanie zaprawy.

Przy stępach jednocześnie mięsza się i zagęszcza mięszaninę, za to przy użyciu bębnów i młynów walcowanych musi być wykonaną jeszcze oddzielna robota, t. j. zagęszczenie czyli stężenie zaprawy (zmięszanych składników prochu). We Francyi i w Prusiech to zagęszczanie wykonywa się za pomocą 2 walców posiadających po 0,5 metra średnicy, z których jeden górny jest z bronzu, a dolny z drzewa. Pomiędzy obydwoma walcami przechodzi szeroki pas płócienny bez końca, na który nakłada się mięszaninę wilgotną, a która wychodząc na drugą stronę walców przedstawia massę grubości 1—2 centimetrów, z wejrzenia i co do twardości prawie zupełnie podobną do łupku gliniastego.

Zagęszczanie zaprawy jest czynnością bardzo ważną, od niego bowiem zależy wiele własności prochu. Im większe było ciśnienie, tém więcéj wzajemnie na siebie działających cząstek znajduje się w danéj objętości (lecz zawsze do pewnych tylko granic), a ztąd przy wybuchu następuje wywiązanie się tém większéj ilości gazów. Z drugiéj znów strony im bardziéj jest ugniecioną mięszanina prochowa, tém wolniéj rozkłada się proch i tém niższą jest temperatura jego spalenia, a ztąd i nie tak znaczne zwiększenie się objętości wytworzonych gazów. Przeciwnie, jeżeli mięszanina prochowa była ugniatana słabo, to proch nagle rozkłada się w całéj swéj massie i działa wybuchająco.

Ziarnowanie i sortowanie prochu.

Ziarnowanie prochu odbywa się:
1) na sitach;
2) między walcami (metoda Congreve'go);
3) według sposobu Champy'ego.

Sposób ziarnowania na sitach jest następujący: Sita składają się z okrągłych ram drewnianych, na których jest napiętym pergamin gęsto podziurawiony. Otwory są różnéj średnicy. Sita odróżniają względnie do ich celów, wielkości otworów; i tak np. sita szrótowe służą do rozkruszania, czyli zeszrótowania sprasowanego ciasta prochowego. W tym celu kładzie się w sito soczewkowatą kulę z twardego drzewa (gwajakowego, jarzębiny lub dębiny) i ręcznie lub za pomocą odpowiedniego przyrządu wstrząsa się sitem. Za pomocą drugiego rodzaju sita tak zwanego sita ziarnowego, nadaje się prochowi właściwą formę. Za pomocą trzeciego rodzaju sita (*Sortir* albo *Staubsieb*) oddzielają się ziarna właściwéj wielkości od większych i od miału prochowego. We Francyi i Niemczech używają téż często do ziarnowania maszyny Lefebvre'a, złożonéj z ośmiu sit osadzonych na ośmiokątnych ramach drewnianych.

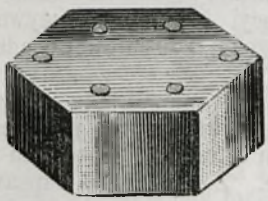
Maszyna Congreve'go używana do ziarnowania, składa się z 3 par mosiężnych walców, średnicy 65 centimetrów, które opatrzone są płaskiemi czworokątnemi piramidami (tak zwanemi dyjamentowemi ostrzami), wysokiemi na 2 milimetry. Wyższe walce mają zęby grubsze niż niższe. Zeszrótowana zaprawa prochowa wprowadza się między walce za pomocą płóciennego pasa bez końca. Naładowywanie płótna jest dosyć szczególne: dno czworokątnéj skrzyni, w któréj znajduje się zaprawa prochowa, wprawia się w ruch za pomocą maszyny. Ruch ten jest tego rodzaju, że skoro skrzynia napełnioną już została zeszrótowaną zaprawą, dno powoli wywraca się do góry i wysypuje ją na płótno. Skoro zeszrótowany proch przeszedł przez walce, wpada do dwóch systemów sit drucianych, które za pomocą maszyny wprawiane są w ruch drgający. Pod dwóma walcami leży długie pochyłe sito, którego otwory są tak drobne, że nie może przez nie przechodzić proch armatni tylko proch karabinowy i miał; pod tém zaś znajduje się drugie delikatniejsze sito, które zatrzymuje proch karabinowy, a przepuszcza tylko miał prochowy. Nakoniec pod drugiém sitem leży dno również pochyłe, na którém zbiera się miał prochowy. Ilość miału przy téj metodzie jest stosunkowo bardzo małą, bo maszyna ta działa na massę prochową nie rozgniatająco lecz rozkruszająco.

W czasach pierwszéj rewolucyi francuzkiéj okazała się konieczna potrzeba wynalezienia sposobów szybkiego otrzymywania prochu, a nadewszystko szybkiego jego ziarnowania. Szybkie ziarnowanie, a zarazem okrągłe ziarna prochu otrzymuje się przy metodzie Champy'ego. Przyrząd używany do tego składa się z drewnianego bębna, przez środek którego wzdłuż jego osi przechodzi miedziana rura, mająca liczne drobne otworki. Przez tę rurę wstrzykiwa się woda, która następnie pod postacią drobnego deszczu, spowodowanego szybkim wirowym ruchem bębna spotyka się z rozdrobnioną i w ruchu będącą massą prochową. Każda kropelka wody staje się punktem środkowym ziarna prochowego, które nieustannie poruszając się wśród wilgotnéj mięszaniny prochowéj, zaokrągla się i wzrasta za pomocą współśrodkowych warstw, podobnie jak toczący się po śniegu bałwan śniegowy. Obrót bębna powstrzymuje się, skoro ziarna doszły do pożądanéj wielkości. Przy téj metodzie ziarna są prawie dokładnie okrągłe, lecz nie równéj wielkości. Za pomocą odsiewania oddzielają się ziarna i od siebie i od miału prochowego. Za duże ziarna na nowo się proszkują; za małe zaś za pomocą następnego ziarnowania, przechodzą w większe ziarna. W Bernie otrzymują okrągłe ziarna prochu z graniastych ziarn za pomocą szybkiego obracania ich w barchanowych workach, przez

co one nietylko że zaokrąglają się, ale jeszcze i wygładzają. Jednakże przy użyciu tego sposobu znaczna część prochu przechodzi w miał.

Do dział wielkiego kalibru (a mianowicie dział portowych nadbrzeżnych) jak i przy gwintowanych nabojach od czasu amerykańskiéj domowéj wojny w ostatnich czasach zastosowano nowy sposób ziarnowania prochu, a mianowicie wprowadzono tak zwany proch pryzmatyczny [1]). Jestto zwyczajny proch, który po oddaleniu miału prochowego wytłacza się w sześciokątne tabliczki. W każdéj takiéj tabliczce znajduje się 6 pionowych przechodzących przez nią na wylot dziur cylindrycznych, jak to pokazuje fig. 71. Średnia wielkość tabliczki bywa 70 milimetrów średnicy i 25 milimetrów grubości. Przy ładowaniu, tabliczki prochowe układają się w kierunku swéj długości. Wielkość, ciężar, forma i liczba dziur w tabliczkach, zmieniają się zależnie od kalibru działa. W chwili wybuchu tabliczki prochowe spalają się równocześnie na swéj powierzchni, jak i kanałami od wewnątrz; lecz spalenie to jest zawsze powolniejszém jak przy drobno zziarnowanym prochu, a o to mianowicie chodzi ze względu na znaczną długość działa. Prusy i Rossyja wyłącznie używają prochu pryzmatycznego do dział swojéj marynarki i nadbrzeżnéj artyleryi.

Fig. 71.



Wspomnimy o następnych rodzajach prochu: 1) angielski gruboziarnisty dla długich dział (*large grained rifle powder*), składa się z 76,4% saletry; 8,8% siarki i 14,8% węgla; jest on kańczasty i grafitowany. 13,000 ziarn jego idzie na 1 funt angielski. Proch ten już w 1860 r. na żądanie Armstronga był sprowadzonym i probowanym. 2) Angielski proch cylindrowy (*Pellet-powder*) [2]), ziarnka którego mają postać spłaszczonych cylindrów. 3) Angielski proch krzemienny (*Pebble powder*), dla tego tak zwany, że ziarna jego mają postać krzemieni.

Skład jego jest ten sam co i gruboziarnistego prochu do wydłużonych dział, różni się tylko wielkością i twardością swych ziarn. Otrzymuje się rozkruszając wyprasowaną za pomocą hydraulicznych prass massę prochową i przepuszczając ją przez sita o otworach 18^{mm} średnicy mających. Ziarna następnie w bębnie obracającym, grafitują się.

A. Noble i F. Abel (1874) przy rozbiorze niektórych nowszych angielskich gatunków prochu otrzymali następujące wypadki:

	proch krzemienny	gruboziarnisty	cylindryczny
saletry	74,67	74,95	75,30
siarczanu potasu .	0,09	0,15	9,27
chlorku potasu . .	—	—	—
siarki	10,07	10,27	12,42

[1]) Przy porównawczém strzelaniu z działa z Woolwich i 96-cio funtowego pruskiego, które było nabite zwyczajnym prochem, działo angielskie okazało się znakomicie lepszém; lecz gdy działo pruskie zostało nabite prochem pryzmatycznym, stosunek okazał się zupełnie odwrotny. Prędkość początkowa, która przy naboju ze zwyczajnego prochu nie przenosiła 351 metrów, przy naboju z prochu pryzmatycznego dosięgała 431 metrów. Jestto więc nieprzepartym i ważnym faktem, iż proch pryzmatyczny, którego działanie jest znacznie mniéj szkodliwém od działania zwyczajnego prochu i który skutkiem tego pozwala na silniejszy nabój, zarazem udziela pociskowi nierównie większą szybkość.

[2]) Wyrób tego prochu jest opisany w „Jahresbericht d. Chem. Techn. v. Wagner“ 1871, str. 303.

Drzewnego węgla	C	12,12	14,22		10,86	13,52		11,34
	H	0,42			0,42		8,65	
	O	1,45			1,99		0,38	
	popiołu	0,23			0,25		1,68	
							0,63	
Wody			0,95			1,11		0,65

Ogładzanie prochu. P o l e r o w a n i e, o g ł a d z e n i e lub s z l i f o w a n i e prochu ma na celu nietylko całkowite uwolnienie ziarn prochowych od miału prochowego, ale też i ogładzanie ich powierzchni. W tym celu wprowadza się około 5 centnarów prochu do bębna takiego samego jak do proszkowania i mięszania zaprawy prochowéj z tą tylko różnicą, że bez kul i listew. Ten bęben obraca się zwolna około swéj osi przez kilka godzin.

W niektórych krajach do gładzenia prochu używają wydłużonych beczek obracanych za pomocą ruchomego walca, przechodzącego przez ich oś podłużną. Ocieranie się ziarn można zwiększyć wprowadzając do beczki wzdłuż jéj osi, czterograniaste pręty. Dodawanie grafitu (jak to ma miejsce w Holandyi) podczas gładzenia prochu, dla nadania mu większego połysku dzieje się ze szkodą jego zapalności.

Suszenie prochu. W małych zakładach prochu rozgarniają proch na cienkie warstwy i suszą, jużto na wolném powietrzu, jużto wystawiając go na działanie promieni słonecznych, albo też używają w tym celu pieca stojącego w środku izby, przy któréj ścianach na lasach rozgarnia się proch. W większych zakładach zastosowywa się suszenie sztuczne.

Dla dobroci prochu jest bardzo ważném, ażeby suszenie odbywało się zwolna, bo przy zbyt szybkiém suszeniu proch następujące jeszcze ponosi szkody: a) wraz z ulatniającą się wodą saletra występuje na powierzchnię ziarn, które tym sposobem zlepiają się między sobą; b) uchodząca szybko woda wywołuje tworzenie się kanalików w ziarnach, które przez to zmniejszają swoją gęstość i stają się więcéj hygroskopowe; c) szybko suszony proch więcéj daje miału przy odmielaniu. Z tych powodów nawet przy wyrabianiu znaczniejszych ilości suszą proch najpierw na wolném ciepłém powietrzu.

Odmielanie prochu. Niektóre fabryki po wysuszeniu, jeszcze raz proch polerują. W innych fabrykach i to najlepszych zwykle opuszcza się to drugie ogładzanie i zakończa się wyrób prochu o d m i e l a n i e m. Ta robota uskutecznia się za pomocą wzajemnego obcierania się ziarn w workach lub rurach z cwilichu, zawieszonych i wprawionych w drgający ruch za pomocą osobnego bardzo prostego przyrządu; tym sposobem miał odchodzi delikatnemi otworami cwilichu, a proch spada w podstawione skrzynki. Strata przy odmielaniu wynosi około 0,143 procentu użytego prochu; miał ten zawiera więcéj węgla niż proch strzelniczy, dlatego nie można go używać do nowéj zaprawy prochowéj.

Własności prochu. Dobry proch obok odpowiedniego s k ł a d u c h e m i c z n e g o powinien mieć jeszcze pewne fizyczne własności, z których możnaby wyprowadzać wnioski o jego dobroci. Własności te są następujące: 1) proch powinien miéć szyfrowatą barwę (niebiesko-siwoczarna), barwa tylko niebieskoczarna oznacza niewielki nadmiar węgla; barwa zbyt czarna obecność wilgoci. Używając do wyrobu prochu tak zwanego w ę g l a c z e r w o n e g o, nadaje mu się barwę brunatnawoczarną; 2) nie powinien przedstawiać błyszczącego wygładzenia; pojedyncze punkty migocące na jego powierzchni oznaczają saletrę, która wydzieliła się przez wykrystalizowanie na jego powierzchni; 3) ziarna powinny być prawie jednéj i tejże saméj wielkości, jeżeli proch nie jest umyślną mięszaniną dwóch jego odmian; 4) przy ściskaniu ziarn w ręku pojawia się pewne trzeszczenie, przytém ziarna muszą być tyle twarde, aby je na powierzchni ręki palcem z trudnością tylko można

było rozetrzeć; 5) ziarno po rozgnieceniu powinno tworzyć proszek nie dający się uczuć między palcami, ostrzejsze cząstki, które wtedy można namacać, oznaczają niezupełnie utłuczoną siarkę; 6) proch nie powinien smolić jeżeli się go rozgarnia na wierzchniéj stronie ręki lub na papierze, oznacza to bowiem obecność miału prochowego lub wilgoci; 7) maleńka szczypta prochu zapalona na papierze, powinna szybko spłonąć, nie dając pozostałości, ani też nie zapalając papieru; czarna plama oznacza zawiele lub źle domięszanego węgla, żółta zaś plama oznacza zbytek lub złą domięszkę siarki; jeżeli pozostają drobne ziarnka, to znaczy że proch był źle zmięszany; jeżeli nie spalają się te ziarna, saletra była nie czystą, co obecnie prawie nigdy się nie zdarza; jeżeli zaś proch wypala dziurę w papierze, znaczy to, że jest wilgotny lub bardzo pospolitego gatunku.

Równe objętości prochu różnych gatunków mogą mieć różną wagę, pomimo to mają różny ciężar właściwy i tak:

	1 stopa kubiczna pruska [1]) w funtach.	c. wł.
proch armatni z Neisse (zwycz.)	60	1,77
„ „ „ (nowa fabr.) . . .	60	1,67
„ „ Berlina	60	1,63
„ „ Rossyi (zwyczajny)	$60^{5}/_{16}$	1,56
„ „ Bernu (nr. 6)	$59^{3}/_{8}$	1,67
proch karabinowy z Berlina (nowa fabr.) . .	60	1,63
„ „ Bernu (nr. 4)	$60^{5}/_{8}$	1,67
„ „ Hounslow	59	1,72
proch berliński (*Pürschpulver*) ze staréj fabr.	62	1,77
„ le Bouchet (*Pürschpulver*)	$59^{1}/_{4}$	1,87
„ gruboziarnisty (niderlandzki, ordyn.) .	$60^{3}/_{16}$	1,87
„ „ austryjacki	$64^{3}/_{8}$	1,72

Proch może przyciągać z powietrza więcéj niż 14 procentów wilgoci. Jeżeli proch nie przyciągnął więcéj jak 5 proc. wilgoci, to po wysuszeniu zupełnie odzyskuje poprzednie swoje własności. Jeżeli zaś ilość pochłoniętéj wilgoci przechodzi 5 proc., to spala się powolniéj, a przytém powleka się skorupą saletry, przezco zmienia się jednorodność zaprawy prochowéj i znacznie zmniejsza się siła wybuchowa prochu. Nawet proch pozornie dobrze wysuszony, zawiera 2 procenty wody. Proch można zapalić albo za pomocą uderzenia, albo też przez ogrzanie. Proch najłatwiéj zapala się przy uderzeniu żelaza o żelazo, żelaza o mosiądz, mosiądzu o mosiądz, o wiele słabiéj przy uderzeniu ołowiu o ołów, ołowiu o drzewo; a jeszcze trudniéj przy uderzeniu miedzi o miedź, miedzi o bronz. Proch suchy szybko ogrzewany, przy 300° wybucha. Zupełnie toż samo następuje w całéj massie prochowéj, jeżeli chociaż jedna jéj cząstka odpowiednio zostanie ogrzaną, jak to ma miejsce przy zetknięciu się z luntem, krzesiwkiem, lubwreszcie płomieniem srebra piorunującego z kapiszonu. Obecnie uważa się za rzecz dowiedzioną, że w prochu najpierw zapala się węgiel, który następnie przenosi płomień na pozostałe materyały. Co się tyczy niezapalności prochu pod dzwonem pompy powietrznéj od rozżarzonego drutu platynowego, jak to zauważył H e a r d e r, to S c h r ö t t e r okazał, że proch w próżni, ogrzewany szybko za pomocą lampy spirytusowéj zawsze wybucha. Do podobnych wypadków doszedł też F. A. A b e l w Woolwich.

---

[1]) 1 pruska stopa kubiczna = 0,0309 metr. kubicz.

Skład prochu. Proch strzelniczy składa się prawie dokładnie z czterech cząstek azotanu potasu $4KNO_3$, jednéj cząstki siarki S_2 i z trzech cząstek węgla $3C_2$; ztąd 100 cz. prochu zawiera:

saletry . . .	74,84
siarki	11,84
węgla	13,32 (Nr. I).

Z tym składem najlepiéj zgadza się skład wyborowego myśliwskiego prochu. Zwyczajny proch minowy zawiera na tęż samą ilość saletry dwa razy tyle węgla, ztąd jego skład procentowy jest:

saletry.	66,03	$4\,KNO_3$
siarki	10,45	S_2
węgla	23,52	$6\,C_2$ (Nr. II).

W ostatnich czasach do minowego prochu dodają więcéj saletry.

Produkty spalenia. Bunzen i Szyszkow znaleźli następujący skład prochu myśliwskiego i tarczowego:

saletry.		78,99	
siarki		9,84	
węgla	węgla . . .	7,69	11,17
	wodoru . . .	0,41	
	tlenu . . .	3,07	
	popiołów . .	ślady	
		100,00	

Pozostałość po spaleniu prochu składała się:

z siarczanu potasu. . . .	56,62
„ węglanu potasu	27,02
„ podsiarkonu potasu . . .	7,57
„ siarku potasu	1,06
„ wodanu potasu	1,26
„ siarkocyjanku potasu . .	0,86
„ saletry	5,19
„ węgla	0,97
„ węglanu amonu. . .	ślady
„ siarki	
	100,55

Ztąd okazuje się, że pozostałość po spaleniu prochu, składa się głównie z siarczanu potasu i węglanu potasu, a nie jak pierwéj sądzono z siarku potasu. Co się tyczy składu dymu powstałego ze spalenia prochu, to takowy znaleziono następujący:

siarczanu potasu	65,29
węglanu potasu.	23,48
podsiarkonu potasu . . .	4,90
siarku potasu	—
wodanu tlenku potasu . .	1,33
siarkocyjanku potasu. . .	0,55
saletry	3,48
węgla.	1,86
półtorowęglanu amonii . .	0,11
siarki.	—
	100,00

Ztąd okazuje się, że skład dymu tworzącego się przy spaleniu prochu jest prawie ten sam, co i stałéj pozostałości, z tą tylko różnicą, że w dymie siarka i saletra zupełniéj spaliły się na siarczan potasu i że zamiast siarku potasu występuje półtorowęglan amonii. Co się zaś tyczy produktów gazowych tworzących się przy spaleniu prochu, okazały one skład następujący:

kwasu węglanego	52,67
azotu	41,12
tlenku węgla	3,88
wodoru	1,21
siarkowodoru	0,60
tlenu	0,52
podtlenku azotu (N_2O) . .	—
	100,00

Produkty stałe (pozostałość i dym) jakie powstają przy spaleniu prochu, obok powyższych produktów gazowych okazały skład następujący:

siarczanu potasu	62,10
węglanu potasu	18,58
podsiarkonu potasu . . .	4,80
siarku potasu	3,13
siarkocyjanku potasu . .	0,45
azotanu potasu.	5,47
węgla.	1,07
siarki.	0,20
półtorowęglanu amonii . .	4,20
	100,00

Przemianę jakiéj ulegają składniki prochu podczas spalenia (podług Bunzena i Szyszkowa, co zresztą mało się zgadza z badaniami Noble'a, Sprengela i Abela, 1874 roku), można przedstawić w następującym wzorze:

1 grm. prochu [1]) = saletry 0,789; siarki 0,098; węgla: C 0,076, H 0,004, O 0,030 — wydały po spaleniu 0,994 grm. produktów stałych i gazowych:

			grm.
produkty stałe 0,680	K_2SO_4		0,422
	K_2CO_3		0,126
	$K_2S_2O_3$		0,032
	K_2S		0,021
	KCNS		0,003
	KNO_3		0,037
	C		0,007
	S		0,001
	$(NH_4)_2CO_3+2(NH_4HCO_3)$		0,028
		centimetr. kubicz.	grm.
gazy 0,314	N	79,40 =	0,099
	CO_2	101,71 =	0,201
	CO	7,49 =	0,009
	H	2,34 =	0,0002
	SH_2	1,16 =	0,0018
	O	1,00 =	0,0014
		193,10	

[1]) 1 grm. prochu zajmuje prawie dokładnie objętość 1 centymetra kubicznego, a po spaleniu, jak to wyżéj podane, dostarcza na zimno zmierzonych 193,1 centymetrów kubicznych

Jednakże pod rozmaitém ciśnieniem tworzą się różne produkty spalenia, jak to niezbicie okazały badania Craiga, Fedorowa, Berthelota, Nobela i Abela (1874). Jak to łatwo pojąć, dyssocyjacyja ma tu także swoje znaczenie.

Prochu strzelniczego w jego głównem zastosowaniu do broni palnéj nie można zastąpić żadną inną ze znanych podobnie do niego działających substancyj, jak np. piorunianem rtęci, chloranem potasu i t. p.; jedne z nich bowiem za gwałtownie wybuchają i działo niewątpliwie zostałoby rozsadzone, inne znów jak np. bawełna strzelnicza wytwarzają produkta spalenia (w tym razie woda i kwas azotny) szkodliwie działające na ściany naczynia i wiele wpływające na następujący strzał.

Nowe prochy. Nazwę pyrononu nadano nowemu prochowi składającemu się:

z saletry chilijskiéj.	52,5 części
„ siarki	20,0 „
„ kory dębowéj (garbarskiéj) . .	27,5 „

Proch ten jest tańszy jak zwyczajny, jednakże wątpić należy, czy jest lepszy w działaniu; saksifragin zrobiony przez Wynanda, jako proch minowy zdaje się że lepiéj działa niż proch zwyczajny i składa się:

z azotanu barytu.	76 części
„ węgla drzewnego	22 „
„ saletry potasowéj	2 „

Proch strzelniczy i minowy wynaleziony przez kapitana Schultze 1864 roku składa się z ziarn drzewnych traktowanych kwasem azotnym i siarczanym, a następnie nasyconych roztworem saletry i wysuszonych. W ten sposób otrzymują go w Anglii w Erdgeworthlodge (Hampshire). Bändisch wynalazł sposób prasowania prochu Schultzego w duże kawały, tym sposobem z małéj jego objętości można wytworzyć bardzo wielki wybuch i nadto w takim stanie łatwo i bez niebezpieczeństwa przewozić. Rodzaj prochu minowego używany w Belgii pod nazwą Lithofacteur jest wybuchającą substancyją, mogącą stanąć obok pyroksyliny [1]). Neumeyera i Fehleisena haloksylina jest mięszaniną węgla, saletry i żółtego cyjanku potasu. Proch minowy Callou jest mięszaniną chloranu potasu i opermentu (As_2S_3). Silnie wybuchający przetwór tak zwany oléj piorunujący (*Sprengel*, *Nitroleum*) jest nitrogliceryną, z któréj wyrabiają się fulminatyna i poniżéj opisane mięszaniny wybuchające: dynamit, serranina, sebastyna i dualin. Od kilku lat używają w Anglii, Francyi i Niemczech pikrynianu potasu do napełniania bomb przeznaczonych do niszczenia pancerzy okrętów wojennych, jak również do otrzymywania tak zwanego prochu pikrynowego *(Pikratpulver)*. Podług H. Violette'a (1873) stopiona mieszanina równych części azotanu potasu i octanu sodu może znaleźć zastosowanie tam, gdzie powolne spalenie jest pożądaném.

---

gazu; lecz gazy te w zamkniętéj przestrzeni dosięgają temperatury 3340° C. Jeżeli gazy spalenia mogą się swobodnie rozszerzać, t. j. gdy np. proch spalonym zostaje na wolném powietrzu, to jednak zawsze temperatura spalenia dosięga jeszcze 2993° C. Za pomocą 1 kilograma prochu można wyprodukować siłę 67410 kilogramometrów, czyli można 67400 kilogramów (= 1348,2 centnarów cłowych) podnieść na 1 metr wysokości.

[1]) Porówn. C. Luckow, Keher, Sprengpulver und Sprengpulversurrogate namentlich über verbesserten Lithofracteur. Deutz 1869.

Proba prochu. Do mierzenia siły prochu, która przy tymże samym składzie chemicznym jest zależną od mechanicznego jego wyrobu, używa się moździerza probierczego, próby prętowéj, wahadłowéj, lewarowéj i chronoskopu. Pierwszy jest zwykłym moździerzem bronzowym wyrzucającym kulę wagi 58,6 funtów (29,4 kilogr.), pod kątem 45° przy użyciu 92 gr. prochu. Moździerz ma przy otworze 191 milimetrów średnicy, a głębokość jego wynosi 239 milimetrów. Dobry proch powinien wyrzucić kulę taką w podanych warunkach na 225 metrów, a już bardzo dobre muszą być gatunki prochu jeżeli kula spada w odległości 250—260 metrów. Przyrząd do próby prętowéj składa się z moździerza stojącego pionowo i za pomocą 25 grm. prochu wyrzucającego w górę ciężar 8-funtowy, podnoszący się między dwoma prętami, które są opatrzone zębami. Zęby te pozwalają ciężarowi wznosić się dowolnie, lecz przeszkadzają mu upaść. O dobroci prochu sądzi się z wysokości, na jaką ciężar został wyrzucony. Przy próbie lewarowéj miarą siły wybuchowéj prochu, jest wielkość siły przeciwdziałającéj. Na lewarze którego ramiona są do siebie prostopadłe, na ramieniu przy początku doświadczenia mającym kierunek poziomy, znajduje się mały moździerzyk. Ten moździerzyk naładowywa się 30 gramami prochu, a następnie za pomocą nici stupinowéj zapala. Skutkiem oporu jaki spotykają gazy wychodzące podczas wybuchu, moździerzyk zostaje silnie odrzucony na dół, a wtedy przeciwne ramię wraz z umocowanym na nim ciężarkiem podnosi się i to tém wyżéj, im proch jest silniejszy. Mały sztyft umieszczony na końcu pierwszego ramienia zaczepia się podczas tego cofania o zęby łuku pionowo obok niego stojącego i nie dozwala lewarowi wrócić do pierwotnego położenia. Liczba stopni na tym łuku oznaczy nam siłę prochu, a przeciętna z czterech strzałów daje wystarczającą średnią miarę. Przy téj próbie rezultaty powinny być następujące:

proch minowy . . .	22	stopni
„ armatni . . .	60	„
„ tarczowy . . .	130	„
„ muszkietowy . .	80	„

Przy próbie Regniera (*éprouvette à main de Regnier*), któréj szczególniéj we Francyi używają do próbowania prochu myśliwskiego, oznacza się również działanie jakie wywiera proch naprzód i w tył na stalową sprężynę. Na dwuramiennéj swobodnie wiszącéj sprężynie jest umocowaną maleńka armatka, w ten sposób, że jeden jéj koniec to jest otwór dotyka się końca jednego ramienia téj sprężyny, gdy koniec jéj przeciwny połączony jest stale z zagiętym prętem żelaznym, umocowanym na drugim końcu sprężyny. Tym sposobem w chwili wybuchu obydwa ramiona sprężyny muszą się zbliżać do siebie. Stopień tego zbliżenia oznacza się za pomocą odpowiedniego łuku opatrzonego ruchomym skaźnikiem. Zwykły proch myśliwski pokazuje 12°, a wyborowy do 14°. Wahadłowa próba uskutecznia się za pomocą wahadła balistycznego, które może mieć dwojaką budowę: albo oznacza się tylko oddziaływanie jakiego doznaje przy wystrzale lufa wahadłowato zawieszona, albo téż i działanie kuli na cel wahadłowato zawieszony. Przy tak zwanéj hydrostatycznéj próbie używa się małéj armatki prostopadle umocowanéj na pływaku. W skutek siły zwrotnéj pływak ten zanurza się do pewnéj głębokości w wodę, a głębokość tę wyraża się w stopniach. Także zastosowano elektromagnetyczny chronoskop (mianowicie elektromagnetyczny chronograf Boulengé), do oznaczenia szybkości strzału. Za pomocą tego przyrządu mierzy się czas, a ztąd szybkość z jaką kula przebiega pewną daną odległość, w ten sposób że kula wychodząc z lu-

fy przerywa prąd elektryczny tamujący ruch chronometru, a uderzając o cel, zamyka strumień i ztąd powstrzymuje ruch chronometru. Z ruchu jaki skazówka zrobiła podczas przebiegu kuli, oznacza się czas tegoż przebiegu. Przy świeżo projektowanéj przez Melsena (w Brukseli) próbie kalorymetrycznéj, główną składową częścią przyrządu jest drewniane naczynie napełnione rtęcią, w którém pogrąża się moździerz probierczy. Do mierzenia temperatury rtęci przed strzałem i po strzale służą 2 termometry. Różnica temperatur służy za miarę ilości ciepła, wydzielonéj podczas strzału.

Biały proch strzelniczy. W roku 1849 Augendre zrobił nowego rodzaju proch strzelniczy, który jest powszechnie znany pod nazwą białego prochu niemieckiego, albo amerykańskiego. Składa się on z żółtego cyjanku potasu, chloranu potasu i cukru trzcinowego. Proch ten tak w stanie proszku jak i pod postacią ziarn zapala się w zetknięciu z jakiémkolwiek z ciałem rozżarzoném do czerwoności lub z płomieniem. Nie zapala się zaś przy ucieraniu lub przy uderzeniu drzewa o drzewo, lub drzewa o metal. Biały proch ma następującą wyższość nad zwyczajnym: składa się z niezmiennych części składowych, a ztąd odważywszy jego składniki, zawsze można otrzymać go z temiż samemi własnościami. Własności jego nie zmieniają się na powietrzu. Wyrób wymaga mało czasu, siła jest większa; można w téj saméj objętości przenieść więcéj ładunków, a obok tego wszystkiego jego pył wywiera toż samo działanie jak proch ziarnowany, zatém ziarnowanie staje się zbytecznem. Jako wady tego prochu można nadmienić: silne utlenianie lufy żelaznéj, przez co ogranicza się jego użycie tylko do luf bronzowych i dętych pocisków. Jest on o wiele łatwiéj zapalny niż proch zwyczajny, jakkolwiek o wiele trudniéj niż inne mięszaniny chloranu potasu. Największą jednakże przeszkodą w rozpowszechnieniu jest wysoka jego cena. J. J. Pohl badał (1861) ten nowy proch i znalazł jako najlepszy stosunek jego składników:

żółtego cyjanku potasu .	28	części
cukru trzcinowego . .	23	„
chloranu potasu . . .	49	„

czyli w przybliżeniu:

1	cząstka	żółtego cyjanku
1	„	cukru trzcinowego
3	„	chloranu potasu;

gdyż stosownie do tego ostatniego wyrażenia, skład prochu byłby następujący:

żółtego cyjanku potasu	28,17	proc.
cukru trzcinowego .	22,78	„
chloranu potasu . .	49,05	„

co jak widzimy, daje też same prawie ilości.

O produktach spalenia tego prochu trudno jest bez dokładnych analiz coś wyrzec; tęż samą trudność napotykamy przy oznaczeniu różnicy w tychże produktach, po spaleniu swobodném lub pod ciśnieniem. Prawdopodobnie rozkład powinien tu być według następującego wzoru.

100 cz. prochu dostarczyć winny:

par i gazów	47,432	azotu	1,865 części
		tlenku węgla.	11,192 „
		kwasu węglanego	17,587 „
		wody	16,788 „
cz. nielotnych	52,558	cyjanku potasu	17,385 „
		chlorku potasu	29,840 „
		węglika żelaza	5,333 „

Zamieniając na objętości: 100 grm. prochu białego przy 0° i 760 milimetrów ciśnienia, dają:

azotu	1927,0	centimr. sześcien.
tlenku węgla . . .	8942,9	„ „
kwasu węglanego .	8942,9	„ „
pary wodnéj . . .	20867,9	„ „
	40680,7	centimr. sześcien.

Temperaturę spalenia tego prochu oblicza się na 2604,5° C., a ztąd objętość gazów powstałych przy tym spaleniu 100 grm. prochu wynosiłaby 431,262 centimetrów sześciennych.

Sztuka ogniowa i jéj chemiczne zasady. Chemiczne podstawy sztuki ogniowéj. Pod nazwą zaprawy fajerwerkowéj w technice artyleryjnéj i sztuce ogniowéj, rozumié się mięszaniny łatwo palnych ciał ze związkami łatwo oddającemi tlen, a więc podtrzymującemi palenie. Z pomiędzy tych ostatnich najczęściéj używaną bywa saletra i chloran potasu. Te mięszaniny, względnie do celu jaki mają spełniać, muszą spalać się z wydzieleniem mniejszéj lub większéj ilości gazu, światła i ciepła raz szybciéj, raz wolniéj. Stosownie do przeznaczenia otrzymuje się z nich zaprawę ogniową do palenia, do zapalania lub do świecenia.

Główną podstawą, któréj trzymać się należy przy urządzaniu zapraw ogniowych jest: aby tak materyjałów spalających się jak i podtrzymujących spalenie, nie używać w nadmiarze; daléj, aby obcych materyjałów właściwie nie potrzebnych do składu chemicznéj zaprawy, jak np. substancyi służących za zlep dla z ziarnowanych zapraw ogniowych, używać o tyle tylko, o ile jest tego koniecznie potrzeba. Teoretycznie łatwo można oznaczyć, w jakim stosunku wypada mięszać ciała redukujące palne z utleniającemi. Tak np. byłoby niestosownem na 2 cząstki saletry używać 1 atomu siarki (1), lub na 2 cząstki saletry 2 cząstki siarki (2). W pierwszym bowiem wypadku za wiele byłoby ciała utleniającego, w drugim za wiele redukującego; gdyż

(1) S z $2KNO_3$ co najwyżéj może zabrać 3(O) z azotu, drugie 3(O) pozostałyby nie użyte.

(2) $2S_2$ z 2KNO mogłyby dać K_2S i $2SO_3$, albo mięszaninę K_2SO_4, K_2S i SO_2; w obydwu tych wypadkach siarka pozostawałaby tu bezużytecznie w nadmiarze.

W wielu jednakże razach nie jesteśmy w stanie teoretycznie podać stosunku składników zaprawy ogniowéj, gdyż przyciąganie chemiczne między niemi znacznie zmienia się, stosownie do okoliczności, które teoretycznie trudno jest przewidzieć. Zjawiska dysocyjacyi ważną tu grają rolę. Ztąd najodpowiedniejsze stosunki muszą być wyśledzone przez doświadczenie. Dopiéro wtedy skoro wykryliśmy produkty stale występujące przy spaleniu, gdy znaleźliśmy odpowiedź na nie-

które pytania odnoszące się do zależności między ilością wywiązanego ciepła i produktami utlenienia, a szczególniéj co do ciepła właściwego i dysocyjacyi, dopiéro wtedy możemy podać chemiczne podstawy ocenienia działalności, wartości i składu zaprawy ogniowéj. Przy badaniu wagowych stosunków ciał, składających dawne zaprawy fajerwerkowe, okazało się iż już przez samo doświadczenie natrafiano na stosunki najbardziéj zbliżające się do teoretycznie obliczanych. Jednakże większość ogni dopiéro na drodze naukowéj doznała racyjonalnych ulepszeń. Pomimo to niekiedy używa się jeszcze dawnych zapraw ogniowych, których składu nauka dotąd nie mogła usprawiedliwić, a które w zastosowaniu okazały się odpowiadającemi celowi.

Zaprawy ogniowe. Zaprawy ogniowe, najczęściéj używane, składają się z siarki, saletry i węgla i to prawie w tych stosunkach jak w prochu, albo ze znaczniejszym tylko nadmiarem siarki lub węgla. Niektóre mięszaniny zawierają zamiast saletry albo obok niéj chloran potasu i rozmaite sole, które nie tyle służą do spalenia, ile do nadania zaprawie podczas palenia żywszego światła lub pewnych barw. Tu należą mianowicie ognie sygnałowe i świecące.

Proch strzelniczy. Zaprawy, które podczas palenia mają wydzielać wiele gazów i wytwarzać wiele siły rozpędowéj, przedewszystkiém zawierają proch. Chcąc osiągnąć cokolwiek powolniejsze spalenie, używa się mąki prochowéj czyli miału prochowego, który słabiéj lub mocniéj ubija się, jak to ma miejsce w rakietach. W razie potrzeby wywołania szybkiego spalenia massy prochowéj używa się prochu zziarnowanego np. przy armatnich wystrzałach.

Siarkosaletra. S i a r k o s a l e t r a jest mięszaniną 2 cząstek saletry potasowéj (75 części) i jednéj cząstki (25 części) siarki i jest główną składową częścią ogni, które mają palić się zwolna, a wydawać dużo światła. Ta mięszanina sama niéma żadnego zastosowania, ponieważ nie jest w stanie wydzielić ilości ciepła potrzebnéj do podtrzymywania jéj palenia się, również nie można jéj używać do wytwarzania siły rozpędowéj, ponieważ w najprzyjaźniejszych warunkach co najwyżéj może wydzielić 1 cząstkę kwasu siarkawego i 1 cząstkę azotu:

$$2\,KNO_3 + 2S = SO_4K_2 + SO_2 + N_2$$

t.j. na jedną objętość mięszaniny około 7,28 objętości gazu. Dlatego téż siarkosaletrę mięsza się albo z węglem, albo z mąką prochową dla nadania jéj trwałéj palności. Jedna z tego rodzaju zapraw ogniowych, tak zwana s i w a z a p r a w a, składa się z 93,46 części siarkosaletry i 6,54 mąki prochowéj. Siwa zaprawa jest szczególniéj zdatną do wytwarzania światła, ponieważ przy jéj spaleniu powstaje siarczan potasu, sól nielotna i nietopliwa, która rozgrzewa się do białości. Wszystkie zaprawy na ognie silnie świecące, zabarwione, muszą być przygotowane tak, żeby sól nadająca barwę była ogniotrwałą przy temperaturze wytwarzanéj przez palącą się zaprawę.

Zaprawy z chloranem potasu. Chloran potasu pomięszany z palnemi ciałami, oddaje cały swój tlen i to łatwiéj niż saletra. Ztąd chloranu potasu używa się do ogni, które potrzebują się szybko zapalać i szybko płonąć. Mięszanina 80 części chloranu potasu i 20 części siarki (nazwijmy ją chloranem siarkowym lub zaprawą nr. 2) pierwéj była używaną jako dodatek do ogni potrzebujących się szybko palić, a składających się z ciał trudno palnych. Mięszanina siarki, węgla i chloranu potasu stanowi proch bardzo silnie działający (*Frictions-zündsatz*, czyli p r o c h c h l o r a n o w y). Mięszanina równych ilości chloranu potasu i siarku antymonu używa się prawie wyłącznie do zapalania, bowiem łatwo się zapala przy rozcieraniu i za uderzeniem i dlatego używa się do zapalania prochu w szerokich działach.

Jeszcze pewniéj zapala się mięszanina Armstronga, złożona z czerwonego fosforu i chloranu potasu. Zaprawa używana do broni iglicowéj składa się albo z chloranu potasu i siarku antymonu, albo z mięszaniny w któréj skład wchodzi piorunian rtęci. Następująca mięszanina stanowi dobrą zaprawę:

16 części chloranu potasu,
8 „ siarku antymonu,
4 „ kwiatu siarkowego,
1 „ miału prochowego.

Ciała te zarabia się na ciasto (po zwilgoceniu wodą zawierającą nieco gumy lub cukru), dodając cokolwiek kwasu azotnego. Troszkę téj mięszaniny znajduje się w każdym ładunku broni iglicowéj, tworząc ośrodek zapalny (*Zündpille*). Za pociągnięciem kurka, tarcie wywołane szybkim ruchem igły posuwającéj się naprzód, sprowadza zapalenie się mięszaniny. Anglicy używają w tym celu wspomnianéj mięszaniny fosforu czerwonego z chloranem potasu. Prócz pioruniana rtęci wszystkie inne związki wybuchające i ich zastosowanie w wojennéj sztuce ogniowéj bardzo są mało zbadane. Szczególniéj na uwagę zasługują: nitromannit (mannit trzaskający), pikryniany alkaliczne, a nadewszystko poniżéj opisana nitrogliceryna. Dessignolles, który starał się przy wyrobie prochu saletrę zastąpić pikrynianem potasu, zauważył, że przy wybuchu pikrynianu potasu tworzą się różne związki zależnie od tego, czy spalenie następuje na swobodném powietrzu (*a*), czy pod ciśnieniem (*b*). W obu tych wypadkach tworzą się:

$$a)\ \underbrace{2\,C_6H_2(NO_2)_3OK}_{\text{pikrynian potasu}} = K_2CO_3 + 5C + 2N + NO + NO_2 + 4CO_2 + 2CNH;$$

$$b)\ 2\,C_6H_2(NO_2)_3OK = K_2CO_3 + 6\,C + 3\,N + 5\,CO_2 + 2\,H_2 + O.$$

Przerażająca siła wybucha prochu pikrynowego (*Pikratpulwer*) znanego pod nazwą prochu Boboeufa, Dessignolles'a, Fontaine'a, jest powszechnie znaną. 1 kilogram pikrynianu potasu przy spaleniu daje 585 litrów gazu; mięszanina 0,5 kilogr. pikrynianu i 0,5 kilogr. saletry daje 337 litrów gazu, zaś mięszanina 0,5 kilogr. pikrynianu potasu i 0,5 chloranu potasu 352 litrów. Proch pikrynowy ma wielką przyszłość przed sobą. Także anilina trzaskająca (chromian diazobenzolu, otrzymany działaniem kwasu azotnego na anilinę, a następnie strąceniem za pomocą roztworu dwuchromianu potasu w kwasie solnym) według Caro i Griessa, jest ciałem mogącém zastąpić piorunian rtęci [1]).

Różne mięszaniny zapalne. W ogólności mięszaniny zapalne składają się z silnéj zaprawy, mąki prochowéj i ciał organicznych, jak np. smoła i żywice, które się łatwo zapalają; lecz do zupełnego spalenia potrzebują o wiele więcéj czasu niż najwolniéj płonące zaprawy fajerwerkowe. Temperatura przy paleniu się tych ostatnich o wiele jest wyższą niż potrzeba, aby drzewo zapalić, lecz płoną one za szybko, aby spowodować wytworzenie się z drzewa dostatecznéj gazów ilości do trwałego palenia. Wysoką temperaturę powstrzymują późniéj tylko te dodatki organiczne, które zapalone za pomocą zaprawy fajerwerkowéj,

[1]) Zdaniem tłumacza chromian diazobenzolu nie może mieć technicznego zastosowania, gdyż zbyt łatwo się rozkłada.

obficie wydzielając płonące węglowodory z łatwością powodują zapalenie się drzewa i innych ciał jemu podobnych.

Ognie kolorowe. Do otrzymywania ogni kolorowych głównie używają się azotany: barytu, strontu i sodu, a nadto siarczan miedzi i amonii. Do ognia białego używa się tak zwanéj zaprawy topionéj na zimno i otrzymywanéj z szaréj zaprawy mąki prochowéj i siarku antymonu, zarobionych okowitą. Stosunki wyrażające w procentach skład zapraw ogni kolorowych używanych w sztuce ogniowéj wojennéj są następujące:

	zielony	czerwony	żółty	niebieski	biały
chloranu potasu	32,7	29,7	—	54,5	—
siarki.	9,8	17,2	23,6	—	20
węgla drzewnego	5,2	1,7	3,8	18,1	—
azotanu barytu.	52,3	—	—	—	—
azotanu strontu	—	45,7	—	—	—
azotanu sodu	—	—	9,8	—	—
siarczanu miedzi i amonii .	—	—	—	27,4	—
saletry	—	—	62,8	—	60
siarku antymonu	—	5,7	—	—	5
mąki prochowéj	—	—	—	—	15 [1]).

Według Uhdena otrzymuje się piękny biały ogień z 20 części saletry, 5 cz. siarki, 4 cz. siarku kadmu i 1 cz. węgla. Chlorek talu w właściwym stosunku użyty daje pyszny zielony ogień. W ostatnich czasach proponowano także zastosowanie magnezu do sztuki ogniowéj.

Z pomiędzy soli nadających barwę, te są najlepsze, których kwas oddając tlen przyczynia się do podtrzymywania palenia. Z tego względu sole kwasu chlornego są najodpowiedniejsze do barwienia płomieni, ponieważ kwas ten łatwiéj oddaje tlen jak kwas azotny; lecz przy ich zastosowaniu napotyka się na różne trudności, ponieważ, albo łatwo przyciągają wilgoć, albo rozkładają się samowolnie i to z eksplozyją i nakoniec niéma ich w handlu. Zamiast azotanów barytu i strontu, używa się często też węglanów tych soli. Według Dessignolles'a i Casthelaza można otrzymać pyszne kolorowe ognie z pikrynianu amonu, a mianowicie z następujących mięszanin:

żółty	pikrynianu amonu	50	części
	pikrynianu tlenku żelaza	50	„
zielony	pikrynianu amonu	48	„
	azotanu barytu	52	„
czerwony	pikrynianu amonu	54	„
	azotanu strontu	46	„

b) *Nitrogliceryna.*

Nitrogliceryna (oléj piorunujący, Sprengöl, nitrooléj, nitroleum, trzynitryn, azotan glicerylu, glonoin) została odkrytą 1847 r. przez Sobrero

[1]) Zapewne nie będzie zbytecznem przypomnienie tego, iż ucieranie materyjałów może powodować bardzo niebezpieczne wybuchy. Materyjały powinny być starannie roztarte, każdy oddzielnie, a mięszać ze sobą należy je tylko ręką lub piórem.

w laboratoryjum prof. P e l o u z e w Paryżu, a szwed A l f r e d N o b e l [1]) pierwszy w 1862 r. zaczął ją fabrycznie wyrabiać i wprowadził jako materyjał wybuchający do techniki. Formuła jéj jest następująca:

$$C_3H_5N_3O_9 \text{ t. j } \left.\begin{matrix} C_3H_5 \\ (NO_2)_3 \end{matrix}\right\} O_3$$

czyli jest ona gliceryną, w któréj 3 atomy wodoru zastępują 3 grupy NO_2. 100 cz. przy spaleniu dają:

wody	20	części
kwasu węglanego . .	58	„
tlenu	3,5	„
azotu	18,5	„
	100,0	części

Ponieważ ciężar właściwy nitrogliceryny jest 1,6, to jedna jéj objętość daje przy swym rozkładzie:

pary wodnéj . . .	554	objętości
kwasu węgl. . . .	469	„
tlenu	39	„
azotu	236	„
	1298	objętości.

Według doświadczeń dokonanych w Belgii, przy wybuchu nitrogliceryny swobodny tlen wcale się nie wydziela, lecz znaczna ilość podtlenku azotu (N_2O). W takim razie rozkład jaki ma miejsce przy tym wybuchu, możnaby w ten sposób przedstawić:

2 cząstki nitrogliceryny $2(C_3H_5N_3O_9)$ = 6 cząstek kwasu węglanego $6\,CO_2$; 5 „ wody $5\,H_2O$; 1 „ podtlenku azotu N_2O; 2 „ azotu $2\,N_2$

Według badań N o b e l a w chwili wybuchu nitrogliceryny, gazy te zwiększają 8 razy swą objętość. Według tego przecięciowo jedna objętość nitrogliceryny wydaje 10384 objętości gazów, gdy proch strzelniczy wytwarza tylko 800 objętości. Siła nitrogliceryny do siły prochu ma się:

co do objętości jak	13 : 1
co do wagi jak	8 : 1

Dla otrzymania nitrogliceryny [2]) mięsza się kwas azotny dymiący 49—50° B. z podwójną objętością kwasu siarczanego stężonego. 3300 gramów téj mięszaniny dobrze ostudzonéj wlewa się do kolby zanurzonéj w zimnéj wodzie, a następnie przy ciągłém mięszaniu dodaje się zwolna 500 grm. gliceryny 30—31° B. Według E. K o p p a (1868) tak zwany kwas nitrowy (*Nitrirsäure*) t. j. mięszanina używana

[1]) Nobel umarł 1872 r. w Wintervitten pod Sztokholmem.

[2]) Wielka fabryka nitrogliceryny G. M. Mowbray pod North Adams w Massachusett, narysowaną jest przez Ad. Otta w „Jahresbericht“ 1873 r p. 343.

do nitrowania gliceryny powinna zawierać 1 cz. dymiącego kwasu azotnego (49—50° B.) i 3 cz. dymiącego kwasu siarczanego 66° B., a na 350 gr. gliceryny należy używać 2800 grm. kwasu nitrowego. Najważniejszą rzeczą jest unikanie wszelkiego rozgrzania się mięszaniny, albowiem przytém gliceryna zawsze gwałtownie się utlenia i tworzy się głównie kwas szczawiowy. Z tego powodu naczynie w którém odbywa się nitrowanie gliceryny, musi być bezustannie studzoném zimną wodą. Skoro już dolaną została cała ilość nitrogliceryny, pozostawia się tak otrzymaną mięszaninę w spokoju przez 5—10 minut, a następnie wprowadza się ją za pomocą mięszania w szybki ruch wirowy i dodaje 5—6 razy większą objętość wody. Wtedy utworzona nitrogliceryna zbiera się bardzo szybko na spodzie naczynia pod postacią ciężkiego oleju, który przemywa się za pomocą dekantacyi i zbiera w naczyniu, którego wysokość jest większa niż szerokość i raz jeszcze przemywa się wodą, a następnie przelewa do flaszek. W tym stanie nitrogliceryna jest już gotową do użycia, a chociaż zawiera nieco wody i kwasu, to jednakże przy użyciu jéj, wkrótce po jéj otrzymywaniu, te zanieczyszczenia nie wywierają żadnego wpływu. Nitrogliceryny nie należy przewozić, lecz wyrabiać na miejscu użycia i to w ilościach potrzebnych tylko na jeden dzień. Według C h a m p i o n a (1871 r.) dobrze jest przemywać nitroglicerynę roztworem dwuwęglanu sodu.

Własności nitrogliceryny. Nitrogliceryna jest cieczą cięższą niż woda; kolor ma żółtawy, który przechodzi niekiedy w brunatny; nie rozpuszcza się w wodzie, za to łatwo w alkoholu, eterze i t. p. Nawet przy niewielkiém, lecz dosyć długo trwającém oziębieniu nitrogliceryna krystalizuje w długie igły. Najlepszy środek wywołania wybuchu nitrogliceryny jest silne uderzenie lub wstrząśnienie; zresztą z łatwością i bez wielkiego niebezpieczeństwa można się z nią obchodzić. W cienkich warstwach rozlana z trudnością się zapala, nie ulegając zupełnemu spaleniu. Można flaszkę nitrogliceryny rozbić o kamień, bez wywołania wybuchu. Także przy ostrożném ogrzewaniu można nitroglicerynę destylować bez rozkładu; skoro się jednak zacznie żywo gotować, wtedy grozi niebezpieczeństwo wybuchu. Kropla nitrogliceryny puszczona na płytę żelazną miernie ogrzaną, ulatnia się spokojnie; w razie jeżeli płyta jest rozgrzaną do czerwoności, zapala się ona spokojnie jak ziarnko prochu. Jeżeli zaś płyta nie jest rozgrzaną do czerwoności lecz tylko do tego stopnia, że nitrogliceryna może zaraz się gwałtownie zagotować, to następuje rozkład połączony z gwałtownym wybuchem [1]). Zresztą nitrogliceryna zwłaszcza nieczysta, zawierająca nieco kwasu, po upływie niejakiego czasu samowolnie się rozkłada, tworząc wiele kwasu szczawiowego i gazów. Zdaje się, że ztąd pochodzą owe smutne wypadki powszechnie znane, spowodowane wybuchami nitrogliceryny, która zachowywana w szczelnie zamkniętych flaszkach, w miarę wydzielania się gazów z jéj rozkładu, ulega stopniowo

---

[1]) Według doświadczeń P. C h a m p i o n a (1871 r.) nitrogliceryna przy ogrzewaniu zachowuje się w następujący sposób:

przy 185° wre, wydzielając żółte pary,
„ 194° powolnie się ulatnia,
„ 200° szybko się ulatnia,
„ 218° żywo się spala,
„ 241° wybucha (z trudnością),
„ 257° „ gwałtownie,
„ 267° „ słabo,
„ 287° „ słabo, zapalając się płomieniem.

Przy temperaturze czerwoności nitrogliceryna przechodzi w stan kulkowy i ulatnia sie bez wybuchu. Iskra elektryczna nie wywiera (?) żadnego działania.

coraz większemu ciśnieniu, a w tych warunkach najdrobniejsze wstrząśnienie zdolne jest wywołać straszliwy jéj wybuch. Ztąd według K. Lista należy zwracać uwagę, aby wydzielające się gazy z łatwością mogły uchodzić i z tego powodu przy jéj przesyłaniu, powinna być lekko tylko zatykaną, poprostu rurkami bezpieczeństwa. Także można zapobiedz wybuchowi, unikając rozgrzania. A. Nobel rozpuszcza nitrogliceryną w alkoholu metylowym, aby chwilowo pozbawić ją własności wybuchowych. Z tego roztworu można z łatwością znów wydzielić nitrogliceryną za pomocą przemywania wodą. Przy tém jednakże postępowaniu nastręczają się następujące niedogodności zauważone przez Ch. Seely: 1) koszt alkoholu drzewnego i utrata nitrogliceryny przy przemywaniu; 2) alkohol drzewny z powodu swéj łatwéj lotności może wyparować, a nitrogliceryna w tym razie pozostałaby bez ochrony od wybuchu; 3) prawdopodobnie zachodzi tu jakiś chemiczny odczyn między obydwoma ciałami; 4) alkohol drzewny i jego pary są bardzo zapalne, a ztąd zmięszane z powietrzem same już dają silnie wybuchającą mięszaninę. W Ameryce proponowano wiele jeszcze innych śroków dla chwilowego zatajenia w nitroglicerynie jéj własności wybuchowych. Tak np. zalecano mięszać nitrogliceryną z piaskiem lub z ciałem jemu podobném, lecz przez to powiększa się waga i objętość oleju piorunującego, a nadto wiele się go traci przez przyleganie do cząstek piasku. H. Wurtz podał myśl godną uwagi, aby nitrogliceryną mięszać z równie gęstym roztworem azotanu cynku, wapnia lub magnezu na pewnego rodzaju emulsyję, którą przy użyciu rozkłada się wodą i przemywa za pomocą dekantacyi. Seely wreszcie radził, aby dla uniknięcia samowolnych wybuchów nitrogliceryny dodawać do niéj trochę ciał zobojętniających najmniejsze ślady kwasów powstających przy jéj powolnym rozkładzie, a przytém nie działających na samą nitrogliceryną i pod działaniem kwasów niewydzielających żadnych gazów.

Smak nitrogliceryny jest słodkawy, lecz zarazem palący i korzenny. Nitrogliceryna jest trującą, a nawet w małych bardzo dawkach użyta, sprowadza silny ból głowy. Pary jéj działają podobnież i z tego powodu zastosowanie jéj nie zawsze może mieć miejsce w głębokich miejscach i w ogóle tam, gdzie przewiew powietrza jest cokolwiek utrudniony. Aby uniknąć tych wszystkich niedogodności napotykanych przy przechowywaniu nitrogliceryny, E. Kopp radzi, aby zamiast kupować ją już gotową, nabywać odpowiednio przygotowaną mięszaninę kwasu siarczanego i azotnego, a z drugiéj strony glicerynę najbardziéj stężoną i dobrze oczyszczoną wraz z właściwemi przyrządami do mierzenia i dekantacyi, a następnie, dopiéro w miarę potrzeby, przygotowywać samym na miejscu potrzebną ilość nitrogliceryny. W rękach dosyć pojętnego robotnika, któremu dobre podano przepisy, ta metoda może mieć bez niebezpieczeństwa stałe zastosowanie. Do otrzymywania nitrogliceryny na małą skalę nie potrzeba wyćwiczonego chemika; ztém wszystkiem nie należy nigdy na raz przygotowywać większéj ilości nad tę, jaka w przeciągu jednego dnia ma być zużytą. Bezwątpienia mimo tych wszystkich środków ostrożności, niebezpieczeństwo nie jest jeszcze całkowicie usunięte przy robotach górniczych; środki ratunku zawsze pozostawiają coś do życzenia, a do tego dołącza się jeszcze przerwa w robotach i trudność znalezienia odpowiednich miejsc do przechowywania. Jest rzeczą dowiedzioną, że działanie rozrywające nitrogliceryny znacznie przenosi działanie każdego innego ze znanych środków rozrywających. Ta jéj zaleta oszczędza znacznie czas i pracę przy świdrowaniu otworów, i przy rozrywaniu bloków metalowych. I ztąd téż pomimo wszelkich ujemnych jéj stron, tyle przedstawia korzyści, iż od postępu techniki i naukowych badań prędzéj spodziewać się należy udoskonalenia naszych środków ostrożności, przeciw wypadkom o których mowa, niż usunięcia jéj z praktyki z powodu niebezpieczeń-

stwa jakiém zagraża. Zakaz zastosowania nitrogliceryny jeszcze tak mało udoskonalonéj wydany w Belgii, Newcastle, Walii, Stockholmie, Sydney i wielu innych krajach, jest bardzo uzasadnionym.

Według N o b e l a do otrzymywania nitrogliceryny jest bardzo dobrą mięszanina $3^1/_2$ części kwasu siarczanego c. wł. 1,83 i 1 cz. saletry potasowéj. Po ostudzeniu wykrystalizowywa sól składająca się z 1 cząstki wodanu tlenku potasu ($SO_4KH+3SO_4H_2+3H_2O$), 4 cząstek kwasu siarczanego i 6 cząstek wody, a w ługu pozostaje płyn kwaśny, który za ostudzeniem do 0° osadza prawie całą ilość téj soli. Płyn ten zlewa się ostrożnie i dodaje do niego kroplami glicerynę. Tym sposobem bardzo łatwo tworzy się nitrogliceryna, którą należy tylko wydzielić za pomocą wody i przemyć.

Dynamit. N o b e l od roku 1867 wprowadził w handel nowe ciało wybuchowe, zwane dynamitem [1]). Dynamit otrzymuje się napawając nitrogliceryną ciała porowate proszkowate, jak np. węgiel drzewny, ziemia wymoczkowa i t. d. Dynamit zwykle składa się z 75 części nitrogliceryny i 25 cz. iłu krzemionkowego (takiego, jaki stanowi pancerz krzemionkowaty wymoczków). Dynamit ma tę wyższość od czystéj nitrogliceryny, że (według doświadczeń B o l l e y a i K u n d t a) nawet przy najsilniejszém uderzeniu nie wybucha i dlatego wymaga sztucznego zapalania; przyczém następuje tak gwałowny wybuch, że zostają rozrywane największe kawały żelaza. Na wolném powietrzu dynamit spala się spokojnie i wydziela pary kwasu podazotnego. Przy wybuchu wydzielają się tylko: kwas węglany, azot i para wodna, a zatém gazy nieszkodliwe. Przy spaleniu nie tworzy się dym, lecz pozostaje biały popiół. Wilgoć nie zmienia dynamitu. W przestrzeni zamkniętéj przy wielkim oporze wybucha za przepuszczeniem iskry elektrycznéj, zresztą w każdym innym razie potrzebuje sztucznego zapalenia. Dynamit pod następującemi względami jest lepszy od prochu strzelniczego: co do oszczędności pracy, ponieważ potrzeba o wiele mniéj dziur świdrować i o wiele mniejszych rozmiarów; co do znacznego przyspieszenia w robotach, bo rozsadzanie daje się dwa razy prędzéj przeprowadzać jak przy pomocy prochu strzelniczego; co do kosztu, cena dynamitu jest wprawdzie 4 razy większą, lecz dynamit 8 razy większy sprawia skutek. Przedstawia prawie zupełne bezpieczeństwo: wytworzone produkty gazowe są nieszkodliwe dla zdrowia, nie tworzy dymu, jest łatwym do zastosowania przy mokrém świdrowaniu dziur. Przy użyciu do wywołania wybuchu używa się w nabojach silnie ubitych w dutkach z papieru klejowanego. W kopalniach węgla łatwiéj można go używać pod postacią pulchnego prochu. Do zapalenia używa się lontu mającego na końcu nasadzony patentowany kapiszon, silnie ściśnięty za pomocą cęgów. Ten koniec lontu wprowadza się na trzy centymetry głęboko w proch, który się silnie ugniata i cały ładunek zatyka papierem. Osadzenie ładunku dokonywa się na gołym piasku. Nadto przepisują się jeszcze następujące ostrożności: unikać należy kurzenia prochem, bo pył jego jest trujący i ztąd należy napełniać ładunki za pomocą łyżki, następnie ze względów ekonomicznych należy robić jak najwęższe otwory, gdyż one w zupełności wystarczają przy strasznéj sile dynamitu. (N o b e l wraz z opako-

[1]) Szczegółowy opis przygotowania dynamitu podał F e r d. C a p i t a i n e („Jahresbericht“ 1873, p. 335). Także i przy fabrykacyi dynamitu zdarzają się nieszczęśliwe wypadki. W Dümvald pod Kolonią d. 26 stycznia 1870 roku r. był wybuch, przy którym zginęło 15 ludzi; podobnież nieszczęśliwe wybuchy miały miejsce tegoż samego roku d. 29 maja w Krümmel (w Wielkiém Księztwie Lauenburgskiém) i 2 kwietnia w Waldenburgu na Szlązku; d. 7 listopada t. r. na Zamkyschlucht pod Pragą czeską; d. 8 listopada t. r. wybuchła fabryka dynamitu w Dieterts pod Berlinem; d. 17 listopada t. r. fabryka Guttmana i Comp. w Górnym Szlązku w Beuthen; a 8 kwietnia 1872 r. fabryka dynamitu w Alt-Berau na Szlązku, założona dopiero w 1871 r.

waniem sprzedaje dynamit w beczułkach obejmujących do 50 funtów po 18 srebrnych groszy za funt, a patentowane kapiszony 100 sztuk za 15 sr. gr.). Przy transporcie dynamit nie przedstawia żadnego niebezpieczeństwa.

Do dynamitu zbliżony jest lithofracteur (patrz wyżéj). Dualin wynaleziony przez Dittmara jest mięszaniną nitrogliceryny z trocinami, albo massą z fabryk papierowych, przedtém traktowaną mięszaniną kwasu azotnego i siarczanego [1]). Proch kolońśki (*Coloniapulver*, z fabryki Wasserfuhr i komp. w Kolonii nad Renem) składa się z nitrogliceryny (30—35 proc.) i zwyczajnego prochu minowego (65—70proc); ma on posiadać większe zalety jak dynamit.

Fulminatyna (Justusa Fuchsa w Alt-Berau) jest również mięszaniną nitrogliceryny z palną substancyją (podług E. Koppa, z wełną). Wyrabiane w Stockholmie przez Aug. Beckmana, Sebastyna i Serranina są, jak się zdaje, przetworami do dualinu zbliżonemi. Węglisty dynamit (*Kohlendynamit*) składa się z dynamitu, azotanu barytu i kalafonii.

H. Sprengel (1874 r.) radził, aby nadmiar tlenu (3,52%) w nitroglicerynie zużyć, dodawać aniliny; Berthelot (1871 r.) zalecał dodawać 4% siarki, 2% alkoholu lub 1% jakiego węglowodoru.

Produkcyja dynamitu w Europie dosięga obecnie (1875 r.) cyfry przynajmniéj 75—80,000 cntr.

c) *Bawełna strzelnicza.*

Bawełna strzelnicza (wełna strzelnicza, pyroksylina, fulmicoton) została odkryta 1846 roku jednocześnie przez Schönbeina w Bazylei i R. Böttgera we Frankfurcie nad Menem. Według metody ogłoszonéj wkrótce po roku 1846 przez W. Knopa, mięsza się równe objętości kw. siarczanego c. wł. 1,84 i kw. azotnego dymiącego (według Lenka na wagę 3 części kwasu siarczanego i 1 cz. kwasu azotnego) w parownicy porcelanowéj i zanurza się w tę mięszaninę tyle bawełny naskubanéj (oczyszczonéj od substancyj tłuszczowych za pomocą roztworu sody), ile może się pomieścić. Następnie przykrywa się to wszystko płytą szklanną i pozostawia w spokoju przez kilka minut przy zwyczajnéj temperaturze; poczém wyjmuje się bawełnę, przemywa zimną wodą, suszy w ciepłém powietrzu, a po wysuszeniu rozskubuje, aby pooddzielać wszystkie pozlepiane kawałki. Bawełna strzelnicza nie może zbyt długo pozostawać w mięszaninie kwasów, bo wtedy rozpuszcza się w nich zupełnie przy gwałtowném wydzielaniu par czerwonych. Doświadczenia dokonane w paryzkiéj fabryce prochu, w celu zbadania warunków najkorzystniejszego wyrobu bawełny strzelniczéj doprowadziły do następujących rezultatów: 1) należy używać równych objętości kwasu siarczanego, azotnego i bawełny oczyszczonéj; 2) czas najodpowiedniejszy pozostawienia bawełny w mięszaninie kwasów, zdaje się wynosić od 10—15 minut; 3) raz używaną mięszaninę można jeszcze raz zastosować, lecz wtedy bawełna musi w niéj dłużéj pozostawać; 4) bawełnę strzelniczą należy powolnie suszyć, a mianowicie dopóki jest wilgotną, temperatura nie powinna przechodzić 100°; 5) za pomocą napojenia saletrą lub chloranem potasu, bawełna strzelnicza nabiera jeszcze więcéj siły.

Własności bawełny strzelniczéj. Bawełna strzelnicza znajduje się handlu: włóknista i ugnieciona; pierwsza (o drugiéj niżéj) z wejrzenia jest zupełnie podobną do zwyczajnéj bawełny i nawet pod mikroskopem w niczém się od niéj nie różni, jednakże w dotknięciu jest nieco więcéj szorstką i już nie posiada

[1]) Dittmar wynalazca dualinu, został zamordowanym w podróży po Ameryce Północnéj 1871 r.

pierwotnéj sprężystości; nie rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i kwasie octowym, jest trudno rozpuszczalną w czystym eterze, a łatwo w eterze zawierającym alkohol i w eterze octowym. Przy dłuższém przechowywaniu podlega swobodnemu rozkładowi, który może się zakończyć niekiedy samowolném zapaleniem się bawełny. Przy tym rozkładzie wydziela się woda, pary kwasu azotnego, a pozostałość zawiera kwas mrówkowy. Co do temperatury, przy któréj zapala się bawełna strzelnicza, zdania są niezgodne między sobą. Często bardzo można bawełnę strzelniczą suszyć bez niebezpieczeństwa przy 90—100°, gdy znów znane są wypadki zapalania się jéj już przy 43°. Jednakże wybuch magazynu, w Vincennes pod Paryżem, napełnionego bawełną strzelniczą, który nastąpił wśród dosyć skwarnego dnia, daléj straszne wybuchy w Le Buchet i Faversham, gdzie temperatura suszarni nie mogła przechodzić 45—50°, pokazują, że przy suszeniu i przechowywaniu bawełny strzelniczéj należy zachować jak największe środki ostrożności. Nakoniec bawełna strzelnicza zapala się też przy wstrząśnieniu lub uderzeniu, i nie pozostawia po spaleniu się najmniejszych śladów popiołu. Spalona na zziarnowanym prochu strzelniczym, nie zapala go. Bawełna strzelnicza jest bardzo hygroskopową, lecz nawet dłuższy czas przechowywana pod wodą, nie traci swoich pierwotnych wybuchowych własności. Według najlepszych analiz, bawełna strzelnicza posiada skład trzynitrodrzewnika: $C_6H_7(NO_2)_3O_5$, zatém należy ją uważać jako bawełnę, w któréj 3 atomy wodoru zastąpione zostały trzy razy przez grupę NO_2. Ztąd 100 części bawełny strzelniczéj zawiera:

węgla . . .	24,24
wodoru . . .	2,36
tlenu. . . .	59,26
azotu . . .	14,14
	100,00

Pominąwszy kwas siarczany, który przy otrzymywaniu bawełny strzelniczéj działa tylko odwadniająco, bawełna strzelnicza powinna tworzyć się według wzoru:

$$\underbrace{C_6H_{10}O_5}_{\text{bawełna}} + 3\,NHO_3 = \underbrace{C_6H_7(NO_2)_3O_5}_{\text{bawełna strzelnicza.}} + 3\,H_2O.$$

Jeżeliby przy otrzymywaniu bawełny strzelniczéj cały drzewnik przechodził w trzynitrodrzewnik, to 100 części bawełny powinny dawać 185 cz. trzynitrodrzewnika, a tylko 155 cz. dwunitrodrzewnika. Doświadczenia dały pośredni wypadek:

Pelouze (przy 10 próbach) (1849 r.)	otrzymał	168—170	cz.
Schmidt i Hecker (1848 r.). .	„	169	„
Vankerckhoff i Reuter (1849 r.)	„	176,2	„
W. Crum (1850 r.)	„	178	„
Redtenbacher, Schrötter i Schneider (1864 r.) . . .	„	178	„
v. Lenk (1862 r.).	„	155	„
Blondeau (1865 r.)	„	165,25	„

Produkty rozkładu bawełny strzelniczéj, zapalonéj w próżni, są: tlenek węgla, azot i para wodna, a powietrzu te same związki i nadto kwas azotny i cyjan. Według Emila Schmidta 1 gram bawełny strzelniczéj po spaleniu w próżni

daje 588 centymetrów sześciennych gazów [1]). 1 kilogr. bawełny strzelniczéj daje przy spaleniu 801 litrów gazów. Według analizy K à r o l y i' e g o, gazy te w procentach odniesionych do objętości zawierają:

tlenku węgla	30
kwasu węglanego	20
węglowodoru lekkiego . . .	10
tlenku azotu	9
azotu	8
pary wodnéj	23
	100

Na wagę 1 część bawełny strzelniczéj działa tak samo jak 4,5,—5 cz. prochu strzelniczego. Według B e r t h e l o t a (1871 r.) dla zupełnego spalenia bawełny strzelniczéj, należy do niéj dodawać saletry (54 : 46).

Zastosowanie bawełny strzelniczéj.

P r o c h u n i e m o ż n a z a s t ą p i ć b a w e ł n ą s t r z e l n i c z ą, jakkolwiek zdawałoby się, że należałoby jéj oddać pierwszeństwo przed prochem, z powodu jéj wielkiéj lekkości, czystości i bezpieczeństwa. Jednakże przy jéj użyciu napotykamy na ważne niedogodności, a mianowicie: wytwarzanie przy wybuchu znacznéj ilości wilgoci (wody i kwasu azotnego) w lufie, która, po wystrzale działa, o wiele szkodliwiéj, niż stały osad z prochu; drugą niedogodność powoduje wielka jéj objętość, która utrudnia jéj przewóz. Bawełna strzelnicza w zupełności nie działa, jeżeli jest bardzo ugniecioną, ztąd nie można jéj używać do rakiet i t. d. Najlepsze rezultaty otrzymano przy zastosowaniu bawełny strzelniczéj do rozsadzania [2]). P e l o u z e zalecał mięszaninę bawełny strzelniczéj z chloranem potasu do napełniania kapiszonów, lecz kapiszony te, jak się ostatecznie przekonano, nie są ani dostatecznie silne, ani pewne w użyciu, a przytém przedstawiają niebezpieczeństwo samowolnego wybuchu. Pod względem zastąpienia prochu przez bawełnę strzelniczą, jako ważny postęp na tém polu należy uważać to, że w ostatnich czasach A b e l o w i udało się tak przygotować bawełnę strzelniczą, przy mechaniczném jéj obrabianiu, że w działaniu swém przedstawia wielkie podobieństwo do prochu. Zwykle bawełny strzelniczéj używa się w stanie włóknistym lub wełnistym. W najnowszych czasach używano jéj téż do wyrobu patronów, przygotowaną pod postacią przędziwa, lontów, wstążek, nici, lub splecioną. Aby bawełnę strzelniczą uczynić w działaniu swém jak najbardziéj zbliżoną do prochu, starają się zmienić ją drogą mechanicznego obrabiania w twardą zbitą massę, którąby można następnie przerobić na ziarna, lub w inną jaką formę, najodpowiedniejszą do nadania bawełnie strzelniczéj pożądanéj powierzchni oraz zbitości potrzebnéj do osiągnięcia pewnéj szybkości i siły wybuchu. Jestto bawełna strzelnicza tak zwana ugnieciona, prasowana. Postępowanie przy robotach z bawełną strzelniczą, któremu w praktyce oddaje się pierwszeństwo, jest następujące: przedewszystkiem zamienia się zwyczajną bawełnę na bawełnę strzelniczą, do czego najlepiéj jest używać najprostszych pierwotnych oprzędów. Skoro preparat oczyszczony został za pomocą przemywania w wodzie bieżącéj, a następnie w bardzo słabym

---

[1]) (Dodatek tłumacza),

[2]) Obecnie (1875), prasowana bawełna strzelnicza, ma bardzo obszerne zastosowanie do napełniania torpedów. W Woolwich przygotowują trzy rodzaje torpedów, a mianowicie: zawierające 500 funtów bawełny strzelniczéj, 250 funtów, lub wreszcie tylko 100 funtów. Funt prasowanéj bawełny strzelniczéj kosztuje dwa szylingi.

ługu alkalicznym, rozdrabnia się go na pewnego rodzaju brejowatą massę w młynach podobnych do tych, jakie do tego samego celu używane są w papierniach. Następnie massa ta w podobny sposób jak papierowa urabia się w arkusze, kule, cylindry lub inne jakiekolwiek wewnątrz próżne lub pełne formy. Do téj massy można jeszcze dodać dla lepszego zlepiania się cokolwiek gummy, lub jakiegokolwiek innego zlepiającego materyjału, rozpuszczalnego w wodzie. Aby téj massie nadać właściwe formy i zbitość, poddaje się ją jeszcze w stanie wilgotnym ciśnieniu pras hydraulicznych, lub jakichkolwiek innych. W celu zziarnowania bawełny strzelniczéj, kraje się ją na kawałki odpowiedniéj wielkości, lub téż, jeszcze brejowatą massę, wraz z małym dodatkiem zlepiającego ciała, wprowadza się do naczynia ulegającego drgającemu ruchowi; skutkiem czego, wkrótce tworzą się ziarnka różnéj wielkości, które w dalszym ciągu roboty, można jeszcze przesortować, w razie jeżeli to uznanémby zostało za potrzebne. Przy tym mechanicznym procesie, zamiast wody, można używać alkoholu, spirytusu drzewnego, eteru albo mięszanin tych cieczy, z któremi lub bez których można zastosować ciało zlepiające. Zamiast całą ilość bawełny strzelniczéj przerabiać na breję, można część jéj pozostawić w pierwotnym stanie, a następnie wraz z brejowatą massą ugnieść na twardą ścisłą massę. Tak otrzymaną ugniecioną bawełnę strzelniczą, czy ona przygotowuje się z saméj gęstwy, czy téż z gęstwy i pyroksyliny włóknistéj, można jeszcze powlec warstwą kolodionu, t. j. bawełnę strzelniczą roztworem eterowym zmoczyć, i następnie dopiéro silnie sprasować. Tego rodzaju twardą bawełnę strzelniczą otrzymują również z różnych jéj gatunków, tak np. z bawełny rozpuszczalnéj w mięszaninie alkoholu i spirytusu drzewnego, a także z nierozpuszczalnéj w téj mięszaninie; w tym ostatnim razie mogą albo obydwa gatunki być przyprowadzone przedtém do stanu brejowatego, albo téż jeden tylko z nich, gdy drugi można używać w stanie włókien. Albo nakoniec obydwa gatunki można mięszać w stanie włókien. Przy przemianie tych mięszanin na ciała twarde, jużto przez proste domięszywanie nierozpuszczonéj bawełny, jużto przy zastosowaniu prass, jeden rodzaj bawełny strzelniczéj, mianowicie będący w roztworze, może tu wybornie zastąpić ciało zlepiające. W najnowszych czasach (R. Böttger) zalecają bawełnę strzelniczą do filtrowania silnych kwasów, i innych związków energicznie działających; a wreszcie także, napuszczoną nadmanganianem potasu, do okładania ran, wydających nieprzyjemną woń.

Kolodion. Maynard zastosował roztwór bawełny strzelniczéj w eterze jako środek lepiący, i nazwał go kolodionem, albo eterem lepkim. Roztwór ten jest gęstości syropu. Po pociągnięciu skóry cienką warstwą tego roztworu, eter ulatnia się i tworzy z bawełny strzelniczéj delikatną, nieprzenikliwą powłoczkę, silnie do skóry przylegającą. Roztwór ten służy w medycynie do powlekania ran zamiast plastru angielskiego, w fotografii do pokrywania szkieł, przygotowywanych do wytwarzania obrazów; w innem zastosowaniu służy on znowu jako nieprzemakalna powłoczka zamiast żywicowatych pokostów, np. przy wyrobie zapałek salonowych i t. p. Wystawiając kolodion na działanie powietrza, po ulotnieniu się eteru, otrzymujemy cienką powłoczkę, w zupełności nierozpuszczalną w wodzie i alkoholu, która to powłoczka pocierana suchą ręką, silnie elektryzuje się ujemnie. Z kolodionu można otrzymać tak cienką powłoczkę, a zarazem tak zupełnie nie przepuszczającą powietrza, iż może pokazywać barwy pierścieni Newtona. Legray podaje następujący sposób otrzymywania bawełny strzelniczéj, w zupełności rozpuszczającéj się w eterze: do 80 gramów sproszkowanéj saletry potasowéj, dodaje się 120 gramów kwasu siarczanego angielskiego; tę brejowatą mięszaninę jeżeli się rozgrzeje, pogrąża się (dla ostudzenia) w naczyniu z zimną wodą, a następnie wprowadza się do niéj 4-ry gramy wysuszonéj bawełny, mięszając to wszyst-

ko pręcikiem porcelanowym lub szklanym. Po upływie około 5-iu minut przelewa się tę mięszaninę do dużego naczynia, zawierającego wodę destylowaną lub deszczową, starając się za pomocą wyżymania jaknajprędzéj uwolnić bawełnę od dalszego działania kwasu i skoro jest już dobrze przemytą, suszy się ją w łagodném cieple. Według M a n n a (z Petersburga), rozpuszczalność bawełny strzelniczéj w eterze, zależy od ilości obecnéj wody przy kwasie siarczanym, od temperatury, czasu trwania działania i obecności pewnéj ilości kwasu podazotnego przy kwasie azotnym. Kwas siarczany C. w. 1,830—1,835 (15°) zawierający 94% jednowodnego kwasu siarczanego, najlepiéj nadaje się do rozkładu saletry. 20 części sproszkowanéj saletry oblewa się w cylindrze szklanym 31 częściami kwasu siarczanego, i tak długo mięsza, dopóki saletra w zupełności nie zniknie. Jeszcze w ciepłą mięszaninę, któréj temperatura co najwyżéj nie powinna przechodzić 50°, stopniowo wprowadza się bawełnę i dokładnie mięsza, a następnie cylinder przykrywa się tafelką szklanną, i pozostawia w spokoju około 24 godzin, przy temperaturze 28—30°. Po upływie tego czasu, mięszaninę przemywa się zimną wodą dopóty, dopóki bawełna strzelnicza okazuje kwaśny odczyn; daléj—jeszcze wilgotną za pomocą wrzącéj wody oczyszcza się od resztek siarczanu potasu, które bawełna uporczywie zatrzymuje. Pozostawiając bawełnę przez 5—6 dni pod działaniem nitrującéj mieszaniny przy temperaturze blizkiéj 30 stopni, kolodion zyskuje na dobroci, ale i traktowanie bawełny przez 10—20 minut w zupełności wystarcza. Kolodion można także otrzymywać za pomocą saletry sodowéj. W tym celu używa się 33 części kwasu siarczanego c. wł. 1,80, 17 części saletry sodowéj i ½ części bawełny. Według B é c h a m p a, prawie zawsze otrzymuje się bawełnę strzelniczą dobrze rozpuszczalną, zanurzając bawełnę w jeszcze gorącą mięszaninę saletry i kwasu siarczanego. W przeciwnym razie otrzymuje się produkt nierozpuszczalny, który jednakże można też uczynić rozpuszczalnym, przez powtórne zanurzenie, lecz już w ciepłą mięszaninę. Eter octowy, octan metylu, spirytus drzewny i aceton, również rozpuszczają bawełnę kolodionową. Eter nie zawierający alkoholu, zdaje się że nie działa na bawełnę strzelniczą. Zwykle do rozpuszczania bawełny kolodionowéj używa się na 1-ną jéj część 18 części eteru i 3 części alkoholu.

Czysty kolodion do fotograficznych celów wyrabia akcyjna fabryka dawniéj firmy E. Schering w Berlinie. Bawełna kolodionowa zwana c e l o i d y n ą (*Celloïdin*), rozchodzi się ztąd pod postacią celoidynowego papieru lub wełny. Celoidyna rozpuszcza się w eterze— alkoholu i nie wydziela jodu z jodków nawet po upływie długiego czasu.

W podobny sposób jak bawełnie, można też nadać własności wybuchające pakułom, trocinom, papierowi (pyropapier), słomie, cukrowi, krochmalowi, a szczególniéj jak wiadomo glicerynie i mannitowi.

Sól kuchenna.

Sól w naturze. S ó l k u c h e n n a (chlorek sodu) składa się:

z chloru Cl.	= 35,5	60,41
sodu Na	= 23,0	39,59
Na Cl.	58,5	100,00

Znajduje się ona w obfitości w naturze równie w stanie stałym jako s ó l k a m i e n n a, jako też i w roztworze w w o d z i e m o r s k i é j i w ź r ó d ł a c h s ł o n y c h czyli s o l a n k a c h. Sól kamienna występuje w pokładach lub

kłębach niekiedy olbrzymiéj grubości, wśród gliny i gipsu, najczęściéj dopiéro w głębokości około 100 metrów. Ogromne pokłady soli znajdują się w formacyjach trzeciorzędowych północnych podnóży gór Karpackich, mianowicie w Wieliczce, Bochni, Laczku, Stebniku i t. d., jak również i na południowych stokach w Marmaros Szlatina, Rónaszek i Sugatag, w Siedmiogrodzie (Desakna, Torda, Maros-Ujvari, Vizakna). W formacyi kredowéj w Cardona w Katalonii Hiszpańskiéj, we wschodnich alpach Bawarskich, w Salzburgu i Styryi; w Tyrolu najwięcéj znane pokłady soli są: Berchtesgaden, Hall, Hallein, Aussee, Hallstadt, Ischl i t. d.; w formacyi tryjasowéj, natrafiają się najważniejsze pokłady soli w lasach Teutoburgskich, w Wirtembergskiém, w Saksonii pruskiéj, daléj w Stassfurcie, Erfurcie i w Marchii brandeburgskiéj, w Sperenbergu pod Berlinem [1]). Jest godném uwagi, że obok soli kuchennéj zwykle występuje i nafta (oléj skalny), tak np. w Alpach i Karpatach, w Rossyi Azyjatyckiéj, Syryi, Persyi i na stokach Himalajów, w Afryce: w Algieryi i Abissynii, w Ameryce, tak dobrze w St. Zjedn. jak w Kanadzie, jako téż u podnóży Andów w Peru i Boliwii i t. p. Nie rzadko natrafia się na sól kamienną pomięszaną z gliną lub marglem, i tworzącą w tym razie tak zwaną g l i n ę s ł o n ą (Haselgebirge). Od pierwotnych pokładów soli kamiennéj należy odróżnić pokłady wtórne. Woda deszczowa lub rzeczna, przesiąkając do pierwotnych pokładów soli, rozpuszcza je poczęści i następnie w tym stanie przenosi na powierzchnię ziemi. W ten sposób mianowicie tworzą się jużto pojedyńcze źródła, jużto b ł o t a s o l n e lub j e z i o r a s ł o n e. Z tém w ścisłym związku zostają w y k w i t y i s t e p y s o l n e, z których za pomocą powolnego odparowania sól się wydziela na nowo (sól ziemista, stepowa). Więcéj znane z jezior słonych są: w Niemczech Eisleben, w Rossyi jezioro Eltońskie, w bliskości Wołgi, w Azyi morze Martwe i w Ameryce północnéj, jezioro Salt-Lacke, pod g ó r a m i S k a l i s t e m i, wsławione przez Mormonów. Co się tyczy źródeł słonych czyli solanek, to nie ulega najmniejszéj wątpliwości, że one powstały w skutek wyługowania soli kamiennéj. Większa część niemieckich źródeł słonych, należy do silnie rozwiniętych formacyj napływowych, szczególnie bogatych w sól kuchenną. Sól wydzielona z wody morskiéj, nazywa zię s o l ą m o r s k ą, a osadzająca się w okolicach przybiegunowych na lodzie pod postacią ziarn, nosi nazwę R a s s o l. Nareszcie wypada jeszcze wspomnieć, że sól kuchenna występuje téż w ogromnych ilościach przy niektórych procesach chemicznych, jak np. przy zamianie saletry chilijskiéj na saletrę potasową.

Wydzielanie soli z wody morskiéj.

Woda morska najrozmaitszych okolic zawiera zawsze też same ciała, które jednak występują w różnych ilościach, zależnie od miejscowych warunków, jakiemi są np. natura dna morskiego, rozcieńczenie przy brzegach, zatokach i ujściach rzek przez wodę rzeczną, przez massy lodu w okolicach podbiegunowych i t. p. C. wł. wody morskiéj leży między 1,0269,

---

[1]) Pokłady soli należące do niemieckiego związku północnego leżą w następujących głębokościach pod powierzchnią ziemi:

Heinrichshall pod Gera . . .	91	metrów
Stotternheim (Sas. Weimar.) . .	334	„
Erfurt	345	„
Artern	286	„
Stassfurt	259	„
Schöningen (Brunświk). . . .	519	„
Schönebeck	555	„

W niemieckiéj Lotaryngii znajduje się obszerny pokład soli kamiennéj, między rzekami Seille i Sanon, który głównie bywa eksploatowanym w Vic, Salzburgu (Lot) i Dieuze.

a 1,0289, woda morza Czerwonego jest o wiele gęstszą i jéj C. wł. wynosi 1,0306 [1]). Woda morska w 100 cz. zawiera:

	z Oceanu Wielkiego	z Oceanu Atlantyckiego	z Morza Północnego	z Morza Czerwonego
Chlorku sodu	2,5877	2,7558	2,5513	3,030
Bromku sodu	0,0401	0,0326	0,0373	0,064
Siarczanu potasu	0,1359	0,1715	0,1529	0,295
Siarczanu wapnia	0,1622	0,2046	0,1622	0,179
Siarczanu magnezu	0,1104	0,0614	0,0706	0,274
Chlorku magnezu	0,4345	0,3260	0,4641	0,404
Chlorku potasu	—	—	—	0,288
	3,4708	3,5519	3,4384	4,534

Sól wydzielona z rozmaitych mórz, przedstawia następujący skład:

		Morze Kaspijskie	Morze Czarne	Morze Baltyckie [2])	Morze półn. przecięciowo z 7 miejsc	Morze Śródziemne przecięc. z 3 m.	Ocean Atlantyckiprzecięciowo z 3 m.	Morze Martwe przecięc. z 5 miejsc
Razem	ciał stałych rozpusz.	0,63	1,77	1,77	3,31	3,37	3,63	22,30 [3])
	wody	99,37	98,23	98,23	96,69	96,63	96,37	77,70
Ciała stałe rozpuszczone w wodzie morskiéj w 100 cz. zawierają:	Chlorku sodu . . .	58,25	79,39	84,70	78,04	77,07	77,03	36,55
	Chlorku potasu . .	1,27	1,07	—	2,09	2,48	3,89	4,57
	Chlorku wapnia .	—	—	—	0,20	—	—	11,38
	Chlorku magnezu.	10,00	7,38	9,73	8,81	8,76	7,86	45,20
	Bromku sodu i magnezu	—	0,03	—	0,28	0,49	1,30	0,85
	Siarczanu wapnia	7,78	0,60	0,13	3,82	2,76	4,63	0,45
	Siarczanu magne.	19,68	8,32	4,96	6,58	8,34	5,29	—
	Węglanu wapnia i magnez.	3,02	3,21	0,48	0,18	0,10	—	—
	Azotu i ciał bitumicznych	—	—	—	—	—	—	1,00

[1]) Podług Helmackera (1874) średni c. wł. wody morskiéj = 1,0275 zaś
morza Czarnego tylko 1,0136
„ Baltyckiego . . 1,014
odnogi Bafińskiéj . . . 1,020

[2]) Baron Sass w r. 1864 znalazł, że woda morza Baltyckiego z wielkiéj cieśniny między wyspami Oesel i Moon, przy c. wł. 1,00472, zawierała tylko 0,666 procentów osadu.

[3]) Podług K. Helmackera:

1 metr kubiczny wody morskiéj, po odparowaniu wydaje przecięciowo 28 do 31 kilogramów chlorku sodu i 5 do 6 kilogr. chlorku potasu.

Sól kuchenna otrzymuje się z wody morskiéj:

a) za pomocą odparowania w sadzawkach;

b) za pomocą wymrażania;

c) przy pomocy materyjału opałowego.

a) Odparowywanie wody morskiéj i wydzielanie soli za pomocą sadzawek, używa się w Europie nad brzegami Oceanu Atlantyckiego (w Portugalii, Hiszpanii i Francyi), tylko do 48° szer. półn. Oprócz tego w tenże sam sposób otrzymują sól nad brzegami morza Śródziemnego w Hiszpanii, Francyi, we Włoszech, nad brzegami morza Tyrrońskiego i Adryatyckiego, a w Austryi na brzegach Istryi i Dalmacyi. Sadzawki solne zakładają się na płaskich brzegach morskich w ten sposób, aby mogły być zasłonione od przypływu wody morskiéj. Najpierw woda morska wchodzi do wielkiego zbiornika, w którym wysokość jéj najwyżéj może dochodzić 2 metrów, a najniżéj 0,3 metra. W tym zbiorniku osadzają się wszystkie nieczystości, będące w zawieszeniu w wodzie morskiéj. Z tego wielkiego zbiornika przez drewniany kanał wypływa woda do mniejszych zbiorników, a z tych znów podziemnemi rurami, przechodzi do rowów, zewsząd otaczających sadzawki solne i w nich po większéj części osadza się sól na powierzchni wody. Osadzoną sól zbiera się i nagromadza na chodnikach obok rowów. Zwykle sól tak zebraną formuje się w ostrokręgi lub piramidy, które przykrywają się trawą morską albo słomą, aby je ochronić od deszczu. Sól tak zachowana, pozostawiona w spokoju przez dłuższy przeciąg czasu, utraca znaczną ilość chlorku magnezu i wapnia, albowiem one, przyciągając wilgoć, rozpływają się i przesiąkają w grunt chodników. Ług pokrystaliczny, pozostały po zebraniu soli, przerabia się na chlorek potasu (patrz wyżéj), sól glauberską i sole magnezowe, według postępowania ulepszonego przez M e r l e' g o, wprowadzonego do Francyi przez B a l a r d a, a podanego pierwotnie przez H e r r m a n n a w Schönebeck.

b) Metoda wydzielania soli kuchennéj z wody morskiéj, z a p o m o c ą w y m r a ż a n i a, polega na tém, że przy temperaturze kilku stopni niżéj temperatury zamarzania wody, rozpada się woda morska w ten sposób, że jedna jéj część prawie zupełnie czysta marznie na lód, gdy pozostała część płynna staje się przez to więcéj stężonym roztworem soli. Oddaliwszy lód, wystawia się pozostałą ciecz powtórnie na działanie niższéj temperatury, i tym sposobem można oddalać coraz więcéj wody pod postacią lodu, dopóki nie osiągnie się odpowiednio zagęszczonéj solanki. Z téj ostatniéj przy użyciu bardzo małéj ilości materyjału opałowego, już z łatwością wydzieloną być może sól. Aby otrzymać czystszy produkt, przed odparowaniem otrzymanéj solanki, dodaje się wapna dla usunięcia soli magnezowych.

---

woda Oceanu Atlantyckiego zawiera . .	3,5—3,6%	stałych	substancyj
,, ,, Spokojnego	3.2	—	,,	,,
,, morza Śródziemnego (Malta) . . .	3,7	—	,,	,,
,, Kategatu i Sundu	(?) 1,5	—	,,	,,
,, morza Baltyckiego	0,48	—	,,	,,
,, ,, Czarnego	1,58	—	,,	,,
,, ,, Kaspijskiego	1,62	—	,,	,,

c) Za pomocą materyjału opałowego, wydziela się sól z wody morskiéj (sel ignifère) w Normandyi, a szczególniéj w Avranchin, w Laverien, w następujący sposób. Do stężania wody morskiéj najpierw spożytkowywa się piasek z wybrzeży, przesycony solą, a następnie odparowywa się w ten sposób wzbogaconą solankę. Często usypuje się jeszcze z piasku na brzegu morza, pewnego rodzaju tamę albo wał, przez który przelewa się woda tylko podczas największego przypływu. Przez ten czas zanim nastąpi drugi przypływ, piasek wysycha do pewnego stopnia, i pokrywa się na swéj powierzchni wykwitami soli morskiéj. Piasek, który na powierzchni zupełnie już wysechł, zbiera się. Niekiedy na tém samém miejscu udaje się to 2 do 3 razy dziennie powtórzyć. Najodpowiedniejsze do zbierania tego piasku są dni letnie. Do ługowania piasku przesyconego solą używają skrzyń drewnianych, których dno jest zrobione z wązkich desek i pokryte warstwą słomy. Na taki piasek w tych skrzyniach nalewa się wody morskiéj, która przesiękając przez niego, zwiększa swój ciężar właściwy do 1,14—1,17. Zagęszczenie tego roztworu oznacza się przy pomocy trzech kuli woskowych, dostatecznie obciążonych ołowiem. Solankarze w Avranchin, uważają solankę ciężaru właściwego 1,6 za najbardziéj odpowiednią do odparowywania. Odparowywanie dokonywa się w naczyniach płaskich, czworobocznych. Podczas odgotowywaniá należy starannie zbierać szumowiny i od czasu do czasu dolewać świéżéj solanki, dopóki nie zacznie się wydzielać sól w kryształach; wtedy dodaje się raz jeszcze świeżéj wody słonéj, aby wywołać ostateczne spienienie się, a po ostatecznem zebraniu szumowin, pozostałość przy ciągłém mięszaniu, odparowywa się do suchości. W ten sposób otrzymaną massę w stanie doskonałego rozdrobnienia, lecz w najwyższym stopniu nieczystą, zawiesza się w koszu ponad panwią do odparowywania. Tym sposobem z wydzielającemi się parami, zostaną po większéj części oddalone wszystkie łatwo rozpływające się sole, jako to: chlorek wapnia i chlorek magnezu. Następnie zgromadza się sól w magazynie, którego dno jest zrobione z wyługowanego piasku, silnie ubitego. Tu uzupełnia się oczyszczanie soli od części łatwo rozpływających się i tu sól traci na swéj wadze jeszcze 20—28 procentów. Sól tak otrzymana jest bardzo czystą. 700—800 metrów sześciennych solanki, daje 150—225 kilogr. soli, zależnie od nasycenia nią piasku morskiego. W Ulverstone w Lancashire, używają do otrzymywania soli z wody morskiéj jeszcze innego sposobu, który jednakże jest bardzo podobny do francuzkiego. Innéj znów metody używają w Lymington na brzegach Hampshire, podobnież jak i na wyspie Wight. Ta ostatnia metoda polega na tém, że wodę morską zagęszcza się za pomocą samowolnego odparowywania do $^1/_6$ jéj objętości, i następnie zwykłym sposobem odparowywa w panwiach. Zagęszczanie w tym razie uskutecznia się w tak zwanych Sonnenwerke (słońcoparnik), albo Auswerke, które od sadzawek odróżniają się właściwie tém tylko, że się w nich nie odparowywa solanki do krystalizacyi, lecz tylko ją zagęszcza do pewnego stopnia. W Liwerpoolu i pod Liwerpoolem, zużytkowywa się sól wody morskiéj, używając téj ostatniéj do rozpuszczania soli przeznaczonéj do rafinowania. Naturalnie iż największą korzyścią tego postępowania jest to, że w tym razie oszczędza się najmniéj 2,3 procentów soli już zawartéj w wodzie morskiéj. Na wschodnich brzegach Anglii bardzo tania cena węgla pozwala na bezpośrednie odparowywanie wody morskiéj, bez poprzedniego jéj zagęszczania w basenach. Z jezior słonych (patrz wyżéj), podczas gorących pór roku, osadza się tak znaczna ilość soli kuchennéj że pokrywa ona niekiedy twardą skorupą całą ich powierzchnię. Samo jezioro Eltońskie dostarcza w ten spsób do 20 mil. kilogramów soli. Daléj nadzwyczajnie wielkie ilości soli otrzymują się z jeziora Salt-Lacke, leżącego w terrytoryjum zamieszkałém przez Mormonów.

Otrzymywanie soli kamiennéj. Soli kamiennéj zwykle towarzyszy anhydryt lub margiel. Często napotyka się sól zawartą śród nieregularnych piętrowatych mass, składających się głównie z gliny lub marglu (Haselgebirge). Niekiedy wśród soli kamiennéj natrafia się na gniazda rozmaitych minerałów, jak np. broniartyn ($Na_2SO_4CaSO_4$), pod Villarubia w Hiszpanii, a szczególnie są wspomnienia godne minerały pokładów solnych w Stassfurcie. Pokłady te są pokryte skorupą grubą do 65 metrów, złożoną z soli gorzkich, niejednostajnie zabarwionych, a łatwo rozpływających się, tworzących tak zwane sole okruchowe lub gruzowe (*Abraumsalzen*), 55 proc. karnalitu, sylwinu i kainitu, 25 proc. soli kuchennéj, 16 proc. kiezerytu i 4 proc. chlorowodanu tlenku magnezu $\left(Mg < \frac{OH}{Cl}\right)$ zawierające przeszło 12 proc. tlenku potasu i ztąd w technice stanowiące ważne źródła soli potasowych.

Następujące analizy przedstawiają składy rozmaitych soli kamiennych:

	z Wieliczki	Berchtesgaden		z Hall w Tyrolu	Sól trzaskająca z Hallstadtu	ze Schwäbischhall
		biała	żółta			
Chlorku sodu	100,00	99,85	99,92	99,43	98,14	99,63
Chlorku potasu . . .	—	—	—	—	ślady	0,09
Chlorku wapnia . . .	—	ślady	—	0,25	—	0,28
Chlorku magnezu . .	ślady	0,15	0,07	0,12	—	—
Siarczanu wapnia . .	—	—	—	0,20	1,86	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Sól trzaskająca, występująca w Wieliczce pod postacią krystalicznych ziarn, okazuje tę szczególną własność, że przy rozpuszczaniu w wodzie wydziela gaz, trzaskając dosyć silnie. Pochodzi to ztąd, że w kawale soli znajduje się massa drobnych mikroskopijnych komóreczek, wypełnionych gazem zamkniętym pod ciśnieniem większém niż atmosferyczne; w miarę rozpuszczania się soli, ścianki tych komórek słabną i w końcu przychodzi chwila, że pod ciśnieniem zawartego wewnątrz gazu pękają. Uchodzące z komórek gazy są zapalne i prawdopodobnie są zagęszczonemi węglowodorami, które wydobywały się ze szczelin ziemnych, jużto pod postacią gazów, jużto jako oléj skalny, podczas gdy sól trzaskająca była jeszcze w stanie roztworu. W każdym razie to jednoczesne występowanie soli kamiennéj i oleju skalnego, jest rzeczą wielce godną uwagi. Minerały napotykane w pokładach solnych Stassfurckich posiadają następujący skład, według analiz F. Bischofa, Reichardta, Zinckena i innych (patrz str. nast.).

Sylwin i kainit występuje w najznaczniejszéj ilości w wierzchnich pokładach solnych gliniastych w Galicyi w Kałuszu.

Eksploatowanie soli kamiennej. Postępowanie przy eksploatowaniu soli kamiennéj bywa bardzo rozmaitém, zależnie od tego, czy sól kamienna występuje na powierzchni ziemi, czy jest przykryta jej warstwą, czy też górami. Jeżeli sól występuje zaraz na powierzchni ziemi, to otrzymuje się ją za pomocą tak zwanéj odkrywki, w sposób podobny do używanego w kamieniołomach, i ta metoda

Nazwa	Formuła chemiczna	W 100 częściach na wagę zawiera:	Ciężar wł.	100 części wody rozpuszczają przy $18^{3}/_{4}{}^{0}$ C.	Synonimy i uwagi
Anhydryt .	$CaSO_4$	100 siarczanu wapnia	2,968	0,20	Karstenit
Boracyt .	$B_{16}O_{30}Cl_2Mg_7$	26,82 magnezyi 62,57 kwasu bornego 10,61 chlorku magnezu	2,91	prawie nierozpuszczalny	Stassfurtyt
Karnalit [1]	$KMgCl_3 6H_2O$	26,76 chlorku potasu 34,50 chlorku magnezu 38,74 wody	1,618	64,5	Zawiera brom
Mika żelazn.	Fe_2O_3	100 tlenniku żelaza	3,35	nierozpuszczalny	Eisenglanz Eisenrahm
Kiezeryt. .	$MgSO_4 H_2O$ [2].	87,10 siarczanu magnezu 12,90 wody	2,517	40,9	Martinsit?
Polyhalit .	$2CaSO_4 MgSO_4 K_2SO_4 2H_2O$	45,18 siarczanu wapnia 19,93 siarczanu magnezu 28,90 siarczanu potasu 5,99 wody	2,720	rozkłada się przy rozpuszczaniu	
Sól kamien.	NaCl	100 chlorku sodu	2,200	36,2	

[1]) Produkcyja Karnalitu 1872 r. wynosiła:

	w Stassfurcie . .	3,892,771 ctr.
	„ Leopoldshall. .	5,482,292 „
Produkcyja zaś Kainitu	„ „ . .	357,029 „

[2]) Rozmaite ilości wody jakie znaleziono przy analizowaniu kiezerytu, według Rammelsberga, prawdopodobnie dowodzą że minerał ten, w pierwotnym swym stanie wcale wody nie zawierał.

Nazwa	Formuła chemiczna	W 100 częściach na wagę zawiera:	Ciężar wł.	100 części wody rozpuszczają przy $18^3/_4{}^0$ C.	Synonimy i uwagi
Sylwin . . .	KCl	100 chlorku potasu	2,025	34,5	Schätzellit, Hörelit, Leopoldit
Tahydryt .	$CaCl_2$ $2MgCl_2$ $12H_2O$	21,50 chlorku wapnia 36,98 chlorku magnezu 41,52 wody	1,671	160,3	
Kainit . . .	K_2SO_4 $MgSO_4$ $MgCl_2$ $6H_2O$	36,34 siarczanu potasu 25,24 siarczanu magnezu 18,95 chlorku magnezu 19,47 wody			zawiera brom
Szenit . . .	K_2SO_4 $MgSO_4$ $6H_2O$	43,18 siarczanu potasu 29,85 siarczanu magnezu 26,97 wody			Pikromeryt
Astrakanit	Na_2SO_4 $MgSO_4$ $4H_2O$	42,5 siarczanu magnezu 35,9 siarczanu sodu 21,6 wody			

naturalnie jest najprostszą i najtańszą. Jeżeli przeciwnie sól znajduje się głębiéj w ziemi, to jéj wydobycie odbywa się za pomocą wybijania sztolni, szybów, oraz wiercenia otworów świdrowych. W razie potrzeby użycia podziemnych robót górniczych, otrzymywanie soli jest tém kosztowniejszém, im głębiéj leżą pokłady solne. Często jednak sposób wydobywania zależny jest nietylko od głębokości, lecz zarazem od własności pokładów, i wprowadzonego już raz rodzaju eksploatacyi. Najczęściéj sól kamienna bywa mięszaniną soli czystéj z gliną solną, gipsem, dolomitem i t. p., tak, że takiéj soli nie możnaby używać do potrzeb kuchennych i dlatego trzeba ją oczyszczać, r o z p u s z c z a j ą c i o d p a r o w y w u j ą c, czyli otrzymując w a r z o n k ę. Kosztów dobywania tak nieczystéj soli i ługowania jéj na powierzchni ziemi w ten sposób się unika, że ługowanie dokonywa się w samych jéj warstwach, a dopiero nasycony roztwór soli kuchennéj wydobywa się na wierzch. Czy solne roboty górnicze należy prowadzić za pomocą szybów, któ-

rych otwory są prostopadłe do poziomu, czy za pomocą sztolni, t. j. poziomych chodników od zewnątrz doprowadzających do pokładów solnych, o tém decyduje nietylko głębokość i położenie warstw solnych, i natura skał, jakie należy przebić chcąc się dostać do soli, lecz również i środki odprowadzenia przesiąkającéj wody. Dla robót przy wydobywaniu soli kamiennéj jest bardzo korzystną ta okoliczność, że otaczająca ją glina solna bardzo chciwie zatrzymuje wodę, a pokłady czystéj soli, dotykając do niéj, przesycają solą wodę przesiąkłą w te warstwy gliniaste i tworzą sobie w ten sposób pewien rodzaj naturalnéj tamy, zabezpieczającéj od wdzierania się wody. Jednakże do ułatwienia górniczych robót solnych przyczynia się nietylko słaby dopływ wody do kopalń, lecz także i spójność jéj warstw, dozwalająca obchodzić się bez robienia sztucznych podpór dla podtrzymywania wiszących warstw soli lub gliny, jak to ma miejsce np. w kopalniach węgla. Jeżeli skały pokrywające pokłady solne nie posiadają szczelin, przez które mogłaby się dostać woda do kopalni, to można z odbudowywaniem kopalni zapuścić się na znaczną przestrzeń, nie kłopocząc się o podpory dla wiszących pokładów. Metod odbudowywania kopalń jest dwie: jedna nazywa się d z w o n o w ą b u d o w ą (*Glockenbau*), i jest używaną w południowo wschodnich Karpatach; druga zaś jest tak zwana metoda odbudowy k o m o r o w a, według któréj wybiera się sól z ogromnych komór pozostawiając między niemi, jako podpory, słupy solne. Téj ostatniéj metody używają w kolosalnym kłębie solnym w Wieliczce; sławne są swoją wielkością i wspaniałością komory: Michałowicka, Franciszka Józefa i t. p.

Otrzymywanie soli z solanek. S o l a n k i n a t u r a l n e występują jako źródła słone. W ostatnich kilkudziesięciu latach starano się przyjść w pomoc naturze w ten sposób, że za pomocą otworów świdrowych łączono ze sobą pokłady, przemieniające wodę słodką w solankę, lub też dopuszczano przez otwory świdrowe źródła wody słodkiéj do pokładów solnych. Ztąd otwory świdrowe są s z t u c z n e m i s o l a n k a m i, do tego stopnia bogatemi, że powoli znika potrzeba przerabiania słabych naturalnych solanek. Naturalnie że solanka będzie najmocniejszą, skoro udało się dosięgnąć świdrem do samego głównego pokładu solnego. W pewnych znów razach, za pomocą otworów świdrowych, można osiągnąć tylko nieznaczne wzbogacenie słabéj solanki. Dla otrzymywania soli z naturalnych solanek, łączy się je ze sobą, t. j. sprowadza do jednego szybu lub źródła, które zarazem służy za ogólny zbiornik. W ogóle naturalne solanki są za słabe, aby je zaraz warto było odparowywać i dlatego trzeba je przedtém odpowiednio wzmocnić za pomocą parowania na tak zwanych t ę ż n i a c h. Dawniéj, zanim znano sposób wzmacniania solanek za pomocą otworów świdrowych, osiągano ten cel przy pomocy z a g ł ę b i e ń s z y b o w y c h (*Sinkwerke Wöhre, Sulzenstücke*).

Najdawniéj znany sposób otrzymywania soli z gliny, zawierającéj sól, polegał na tém, że kopano dół w rodzaju cysterny i ten napełniano wodą. Po rozpuszczeniu soli jaką glina zawierała wyczerpywano wodę i odparowywano ją w kotłach. Wyługowane w ten sposób skały gliniaste zowią się w Niemczech Heidengebirge. Solanka spuszczona z zagłębień szybowych, pozostawia się na dni kilka w spokoju do odstania, a następnie odgotowywa.

Od otrzymywania soli z solanek za pomocą z a g ł ę b i e ń s z y b o w y c h należy odróżnić otrzymywanie zagęszczonych solanek przy pomocy o t w o r ó w ś w i d r o w y c h. Tego bowiem rodzaju solanka jest albo źródłem słoném, albo wypływa ze zbiornika solanki w skale, lub wreszcie powstaje z wody zaskórnéj, lub z powierzchni ziemi umyślnie w pokłady soli wprowadzonéj. Jasną jest rzeczą iż pionowy otwór świdrowy jest właściwie tylko jedném ramieniem rurek komunikacyjnych, których drugie ramię stanowi strumień bieżący w kierunku pochyłym do poziomu, i tym sposobem tworzący wraz z otworem świdrowym pra-

wdziwą studnię artezyjską. Te źródła łączą się najpierw z powierzchnią ziemi za pomocą otworów świdrowych w ten sposób, jakby to miało miejsce przy naturalnym przebiegu strumienia. Siła podnosząca solankę zależy od wysokości do jakiéj dosięga źródło w otworze świdrowym. W razie jeżeli ta siła jest tak wielką że może podnieść wodę solanki nie tylko do powierzchni ziemi, lecz także przy pomocy rur osadzonych w otworze jeszcze nad powierzchnię, to można się nawet obyć bez użycia pomp do rozprowadzania solanki na powierzchni ziemi. Solanka wychodząca z otworów świdrowych jest zwykle nieco zamącona gliną, albo gipsem i z tego powodu przez pewien czas musi się odstać dla wyklarowania, zanim może być odgotowywaną. Do odprowadzania solanki używa się drewnianych i żelaznych rur, a dawniéj używano również ołowianych [1]).

Zależnie od zanieczyszczenia dzielą solanki na 2 klasy. Solanki pierwszéj klasy zawierają sole kwasu siarczanego (sól gorzką i sól glauberską) i chlorek magnezu; solanki drugiéj klasy, obok soli kuchennéj zawierają chlorek wapnia i chlorek magnezu. Oprócz tego solanki przechodzące przez grunta torfowate lub pokłady węgla kamiennego, lub wreszcie wypływające wśród jednego z tych pokładów bywają zanieczyszczone barwiącemi je organicznemi ciałami (ciała humusowe i źródłowe).

Otrzymywanie soli kuchennéj z solanek.

Otrzymywanie soli kuchennéj z solanek dzieli się głównie na dwie roboty:

a) Wzbogacenie solanki.
   a) przez zwiększenie ilości soli,
   b) przez zmniejszenie ilości wody.
b) Odparowywanie dostatecznie zagęszczonéj solanki.

Zanim solanka ma być poddaną odparowywaniu, trzeba aby była takiéj mocy, iżby koszta zagęszczania opłaciły się; ztąd często potrzeba zwiększyć przed tém ilość soli w niéj zawartéj. Otrzymuje się to albo rozpuszczając w niéj nowe ilości soli, co nie zawsze da się uskutecznić bez uniknienia potrzeby oczyszczania w ten sposób wzmocnionéj solanki, albo też trzeba zwiększyć procentową ilość soli w solance, za pomocą odparowywania wody, bez użycia paliwa. Czy środek wzbogacający jest solą kamienną, czy też solą morską, lub mocniejszą solanką, czy rozczynnikiem jest słaba solanka albo woda morska, albo nakoniec nienasycona solanka z otworu świdrowego, nie ma to żadnego wpływu na przerób solanki. Używając do wzbogacania solanek jednocześnie s o l i k a m i e n n é j i t ę ż n i, najkorzystniéj jest umieszczać sól do tego przeznaczoną, między ostatniemi warstwami gałęzi cierniowych.

Stężanie solanek.

Wzbogacenie solanek za pomocą oddalenia pewnéj ilości wody nazywa się g r a d i r o w a n i e m, o d w a d n i a n i e m lub s t ę ż a n i e m solanek. To odwadnianie dokonywa się albo za pomocą w y m r a ż a n i a, inaczéj zwanego s t ę ż a n i e m l o d o w é m, albo przez odparowanie wody czyli p r z e z s t ę ż a n i e w ł a ś c i w e. To ostatnie znów dzieli się na *a*) s t ę ż a n i e s ł o n e c z n e, *b*) t a b l i c o w e, *c*) d a c h o w e czyli p r y c z o w e i wreszcie *d*) k r o p l i s t e.

---

[1]) W Berchtesgaden zbyteczna ilość solanki odprowadza się do solanek w Reichenchallu, gdzie ją przerabiają w trzech warzelniach: Reichenhall, Traunstein i Rosenheim. Odległość na jakiej komunikują się saliny Berchtesgaden z salinami Reichenchalu i Rosenheimu wynosi 12.5 mil niemieckich, a do tego przybywa jeszcze 1,5 mili komunikacyi od rozdwojenia się rur pod Hammer do Traunstein tak, że to sztuczne połączenie między południowemi bawarskiemi salinami wynosi do 14 mil niemieckich.

Stężenia słonecznego używa się szczególniéj przy otrzymywaniu soli z wody morskiéj za pomocą tak zwanych sadzawek albo bagien solankowych, a oprócz tego stężanie tego rodzaju odbywa się jeszcze nad jeziorami słonemi w Rossyi. Tutaj pod działaniem promieni słońca ulatnia się dostateczna ilość wody i osadza się sól, która otrzymana w ten sposób nazywa się solą słoneczną.

Stężenie tablicowe było używane w Reichenhall sposobem próby, i polega na przepływie solanki przez skrzynie po nad sobą poustawiane. W tym celu solanka musi być podniesioną aż do poziomu najwyższéj skrzyni z któréj spływa do niższéj, a z téj do stojącéj jeszcze niżéj i tak aż do ostatniéj, z któréj wypływa do obszernego zbiornika, i następnie albo raz jeszcze przechodzi przez skrzynie, albo też odparowywa się na sól. Wyższość tego postępowania nad poprzedniém odwadnianiem słoneczném polega na tém, że parowanie prędzéj się odbywa.

Stężanie dachowe jest właściwie tylko odmianą odwadniania, za pomocą skrzyń i polega na tém, że solanka wypływająca ze skrzyni, spada na pewien rodzaj słabo pochyłego dachu, po którym bardzo powolnie ścieka do następnych skrzyni. Przy pogodnym dniu słonecznym można tym sposobem osiągnąć bardzo znaczne wzbogacenie solanki. Prócz tego jeszcze na rozmaity inny sposób zmieniano to postępowanie, puszczając solankę na sznury (*Strickgradirung*) i na płótno (*Coulissengradirung*) i t. d.

Stężanie kropliste. Najważniejszym sposobem odparowywania bez użycia ognia, jest odparowywanie za pomocą puszczania na ciernie, czyli stężanie kropliste, u nas najpowszechniéj nazywane odwadnianiem na tężniach. Tężnie (*Gradirhauser, Leckwerke*) przedstawiają rusztowania drewniane z wielkich ścian, których puste miejsca wypełniają się wiązkami gałęzi cierniowych (*Prunus spinosa*). Każda tężnia któréj długość zależy od wielkości saliny, zanurza się podstawą swoją w zbiorniku, zbudowanym z bali drewnianych, i przeznaczonym do zatrzymywania solanki ściekającéj z cierni. Przez całą długość solanki na jéj szczycie znajduje się skrzynia, w którą napompowywa się solankę przeznaczoną do puszczania na tężnie. Czasami taką skrzynię pokrywają dachem, u jéj spodu są krany dla dowolnego wypuszczania solanki na odpowiednio podziurawione rynny, z których następnie solanka może ściekać na ciernie. Oprócz tego tężnie budują się jeszcze bardzo często w ten sposób, że mogą za pomocą stosownego urządzenia być dowolnie odwracane, tak aby wystawione były wprost na działanie wiatru (*Geschwindstellung*), przez co znacznie zwiększa się parowanie wody. Solankę na tężnie, pompuje się za pomocą wodnych, powietrznych młynów lub maszyn parowych. Zwykle solankę puszcza się kilka razy przez tężnie, gdyż tym sposobem nawet bardzo słabą można zagęścić do tego stopnia, iż będzie zawierać 26 proc. soli. Jednakże nie we wszystkich salinach daje się osiągnąć tak świetny rezultat. Jeżeli tężnie tak są budowane, że nie można ich dowolnie zwracać, jak to wyżéj objaśniono, to należy wybudować je tak, żeby przynajmniéj wystawione były na działanie wiatru stale w danéj okolicy wiejącego.

Odparowywanie za pomocą tężni jest nietylko wzbogaceniem ale i czyszczeniem solanki, albowiem pewna część jéj zanieczyszczeń osadza się na cierniach, tworząc tak zwany kamień cierniowy. Skład tego kamienia naturalnie zależny od składu solanki, jest jednak mniéj więcéj zawsze podobny. Najczęściéj składa się on z gipsu, a jeżeli solanka zawierała wiele dwuwęglanu wapnia, to na wyższych warstwach osadza się głównie węglan wapnia. Gdy po upływie kilku lat kamień cierniowy zbyt zgrubieje, należy tężnie wypełnić świeżemi cierniami.

Kamień cierniowy wysuszony i zmielony używa się jako nawóz.

W zbiornikach, do których z cierni spływa solanka, osadza się właściwy szlam zawierający gips, węglan wapnia i wodan tlenniku żelaza.

Używanie tężni znacznie się zmniejszyło od czasu, gdy za pomocą otworów świdrowych udaje się otrzymywać solanki po większéj części już odrazu stopniem swego stężenia gotowe do odparowywania.

Odparowywanie solanki. Najważniejszém zadaniem odparowywania jest otrzymanie jak największéj ilości suchéj soli, przy użyciu jak najmniejszéj ilości paliwa. Obecnie do tego celu używa się kotłów z płyt żelaznych, mających długości 10 metrów a głębokości 6,6 metrów. Kotły te spoczywają częścią na murowanych słupach a częścią na ścianach, między któremi przechodzą gazy z ogniska. Kotły są opatrzone kapą, otwierającą się ponad dachem, i odprowadzającą w powietrze wytworzone pary. Solankę, niezależnie od tego czy pochodzi z przyrządów do stężania, czy też otworów świdrowych, wówczas dopiéro odparowywa się w kotłach, skoro zawiera 18 — 26 proc. soli kuchennéj. Panwie napełniają się solanką do wysokości 0,3 metrów.

W wielu warzelniach rozdzielają czynność wywarzania czyli odparowywania soli na 2 oddziały:

a) Odparowywanie wody za pomocą gotowania aż do nasycenia solanki na gorąco (*Stören*).

b) Odparowywanie wody do tego stopnia, aż się osadza sól, którą można zbierać w miarę jéj osadzania się (*Soggen*, *Soogen*, *Socken*).

Odparowywanie prowadzi się bez przerwy przez kilka tygodni. Wtedy osadza się gips i siarczan sodu, po części jako szumowiny a po części jako osad, który wygarnia się żelaznemi gracami. Gdy już zacznie tworzyć się na powierzchni stała skorupa solna, dowodzi to, że solanka została już dostatecznie odparowaną i wtedy można przystąpić do czerpania osadzającéj się soli. W tym celu jednakże najpierw przez czas jakiś podtrzymuje się temperaturę na 50°, dopóki tworzą się na powierzchni roztworu słabe powłoki krystaliczne. Z początku bowiem tworzą się one bardzo obficie, opadają następnie na dno i tak daléj, dopóki większa część soli w ten sposób nie wykrystalizuje. Wtedy za pomocą odpowiednich szufli wyczerpuje się te kryształy i napełnia niemi kosze wierzbowe kształtu stożkowatego, dla łatwiejszego ociekania przylegającego ługu. Aby dokładniéj cel ten osiągnąć zawiesza się kosze na rusztowaniu, po nad odgotowywaną solanką, a następnie wytrząśnięte z nich kryształy rozgarnia na podłodze izby przeznaczonéj do odparowywania solanki, poczém wysuszone w ten sposób ładuje do beczek.

Ilość ługu pokrystalicznego, jaka pozostaje po upływie dwóch, trzech lub więcéj tygodni warzenia, jest bardzo małą w porównaniu do ilości wywarzonéj soli. Dawniéj te pokrystaliczne ługi wylewano lub używano na kąpiele, obecnie wyrabiają z nich chlorek potasu, siarczan sodu, sztuczną wodę gorzką lub, jak to miéć może miejsce w niektórych miejscowościach (*Schönebeck*, *Kreuznach*), i brom. Łatwo pojąć, że z solanek nie otrzymuje się nigdy całéj ilości zawartego w nich chlorku sodu, gdyż część jego osadza się już jako kamień kotłowy, a część pozostaje w ługu pokrystalicznym. Te dwie straty, jak również straty jakie ponoszą się przy mechanicznéj przeróbce ługu, suszeniu i przenoszeniu soli do magazynów, stanowią razem tak zwaną stratę wywarową. Ta strata w rozmaitych salinach jest następująca:

w Reichenhallu	. . 8	proc.
„ Traunstein.	. . 8	„
„ Rosenheim.	. . 8	„
„ Schönebeck	. . 9,25	„

Przy wywarzaniu soli z otworów świdrowych strata wywarowa jest wprawdzie mniejszą, w każdym jednak razie wynosi 4—9 procentów.

Umyślne zanieczyszczanie soli. Z powodu monopolu, jakiemu ulegać musiała sprzedaż i otrzymywanie soli (do 1867 r.) i obecnie (od 1 stycznia 1868 r.) w państwie niemieckiém postanowionego podatku, administracyja umyślnie zanieczyszcza (odnaturalizowywa) sól przeznaczoną do wyrobów technicznych, dla bydła lub na nawóz. Według uchwały niemieckiego związku celnego z dnia 1 Sierpnia 1866 roku, we wszystkich państwach należących do związku przeznaczono następującą mieszaninę do zanieczyszczania czyli odnaturalizowania soli: dla soli przeznaczonéj dla bydła i na nawóz, $^1/_4$ proc. tlenniku żelaza lub lubryki (gliny zawierającéj nadmiar tlenniku żelaza), prócz tego 1 proc. piołunu suszonego i startego na proszek, jeżeli warzonka, a $^1/_2$ procentu tegoż, jeżeli to była sól kamienna, przeznaczona do konserwowania mięsa bydlęcego. Proszek piołunu można do pewnego stopnia zastąpić odpadkami siana, w każdym jednak razie potrzeba dodawać do warzonki przynajmniéj $^1/_4$ proc., a do soli kamiennéj $^1/_8$ proc. proszku piołunu. Również można do soli kamiennéj zamiast $^1/_2$ proc. proszku piołunu dodawać $^1/_4$ proc. proszku węgla. Odnaturalizowanie soli kuchennéj przeznaczonéj do celów technicznych, może się jednakże odbywać także za pomocą domięszania 5 proc. przepalanéj lub 11 proc. krystalicznéj soli glauberskiéj, albo nakoniec 5 proc. kiezerytu i $^1/_2$ proc. zmielonego węgla drzewnego lub popiołu. Oprócz tego zanieczyszczano jeszcze w odpowiedni sposób sól przeznaczoną do rozmaitych fabryk chemicznych, mydlarni, garbarni etc. (np. mydłem, olejem palmowym, kokosowym, tranem, olejem skalnym, żelaznym i miedzianym koperwasem, fenolem, chlorkiem cyny, ałunem). W Wielkiém Księstwie Hesskiém, do odnaturalizowywania soli przeznaczonéj do świeżenia żelaza używa się od 1870 r. mięszaniny 10 proc. braunsteinu albo 3 proc. kwasu siarczanego i 4 części wody. Dla fabryk pilników 5 proc. mąki rogowéj albo $2^1/_2$ proc. mąki rogowéj z $2^1/_2$ proc. fotogenu, albo $33^1/_3$ proc. obrzynków skórzanych.

Własności soli kuchennéj. Sól kuchenna krystalizuje w bezbarwne sześciany lub też w formy dające się sprowadzić do sześcianu. Według wielkości tych sześcianów odróżnia się sól grubo, średnio i miałko ziarnistą, daléj sól łagodnie i ostro ziarnistą. Ta ostatnia przedstawia dokładnie wykształcone sześciany i ztąd jest ostrą i chropowatą w dotknięciu. Łagodnie ziarnista składa się z drobniutkich tabliczkowatych kryształów, które ściskane w palcach zbijają się, gdy tymczasem ostroziarnista, po ustaniu ciśnienia rozpada się napowrót na pojedyncze kryształki. Wielkość otrzymanych kryształów zależy od czasu trwania odparowywania, ztąd przyspieszając lub zwalniając wywarzanie soli możemy otrzymywać kryształy dowolnéj wielkości. Jeżeli chcemy otrzymać kryształy duże, to należy utrudnić opadanie na dno tworzących się kryształów, utrzymując ług w jak największym spokoju. Tak zwana s ó l n i e d z i e l n a, która wyrabia się w niedzielę i święta, gdy zwykła praca fabryczna nie ma miejsca, jest właśnie taką solą gruboziarnistą. Zupełnie czysta sól kuchenna nie jest hygroskopową. Zwyczajnéj warzonce własność tę nadają chlorek magnezu i chlorek wapnia. Sól zawiera 2,5 — 5,5 proc. wody. Przy ogrzewaniu do ciemnéj czerwoności sól ta trzaska, co pochodzi ztąd, że ług zawarty wewnątrz blaszek kryształów traci wodę, która zmieniona w parę, rozrywa kryształy. W temperaturze jasnéj czerwoności sól topi się i przechodzi w ciecz bezbarwną, oleistą, a przy temperaturze białości ulatnia się bez rozkładu, 100 części wody przy 12° C. rozpuszcza 35,91 części soli kuchennéj. W wodzie gorącéj sól rozpuszcza się nie wiele łatwiéj jak w wodzie zimnéj.

S t o s u n e k s o l i k u c h e n n é j do w o d y w d a n é j s o l a n c e wyraża się w procentach. Mówiąc np. że solanka jest piętnastoprocentową, rozu-

miéć należy iż zawiera 15 części soli kuchennej i 85 części wody. Stopień solanki oznacza w ilu częściach wody zawiera się 1 część soli kuchennéj; ztąd uważa się solankę za 15,6 stopniową, gdy 1 część soli kuchennéj jest rozpuszczoną w 15,6 częściach wody. Funtowość solanki oznacza ile funtów soli zawiera się w jednéj stopie kubicznéj solanki.

Procentowość solanki można oznaczyć za pomocą jéj ciężaru właściwego, przy użyciu następującéj tablicy sprawdzonéj przez Gerlacha (1859 r.).

Procenty	Ciężar właśc.	Procenty	Ciężar właśc.	Procenty	Ciężar właśc.
1	1,0075	7,5	1,0565	16	1,1206
1,5	1,0113	8	1,0603	17	1,1282
2	1,0151	8,5	1,0641	18	1,1357
2,5	1,0188	9	1,0679	19	1,1433
3	1,0226	9,5	1,0716	20	1,1510
3,5	1,0264	10	1,0754	20,5	1,1593
4	1,0302	10,5	1,0792	21	1,1675
4,5	1,0339	11	1,0829	22	1,1758
5	1,0377	11,5	1,0867	23	1,1840
5,5	1,0415	12	1,0905	24	1,1922
6	1,0452	13	1,0980	25	1,2009
6,5	1,0490	14	1,1055	26,39	1,2043
7	1,0426	15	1,1131		

Zastosowanie soli kuchennéj. Powszechne i obszerne zastosowanie soli kuchennéj jest tak znaném, że tu nawet nie potrzeba nam bliżéj się nad niém zastanawiać. Człowiek ważący 75 kilogr. zawiera 0,5 kilogr. soli kuchennéj i spożywa jéj rocznie 7,75 kilogr. Oprócz tego używa się jeszcze soli kuchennéj w rolnictwie, przy hodowli bydła, do wyrobu sody, chloru, salmiaku, w białoskórnictwie (do przygotowywania bejcy ałunowéj), w garbarstwie (przy wypacaniu skór), do chlorowego wyprażania rud srebrnych (metoda Augustyna), do wyrobu glinu, do otrzymywania sodu, solenia studzien, ługowania mydła, przy polewaniu naczyń glinianych, polegającém na topieniu soli z gliną żelazistą (kosztem żelaza utlenia się sód na tlenek sodu, który łączy się z glinką i krzemionką gliny, a żelazo połączone z chlorem ulatnia się jako chlornik żelaza). Daléj sól używa się do konserwowania drzewa okrętowego i podkładów kolejowych, do solenia ryb, mięsa i masła (masło solone solą kuchenną z dodatkiem 2 proc. chlorku wapnia przechowuje się znacznie lepiéj niż solone zupełnie czystą solą. Ten ostatni dodatek uskutecznia się w ten sposób, że zwilża się sól do tego przeznaczoną stężonym roztworem chlorku wapnia).

Roczna produkcyja soli kuchennéj wynosiła w 1874 roku:

w Anglii	36,800,000 ctr.
„ Rossyi	25,000,000 „
„ Austryi	12,000,000 „
„ Francyi	10,500,000 „
„ Włoszech	7,000,000 „
„ Portugalii i Hiszpanii	14,000,000 „

w państwie niemieckiém . . . 12,000,000 ctr. [1])
„ Szwajcaryi. . . . . 700,000 „

Ogólna produkcyja soli w Niemczech wynosiła w 1872 r. 11,327,045 cntr. a mianowicie:

w Prusach	5,620,421 ctr.
„ Bawaryi	995,740 „
„ Wirtembergu. . .	1,662,425 „
„ Baden	524,634 „
„ Hessen.	314,810 „
„ Meklemburgu. . .	57,261 „
„ Turyngii	1,250,699 „
„ Bruświku	99,648 „
„ Anhalt.	83,762 „
„ Alzacyi i Lotaryngii	717,648 „

Od ogólnéj cyfry odjąwszy 486,751 cntr. soli kamiennéj, przerabianéj na warzonkę, pozostaje 10,840,294 cntr., z którychto 207,380 cntr., czyli 24,1 procent na kopalnie soli przypada. 67 procentów ogólnéj ilości wydają rządowe kopalnie (8) i saliny (22); 32,3 procentów, dostarcza 39 prywatnych salin i 0,7 procentów 15 fabryk otrzymuje jako produkt uboczny.

W państwie niemieckiém od 1868 roku otrzymywanie soli kuchennéj, przeznaczonéj do pokarmów, rząd kontroluje podobnie jak wyrób cukru i okowity. Od soli kuchennéj przeznaczonéj do pokarmów opłaca się podatek; od soli przeznaczonéj na inny użytek albo zupełnie podatku się nie płaci albo bardzo nieznaczny (2 sgr.).

W państwie niemieckiém podatek wynosił:

w 1871	roku	30,600,000 marek
„ 1872	„	32,100,000 „
„ 1873	„	33,600,000 „
„ 1874	„	33,900,000 „

Wyrób sody.

(Soda czyli węglan sodu $= CO_3Na_2 = C{=}O\begin{cases}{-}ONa\\{-}ONa\end{cases}$ = 106, zawiera 58,5 cz. tlenku sodu i 41,5 cz. kwasu węglanego w 100 cz.)

Wszystka soda używana w przemyśle pochodzi z trojakiego źródła:

a) sody rodziméj,

b) z roślin (buraki cukrowe, rośliny sodowe i wodorosty morskie).

c) otrzymywana sztucznie drogą chemiczną,

za pomocą rozkładu połączeń sodowych występujących w naturze w olbrzymich massach, jak np. sól kamienna, sól glauberska, saletra sodowa, kryolit, przyczém

---

[1]) Bawaryja produkuje rocznie soli kuchennéj i warzonki:

w Berchtesgaden.	1 milijon ctr.
„ Reichenhall.	
„ Traunstein .	
„ Rosenheim .	

jednocześnie otrzymują się jako poboczne produkty: kwas solny, chlorek wapnia, siarka, azotan potasu, ałun, glinkan sodu.

a) *Soda naturalna.*

Soda w naturze. W naturze soda występuje bardzo często jako składowa część wielu źródeł mineralnych, np. w Karlsbadzie [1]), w Vichy we Francyi, w Geisserach w Islandyi, na zwietrzałych skałach wulkanicznych np. trassów i gneissów (pod Bilinem w Czechach), daléj znajduje się także w naturze jako półtorowęglan sodu (Natriumpyrocarbonat $C_3O_8Na_4 + 3H_2O$) w wielkiéj ilości i to w rozpuszczeniu tworząc tak zwane jeziora sodowe w Egipcie, Afryce środkowéj (szczególniéj w prowincyi Munio, Królestwa Bornu, według Dr. Barth'a) na równinach nad morzem Czarném i Kaspijskiém, w Kalifornii (Owen-Lake), w Meksyku i licznych Stanach Południowéj Ameryki. Obszerne równiny węgierskie, w czasie upałów pokrywają się warstwą sody, wykwitłéj na zewnątrz i zwietrzałéj, nazywanéj Szék só, którą się zbiera i puszcza w handel [2]). Soda egipska nazywa się Tro-Na (ztąd Natron) [3]). Soda otrzymywana w Kolumbii w miejscowym tamtejszym języku nosi nazwę Urao, i otrzymuje się z jeziora zwanego przez mieszkańców La Lagunilla, leżącego w niewielkiéj dolinie 48 mil angielskich od miasta Merida. W gorącéj porze roku Urao wykrystalizowywa i zostaje zbieraném z dna jeziora, z głębokości około 3 metrów, z największym trudem, niekiedy z narażeniem życia robotników. Zbiór ten trwa około 2 miesięcy i dostarcza zaledwie 1600 ctr. Pod rządem hiszpańskim, który na zbiór sody ustanowił monopol, podobnież jak na tytoń i tabakę, używano Urao w Venezueli, do wyrobu zagęszczonego soku tabacznego, zwanego Mo. W najnowszych czasach miano znaléźć niewyczerpane pokłady naturalnéj sody w Wirginii [4]).

Być może iż w jeziorach sodowych węglan sodu powstał przez rozkład chlorku sodu węglanem wapnia; również być może iż węglan sodu powstał z siarczanu sodu, który przez gnijące materyje organiczne został zredukowany na siarek sodu, a następnie działaniem kwasu węglanego przeszedł w półtorowęglan sodu. Soda naturalna rzadko się sprzedaje i najczęściéj bywa spotrzebowaną na miejscu produkcyi, jedna tylko egipska Trona prawie w zupełności idzie do Wenecyi, gdzie służy do wyrobu pereł szklannych. Tronę spotyka się najczęściéj w handlu pomięszaną z piaskiem z pustyń egipskich i urobioną w formę cegieł.

b) *Soda pochodząca z roślin (popiół sodowy).*

Soda z roślin sodowych i buraków cukrowych. Tak samo jak rośliny lądowe czerpią z gruntu prawie wyłącznie potasowe sole, które następnie natrafiamy w popiołach jako węglan potasu (zob. potaż), tak rośliny morskie zawierają przeważnie sód, w połączeniu z kwasem siarczanym i różnemi kwasami organicznemi. Te połączenia przy spopieleniu roślin rozkładają się tak, iż ostatecznie w popiołach,

---

[1]) Ze źródeł Karlsbadzkich osadza się rocznie do 133,700 ctr. sody i 203,600 ctr. siarczanu sodu.

[2]) W 1852 roku zebrano jeszcze około 17000 ctr. Széksó; roku 1861 zbiór ten wynosił już tylko 8000 ctr., w 1864 roku 6000 ctr., a w 1869 roku zaledwie tylko 5.500 ctr.

[3]) Z Aleksandryi rok rocznie wywożą około 50,000 ctr. trony (31% sody zawierającéj.) Porównaj E. Koppa „Bericht über die chemischen Produckte in Wien 1873, p. 51.

[4]) Zobacz Chemical News 1870, Nr. 538, p. 129.

z powodu obecności wapna. otrzymuje się prawie wszystek sód pod postacią węglanu sodu czyli sody handlowéj, którą następnie wydziela się z popiołów za pomocą ługowania. Oprócz roślin morskich używa się jeszcze niektórych roślin szczególnie bogatych w sód, niekiedy umyślnie w tym celu uprawianych a mianowicie Salsola, Atriplex, Salicornia, Mesembryanthemum, Chenopodium, Statice etc. Dla otrzymywania sody koszą się te rośliny, a fukusy zbierają na ląd podczas odpływu morza i następnie suszą na wybrzeżach. Po wysuszeniu spopielenie odbywa się w dołach, a temperatura przy tém bywa niekiedy tak wysoką, że popiół stapia się na szklistą brunatnawą, twardą massę, którą nazywają s o d ą s u r o w ą lub p o p i o ł e m s o d o w y m. Soda surowa zawiera bardzo rozmaite ilości węglanu sodu, bo od 3—30 procentów. Z sody surowéj otrzymuje się czystą sodę za pomocą ługowania i odparowywania. W różnych krajach, zależnie od sposobów otrzymywania, odróżniają następujące rodzaje sody.

a) B a r i l l a, soda z Alicante. Malaga, Cartagena, z wysp Kanaryjskich, otrzymuje się z Barilla (*salsola soda*), która bywa uprawianą na brzegach Hiszpanii i któréj popiół zawiera 25—30% sody.

b) S a l i c o r, czyli soda otrzymywana w okolicach Narbonny przez spopielenie *Salicornia annua*, którą zasiewają i rozpładzają; zawiera ona do 14% węglanu sodu.

c) B l a n q u e t t e, albo soda z Aigues-mortes, pochodzi z roślin nadbrzeżnych rosnących między Aigues-mortes i Frontignan, a mianowicie z *Salicornia europea*, *Salsola Kali*, *Statice limonium*, *Atriplex portulacoides* etc., zawiera tylko 3—8 procentów węglanu sodu.

d) Blanquette-Soda, też samą prawie posiada wartość co i s o d a a r a k s e ń s k a (*Araxessoda*) z południowéj Rossyi (otrzymywana w Armenii, w powiecie Szarus na wyżynach Arakseńskich).

e) Soda z wareków (tang), a głównie z warzęgi (*goëmon* i *fucus vesiculosus*), wyrabia się w Normandyi i Bretanii.

f) Prawie równéj co do wartości z sodą z wareków jest k e l p, który otrzymuje się na zachodnich brzegach Szkocyi i Irlandyi i na wyspach Orkadzkich z różnych rodzajów solanki (*salsola*) i warzęg (*Fucus serratus*, *nodosus*, *Laminaria digitata*), a na wyspie Jersey z trawy morskiéj (*Zostera marina*). 480 centnarów wysuszonych roślin morskich i nadbrzeżnych dostarcza do 20 centnarów kelpu, z którego wydziela się zaledwie 50—100 funt. węglanu sodu.—Jednakże pomimo téj tak małéj wydajności, przed wprowadzeniem wyrobu sodu z soli kuchennéj, na samych wyspach orkadzkich do 20,000 ludzi było zajętych wyrobem sody z kelpu. Obecnie przerabiają kelp, głównie w celu otrzymania jodu i chlorku potasu a nie sody.

g) Do rodzajów sody, pochodzącéj z roślin można jeszcze zaliczyć i sodę, pochodzącą ze spopielenia węgla wywarowego, przerabianego głównie w celu otrzymywania potażu, jako odpadek przy wyrobie cukru z buraków. Według analiz robionych przez T i s s a n d i e r a w 1868 roku, soda szlamowa czyli wywarowa, zawiera zawsze kilka procentów potażu.

c) *Soda otrzymywana drogą chemiczną.*

Nieznaczna ilość sody, jaką zawierają popioły sodowe z roślin wybrzeży francuzkich, narażała Francyję przez długie lata na wielką zależność od Hiszpanii. Długo bardzo rozliczne metody wynajdywane przez chemików francuzkich, pomimo znacznych nagród wyznaczonych przez akademiję francuzką, aby z soli kuchennéj wyrabiać sodę dorównywającą w dobroci i taniości hiszpańskiéj sodzie barilla, nie

doprowadzały do celu. Rok rocznie wychodziło z Francyi do Hiszpanii 20—30 milijonów franków za sodę. Dopiero podczas wojen wielkiéj rewolucyi francuzkiéj, gdy zatamowany został wszelki dowóz sody i potażu z zagranicy, a cały potaż był zużywany do wyrobu saletry na proch, znaleziono sposób taniéj przemiany soli kuchennéj na sodę. W 1793 roku Komitet bezpieczeństwa publicznego wydał rozkaz aby mu złożono ze wszystkich fabryk sody bliższe wiadomości co do sposobów otrzymywania sody. Fabrykant Leblanc był jednym z pierwszych, którzy usłuchali tego wezwania i podał podstawy, według których mógłby się podjąć założyć fabrykę, będącą w stanie zadość uczynić ogólnym potrzebom. Sędziowie wyznaczeni do ocenienia tego zadania, uznali postępowanie Lablanca za najwłaściwsze i w rzeczywistości do dziś dnia jest ono prawie wyłącznie używaném. Skoro w ostatnich czasach udało się znaléźć sposób wydzielania siarki z odpadków od fabrykacyi sody, do fabryk sody dołączyły się jeszcze i wielkie fabryki siarki.

Metoda Leblanca. Proces otrzymywania sody według metody Leblanc'a dzieli się obecnie na 4 części:

a) otrzymywanie siarczanu sodu z chlorku sodu (soli kuchennéj) i kwasu siarczanego lub pewnych siarczanów, albo z soli kuchennéj i siarku żelaza (pirytu żelaznego) za pomocą wyprażania;

b) zamiana siarczanu sodu w piecach sodowych za pomocą kredy i drobnego węgla kamiennego na sodę surową;

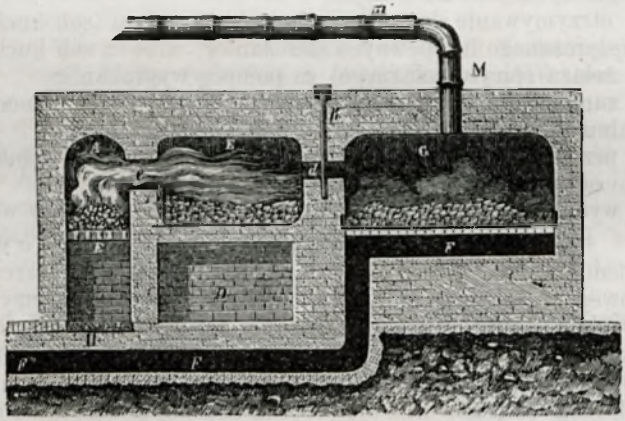
c) przeprowadzenie sody surowéj w sodę czystą za pomocą ługowania i odparowywania;

d) wydzielanie siarki z odpadków otrzymywanych przy wyrobie sody.

Piece do otrzymywania siarczanu sodu. A) Otrzymywanie siarczanu sodu z soli kuchennéj zwykle odbywa się za pomocą kwasu siarczanego komorowego. Jak znaczną jest ilość kwasu siarczanego używanego w tym celu, najlepiéj daje pojęcie ta okoliczność, że 50—75% całéj ilości wyrabianego kwasu siarczanego używa się do wyrobu siarczanu sodu. Od 1836 roku Gossage wprowadził w Anglii sposób zagęszczania wydzielających się przy tym procesie par kwasu solnego, który to sposób obecnie powszechnie jest używanym w Anglii i polega na budowaniu wież koksem napełnianych, w których kwas solny spotykając się z zimną wodą, prawie w zupełności się zagęszcza. Te wieże koksowe krócéj zwane kondensatorami czyli zagęszczalnikami, są czworokątne, wysokość ich wynosi 12 — 14 metrów, posiadają w wewnętrznem przecięciu 1,6 szerokości, zbudowane są z kamienia nieulegającego działaniu kwasu solnego i połączonego zaprawą smoły z gliną. Przez środek wieży, prawie do samego wierzchu przechodzi ściana dzieląca ją na dwie części, wypełnione kawałkami koksu, spoczywającego u dołu na kamiennym ruszcie. Obydwa te oddziały łączą się u góry ze sobą. Na koks z góry na dół ciągle spływa świeża zimna woda. Pary kwasu solnego wprowadzone pod ruszt pierwszego oddziału, dążąc do góry, spotykają się z wodą ściekającą w kierunku przeciwnym i po większéj części zostają przez nią pochłonięte, a następnie przechodzą w drugim oddziale z góry do dołu i nakoniec uchodzą do komina. Nagromadzający się pod rusztem kwas solny zlewa się do naczyń. Jednakże zagęszczanie par kwasu solnego w zagęszczalnikach koksowych przez długi czas było niedokładném i znaczna jego ilość uchodziła w powietrze, dopóki piece do wyrobu siarczanu sodu (*Sulfatöffen*) nie doznały istotnego udoskonalenia. Początkowo piece te były poprostu otwartemi piecami płomienistemi, w których kwas siarczany, działając na chlorek sodu, wypędzał kwas solny, a ten mięszał się z dymem ogniska i w ten sposób przechodził przez zagęszczalniki koksowe. Tak rozcieńczony i gorący gaz spotykając się z wodą, znajdował się wśród naj-

nieprzyjaźniejszych warunków do zagęszczania. W roku 1836 wyrobił sobie Gossage patent na zamknięty piec płomienisty, który początkowo, w pierwszéj fazie przemiany, służy za rodzaj przyrządu do oddestylowania wydzielonego kwasu solnego, a następnie dopiéro użytym jest do uzupełnienia przemiany chlorku sodu na siarczan, za pomocą ogrzewania wprost płomieniem w otwartym piecu. Przez połączenie tego rodzaju pieca z kondensatorem udaje się otrzymać w pierwszéj części roboty kwas solny dostatecznie stężony, aby go można używać do wyrobu chlorku wapna, w drugiéj zaś części roboty otrzymuje się kwas słaby. Gamble w 1839 r. znakomicie udoskonalił ten piec, a przynajmniéj zdaje się, że on pierwszy, obydwie operacyje w przemianie chlorku sodu na siarczan uskuteczniał nie w jednym, lecz w dwóch różnych oddziałach *G* i *E* pieca (fig. 71 a). Główna myśl

Fig. 71 a.



tego postępowania znalazła powszechne zastosowanie i przez długi czas posługiwano się w fabrykach sody piecem płomienistym, który za pomocą dowolnie otwierającego się i zamykającego otworu, łączył się z pewnego rodzaju muflą. W tym piecu z początku płomień przechodził tylko przez część *E*, a następnie obszedłszy pod spodem muflę *G* dostawał się do komina. Mufla *G* za pomocą rury *MM'* łączyła się z przyrządem służącym do pochłaniania kwasu solnego, Aby otrzymać kwas solny przy pomocy tego pieca, najpierw wprowadza się sól kuchenną na trzon żelazny mufli *G*, a następnie oblewa się ją ogrzanym kwasem siarczanym. Ztąd powstaje bardzo żywa reakcyja i wydziela się połowa albo nawet $^2/_3$ wszystkiego kwasu solnego, który bardzo dobrze zostaje pochłanianym w zagęszczalnikach, albowiem nie zawiera domięszanych produktów spalenia. Na trzonie mufli *G* pozostaje mięszanina soli kuchennéj z kwaśnym siarczanem sodu, powstała według równania:

$$2\,NaCl + SO_4H_2 = SO_4NaH + NaCl + ClH.$$

Skoro z mufli *G* prawie ustało wydzielanie się kwasu solnego, przegarnia się pozostałą mięszaninę za pomocą gracy do części *E*, a do mufli *G* ładuje się nową ilość chlorku sodu i kwasu siarczanego. W części *E*, któréj temperatura jest znacznie wyższą niż w mufli, następuje ostateczna przemiana soli kuchennéj na siarczan sodu

działaniem zachodzącém między kwaśnym siarczanem sodu, a pozostałym chlorkiem, według równania:

$$NaHSO_4 + NaCl = SO_4Na_2 + ClH.$$

Lecz kwas solny odchodzący przy tém oddzielaniu jest bardzo trudnym do skroplenia, albowiem jest on pomięszany z gazowemi produktami (N, CO_2, CO), pochodzącemi z ogniska.

Przy użyciu wież zagęszczających, zawsze uchodziły w powietrze znaczne ilości kwasu solnego; również potrzeba było bardzo złożonych przyrządów i wielkich ostrożności, aby przy użyciu powyżéj opisanych siarczanników osiągnąć dostateczne zagęszczenie kwasu solnego.

Nowy siarczannik. Wszystkie te trudności zostały usunięte, skoro wprowadzono następujące udoskonalenie. Nowy siarczannik, który, można powiedzieć, nie pozostawia nic do życzenia, składa się z dwóch mufli, z których jedna jest z lanego żelaza, a druga z cegły palonéj. Wnętrze pierwszéj przedstawia kuliste wyżłobienie, średnicy 9 stóp (2,74 metr.), a głębokości 1 stopa i 9 cali (0,52 mtr.). To naczynie będące jakby wielką parownicą żelazną, opiera się na podmurowaniu z cegieł i posiada kulisto wydrążoną pokrywę głębokości 1 stopy (0,3 metr.). W pokrywie są dwa otwory zamykane za pomocą drzwiczek: pierwszy służy do wprowadzania soli kuchennéj; drugi do przeprowadzania zostającéj mięszaniny do mufli ceglanéj. Ognisko znajduje się z boku mufli żelaznéj, któréj ogrzewanie rozpoczyna się od góry. Tym sposobem ciepło promieniując od góry udziela się mięszaninie i podnosi jéj temperaturę tak, aby mógła się wydzielić właściwa ilość kwasu solnego. Mufla ceglana leży obok mufli żelaznéj i przedstawia bardzo nizką izbę szerokości 9 stóp (2,74 mtr.), a długości 30 stóp (9,14 mtr.). Pod trzonem téj mufli, tak jak i ona sama zbudowanym z cegły, przechodzą liczne kanały, a górne sklepienie składa się z dwóch cienkich warstw cegły, pomiędzy któremi podobnież jak przez kanały leżące pod trzonem przechodzi płomień z dwóch ognisk znajdujących się po obu bokach pieca. Płomień najpierw idzie między sklepienia, a następnie do kanałów tak, że i w téj mufli ogrzewanie rozpoczyna się od góry.

Wyrób siarczanu sodu przy pomocy tego pieca odbywa się w następujący sposób: $^1/_2$ tonny soli kuchennéj wsypuje się do mufli żelaznéj przedtém już cokolwiek ogrzanéj, a następnie naléwa się odpowiednią ilość kwasu siarczanego c. wł. 1,7 [1]). Massa ta, mięszana od czasu do czasu, powolnie się zagęszcza tak, że po upływie mniéj więcéj półtory godziny (gdy prawie $^2/_3$ kwasu solnego odeszło) staje się już tak gęstą, że można ją przegarnąć do mufli ceglanéj. Tę ostatnią rozgrzewa się do żywéj czerwoności, aby kwas solny w zupełności wydalić. Dla otrzymania kwasu solnego stężonego, należy gaz odchodzący z mufli ostudzić przed wprowadzeniem go do kondensatora; ta jednak ostrożność nie jest konieczną, jeżeli mamy zamiar otrzymać cokolwiek słabszy kwas. Za pomocą odpowiedniego przyrządu do przerywania komunikacyi między obydwiema muflami, pary z każdéj mufli można oddzielnie zagęszczać. Skutkiem tych ulepszeń i przy pomocy stężalników posiadających odpowiednią objętość i zasilanych dostateczną ilością wody, można wyrabiać siarczan sodu z soli kuchennéj bez najmniejszéj niedogodności dla sąsiednich mieszkańców.

---

[1]) Do rozkładu soli kuchennéj używa się zawsze taka ilość kwasu siarczanego, aby 1 – 3% soli kuchennéj pozostać mogło bez rozkładu; tym sposobem można z pewnością otrzymać zupełnie obojętny siarczan. 100 części soli kuchennéj do zupełnego swego rozkładu wymagają 95 cz. kwasu siarczanego 60° B. = 1,70 c. wł., albo 104 części kwasu siarczanego 55° B. = 1,62 c. wł.

Od dwudziestu lat Tennant w Glazgowie wśród bardzo licznéj ludności przerabia tygodniowo do 500 tonn (=10,000 centnarów) soli kuchennéj, w piecach dopiéro opisanéj budowy. Dzięki tym ulepszeniom można zakładać fabryki sody nawet w miastach. Nowe te piece są w Belgii prawem przepisane i z tego téż powodu znane są na kontynencie pod nazwą pieców belgijskich. Jednakże pomimo tego wszystkiego coraz to nowe podnoszą się w Anglii skargi przeciwko niedostatecznemu zagęszczaniu par kwasu solnego.

W 1872 roku otrzymywano siarczan sodu działaniem kwasu siarkawego, powietrza i pary wodnéj na sól kuchenną (patent I. Hargreaves i T. Robertson w Widnes). Sposób ten ciekawy jest zastosowany obecnie w 4 wielkich fabrykach angielskich.

Skład surowego siarczanu sodu. Surowy siarczan sodu (*salt-cake*) z angielskich fabryk podług Wm. Simmonds'a (1874) przecięciowo składa się:

siarczanu sodu	96,50
chlorku sodu	0,75
kwasu solnego (swobodnego)	0,54
kwasu siarczanego (swobodnego)	0,46
siarczanu wapnia	1,00
tlenniku żelaza	0,30
krzemionki	0,25
wody	0,20
	100,00

Przemiana siarczanu sodu na sodę surową. W celu przemiany siarczanu sodu na sodę, należy zmięszać go z krédą (niekiedy dodają jeszcze wapna) i węglem i przetopić na trzonie pieca płomienistego. Trzy te materyjały mięsza się ze sobą tylko z lekka, a stosunki ich tak jak je podał Leblanc są:

100 części siarczanu sodu,
100 „ węglanu wapnia,
50 „ węgla.

W rozmaitych fabrykach na 100 części siarczanu sodu używają zmienną ilość węglanu wapnia, bo od 90—121 części, a węgla od 40—75 cz. Naturalny węglan wapnia zastępują w najnowszych czasach w niektórych fabrykach wapnem otrzymaném z odsiarkowanych odpadków pozostałych po wyługowaniu surowéj sody.

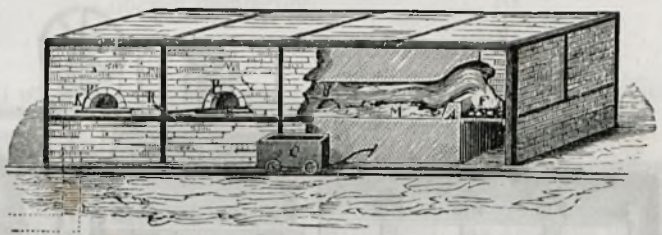
Piece sodowe. Do wytapiania sody w Anglii używają pieca płomienistego o dwóch piętrach (fig. 72). Dawniéj ładowano piec materyjałami sproszkowanemi i starannie zmięszanemi, obecnie dla ułatwienia sproszkowania i ługowania, używają tych materyjałów w kawałkach. W Niemczech te piece mają zwykle tylko jeden trzon i są o wiele większe (fig. 73). W Anglii mięszanina ogrzewa się najpierw straconém ciepłem na wierzchnim trzonie, a następnie ogrzewa się ją wprost płomieniem na dolnym wewnętrznym trzonie tylko przez pół godziny. W Niemczech na silnie rozpalony

Fig. 72.



trzon pieca płomienistego wrzucają zimną mięszaninę siarczanu sodu, węglanu wapnia i kawałków węgla (*M*) i ogrzewają dotąd, aż cała massa przyjmie brejowatą konsystencyję, a wtedy przy ciągłém gracowaniu massy żelaznemi gracami, zaczy-

Fig. 73.



nają wydobywać się pęcherzyki tlenku węgla, który spala się niebieskim płomieniem. Skoro tylko zaczną ukazywać się te płomienie, natychmiast wygarnia się massę roboczemi otworami *PP* do skrzyń z blachy żelaznéj, znajdujących się na wózkach *C*, i w nich studzi.

Trudno jest powiedzieć która metoda jest lepszą, angielska czy kontynentalna. Z teoretycznego punktu zapatrywania się, należałoby przyznać pierwszeństwo metodzie angielskiéj, z powodu iż według niéj przerabia się na raz tylko około 7 cntr. (a według metody kontynentalnéj 30—70 cntr.), a ztąd robota jest mniéj utrudzającą, manipulacyja łatwiejszą i mięszanina wystawia się przez czas znacznie krótszy na działanie najmocniejszego ognia, a więc i mniéj sodu może się ulatniać. Według badań W r i g h t' a (1867 r.) przy przemianie siarczanu sodu na sodę w angielskich fabrykach, traci się około 20% sody zawartéj w siarczanie. Ta strata jest następująca:

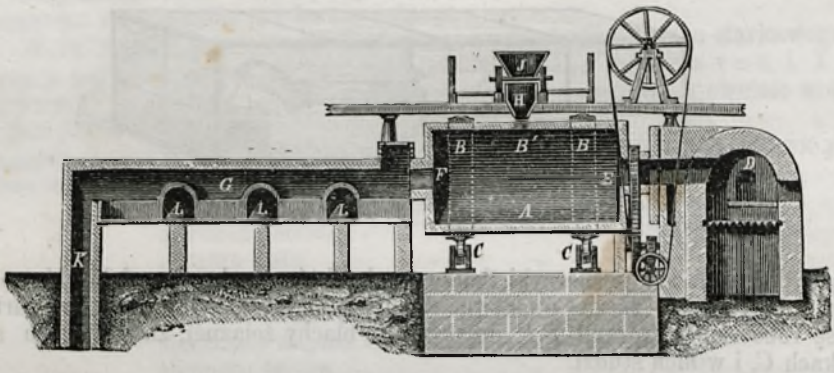
nierozłożonego siarczanu pozostaje	3,49
nierozpuszczalnych związków sodu.	5,44
przez ulotnienie traci się sodu	1,14
sodu pozostałego w odpadkach	3,61
straty przy odparowaniu ługu i przepalaniu . . .	6,56
	20,24 proc.

Także i w niemieckich fabrykach strata sodu jest dosyć znaczną i bardzo rzadko bywa mniejszą od 5 proc. Jak to okazał S c h e u r e r - K e s t n e r (1870 roku), przy topieniu surowéj sody niéma miejsca odtleniania soli sodowych na sod metaliczny; lecz strata po większéj części polega na tworzeniu się nierozpuszczalnych połączeń sodowych.

Piec młynkowy. Zupełnie odrębny rodzaj pieca do wypalania sody przedstawia figura 74. W roku 1853 E l l i o t i R u s s e l podali myśl zbudowania do wypalania sody pieca obracającego się około swéj osi poziomej (podobnie jak piecyk do palenia kawy), przy którym ręczne mięszanie wypalanéj massy byłoby zupełnie niepotrzebném. Trzon takiego pieca jest ruchomy i posiada formę cylindra, którego oś główna leży poziomo. Następnie S t e v e n s o n i W i l l i a m s o n udoskonalili ten piec i obecnie wypalanie sody według téj metody odbywa się w następujący sposób. Mięszanina siarczanu, kamienia wapiennego i węgla wprowadza się do cylindra żelaznego *A*, który wewnątrz wyłożony jest ogniotrwałą gliną, a na

zewnątrz posiada 2 obręcze opatrzone zębami, które zaczepiają o zęby dwóch par kół zębatych *C C*. Jedna para tych kół opatrzona jest osią, przez którą udziela się im ruch, a przez nie cylindrowi. Płomień i gazy spalenia z ogniska *D* przecho-

Fig. 74.



dzą przez otwór *E* do cylindra, a ztamtąd przez otwór *F* ponad panwiami pod sklepieniem *G* do kanału *K* prowadzącego do komina. Skoro wnętrze cylindra rozgrzaném już zostało do czerwoności, wprowadza się do niego przez otwór *B'* przy pomocy pewnego rodzaju leja *H* i wagonu *J*, mięszaninę w ilości odpowiedniéj do przerobienia na raz. Tak naładowana mięszanina wystawia się najpierw przez 10 minut na działanie ognia, a następnie wprowadza się koła w ruch. Skoro cylinder zrobił pół obrotu zatrzymuje się go, po 5 minutach znów obraca się go o drugie pół obrotu i tak daléj, dopóki massa nie zacznie się topić, co zwykle trwa około jednéj godziny. Wtedy cylinder ciągle się daléj obraca z szybkością jednego obrotu na 3 minuty. Przebieg działania dogląda się otwierając drzwi umieszczone w cylindrze, a skoro spostrzegamy koniec procesu, otwierają się drzwi i wylewa się stopioną massę do naczyń żelaznych podstawionych pod cylinder. Korzyści z téj metody są widoczne. Ponieważ nie potrzeba mięszać massy, cylinder więc może ciągle być zamknięty; oszczędność na robocie ręcznéj jest ogromna, i cegła, którą jest wyłożony cylinder, doskonale wytrzymuje dłuższy przeciąg czasu. W cylindrze mającym długości 11 stóp (=3,35 metr.), a średnicy 7,5 stopy (=2,25 metr.), przerabia się 14 centnarów siarczanu sodu w ciągu 2 godzin a koszt wynosi około 2 szyl. i 1 pens. (=2 franki i 60 centymów) za 1 tonn (=20 cntr.). Naturalnie z powodu iż piec jest zamkniętym, nie może tu być mowy o ulatnianiu się alkalij. Ta śmiała konstrukcyja różnie bywa ocenianą. Jedni uważają ją jako ważne ulepszenie, gdy drugim wydaje się budowa ta za kosztowną, łatwo ulegającą zepsuciu, a przytém że doglądanie przebiegu działania zbyt jest utrudnioném. Jeden jednakże fakt stanowczo przemawia za tą budową, mianowicie w zakładach Jarrow chemical Works (*South-Schields*), gdzie od dawna już wprowadzono ten system, zbudowano z kolei 3 takie ruchome piece, co z pewnością nie miałoby miejsca, gdyby pierwszy nie dał zadawalniających rezultatów. Od kilku lat rozpowszechniają się tego rodzaju ruchome piece młynkowe do wypalania sody coraz więcéj w Anglii [1]).

---

[1]) Porównaj „Dingl. polyt. Journal“ (1875), CCXV p. 67.

Soda surowa w przybliżeniu ma skład następujący:

węglanu sodu zawiera . . .	45
siarku wapnia	30
wapna	10
węglanu wapnia	5
obcych domięszek	10
	100

W Anglii używają znacznych ilości sody surowéj bez czyszczenia wprost do wyrobu mydła, szkła butelkowego i w zakładach sztucznego bielenia.

Ługowanie sody surowéj. Zamiana sody surowéj na sodę oczyszczoną za pomocą ługowania i odparowania.

a) Ługowanie sody surowéj. Ługowaniem oddziela się z sody surowéj węglan sodu od nierozpuszczalnych części, tak zwanych odpadków sodowych: wapna sodowego (sodakalk). 100 cz. surowéj sody zawiera:

części rozpuszczalnych w wodzie	45,0%
odpadków sodowych	58,7—
	103,7%

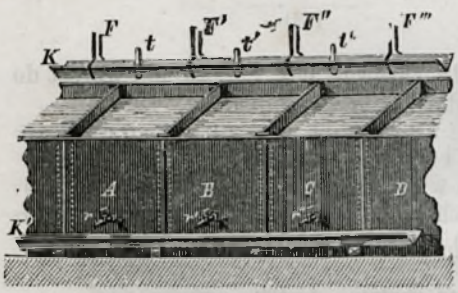
Odłamy sody surowéj angielskiéj są zwykle barwy ciemniejszéj, niż sody kontynentalnéj. Przed wyługowaniem wystawia się świeżo otrzymaną sodę na działanie powietrza i wilgoci przez 1 lub 2 dni, a w niektórych fabrykach nawet 10—12 dni, nietylko dla ostudzenia lecz dlatego, że na powietrzu soda surowa kruszeje i jest o wiele łatwiejszą do ługowania.

Najdawniejsza metoda ługowania sody polegała na tém, że sodę surową mielono na proszek, który odsiewano i mięszano z poczwórną ilością wody (na wagę). Skoro części nierozpuszczalne osadziły się, zlewano roztwór sody i oblewano nim nową ilość sody surowéj i t. d.; czynność tę powtarzano 3 do 4 razy. Jednocześnie zaś ług sodowy spuszczony z pierwszéj kadzi zastępowano czystą wodą, która daléj kolejno przechodziła z jednéj do drugiéj kadzi. Jak łatwo spostrzedz można, przy tego rodzaju postępowaniu nastręczały się liczne trudności. Rozpuszczające działanie wody miało miejsce tylko w chwili mięszania, a ztąd ilości sody, przechodzące do roztworu, nie mogły być znaczne, bez użycia znacznéj pracy ręcznéj, która i tak była już dosyć wielką przy tém postępowaniu i dlatego obecnie nigdzie się go już nie używa.

Również metoda prostego filtrowania w żadnym razie nie może być zalecaną z powodu, iż wymaga za wiele pracy. Ta metoda polega na tém, że sodę surową oblewa się wodą w skrzynkach posiadających fałszywe dno (z drzewa lub blachy) sitowato podziurawione, wzniesione ponad prawdziwém dnem 25 centymetrów. Figura 75 przedstawia szereg takich skrzyń A, B, C, D... z których każda ma długości 2 metry, szerokości 1,8 mtr. i wysokości 1,5 mtr. Skrzynie te stoją obok siebie na słabym podmurowaniu; nad niemi przechodzi drewniana rynna K podtrzymywana żelaznemi hakami F F' i opatrzona szpuntami t, t' t'', za pomocą których można puszczać wodę do skrzynek. Nakoniec pomiędzy fałszywém a rzeczywistém dnem znajdują się krany r, r' i r'', któremi można spuszczać ług do rynny K'. Kawały sody surowéj umieszczają się na dnie fałszywém tych skrzyń i poddają się powtarzanemu ługowaniu. Weźmy np. 3 skrzynki A, B i C, skrzynka A niech zawiera zupełnie świeżą sodę surową, skrzynka B sodę surową raz wy-

ługowaną, a skrzynka *C* sodę surową 2 razy ługowaną; do każdéj skrzynki rynną *K* nalewa się ostatniego najsłabszego ługu z poprzedniego ługowania i pozostawia się skrzynki w tym stanie przez 8 godzin; następnie ze wszystkich tych skrzynek przez krany *r*, *r' r''* i rynnę *K'* spuszcza się ług do spólnego zbiornika. Ług odchodzący ze skrzynki *A* posiada 30° B., lecz ług odchodzący ze skrzynek *B* i *C* jest o wiele słabszym i ztąd otrzymana mięszanina tych ługów w głównym zbiorniku pokazuje zaledwie 25° B. Następnie skrzynkę *D* ładuje się zupełnie świeżą nie ługowaną sodą surową i rynną *K* dopuszcza się do skrzynek *A*, *B* i *D*, wodę pozostałą z poprzedniego ługowania. Tym sposobem skrzynka *B* zostaje już ługowana po raz trzeci, skrzynka *A* po raz drugi, a skrzynka *D* po raz pierwszy; ług zaś otrzymany w zbiorniku znów przedstawia 25° B., czyli że tą metodą zawsze możemy przyjść do ługu posiadającego stałą gęstość 25° B. Skoro już każda ze skrzynek trzykrotnie była ługowana wodą zimną, nalewa się je wodą ogrzaną na 50 stopni, wystawia na jéj działanie przez 8 godzin, a następnie zléwa do właściwego zbiornika. Tą wodą, jak to powyżéj wzmiankowano, nalewały się najpierw skrzynki *A*, *B* i *C*.

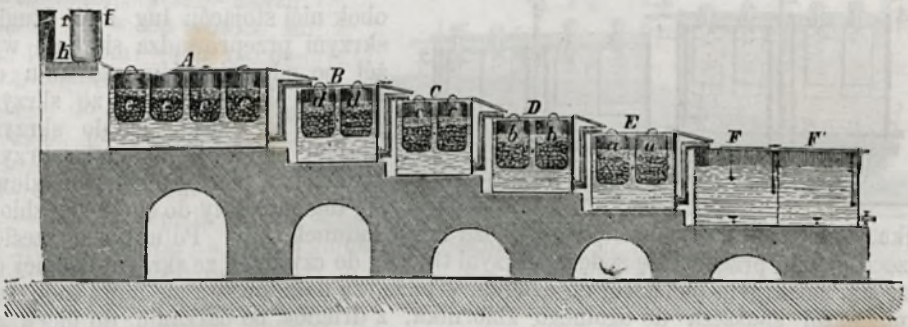
Fig. 75.



Przyrząd użyty do ługowania sody przez Clément Desormes składa się z szeregu skrzynek z blachy żelaznéj poustawianych obok siebie, stopniowo coraz wyżéj. Liczba tych skrzynek wynosi zwykle 12—14, lecz rysunek (fig. 76) przedstawia ich tylko pięć t. j. *A*, *B*, *C*, *D*, *E*. Najwyższa skrzynka *A* jest z żelaza lanego i dwa razy tak duża jak każda inna. W odległości około 15 centymetrów po nad dnem znajduje się w każdéj skrzynce osadzona rura, dwa razy zgięta w kolano, którą może odpływać ciecz z każdéj skrzynki wyżéj stojącéj do skrzynki bezpośrednio niżéj stojącéj, a więc z *A* do *B*, z *B* do *C* i t. d. Najniższa skrzynka *E* oddaje ciecz do skrzynek *F F'* w których się odstaje. Tego rodzaju naczyń jak *F F'* jest sześć i są one między sobą połączone za pomocą rur osadzonych w odległości około 3 cali od górnego brzegu. Sodę surową przeznaczoną do wyługowania, po doskonałém zmieleniu, pomieszcza się w sitowato podziurawionych naczyniach z blachy żelaznéj *f f*, *e e*, *d d*, i t. d. Chcąc rozpocząć ługowanie, najpierw nalewa się wodę gorącą w skrzynki żelazne zaczynając od najniższéj, a następnie w tejże najniższéj skrzynce *E* każde z naczyń sitowatych *a a* naładowywa się 50 kilogramami sody surowéj. Po upływie 25—30 minut wyjmują się te podziurawione naczynia naładowane sodą ze skrzynki *E* i zawieszają w skrzynce *D*, a do skrzynki *E* wprowadzają się nowe dwa naczynia sitowate, które naładowywa się znów świeżą sodą surową. Postępując tak daléj przychodzimy nakoniec do tego, że po upływie 8 godzin, jeżeli mieliśmy 14 skrzynek, to nietylko że już w skrzynce *A* znajdują się naczynia sitowate w które była ładowaną soda surowa, ale nawet niektóre z nich mogą być już wystawione na podstawę *k*, dla ocieknięcia, jako takie w których soda już zupełnie została wyługowaną. Po upływie pół godziny zdejmują się te naczynia z podstawki *k*, wyrzuca się z nich osad pozostały po wyługowaniu sody do wózków dla oddalenia go z fabryki, a na ich miejsce wystawiają się dwa inne takież naczynia ze skrzyni *A*, w któréj znów zawieszają się dwa następne ze skrzyni *B* i t. d. Podczas tego ługowania przez szereg tych skrzynek przepływa strumień wody w ten sposób, że za

każdym razem skoro w skrzynce *E* zawieszamy dwa świeże naczynia ze sodą, to do skrzyni *A* doléwamy dwa razy taką objętość wody, jak objętość nowo wprowadzonéj do ługowania sody. Skutkiem tego świeżo nalana woda wypycha cięższy roztwór zbierający się na dnie naczynia *A* przez rurę podwójnie kolankowato zgiętą do naczynia *B*, a ług ten gatunkowo lżejszy od już znajdującego się w tém naczyniu, zbiera się na powierzchni tego ostatniego i ciśnieniem swém wypycha znów najbardziéj stężony roztwór z naczynia *B* do *C* i t. d. Postępując tak daléj znajdujemy w naczyniu *E* roztwór najmocniéj stężony, który w ten sam sposób przechodzi do klarowników *F F'* i osadza w nich wszystkie stałe cząstki uniesione podczas całe-

Fig. 76.



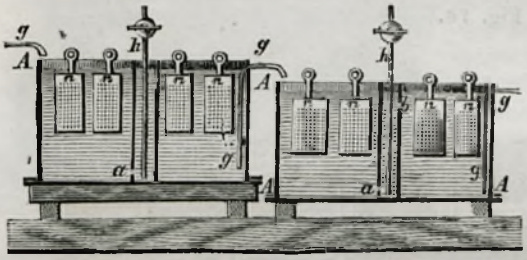
go przebiegu działania. Temperaturę wody w skrzynkach należy podtrzymywać na 40—50° C. lecz nie wyżéj, ponieważ jak się zwykle mówi, rozkłada się siarek wapnia. Dla utrzymania stałéj temperatury ogrzewają się skrzynki za pomocą rur parowych przechodzących mniéj więcéj w trzeciéj części wysokości skrzynek. Również za pomocą pary ogrzewają się i klarowniki *F F'*, aby w nich nie dopuścić krystalizowania soli. Sodę pomieszcza się w podziurawionych naczyniach w wyższéj części skrzynek, dlatego że jak powszechnie jest wiadomém, woda spotykając się z sodą nasyca się, lecz nasycony roztwór nie stanowi przeszkody w dalszém ługowaniu sody, albowiem jako cięższy opada na spód skrzynki, pozostawiając sodę wystawioną na działanie świeżéj wody; skutkiem czego ługowanie jest o wiele szybszém i dokładniejszém. Jeżeli cedzidła które ładują się sodą są tak wielkie że przenoszenie ich ręczne jest zbyt trudném, wtedy odbywa się to za pomocą wind, które mogą być rozmaitego rodzaju. Zwykle używa się windy umieszczonéj na pewnego rodzaju małym wagonie, przesuwającym się na szynach przeprowadzonych ponad szeregiem tych ługowników.

Figura 77 przedstawia dwa ługowniki nieco innéj budowy i nieco powiększone. Każda skrzynka jest przedzielona podwójną ścianą na dwa oddziały, łączące się z sobą za pomocą otworów *a* i *b*. W przedział pomiędzy podwójną ścianą wchodzi rura *h* i *h* doprowadzająca parę, a przez rury *g* i *g* przepływa ług z jednéj skrzynki do drugiéj. Cedzidła czyli podziurawione sitowato skrzynki żelazne, oznaczone są na téj figurze literami *n*, *n*. Ten rodzaj ługowników także znajduje zastosowanie w licznych fabrykach sody.

Według Dürre'go następujący przyrząd zasługuje na pierwszeństwo, przed tylko co opisanemi. Cztery skrzynie z lanego lub kutego żelaza, mające wysokości 1,65 mtr., szerokości 1,60 mtr. i długości 1,6 mtr., ustawiają się tarasowato i w każdą z nich nakłada się 10 cntr. sody surowéj pokruszonéj na kawałki

wielkości pięści, poczém nalewa się dostateczną ilość wody do dwóch najwyższych zimnéj, do trzeciéj ogrzanéj na 44° C., a do czwartéj najniższéj także ogrzanéj lecz aż do 56° C. Po upływie trzech godzin ze skrzyni najniższéj przekłada się sodę do skrzyni wyżéj bezpośrednio obok niéj stojącéj, ług z niéj spuszcza się do ogólnego zbiornika i wprowadza nowy ładunek sody, na który nalèwa się ług spuszczony ze skrzyni drugiéj i w przejściu ogrzany w odpowiednim zbiorniku na 56°, a do opróżnionéj skrzyni drugiéj wprowadza się ług ze skrzyni trzeciéj poprzednio w przejściu ogrzany w oddzielnym znajdującym się obok zbiorniku do 44° C. i następnie po upływie drugich trzech godzin, ze skrzyni drugiéj przenosi się sodę do skrzyni trzeciéj, bezpośrednio wyżéj obok niéj stojącéj; ług z téj drugiéj skrzyni przeprowadza się jak wyżéj po odpowiedniém ogrzaniu do skrzyni pierwszéj, sodę ze skrzyni drugiéj przenosi się do skrzyni trzeciéj, oblewa ją ługiem ze skrzyni czwartéj; z pierwszéj skrzyni zlewa się ług pozostały do ogólnego zbiornika, do skrzyni zaś znów się wprowadza nowy ładunek sody. Po upływie trzecich trzech godzin przenosi się sodę ze skrzyni trzeciéj do czwartéj, ze skrzyni drugiéj do trzeciéj, ze skrzyni pierwszéj do drugiéj; w pierwszą naładowywa się nową sodę, ług z pierwszéj spuszcza do ogólnego zbiornika; z drugiéj po ogrzaniu do pierwszéj skrzyni, z trzeciéj do drugiéj, z czwartéj do trzeciéj; do czwartéj nalèwa się świeżéj wody, a następnie po upływie czwartych trzech godzin wyrzuca się pozostały osad w czwartéj skrzyni, który już cztery razy był ługowany, a woda która nalana do czwartéj skrzyni przechodzi przez trzecią, drugą i nakoniec wychodzi z pierwszéj do ogólnego zbiornika, posiada stałe zagęszczenie 24° B. Tym sposobem czas ługowania według téj metody trwa 12 godzin, a cztery szeregi takich skrzyń wraz z przynależnemi przyrządami do ogrzewania przechodzących ługów stanowią cały przyrząd.

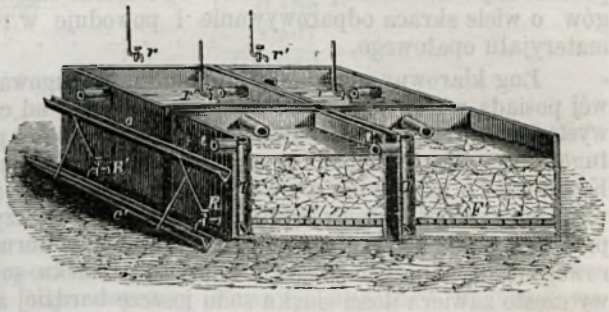
Fig. 77.



Jednakże dopiéro James Shanks rozwiązał w sposób zupełnie racyjonalny i ekonomiczny, zadanie ługowania sody surowéj. Nowy ten sposób, czyli tak zwane metodyczne ługowanie opiera się na tym fakcie, że nasycony roztwór jest gęstszy od czystéj wody i że wyższy słup nienasyconego roztworu może być zrównoważony niższym słupem nasyconego roztworu. Opierając się na téj zasadzie ustawia się obok siebie 4—8 kadzi na jednéj powierzchni. Woda przechodząc przez te kadzie kolejno z jednéj do drugiéj, ługuje sodę i staje się coraz gęstszą; ztąd gdy pierwsza kadź zawiera prawie czystą wodę, ostatnia zawiera roztwór najbardziéj nasycony; azatém w pierwszéj słup wody jest najwyższym, w ostatniéj zaś najniższym. Jakkolwiek zatém wszystkie kadzie stoją na jednym poziomie, to jednakże przy słabym odpływie najbardziéj nasyconego ługu z kadzi ostatniéj, pomimo przybywania ciągle świeżéj wody do kadzi pierwszéj, wysokości w kadziach będą stopniowane. Kadzie (fig. 78) mają po 2,6 mtr. długości i szerokości, a 2 metry głębokości i posiadają fałszywe dno z podziurawionéj blachy spoczywające na żelaznym ruszcie. Od dna aż do wierzchu przechodzi rura blaszana na obu końcach otwarta, dolny jéj koniec jest ukośnie ścięty, a przy wierzchołku posiada boczne ramię t, przechodzące do sąsiedniéj kadzi. Za pomocą rur wodociągowych r, r', r, r opatrzonych kranami, można napuścić wody do każdéj z tych kadzi, a za pomocą kranów R i R' mo-

żna spuścić ług do rynny c'. Cztery przemywania według zasady wystarcza. Zastanówmy się nad czterema kadziami przedstawionemi na figurze. Jedna z tych kadzi zawiera sodę, która już trzy razy była ługowaną, a zatém zawiera tylko bardzo małe ilości soli rozpuszczalnych i dlatego ta kadź (I) zawiera najsłabszy ług, który odciągnąwszy wszystkie zawarte w niéj rozpuszczalne sole przechodzi do kadzi (II) zawierającéj sodę dwa razy tylko ługowaną, a z téj kadzi przechodzi do kadzi (III) zawierającéj zaledwie raz jeden ługowaną sodę; nakoniec z téj ostatniéj przechodzi do kadzi czwartéj napełnionéj zupełnie świeżą sodą i z téj uchodzi już wprost do zbiornika. Gdy już można uważać sodę zawartą w pierwszéj kadzi jako wyługowaną, wyjmuje się pozostałość, a strumień wody przechodzący przez kadzie zmienia się w ten sposób, że gdy przedtém woda za pomocą kranu r wchodziła z wodociągu do kadzi pierwszéj, następnie przesączona przez sodę i dno fałszywe przechodziła za pomocą rury blaszanéj ukośnie u spodu ściętéj do kadzi drugiéj, a z téj w tenże sam sposób do kadzi trzeciéj, a następnie czwartéj; to w téj chwili, skoro kadź pierwsza na miejsce wydobytych osadów wyługowanéj sody naładowaną została zupełnie świeżą sodą, przerywa się dotychczasową komunikacyję między kadziami (I) i (II), zatykając szpuntem łączące je rury, a otwiera się kran r', którym z wodociągu przypływa świeża woda do kadzi (II) i otwiera się rurę łączącą kadź czwartą z pierwszą, zamyka się kran R odprowadzający ług z kadzi (IV) do rynny prowadzącéj do ogólnego zbiornika ługu, a otwiera się takiż sam kran R' od kadzi (I) obecnie zawierającéj najmniéj wyługowaną sodę. Tym sposobem pierwsza kadź przyjmuje rolę czwartéj, druga pierwszéj, trzecia drugiéj, a czwarta trzeciéj; i gdy mówiliśmy przedtém, że kadź pierwsza ma sodę już trzy razy przemywaną, druga dwa razy przemywaną, trzecia raz jeden przemywaną, a czwarta świeżą zupełnie, to z powodu téj zmiany kadzi do któréj przypływa woda i z któréj odpływa ług, a daléj z powodu wprowadzenia nowego ładunku sody i działania inaczéj stężonego roztworu na sodę każdéj kadzi, nazywać będziemy sodę drugiéj kadzi jako trzy razy przemywaną, sodę trzeciéj kadzi jako dwa razy przemywaną, a sodę czwartéj kadzi już nie jako sodę świeżą, lecz jako sodę raz przemywaną. Przy tym rozkładzie roboty soda najbardziéj wyługowana spotyka się z wodą najmniéj nasyconą; według téj metody w danym czasie można wyługować tém większą ilość sody, im większą ilość kadzi zestawimy w tego rodzaju szeregi. W każdym razie nie należy zapominać, że aby osiągnąć jaknajwiększe korzyści przy ługowaniu według tego sposobu, nie można przekraczać pewnych granic, osiągniętych praktyką i oznaczonych stosunkiem liczby skrzynek do szybkości przepływu wody. Ług odchodzący uważa się za dostatecznie stężony, skoro posiada c. wł. 1,27—1,28 i wtedy stopa kubiczna ługu (0,028 mtr. kub.) zawiera 4,5—4,95 kilogr. ciał stałych czyli około 13,5%. Korzyści z tego rodzaju ługowania ze względu na fabrykacyję są następujące: 1) oszczędza się znaczną ilość roboty ręcznéj, ponieważ nie potrzeba przekładać sody surowéj z jednéj kadzi do drugiéj, gdyż soda od początku do końcu ługowania pozostaje w téj samej kadzi; 2) z powodu iż soda ciągle pozostaje na

Fig. 78.



tém samém miejscu otoczona wodą niculegając wstrząsaniu towarzyszącemu zwykle w poprzednich metodach przy przenoszeniu jéj z naczynia do naczynia, nie zbija się na błotnistą, gliniasta massę, najbardziéj utrudniającą ługowanie; lecz nawet niejako hydrostatycznie podtrzymywana otaczającą ją wodą, staje się porowatą, ułatwia przystęp do swego wnętrza i tym sposobem nietylko że łatwiéj, ale i dokładniéj się ługuje; 3) ponieważ strumień wody przechodzi z góry ku dołowi, przeto łatwiéj ze sobą zabiera rozpuszczoną sodę; ztąd niewielką ilością wody i w znacznie krótszym czasie można dokładniej ługować, niż gdyby strumień przechodził od dołu ku górze; 4) z powodu iż ługowanie to odbywa się bardzo szybko i bez przerwy, przeto soda ochranianą zostaje od szkodliwego działania na nią nierozpuszczalnych siarków metalicznych, które przy ługowaniu sody stopniowo przechodzą w siarki rozpuszczalne; 5) znaczne zagęszczenie tak otrzymanych ługów o wiele skraca odparowywanie i powoduje w ten sposób ważną oszczędność materyjału opałowego.

Ług klarowny otrzymany za pomocą wyługowania i odstania się sody surowéj posiada własności bardzo zmienne, zależnie od czasu przez jaki soda surowa wystawioną była na działanie powietrza, jak długo i przy jakiéj temperaturze była ługowaną tak, iż niéma jeszcze żadnych ogólnych danych w tym przedmiocie. Kynaston, Scheurer-Kestner i J. Kolb okazali, że soda surowa nie zawiera sody gryzącéj, lecz że takowa tworzy się z węglanu sodu dopiéro przy ługowaniu działaniem wapna. Również w normalnie otrzymanéj sodzie surowéj można napotkać zaledwie tylko ślady siarku sodu, gdy tymczasem ług sodowy często zawiera ilości siarku sodu jeszcze bardziéj zmienne niż sody gryzącéj, co tylko zależy od rodzaju ługowania. Najczęściéj ług zawiera tylko jednosiarek sodu, gdyż w razie utworzenia się wielosiarku zostaje tenże z łatwością, działaniem obecnéj sody gryzącéj, rozłożony na jednosiarek. Żelazo występuje w sodzie surowéj jako tlennik i dopiéro przy działaniu siarku sodu przechodzi w siarek żelaza, który rozpuszcza się w obecnym roztworze siarku sodu barwiąc ług na zielono lub żółtobrunatno. Tworzenie się sody gryzącéj jest niezależném od ilości wody użytéj do ługowania, gdy ilość powstałego siarku sodu wzrasta, jak już wyżéj było wspomniane z ilością wody, czasem trwania ługowania, temperaturą i zagęszczeniem roztworu; to ztąd pochodzi, że siarek wapnia pod działaniem wody rozpada się na siarkowodan wapnia i wodan wapnia (wodan tlenku wapnia CaO_2H_2), a siarkowodan wapnia daje z sodą gryzącą (wodanem tlenku sodu NaHO) siarek sodu i wodan wapnia i to tém łatwiéj, im ług był bardziéj stężonym. Im znów ług jest słabszy a temperatura wyższa i czas ługowania dłuższy, tém łatwiéj węglan sodu rozkłada się z siarkiem wapnia na siarek sodu i węglan wapnia. Jestto jedna z przyczyn dla któréj przy racyjonalném ługowaniu w kadziach zawierających już kilkakrotnie przemytą sodę używa się wody zimnéj, a w pozostałych kadziach ogrzanego ługu.

Z prac J. Kolba wypada ten ważny dla praktyki wniosek, że ługowanie sody powinno trwać jaknajkrócéj, odbywać się jak najmniejszą ilością wody i przy temperaturze jak najniższéj. Byłoby zatém olbrzymim postępem dla fabrykacyi sody, gdyby udało się wynaleźć przyrząd, przy pomocy którego możnaby ługować sodę surową na zimno w ciągu kilku godzin (a nie tak jak to obecnie ma miejsce w ciągu jednego dnia) i przy użyciu którego możnaby otrzymywać odrazu stężony ług. Tym sposobem ług ten byłby zupełnie wolny od siarku sodu, obok innych korzyści jakieby ztąd osiągnąć się dało.

Jako przykład składu ługu otrzymanego z sody surowéj może służyć następująca analiza, dokonana w fabryce produktów chemicznych Matthes'a i We-

b e r a w Duisburgu nad Renem. C. wł.=1,25; 1 litr zawierał 313,9 grm. części stałych, w 100 częś. wag. w których było:

węglanu sodu.	71,250
wodanu tlenku sodu. . .	24,500
chlorku sodu	1,850
siarkonu sodu.	0,102
podsiarkonu sodu . . .	0,369
siarku sodu	0,235
cyjanku sodu	0,087
glinki	1,510
krzemionki	0,186
żelaza	ślady
	100,089

Ług surowy z klarownika w Rhenanii pod Akwisgranem posiadał c. wł 1,252 i zawierał w 1 litrze 311 gramów części stałych.

Odparowywanie ługu.

Ług klarowny otrzymany przez osadzenie się mętów w klarownikach, zawiera głównie węglan sodu i sodę gryzącą, a oprócz tego sól kuchenną i inne sole sodowe w małéj ilości. Godną uwagi jest obecność siarku żelaza i siarku sodu, gdyż ztąd pochodzi zabarwienie soli otrzymywanéj skutkiem odparowania. Gdyby ług był odparowywany zaraz po wyjściu z ługowników, to w skutek zawieszenia siarków otrzymana sól byłaby jeszcze silniéj zabarwioną. Dlatego też aby ułatwić osadzanie się tego połączenia żelaza, szkodliwego dla celów przemysłowych, ług przychodzący do klarowników należy ostudzić, rozcieńczyć i zostawić go w nich przez czas dłuższy. Jednakże siarek ten może być oddalonym jeszcze za pomocą utlenienia powietrzem atmosferyczném, jak to jest praktykowane mianowicie w Anglii, według metody podanéj przez G o s s a g e' a. Do utleniania używany czasem także bywa chlorek wapna, najczęściéj jednak służy do tego saletra chilijska. Także proponowano w tym celu używanie jakiéj soli ołowianéj, lub też tlenniku miedzi, albo wreszcie syderytu. Ponieważ według badań J. K o l b a siarek żelaza jest nierozpuszczalny ani w sodzie kaustycznéj, ani w węglanie sodu, to za dodaniem siarczanu tlenku żelaza można rozłożyć ten podwójny siarek żelaza na siarek żelaza i siarczan sodu. Jednakże właściwie mówiąc tutaj nie siarczan żelaza rozkładałby ów podwójny siarek żelaza, lecz węglan żelaza powstały w skutek zetknięcia się siarczanu żelaza z węglanem sodu. Siarek żelaza osadza się w tym razie bardzo szybko pozostawiając ług zupełnie klarowny, dostarczający zupełnie białéj soli.

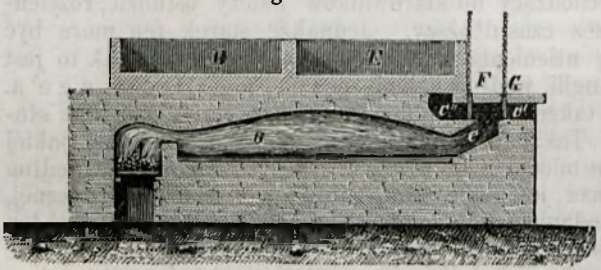
Odparowywanie ługu odbywa się w dwojaki sposób:

1) albo odparowywa się ług odrazu do suchości nie pozostawiając żadnego ługu pokrystalicznego i w takim razie otrzymuje się produkt zawierający wszystkie zanieczyszczenia, jakie były w ługu nie wyjmując nawet sody gryzącéj;

2) albo odparowywa go się cząstkowo (w podobny sposób jak przy soli kuchennéj, porównaj wyżéj), t. j. odparowywa się ług tylko do pewnego stopnia, a mianowicie dopóty, dopóki przy ciągłém wrzeniu ługu nie zacznie się osadzać węglan sodu pod postacią białego proszku składu $Na_2CO_3+H_2O$, tworząc tak zwaną s ó l s o d o w ą (*Sodasalz*). W miarę jak się osadza ta proszkowata soda zbiera się ją za pomocą czerpaków, a do kotła ciągle dodaje świeżego ługu albo wprost z ogólnego zbiornika, albo z kadzi bezpośrednio nad nim stojącéj i to niekiedy bez przerwy całemi miesiącami, dopóki osadza się dostatecznie czysty węglan

sodu. Łatwo jest pojąć że początkowo ilość węglanu sodu bardzo silnie przeważa w ługu, następnie jednak stosunek ten coraz bardziéj się zmniejsza i ztąd soda osadza się coraz mniéj czysta; gdyż z każdą chwilą wraz z nią osadza się coraz więcéj soli kuchennéj, siarczanu sodu, a i przylegający do niéj ług coraz więcéj zawiera w sobie tych zanieczyszczeń. Pozostający ług pokrystaliczny czyli tak zwany czerwony (*Rothlauge*), zawiera prawie wyłącznie sodę gryzącą i siarek sodu, ponieważ z powodu obecności tych soli w bardzo znacznéj ilości współczynnik rozpuszczalności innych soli w tym ługu zredukowanym zostaje prawie do zera. Zebraną sodę jaknajstaranniéj się odsącza zwykłym sposobem lub téż za pomocą odśrodkowców i następnie rozgarnia się na trzonie pieca płomienistego opalanego koksem, suszy i przepala ciągle mięszając, aby utlenić siarek sodu i otrzymać zupełnie biały produkt, który tą drogą otrzymany nosi w handlu nazwę s o d y p a l o n é j czyli k a l c y n o w a n é j. W handlu znane są różne gatunki téj sody; bywa ona rozmaitéj dobroci i zawiera rozmaite ilości czystego węglanu sodu, co zależy od tego, kiedy soda była wyczerpywaną w czasie odparowywania. Soda najpierw osadzająca się (pierwszy osad) jest najczystszą, przy dalszém odparowywaniu, jak już powiedziano, osadza się sól coraz mniéj czysta i liczba gatunków sody jest wreszcie zupełnie zależną od woli fabrykanta. Najczęściéj fabrykanci oddzielają między sobą gatunki produktu w miarę ubytku sody o każde 5% i zwykle skład sody według tego bywa oznaczany. Sodę zawierającą 90 procentów czystego węglanu sodu nazywają sodą d z i e w i ę ć d z i e s i ę c i o g r a d u s o w ą czyli dziewięćdziesięciostopniową; sodę zawierającą 70% węglanu sodu, zowią siedmdziesięciostopniową i t. d. Pozostała liczba procentów oznacza zanieczyszczenie solą kuchenną, siarczanem sodu i niewielką ilością siarkonu sodu powstałego przy przepalaniu.

Fig. 79.



Jeżeli soda ma być otrzymaną za pomocą jednorazowego całkowitego odparowania ługu, to używa się do tego pieców płomienistych (fig. 79), na których trzonie jest ubita gruba warstwa sody, aby cegły uchronić od zetknięcia z odparowywanym ługiem. Skoro za pomocą koksu palonego w ognisku *A* piec rozgrzanym zostanie do czerwoności, spuszcza się z panwi *D* i *E* ług zagęszczony na 33° B. Za zetknięciem się ługu z rozpalonym trzonem następuje gwałtowne wrzenie, massa wznosi się, opada i z łatwością się suszy, a następnie za pomocą mięszania żelaznemi gracami doprowadza do stanu proszkowatego. Skoro otrzymano dostateczną ilość soli, przerywa się dopływ świeżego ługu i wygarnia się z pieca suchą sól. Za pomocą klap *F* i *G* i kanałów *C* i *C'* można produkty spalenia albo puścić wprost do komina, albo podprowadzić pod panwie *D* i *E*. Według analiz J. B r o w n a s ó l s o d o w a otrzymana skutkiem całkowitego odparowania surowego ługu zawiera:

	I.	II.
węglanu sodu	68,907	65,513
wodanu sodu.	14,433	16,072
siarkonu sodu	7,018	7,812
tiosiarczanu sodu . . .	2,231	2,134
siarku sodu -	1,314	1,542

	I.	II.
chlorku sodu	3,972	3,862
glinianu sodu	1,016	1,232
krzemianu sodu. . . .	1,030	0,800
ciał nierozpuszczalnych .	0,814	0,974
	100,735	99,941

Następnie taką sodę silnie ogrzewa się w piecu płomienistym, przyczém część siarku sodu przechodzi w siarkon sodu, a część wodanu sodu w węglan sodu. W tym stanie wychodząca z pieca soda jest już gotowa do sprzedaży. W wielkich fabrykach sody w New-Castle i okolicach, rozpuszczają tę sodę i nasycają kwasem węglanym tak, iż soda tamtejsza zawiera jeszcze mniéj sody gryzącéj.

Soda otrzymana według metody powyżéj już opisanéj, za pomocą odparowania roztworu tylko do pewnego stopnia, a następnie zbierania białego proszku składu $CO_3Na_2+H_2O$ jest o wiele lepszą od sody otrzymywanéj za pomocą zupełnego odparowania roztworu do suchości.

Co się tyczy mechanicznéj strony odparowywania ługu sodowego, to obecnie współzawodniczą ze sobą dwa sposoby. Pierwszy z nich polega na ogrzewaniu górnéj powierzchni roztworu w czworograniastych panwiach z blachy kotłowéj, wmurowanych w piec płomienisty. Przy tym sposobie tworzy się na powierzchni roztworu skorupa solna, którą robotnik przebija, osadzoną sodę zbiera na pochyłą deskę do osiąknięcia i tym sposobem odsłania świeżą warstwę ługu do odparowywania. Ten sposób jest ekonomiczny i bardzo łatwy w zastosowaniu, lecz ma te wady, że kwaśne produkta powstałe przy paleniu, jak kwas węglany i kwas siarkawy spotykają się z alkaliczną sodą zmieniając ją najpierw w węglan, a następnie w siarkon sodu, który daléj utleniając się przechodzi w siarczan sodu. Według drugiego sposobu postępowania ciepło działa na dno panwi. W tym razie stykanie się produktów spalenia z ługiem jest usunięte, lecz z drugiéj strony cierpi na tém bardzo panwia, gdyż trzeba szczególnych środków ostrożności, aby przy odparowywaniu uchronić ją od przepalania się, albowiem w niektórych miejscach osadza się soda będąca złym przewodnikiem ciepła. G a m b l e, aby uniknąć tego osadzania się sody na ścianach panwi, zbudował kocioł szczególnéj formy w przecięciu zupełnie podobny do czółna i ztąd nawet zwany k o t ł e m c z ó ł e n k o w y m (*Bootpfanne*). Płomień, albo téż co najczęściéj bywa, stracone ciepło pieców sodowych obchodzi boki téj panwi, w ten sposób ku sobie pochylone, że soda osadzająca się przy parowaniu, z łatwością po nich zsuwa się ku środkowemu zwężeniu, zkąd podobnie jak przy odparowywaniu soli kuchennéj natychmiast zostaje wyczerpywaną i odsączaną.

Według pierwszéj, czy według drugiéj metody otrzymana soda, zawsze idzie jeszcze do pieca płomienistego dla utlenienia siarku sodu na siarkon i siarczan i dla zamiany sody gryzącéj w węglan sodu. Taka soda jest szarawo zabarwioną i dlatego rozpuszcza się ją za pomocą pary w jaknajmniejszéj ilości wody, odstawia się do sklarowania, zléwa klarowany ług i powtórnie odparowywa do suchości. Tym sposobem otrzymuje się sodę zupełnie białą, czyli tak zwaną s o d ę r a f i n o w a n ą. Według R a l s t o n a można otrzymać jeszcze czystszą sodę przemywając ją metodycznie zimnym nasyconym ługiem zupełnie czystéj sody. Ług taki rozpuszcza tylko obce domieszki jak chlorek sodu, siarkon i siarczan sodu, gdy tymczasem w ę g l a n s o d u pozostaje zupełnie czysty.

Jak wyżéj było powiedzianém przy metodzie 2) odparowywa się ług nie do suchości, lecz tylko do pewnego stopnia oznaczonego przez doświadczenie, i czerpie się osadzające kryształy. Zmieniając dowolnie stosunek objętości parowa-

nego ługu do ilości sody jaką zawiera, otrzymuje się produkty różnéj czystości. Zagęszczając ług zwyczajny wychodzący ze zbiornika (c. wł. 1,286) do $^{7}/_{12}$ jego objętości, otrzymuje się sodę, która zawiera zaledwie 57% czystego węglanu sodu. Po odparowaniu zaś daléj pozostałego ługu aż do $^{3}/_{7}$ jego objętości, czerpana soda zawiera tylko 50% czystego węglanu sodu. Pozostały zaś ług daje po odparowaniu do suchości produkt bardzo gryzący, zawierający wszystkie rozpuszczalne zanieczyszczenia. K u l h m a n n w Lille otrzymuje te cząstkowe produkta wprost przez odparowanie w stopniowanych panwiach. Oczyszczania ługu surowego można dokonywać bez używania ognia, filtrując go (według G o s s a g e' a 1853 r.) przez wieże koksowe, w których spotykałby się ze strumieniem powietrza dążącym w kierunku przeciwnym. Tym bowiem sposobem siarek sodu z łatwością zostaje utlenionym, a siarek żelaza zatrzymanym przez koks.

Według analiz T i s s a n d i e r a (1869 r.) skład sody rafinowanéj bywa następujący:

	1.	2.	3.	4.	5.
wilgoci	2,22	3,11	1,15	1,00	0,40
części nierozpuszczalnych .	0,12	0,22	0,08	—	0,06
chlorku sodu	12,48	6,41	3,28	2,11	0,99
siarczanu sodu	8,51	3,25	2,15	1,50	0,35
węglanu sodu	76,67	87,01	92,34	95,39	98,20
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Gatunki sody zawierające wodan tlenku sodu, mają według T i s s a n d i e r a następujący skład:

	1.	2.	3.	4.
wilgoci	2,10	1,50	2,48	1,38
części nierozpuszczalnych .	0,12	0,11	0,21	0,09
chlorku sodu	4,32	2,43	3,50	4,11
siarczanu sodu.	8,80	1,62	2,15	2,50
węglanu sodu	82,47	88,09	84,54	81,67
wodanu sodu	2,11	6,25	7,12	10,25
	100,00	100,00	100,00	100,00

Dla otrzymania sody w kryształach, czyli s o d y k r y s t a l i c z n é j składu $CO_3Na_2+10H_2O$ (zawierającéj 63% wody) należy sodę paloną rozpuścić w wodzie gorącéj aż do jéj nasycenia, otrzymany roztwór odklarować przez pozostawienie go w spokoju, a następnie przelać go w naczynia żelazne w celu ostudzenia; przyczém soda krystalizuje w wielkie kryształy. Zwykle rozpuszcza się sodę w kotłach z blachy żelaznéj kształtu ostrokręgowego (fig. 80), w które przez rurę *C* wprowadza się strumień pary. Sodę przeznaczoną do ługowania umieszcza się w sitowato podziurawioném naczyniu *D*, które za pomocą windy może być podnoszone lub opuszczane. Ługowania dokonywa się tu w następujący sposób: za pomocą rury *B* napuszcza się wody w kocioł *A* do trzech czwartych jego objętości, następnie skrzynkę *D* naładowywa się sodą, zanurza w wodę i przez rurę *C* doprowadza się parę. Wówczas następuje szybkie podniesienie się temperatury i soda rozpuszcza się z łatwością. Skoro ług dojdzie do gęstości 30° do 32° B. spuszcza się go do naczyń krystalizacyjnych zrobionych z czarnéj blachy, mających długości 5 metrów, szerokości 2 mtr. i głębokości 0,45 mtr. i wystawionych na przewiew powietrza. Przy zwykłéj temperaturze krystalizacyja kończy się po upływie 5—6 dni. Pozostały ług pokrystaliczny odlewa się za pomocą otworów znajdujących się

na dnie naczyń, przerabia na gorsze gatunki sody, a osadzone na ścianach kryształy zbierają się i jeszcze raz przekrystalizowywują, co uskutecznia się rozpuszczając poprzednio kryształy w kotłach z blachy żelaznéj *A* (fig. 81), ogrzewanych wprost płomieniem ogniska *C*. Za pomocą kanałów *D* płomień może obejmować kocioł ze wszystkich stron. Kocioł ten najpierw ładuje się kryształami sody, następnie przez rurę *B* napuszcza się trochę wody i nakoniec ogrzewa. Woda krystalizacyjna całkowicie wystarcza do zupełnego stopienia się sody, a skoro to nastąpi przerywa się dalsze ogrzewanie, przykrywa kocioł pokrywą drewnianą i pozostawia ciecz do sklarowania. Poczém roztwór przelewa się za pomocą lewara do zbiornika, a z tego ostatniego do czworograniastych skrzynek z lanego żelaza, mających w przecięciu 40—50 ctm. W tych skrzynkach następuje krystalizacyja

Fig. 80.

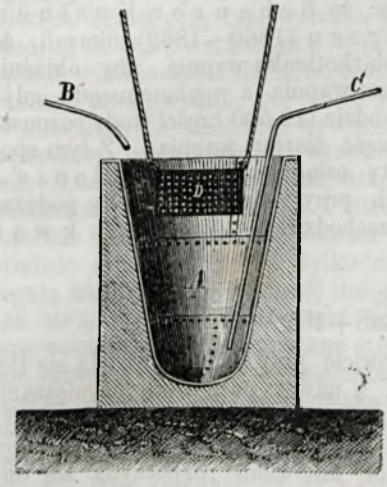
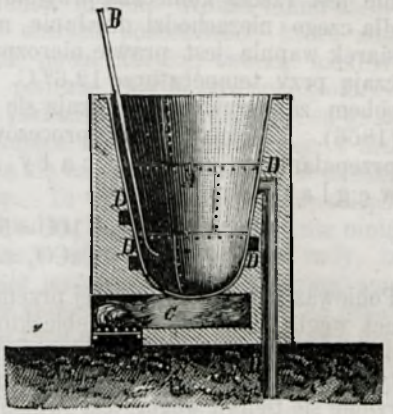


Fig. 81.



kończąca się w ośm dni. Krystalizacyi téj wiele dopomódz można zawieszając w ługu sztabę żelazną szeroką na 6—9 ctm. Skoro krystalizacyja już się ukończyła, ług pokrystaliczny został odlany, pogrąża się skrzynki w wodę wrzącą, przezto kryształy od strony ścian cokolwiek stapiają się i należy tylko przewrócić skrzynkę, aby wydobyć całą massę krystaliczną osadzoną w skrzynce. Wydobyte kryształy powinny być pozostawione do odcieknięcia, rozkruszone, wysuszone w izbach ogrzanych na 15—18° C. i natychmiast zapakowane w beczki dla uchronienia od zwietrzenia.

Stan krystaliczny sody przedstawia gwarancyję wielkiéj czystości, za to ogólniejszemu zastosowaniu sody w tym stanie stoi na przeszkodzie ta okoliczność, iż obecność znacznéj ilości wody krystalizacyjnéj o wiele podnosi koszt jéj przewozu. Jednakże pomimo tego w Anglii soda krystaliczna jest nierównie więcéj używaną niż we Francyi i Niemczech, gdzie pominąwszy jéj zastosowanie do farmaceutycznych potrzeb, używa się tylko wtedy, jeżeli soda gryząca, zwykle znajdująca się przy sodzie palonéj, jest szkodliwą.

Teoryja tworzenia się sody. Proces chemiczny tworzenia się węglanu sodu według metody L e b l a n c a, został wyjaśniony dopiéro w ostatnich czasach przez prace G o s s a g e' a i S c h e u r e r - K e s t n e r a. Dawniéj przyjmowano,

według objaśnienia podanego przez Dumasa, że przy przepalaniu węglanu wapnia, siarczanu sodu i węgla, ten ostatni tworząc tlenek węgla redukuje siarczan sodu na siarek sodu, który spotykając się z węglanem wapnia przechodzi w węglan sodu, a siarkę oddaje wapnu wywołując tworzenie się siarkotlenku wapnia i wydzielanie się kwasu węglanego, według równań:

a) $Na_2SO_4+4C=Na_2S+4CO$;
b) $2Na_2S+3CaCO_3=2Na_2CO_3+CaO2CaS+CO_2$.

Według poglądów Ungera, z któremi do pewnego stopnia zgadzają się też i poglądy E. Koppa (1865 r.), siarczan sodu przechodzi w siarek sodu, a węglan wapnia utraca kwas węglany i dopiéro skutkiem odczynu między siarkiem sodu a wapnem gryzącém, następuje tworzenie się sody gryzącéj i siarkotlenku wapnia, a wytworzona soda zamienia się na węglan sodu z powodu obecności węgla, który przy przepalaniu mięszaniny spala się na kwas węglany. Ten pogląd zdaje się być najbliższym prawdy, zachodzi tylko ta okoliczność, że Scheurer-Kestner, Dubrunfault, J. Kolb i Th. Petersen (1860—1869) okazali, że nie jest rzeczą konieczną przyjmować istnienie siarkotlenku wapnia, aby objaśnić dla czego niezachodzi działanie między siarkiem wapnia a węglanem sodu, gdyż siarek wapnia jest prawie nierozpuszczalny w wodzie (12,500 części wody rozpuszczają przy temperaturze 12,6° C. zaledwie 1 część siarku wapnia). Z tym sposobem zapatrywania zgadzają się też i rezultaty osiągnięte przez Pelouze'a (1866). Zatém w szeregu procesów chemicznych przy tworzeniu się sody podczas przepalania mięszaniny, cały węgiel przechodziłby tylko w kwas węglany, mianowicie:

a) $5Na_2SO_4+10C=5Na_2S+10CO_2$;
b) $5Na_2S+7CaCO_3=5Na_2CO_3+5CaS+2CaO+2CO_2$.

Ponieważ jednak podczas téj przemiany a mianowicie przy końcu wydziela się tlenek węgla, który się pali niebieskim płomieniem, a nawet po wydobyciu mięszaniny stopionéj z pieca wydzielanie się gazu nie ustaje, to jakolwiek mógłby on być tylko produktem dalszego rozkładu, w równaniu nie może być pominiętym. Tworzenie się tlenku węgla jest właśnie wielkiéj wagi, albowiem rozpoczyna się ono wtedy, gdy stop dosięgnie dostatecznéj temperatury i ukończy się główne działanie. Doświadczenia Ungera okazały, nie pozostawiając żadnéj wątpliwości, że przy przemianie siarczanu sodu działaniem węgla, nie wydziela się nic innego jak tylko kwas węglany. Ztąd tlenek węgla nie tworzy się przy przemianie siarczanu sodu, lecz tylko może pochodzić z rozkładu nadmiaru krédy lub kamienia wapiennego węglem. Odtlenienie węglanu wapnia przez węgiel następuje dopiéro przy temperaturze znacznie wyższéj niż odtlenianie siarczanu sodu, następuje ono zatém po ukończeniu głównego działania i w tym stanie musi już być gotową cała ilość węglanu sodu jaka się z danéj ilości siarczanu sodu w ten sposób może wytworzyć. Ztąd właściwie są trzy fazy procesu zachodzącego przy wyrobie sody.

a) Najpierw odtlenia się siarczan sodu działaniem węgla na siarek sodu i wydziela się kwas węglany ($Na_2SO_4+2C=Na_2S+2CO_2$).

b) Daléj następuje podwójny rozkład między utworzonym siarkiem sodu i węglanem wapnia ($Na_2S+CaCO_3=Na_2CO_3+CaS$).

c) Wreszcie cząstkowe (oziębieniem powstrzymane) odtlenienie węglem węglanu wapnia, użytego w nadmiarze ($2CaCO_3+2C=2CaO+4CO$). Utworzone w ten sposób wapno gryzące powoduje przy ługowaniu tworzenie się sody gryzącéj.

Teoryja wymaga przecięciowo na 100 części siarczanu tylko 20 części węgla. Jednakże zwykle używany nadmiar węgla (40—75%) przedstawia dwojaką korzyść:

raz iż wynagradza niedokładność roboty i przeszkadza tworzeniu się tlenku sodu; z drugiéj strony użycie jego w nadmiarze, a ztąd dalsze odtlenienie węglanu wapnia i wydzielanie się tlenku węgla pozwala z łatwością utrafić chwilę, w któréj główny proces się ukończył, a jest to tém ważniejsze, iż stop musi być usunięty z pieca zanim ustanie wydzielanie się tlenku węgla.

Zużytkowanie odpadków sodowych.

Zużytkowanie odpadków sodowych. Jak już powyżéj było wzmiankowaném pomimo wielolicznych prób, pominąwszy sodę otrzymywaną z kryolitu i przy wyrobie saletry konwersyjnéj, całą niezmierną ilość sody, sody gryzącéj i dwuwęglanu sodu jaką się obecnie wyrabia, otrzymuje się prawie wyłącznie według metody Leblanca. Pierwszeństwo jakie ta metoda ma w praktyce przed innemi, zawdzięcza jedynie tworzeniu się odpadków sodowych, od których z łatwością za pomocą ługowania mogą być oddzielone zawarte w nich alkalija. Z drugiéj strony te zwykle bywają uważane za ujemną stronę téj tak ważnéj gałęzi przemysłu chemicznego. Ogromna ilość siarki biorąca udział przy tym wyrobie, przechodzi do odpadków i to do tego stopnia, że według A. Oppenheima w fabryce sody w Dieuze (w Lotaryngii), giną w ten sposób wielkie ilości siarki ocenione na 43 milionów marek. Każda tonna otrzymanego alkali wydaje nie mniéj jak $1^1/_2$ tonny stałych pozostałości, które ztąd w niezmiernych ilościach wywożone, zwykle tuż po za fabrykę, tworzą niekiedy prawdziwe góry znacznéj wysokości. Te góry podczas upałów wydzielają olbrzymie ilości siarkowodoru, najnieznośniejszego i szkodliwego dla sąsiedztwa gazu. Nakoniec woda deszczowa i strumienie dotykające tych wzgórz ługując z nich znaczne ilości siarku i wielosiarku wapnia, barwią się na żółto i zatruwają wszystkie studnie i wody do jakich tylko dostać się mogą. Te wszystkie niedogodności polegają na obecności znacznéj ilości siarki w odpadkach, zawierających nie mniéj jak 80% téj całéj ilości siarki jaka była użytą w ciągu całego wyrobu sody, co oczywiście przedstawia znaczną stratę. Wszystkie usiłowania, aby wynaleźć sposób łatwego i prostego wydzielania siarki i aby w skutek tego ze względu na dobro ogólne usunąć niebezpieczeństwo i szkodliwość tych odpadków, do ostatnich czasów nie przynosiły pożądanego rezultatu, jakkolwiek blizko od 40 lat wielu chemików i techników poświęciło w tym celu wiele czasu i pieniędzy. Najwięcéj prac na tém polu dokonał W. Gossage i Guckelberger (Ringkuhl pod Kassel). Liczne podawano metody i otrzymywano na nie patenta, jednakże żadna z nich do ostatnich prawie czasów nie pokonała najgłówniejszéj trudności, t. j. wydzielania siarki z tych olbrzymich mass odpadków sodowych bez nadmiernéj pracy oraz bez zbyt wielkich kosztów.

Sodowe odpadki (ze Szlązka pod Saarau) wysuszone, podług E. Richtersa 1869 r. składają się:

	a.	b.	c.	
z siarku wapnia (CaS) . . .	37,62	38,04	39,10	(16—18% siarki)
„ siarku żelaza (FeS)	2,88	1,75	2,01	
„ podsiarkonu wapnia	2,69	3,02	2,35	
„ węglanu wapnia	23,18	22,24	24,02	
„ siarczanu wapnia	1,68	1,01	1,38	
„ tlenku wapnia (CaO)	6,49	7,00	7,25	
„ glinki	2,11	2,02	2,00	
„ tlenku sodu	2,52	2,10	1,86	
„ krzemionki (w związkach) . .	4,24	4,03	4,62	
„ wody	2,32	3,29	1,51	
„ piasku	7,74	6,82	7,21	

	a.	b.	c.
z węgla.	5,41	6,00	6,39
„ magnezyi	0,64	0,51	0,70
„ siarkonu wapnia	0,74	0,31	0,63
	99,26	98,17	101,06

Nieco systematyczniejsze wydzielanie siarki z odpadków sodowych datuje dopiéro od 1863 r. i to głównie według trzech metod t. j. Guckelbergera (nieco zmieniona i wprowadzona w praktykę przez L. Monda), Maxa Schaffnera (w Aussig) i P. W. Hofmanna (w Dieuze). Od tego czasu otrzymywanie siarki z odpadków sodowych uczyniło wkrótce tak szybkie postępy, że już na wystawie paryzkiéj 1867 r. siedm, a na wiedeńskiéj 1873 r. wiele fabryk przedstawiło próby siarki z tego źródła otrzymywanéj. Wszystkie metody otrzymywania siarki polegają na przemianie nierozpuszczalnego siarku zawartego w odpadkach za pomocą utleniania tlenem powietrza atmosferycznego w związek rozpuszczalny (wielosiarki i podsiarkony), z którego po wyługowaniu strąca się siarkę silnym kwasem, do czego w praktyce naturalnie najodpowiedniéj jest używać kwasu solnego. Chemiczne reakcyje przy téj czynności zachodzące zbadane zostały przez C. Stahlschmidta w Akwizgranie.

Odradzanie siarki według Schaffnera.

Ze względu na rozmiar tego dzieła musimy ograniczyć się na bliższym opisie jednéj tylko metody odradzania siarki z odpadków sodowych, a mianowicie metody Schaffnera. Postępowanie to rozpada się na trzy oddziały:

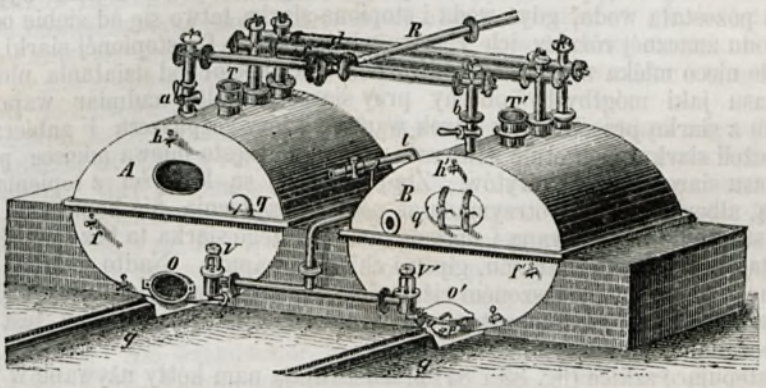
a) otrzymywanie roztworu zawierającego siarkę;
b) rozkład otrzymanego ługu;
c) otrzymywanie siarki;

a) W celu otrzymania roztworu zawierającego siarkę, poddaje się odpadki sodowe utlenianiu powietrzem atmosferycznem i dla ułatwienia przystępu powietrza buduje się z nich wielkie kopce. Po niejakim czasie kopce te silnie rozgrzewają się i rozpoczyna się tworzenie wielosiarków, a przy dalszém utlenianiu podsiarkonów. Przez praktykę dochodzi się do poznania z barwy kopca, jak długo potrzebuje on być wystawionym na działanie powietrza. Zwykle po upływie kilku tygodni kopiec wewnątrz nabiera barwy żółto-zielonawéj i wówczas gotów jest już do wyługowania. Wtedy rozgarnia się go, rozbija większe kawały i pozostawia jeszcze przez 24 godzin na działanie powietrza, aby tym sposobem uzupełnić utlenianie. Ługowanie dokonywa się zimną wodą w ten sposób jak przy sodzie surowéj, tak że w końcu pozostaje do czynienia tylko z ługiem nasyconym. Po wyługowaniu odpadki poddają się powtórnemu utlenianiu w dołach głębokich i szerokich na 1 metr, znajdujących się obok ługowników. To utlenianie w dołach, gdzie wywiązane ciepło lepiéj zostaje zatrzymane niż w kopcach, prędzéj przechodzi jak pierwsze utlenianie. Przy pierwszém ługowaniu massa staje się więcéj porowatą, powietrze ma łatwiejszy dostęp, utlenianie następuje lepiéj, a ztąd tworzy się teraz, obok wielosiarków, znacznie więcéj podsiarkonów. Zamiast dokonywania drugiego utleniania w dołach, można je téż przeprowadzać w samych ługownikach i sztucznie przyspieszyć, podprowadzając pod podwójne dno ługowników, za pomocą wentylatora gazy uchodzące z komina połączonego z ogniskiem. Tym sposobem oszczędza się kosztów wykładania wyługowanych odpadków z ługownika do dołu i z dołu do ługownika. Daléj w ten sposób utlenianie postępuje bardzo energicznie, gdyż po upływie 8—10 godzin proces ten jest ukończony i można przystąpić do powtórnego ługowania. Względnie do własności odpadków potrzeba ługowanie powtarzać niekiedy 3—4 razy. Gazy wychodzące z komina, głównie

składające się z pary wodnéj, kwasu węglanego i ciepłego powietrza, w wysokim stopniu posiadają własności działania w ten sposób na siarek wapnia, iż szybko tworzy się wielosiarek wapnia i podsiarkon. Gazy te jednakże nie powinny być zbyt ciepłe. Ług z pierwszego ługowania zawiera przeważnie wielosiarek wapnia, ług z drugiego ługowania przeważnie podsiarkony, a w ługu z trzeciego ługowania jest jeszcze więcéj tych ostatnich. Wszystkie ługi zbierają się do jednego zbiornika. Ostateczny zatém produkt jest ługiem, zawierającym oznaczoną ilość wielosiarku i podsiarkonu wapnia.

b) Rozkładu otrzymanego ługu kwasem solnym dokonywa się w zamkniętych przyrządach zrobionych z żelaza lanego lub kamienia. Rozkład ten polega na tém, że kwas solny rozkłada podsiarkony wydzielając kwas siarkawy i osadzając siarkę ($CaS_2O_3 + 2ClH = CaCl_2 + SO_2 + S + H_2O$). Daléj kwas siarkawy zamienia wielosiarek wapnia na podsiarkon i wydziela siarkę ($2CaS_x + 3SO_2 = 2CaS_2O_3 + S_{x-1}$). Za pomocą mianowania oznacza się ilość wielosiarków i podsiarkonów zawarta w danym ługu i stosownie do tego poddaje się odpadki sodowe słabszemu lub silniejszemu utlenianiu. Figura 82 przedstawia przyrząd z lanego żelaza służący do rozkładu ługu w powyższy sposób, formy używanéj

Fig. 82.



w największéj liczbie fabryk. Cylindry *A* i *B* zawierają ług przeznaczony do rozkładu. Przez rurę *l* za pomocą nasadzanéj na nią rury kauczukowéj, doprowadza się ług jużto do cylindra *A*, jużto do cylindra *B* przez otwory *q* i *q'*. Kwas solny nalewa się rurami glinianemi *T* i *T.'* Rury *c* i *d* łączą obydwa cylindry w ten sposób, że rura *c* otwiera się u górnéj ścianie cylindra *A* a zagłębia się w ciecz cylindra *B*, gdy przeciwnie rura *d* otwiera się na wierzchu cylindra *B*, a zanurza się w ciecz cylindra *A*. Tym sposobem gazy z cylindra *A*, mianowicie kwas siarkawy musi przechodzić przez ług cylindra *B*, zamieniając zawarty w nim wielosiarek na podsiarkon i naodwrót kwas siarkawy wydzielający się w cylindrze *B* musi wykonać to samo działanie w cylindrze *A*. Przy początku roboty wywiązuje się siarkowodór, który przez rurę *R* można dowolnie odprowadzać. Przy dalszéj zaś robocie wielosiarki zmieniane zostają w podsiarkony, a te wydzielają tylko kwas siarkawy i siarkę. Po ukończeniu rozkładu wentylami *V* i *V'* doprowadza się parę wodną, aby wypędzić z cieczy pochłonięty kwas siarkawy, a następnie otworami *O* i *O'* wypuszcza się rozłożony ług. Najpierw wyjmuje się zatyczkę *p* i wypuszcza się większą część samego ługu zawierającego chlorek wapnia. Za pomocą drewnianych kranów *h* i *h'* po zapachu rozpoznać można, czy w cylindrach

wydziela się jeszcze kwas siarkawy. Krany *f* i *f'* służą do przekonania się, czy przyrząd dostatecznie został napełniony, jak również do bliższego za ich pomocą śledzenia przebiegu procesu. Dla ułatwienia oczyszczania rur, wszystkie są opatrzone pokrywami.

Siarka otrzymana w ten sposób jest drobnoziarnistą i zawiera nieco gipsu, którego powstawanie spowodowane jest głównie obecnością kwasu siarczanego przy kwasie solnym użytym do rozkładu. Z cylindrów siarka wypływa otworami *O* i *O'* i rynną *g* unoszona ługiem chlorku wapnia i zbiera się następnie w zbiorniku o podwójném dnie. Górne dno jest delikatnie podziurawione, przez jego otwory przechodzi tylko ług, a pozostała siarka po przemyciu oczyszcza się lub przetapia.

c) Otrzymywanie czystéj siarki dokonywa się w bardzo prosty sposób, produktem jest czysta siarka puszczana w handel jako siarka rafinowana. Sposób ten jest następujący: pomieszcza się siarkę w zamkniętym kotle z lanego żelaza, dodaje tyle wody że massa cała przybiera brejowatą konsystencyję; doprowadza się parę wodną, podnosi się ciśnienie w kotle do $1^3/_4$ atmosfery i całą massę mięsza. Wtedy siarka topi się pod wodą, występujący na jéj powierzchnię chlorek wapnia z łatwością zostaje zabrany przez wodę, a gips za pomocą mięszania zostaje mechanicznie zawieszonym w wodzie pod postacią drobniutkiego proszku. Stopiona siarka zbiera się w dolnéj części kotła i może być wprost odlewaną w odpowiednie formy. Skoro już wszystka siarka wypłynęła, wypływa pozostała woda, gdyż woda i stopiona siarka łatwo się od siebie oddzielają z powodu znacznéj różnicy ich ciężaru właściwego. Do stopionéj siarki dodaje się zwykle nieco mléka wapiennego, aby uchronić kocioł od działania niewielkiéj ilości kwasu jaki mógłby być obecny przy siarce. Nadto nadmiar wapna przy gotowaniu z siarką przechodzi w siarek wapnia, który rozpuszcza i zabiera siarek arsenu, jeżeli siarka pierwotnie zawierała arsen, co często miewa miejsce przy wyrobie kwasu siarczanego z pirytów. Ztąd widoczne są korzyści z topienia siarki pod wodą, albowiem siarka otrzymana za pomocą osadzenia nie koniecznie potrzebuje być starannie przemywaną i suszoną, a oprócz tego siarka ta bez osobnéj destylacyi zostaje uwolniona od arsenu, gipsu i chlorku wapnia. Nadto siarka topiona przy pomocy pary pod zwiększoném ciśnieniem, nie ogrzewa się za wysoko i znajduje się w najbardziéj płynnym stanie, co przy wylewaniu jéj w formy jest rzeczą bardzo pożądaną.

Następujące szkice (fig. 83 i 84) przedstawiają nam kotły używane w praktyce do opisanego topienia siarki.

Fig. 83.

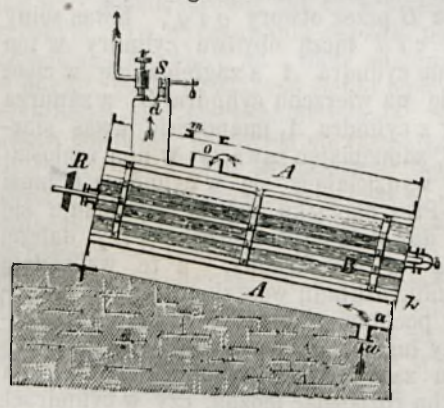


Fig. 84.



B cylinder z lanego żelaza otoczony jest cylindrem *A* z żelaza kutego, górne i dolne podstawy obu tych cylindrów są ze sobą ześrubowane. Cały przyrząd jest pochylony w jedną stronę, aby stopiona siarka mogła zbierać się w najniższéj jego

części. Wewnętrzny cylinder *B* zawiera siarkę z potrzebną przy topieniu ilością wody i posiada wał opatrzony ramionami i służący do mięszania stopionéj siarki. Wał ten obraca maszyna parowa za pośrednictwem koła zębatego *R*. Obydwa końce wału są opatrzone panewkami. Przez otwór *m* zamykany w podobny sposób jak przy kotłach parowych, wprowadza się siarka. Para wchodzi do zewnętrznego cylindra otworem *a*, obchodzi cylinder *B* i otworem *o* wchodzi do niego, a następnie po ukończeniu topienia można ją wypuścić otworem *d* i wentylem *v*. Stopiona siarka wypuszcza się oddzielnym otworem *z*. *S* oznacza klapę bezpieczeństwa.

Tym sposobem otrzymuje się 50—60% siarki zawartéj w odpadkach sodowych, pod postacią zupełnie czystéj siarki. Dla wydzielenia 1 centnara siarki trzeba użyć 2—2¼ centnara kwasu solnego.

Sposób Monda [1]). Jednocześnie z M. Schaffnerem również Guckelberger starał się odpadki sodowe przerabiać na podsiarkon sodu. Zauważył on przytém, że po utlenieniu, roztwory wodne nietylko zawierały podsiarkony i siarkony, lecz również i wielosiarki. Zauważył on także podobnie jak Schaffner, że odpadki raz wyługowane i znowu utlenione dają roztwory, z których jeszcze siarkę wydzielić można.

L. Mond pracując w tym kierunku zwrócił najprzód uwagę na sposoby utleniania odpadków. W 1861 r. zyskał we Francyi patent na swój sposób utleniania odpadków za pomocą powietrza. Sposób ten polegał na powolném utleniającém działaniu powietrza na odpadki rozłożone cienkiemi warstwami. Sposób ten w téj formie okazał się nie praktycznym w Anglii z powodu miejscowych warunków, Mond przeto zastosował utlenianie za pomocą powietrza w ruchu i tym sposobem przyszedł do następującego sposobu.

Odpadki sodowe umieszczają się w ługownikach. Przestrzeń między ich podwójnemi dnami za pomocą rury łączy się z wentylatorem, który może być dowolnie regulowanym. Gdy pozostałości sodowe w skrzynkach zupełnie odciekły od przylegającego do nich roztworu sody, wdmuchuje się powietrze. W skutek tego pozostałości rozgrzewają się do 94° C., wywiązuje się para wodna i na ich powierzchni pojawiają się białe błyszczące plamy. Po ilości pary, plam i po temperaturze poznaje się czy utlenianie ukończone czy nie. Wtedy odpadki ługują się systematycznie wodą, roztwory razem zbierają i rozkładają w odpowiednim przyrządzie kwasem solnym. Ani siarkowodór, ani też kwas siarkawy nie wywiązuje się przy téj czynności, jeżeli odpowiednie ilości kwasu solnego i roztworów do wzajemnego na siebie działania doprowadzono.

Stosunek ten powinien się zbliżać do ilości teoretycznéj wyrażonéj następującém równaniem:

$$CaS_2O_3 + 2CaS_x + 6HCl = 3CaCl_2 + 3H_2O + 2S_2 + (x-1)S.$$

Temperatura roztworów przy rozkładzie ich kwasem solnym nie powinna być niższą jak 40° C. i wyższą nad 60° C., w pierwszym bowiem razie wydzielona siarka z trudnością opada, w drugim zaś wiele tworzy się gipsu, który zanieczyszcza siarkę. Siarka wydzielona przemyta i wysuszona, dawniej puszczała się w handel, obecnie zaś bywa jeszcze podług sposobu M. Schaffnera oczyszczaną i dopiéro sprzedawaną.

Sposób P. W. Hofmanna. W fabryce sody w Dieuze w Lotaryngii od 1864 do 1866 r. zastosowano 3-ci sposób otrzymywania siarki z sodowych odpadków i zarazem manganu z kwaśnych manganowych roztworów pozostałych od

---

[1]) Porównaj „Berichte von A. W. Hofmann, Emil Kopp, Alex. Bauer nnd L. Beilstein über die Chemikalien auf der Wiener Weltausstellung von 1873", a również R. Wagnera „Jahresbericht" 1868—1874.

przygotowania chlorku wapna. Utlenianie odpadków sodowych pomięszanych z siarkiem żelaza osadzonym przy zobojętnianiu roztworów manganowych odbywa się w kopcach. Dodatek siarku żelaza przyspiesza utlenianie. Po 6—7 dniach odpadki się ługują i dają roztwór (*eaux jaunes sulfurées*) przeważnie zawierający wielosiarki. Odpadki po wyługowaniu poddają się jeszcze utlenianiu i czynność ta powtarza się dwa razy. Roztwory otrzymywane po drugiém i trzeciém ługowaniu (*eaux jaunes oxydées*), zawierają przeważnie podsiarkon wapnia. Wszystkie ługi mięszają się z kwaśnym manganowym roztworem. Kwas solny, chlor i chlornik żelaza tego ostatniego rozkłada roztwory wielosiarków i podsiarkonów, wydziela się siarka bez wywiązywania się siarkowodoru, jeżeli stosunek *eaux jaunes oxydées* do *eaux jaunes sulfurées* jest właściwy. Zresztą reakcyja prowadzi się w przyrządzie kulistym z blachy ołowianéj i jeżeliby się siarkowodór wywiązywał, to wywiązuje się wewnątrz apparatu, zbiéra się u wierzchu jego i ztąd wprowadza się na ognisko, gdzie się całkowicie spala. Kwas siarkawy powstający przy tém spalaniu przepuszcza się przez *eaux jaunes sulfurées*, w skutek czego wydziela się siarka i tworzy się podsiarkon wapnia, który za pomocą siarczanu lub węglanu sodu przechodzi w podsiarkon sodu.

Obojętne roztwory manganowe umieszczają się w zbiornikach, w których dno wyłożone jest gliną, a po bokach znajdują się odpadki sodowe pomięszane z małą ilością wapna. Odpadków sodowych dodaje się dotąd, dopóki cała ilość żelaza w manganowéj gęstwie zawarta nie zostanie strąconą. Płyn się zléwa do drugiego zbiornika, a gęsta massa siarku żelaza z odpadkami sodowemi wystawia się w kopcach na działanie powietrza, jak to wyżéj wzmiankowaném było. Obojętny płyn manganowy nie zawierający już żelaza, mięsza się z żółtemi siarkowemi ługami, w skutek czego strąca się cały mangan ze znaczną ilością swobodnéj siarki.

Wydzielona siarka przy powyższych procesach albo się wprost spala i pod postacią kwasu siarkowego użytkuje w fabrykacyi kwasu siarczanego, lub téż stapia się i odléwa w formy.

Wysuszony osad manganowy składający się z tlenniku manganu i siarki wypala się i kwas siarkawy zużytkowywa się zwyczajnie, zaś pozostałość (tlenotlennik manganu z 40—45% siarczanu manganu) po wyługowaniu wodą dla oddzielenia siarczanu jest czystym tlenotlennikiem manganu, który z korzyścią używa się do odbarwiania stopu szklanego w fabrykacyi szkła. Roztwór siarczanu manganu wyparowany do sucha zmięszany z saletrą sodową wrzuca się do pieca, w którym siarka się pali. Utworzony azotan manganu rozkłada się natychmiast przeważnie (55%) na dwutlenek manganu i kwas podazotny, który razem z kwasem siarkawym idzie do komór ołowianych. Wyprażona massa po wyługowaniu wodą (oddaleniu siarczanu sodu) jako dwutlenek manganu idzie do fabrykacyi chlorku wapna zamiast naturalnego braunsteinu. Z roztworu siarczanu sodu otrzymują krystaliczną sól (sól glauberska), lub téż mięszając go z roztworem chlorku wapnia używają go do przygotowania gipsu, mającego zastosowanie w papierniach.

Ekonomiczna strona otrzymywania siarki z odpadków sodowych.

Ażeby zrównoważyć stratę kwasu solnego pod postacią chlorku wapnia i siarki pod postacią gipsu, zalecają pozostałości po wydzieleniu siarki z odpadków sodowych zużytkować do przygotowania cementu. L. M o n d w Wiedniu badał pod tym względem produkt powstały po wypaleniu pomienionych pozostałości. Produkt ten bardzo jest zbliżony do cementu S c o t t a.

Zastosowanie téj lub owéj metody otrzymywania siarki z odpadków sodowych zależy od wielolicznych miejscowych warunków, jak również od tego czy odpadki są szlamiste czy porowate; każdy fabrykant stosownie do tego powinien postępować. Szlamiste odpadki z trudnością dają się utleniać sposobem M o n d a, łatwiéj zaś

w kopcach. P. W. Hofmanna metoda jakkolwiek na pozór bardzo złożona i trudna, jednakże daje bardzo dobre rezultaty. Zużytkowanie kwasu solnego z kwaśnych manganowych roztworów stanowczo przemawia na jéj korzyść.

Teoryja otrzymywania siarki z odpadków. Podług P. W. Hofmanna i Emila Koppa siarek wapnia znajdujący się w odpadkach sodowych, przy utlenianiu przechodzi w dwusiarek i wapno gryzące. To ostatnie działaniem atmosferycznego kwasu węglanego przechodzi w węglan wapnia, zaś dwusiarek wapnia działaniem tlenu w podsiarkon. Ten ostatni przy podwyższonéj temperaturze w skutek reakcyi daje siarkę i siarkon, który przechodzi w siarczan wapnia (gips). Wydzielona siarka z siarkiem i dwusiarkiem wapnia (CaS i CaS_2), daje wielosiarki (CaS_4, CaS_5). Przy ługowaniu przechodzi do roztworu przeważnie podsiarkon, w małych ilościach trudno rozpuszczalny siarkon CaS_3 i CaS_4; podług Monda zaś oprócz podsiarkonu rozpuszcza się znacznie CaS_2 i siarkowodan wapnia.

Podług C. Stalschmidta [1]) (w Akwizgranie) w ługach po utlenieniu odpadków sodowych znajduje się związek tlenku z siarkiem wapnia składu $4CaOCaS_4+18H_2O$, pięciosiarek wapnia, siarkony i podsiarkony wapnia i sodu. Prócz tego małe ilości gipsu, jako też siarkowodanów powyższych metali. Działanie kwasu solnego na ługi jest następujące: najpierw kwas ten rozkłada wielosiarki osadzając siarkę i wydzielając siarkowodór, który siarkony w podsiarkony przeprowadza. Daléj—podsiarkony wydzielają siarkę i kwas siarkawy, który z podsiarkonami podług dawno znanéj reakcyi (*Plessy*) $2R_2S_2O_3+3SO_2=2R_2S_3O_6+S$ daje trzytionian. Ten ostatni w obecności kwasu solnego i podwyższonéj temperatury rozpada się na kwas siarkawy i siarczan. Ponieważ zaś kwas siarkawy działa podobnie jak kwas solny, to obok chlorku wapnia tworzy się siarkon wapnia, który działaniem wydzielonego siarkowodoru przechodzi w podsiarkon. Ma się tu wytwarzać także kwas pentationowy, który przy ogrzewaniu i obecności kwasu solnego daje siarkę, kwas siarkawy i siarczany.

Ostatecznie więc wydzielenie siarki jest zupełniejsze wtedy, gdy ilość kwasu siarkawego w ługach traktowanych kwasem solnym jest dostateczna do przeprowadzenia siarkozwiązków w podsiarkony. Te ostatnie w obec nowéj ilości kwasu solnego rozpadają się na kwas siarkawy i siarkę. Kwas siarkawy zamienia znów siarki w podsiarkony i t. d.

Teoretyczne te poglądy praktycznie się potwierdzają.

Inne metody otrzymywania sody z soli glauberskiéj. Inne metody otrzymywania sody. Z pomiędzy innych (bardzo licznych) metod wyrabiania sody, najważniejsze są następujące. Według postępowania ostatecznie podanego przez E. Koppa (opartego na badaniach Melsherb'a z 1777 r. i znanego pierwéj pod nazwą metody albańskiéj), mięsza się siarczan sodu z tlennikiem żelaza i węglem i topi w zwyczajnym sodowniku czyli piecu sodowym. Tym sposobem wywołaném zostaje działanie, którego przebieg przedstawia następujące równanie:

$$\left.\begin{matrix} 2Fe_2O_3 \\ 3Na_2SO_4 \\ 16C \end{matrix}\right\} \text{dają} \left\{\begin{matrix} Fe_4S_3Na_6 \\ 14CO \\ 2CO_2. \end{matrix}\right.$$

Związek sodu z siarką i żelazem, pozostawiony na działanie powietrza, pochłania z powietrza parę wodną, tlen, kwas węglany i zamienia się na węglan sodu i nierozpuszczalny siarek żelaza i sodu składu $Na_2Fe_4S_3$ według wzoru:

[1]) „Jahresbericht“ 1872, p. 224.

$$\left.\begin{matrix} Fe_4S_3Na_6 \\ 2\,O \\ 2\,CO_2 \end{matrix}\right\} \text{dają} \left\{\begin{matrix} 2\,Na_2CO_3 \\ Fe_4Na_2S_3. \end{matrix}\right.$$

Do ługowania sody surowéj używa się wody ciepłéj na 30 do 40 stopni. Jeżeli temperatura otaczającego powietrza nie jest zbyt wysoka, to otrzymany ług po upływie 24—48 godzin osadza wielkie bezbarwne kryształy sody. Pozostałość suszy się i wypala w piecach rusztowych, a tworzący się kwas siarkawy odprowadza się do komór ołowianych dla zamiany na kwas siarczany mogący znów służyć do otrzymania świeżéj ilości siarczanu z soli kuchennéj. Tym sposobem jedna i taż sama ilość siarki może służyć do przemiany znacznéj ilości soli kuchennéj w siarczan sodu, a następnie w sodę. Następujące równanie przedstawia działanie jakie ma miejsce przy wypalaniu siarku żelaza i sodu składu $Fe_4S_3Na_2$:

$$\left.\begin{matrix} Fe_4S_3Na_2 \\ (14)O \end{matrix}\right\} \text{dają} \left\{\begin{matrix} 2Fe_2O_3 \\ Na_2SO_4 \\ 2SO_2 \end{matrix}\right.$$

Z pozostałości otrzymanéj po wyprażeniu siarku sodu i żelaza, oddziela się siarczan sodu za pomocą wyługowania. Trudno zaprzeczyć że ta metoda K o p p a zalecana téż przez S t r o m a y e r a i W a l d e c k a, posiada wyższość nad metodą L e b l a n c a.

Zamiana soli kuchennéj wprost na sodę [1].

Próbowano wynaleźć sposób przerabiania soli kuchennéj wprost na sodę, jednakże zadanie to w pożądany sposób nie zostało rozwiązaném i na tém polu jeszcze pozostaje wiele do zrobienia. Mięszając stężony roztwór węglanu amonu z nasyconą solanką lub za dodaniem drobnego proszku węglanu amonu do stężonéj solanki, po kilkakrotném zamięszaniu osadza się trudno rozpuszczalny dwuwęglan sodu pod postacią krystalicznego proszku, a w roztworze pozostaje salmiak: $2\,NaCl + 2NH_4HCO_3 = 2\,NaHCO_3 + 2NH_4Cl$. Na tym fakcie że dwuwęglan sodu już przy ogrzaniu do ciemnéj czerwoności z łatwością przechodzi w węglan sodu, próbowano oprzéć niejedną z metod wyrobu sody $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$. I tak D y a r i H e m m i n g w Anglii na téj zasadzie fabrycznie otrzymywali sodę z soli kuchennéj i węglanu amonu, jednakże nie wiadomo o ile okazało się to korzystném. Nowe postępowanie S c h l o e s i n g a i R o l l a n d a, na które ci obydwaj chemicy w 1855 r. otrzymali patenty w Anglii, opiera się na tejże saméj zasadzie z pewném jednakże ulepszeniem. S c h l o e s i n g używa stężonéj solanki przesyconéj amoniakiem i kwasu węglanego. Pierwsza czynność polega tu na działaniu amoniaku i kwasu węglanego na solankę i w tym celu używa się 30—33 cz. soli na 100 części wody, $8\frac{1}{2}$—10 cz. amoniaku, oraz nadmiar kwasu węglanego. Oddzielanie osadzonego nierozpuszczalnego dwuwęglanu sodu od cieczy, stanowi drugą czynność i odbywa się zwykle za pomocą odśrodkowców. Chcąc otrzymać sodę w stanie większéj czystości należy ją w tych ostatnich przemyć roztworem dwuwęglanu sodu. Trzecią czynność przy téj metodzie stanowi przepalanie dwuwęglanu sodu w cylindrach z blachy żelaznéj i tym sposobem przeprowadzenie w węglan sodu. Odchodzący przy tém kwas węglany zbiera się i zużytkowywa. Robota czwarta

---

[1]) Metoda ta zowie się amonosodowym procesem, szczegóły do niego się odnoszące znaleźć można w „Jahresbericht“ 1875, p. 253 i 1874 p. 289; również w „Berichte von A. W. Hofmann, H. Landolt, Emil Kopp, Alex. Bauer und L. Beilstein über die Chemische Industrie.“

i piąta mają na celu otrzymanie kwasu węglanego i amoniaku z ługu pokrystalicznego wydzielonego w przyrządzie centryfugowym. Ogrzewając tę ciecz w odpowiednio zbudowanym kotle, odchodzi z niéj kwas węglany i węglan amonu. Pary te przeprowadzają się do cylindra napełnionego koksem, po którym ścieka słaby strumień zimnéj wody. Tym sposobem zostają pochłonięte pary amoniakalne, a kwas węglany przechodzi do dalszych aparatów; następnie mlékiem wapiennem wydziela się czysty amoniak. Ciecz z aparatów centryfugowych pozostała w kotle, uwolniona od kwasu węglanego i amoniaku, po odklarowaniu odparowywa się dla osadzenia pozostałéj soli kuchennéj i to stanowi szóstą robotę. Pdług téj metody E. Solvay w Couillet (Belgija) od 1867 r. wyrabia sodę i obecnie (1874) w swéj fabryce zatrudnia 100—110 robotników i wyrabia dziennie 250 do 280 cntr., zatém rocznie 100,000 cntr. sody. W Niemczech M. Gerstenhöfer we Freibergu i Honigmann w Akwizgranie, najwięcéj się przyczynili do rozpowszechnienia w mowie będącéj metody.

Wyższość téj metody od metody Leblanca polega: na możności przeprowadzenia wprost soli kuchennéj w sodę, przyczém tylko soda wydziela się z roztworów, sole inne zostają w roztworze; na prostocie przyrządów; na wielkiéj oszczędności paliwa i roboty i wreszcie zależy od téj okoliczności, że ani gazy szkodliwe zdrowiu, ani téż pozostałości fabryczne nie zatruwają miejscowości.

Przy téj metodzie należy jeszcze usunąć: 1) stratę amoniaku, 2) trochę jeszcze za kosztowną produkcyję kwasu węglanego czystego, 3) postarać się traktowanie kwasem węglanym odbywać pod ciśnieniem i przy nizkiéj temperaturze i 4) oczyszczać lepiéj wydzielony dwuwęglan sodu od przylegającego macicznego ługu za pomocą odśrodkowców. W najnowszych czasach otrzymują amoniak z roztworów salmiaku, które tu są pobocznym produktem, za pomocą magnezyi. Wytworzony przytém chlorek magnezu po ogrzaniu w obecności wody, daje kwas solny:

$$2\,(MgCl_2,H_2O=(MgO,MgCl_2)+2HCl+H_2O.$$

Otrzymywanie sody z kryjolitu. Obecnie otrzymują znaczne ilości sody, rozkładając kryjolit za pomocą wypalania z wapnem:

1 cząstka kryjolitu ($Al_2Fl_6$6NaFl)	dają	6 cząstek fluorku wapnia $6CaFl_2$
6 cząstek wapna 6CaO		1 cząstkę glinkanu sodu $Al_2O_6Na_6$.

Glinkan sodu rozpuszcza się w wodzie i rozkłada się kwasem węglanym, tym sposobem strąca się glinkę, któréj używa się do wyrobu ałunu, a w roztworze pozostaje soda. 100 kilogramów kryjolitu dają:

44 kilogrm. suchéj sody gryzącéj,
albo 75 „ sody palonéj,
„ 203 „ sody krystalicznéj,
„ 119,5 „ dwuwęglanu sodu.

Wyrób sody z kryjolitu uważać jednak tu należy za rzecz poboczną, gdyż główny zysk z téj fabrykacyi przynosi glinka, którą rozpuszcza się w kwasie siarczanym wprost z komór otrzymywanym. Utworzony siarczan glinu, odparowany do punktu krzepnięcia i odlany w formy przedstawia skład $Al_2(SO_4)_3+18H_2O$ i zawiera 15,5% glinki, gdy ałun zawiera jéj tylko 9,9%; może być zatém z korzyścią zastosowany w farbierstwie.

Wypalanie kryjolitu z wapnem odbywa się w piecu odmiennéj budowy niż sodownik, zwanym piecem Thomsena. Wypalanie kryjolitu wymaga wielkiéj uwagi z powodu iż mięszanina nie powinna się topić, a odczyn zachodzi

dopiéro w temperaturze blizkiéj temperatury ciemnéj czerwoności, przy któréj topi się kryjolit. Kryjolit zmięszany z wapnem wprowadza się do pieca zmielony na mąkę z niewielką ilością węgla kamiennego. Mięszanina wyjęta z pieca po ukończeniu przepalania odsiewa się, a stopione grubsze kawałki mielą się i dodają do nowego ładunku. Pomimo, iż niekiedy kryjolit zanieczyszczony bywa żelazem, siarkiem ołowiu, kwarcem, to jednak otrzymana glinka i soda są wysokiéj czystości.

Według téj metody w Warszawie fabryka wyrobów chemicznych H i r s c h m a n, K i j e w s k i i S c h o l z e, przerabia kryjolit na sodę i ałun. W Niemczech w 1867 r. pięć fabryk z 150,000 ctnr. kryolitu wyrobiło około 270,000 ctnr. sody palonéj. W Pittsburgu fabryka *Pennsylvania Salt manufacturing Company* przerabia rocznie (1875) około 300,000 cntr. kryjolitu.

Oprócz powyżéj opisanéj metody próbowano jeszcze rozkładać kryjolit kwasem siarczanym, lub za pomocą gotowania z wapnem; jednakże postępowania te przedstawiają liczne niedogodności i dlatego tylko pierwsza metoda ma największe zastosowanie.

Wypalając buksyt (jedna z odmian diasporu) z solą glauberską i węglem, obok glinki otrzymuje się téż i glinkan sodu. Jednakże z powodu obecności żelaza, produkta te nie przedstawiają pożądanéj czystości (patrz ałun).

Soda z saletry sodowéj. Przy przemianie saletry sodowéj na saletrę potasową węglanem potasu, otrzymują się znaczne ilości wysokoprocentowéj sody (porówn. wyżéj). Od sodu saletry sodowéj do sody można przejść w następujący sposób:

a) wypalając saletrę sodową z węglem;
b) ogrzewając saletrę sodową z krzemionką i rozkładając następnie krzemian sodu kwasem węglanym;
c) wypalając saletrę sodową z braunszteinem;
d) rozkładając saletrę sodową węglanem potasu lub potażem gryzącym i w tym ostatnim wypadku obok saletry potasowéj otrzymuje się sodę gryzącą.

Soda gryząca. S o d a g r y z ą c a (natron, wodan tlenku sodu, NaHO). Od roku 1851 wyrabia się fabrycznie gryząca soda albo pod postacią najbardziéj stężonego roztworu, albo co najczęściéj jako stopiony wodan tlenku sodu (w 100 cz. zawierający 77,5 cz. tlenku sodu i 22,5 cz. wody) rozchodzący się w handel pod nazwą kamienia sodowego lub kamienia mydlarskiego. Długi czas otrzymywano sodę gryzącą według staréj metody, polegającéj na rozkładzie wapnem gryzącém ługu sody surowéj $Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2NaOH$. Znaczne ilości węglanu wapnia pomięszane z gipsem służą do wyrobu sztucznéj kredy do pisania. Dla oszczędzenia materyjału opałowego przy odparowaniu wielkich ilości rozcieńczonego ługu, wiele fabryk naśladuje przykład podany przez D a l e, używając słabego ługu do zasilania kotłów parowych i tym sposobem bez trudu zagęszczają go do gęstości 1,24 – 1,25. Następnie w kotłach z lanego żelaza prowadzi się dalsze zagęszczanie do c. wł. 1,9, poczém płyn za oziębieniem krzepnie.

Obecnie do otrzymywania sody gryzącéj na wielką skalę nie używają już wapna gryzącego dla rozkładu węglanu sodu, lecz odrazu przy fabrykacyi sody wyrabia się sodę gryzącą. Dzieje się to mianowicie w ten sposób, że przy metodzie L e b l a n c a zwiększa się tylko ilość węgla i surową sodę natychmiast ługuje się wodą ogrzaną na 50° C. Skoro tylko ług się wyklarował, natychmiast zagęszcza się go do c. wł. 1,5, przyczém opada węglan sodu, siarczan sodu i sól kuchenna, a pozostaje roztwór sody gryzącéj, tak zwany ł u g c z e r w o n y (*Rothlauge*), którego zabarwienie pochodzi od obecności siarku sodu i żelaza. Po ogrzaniu tego ługu w wielkich kotłach z lanego żelaza do temperatury dostatecznie wysokiéj, dodaje się 3—4 kilogramów saletry sodowéj na każde 100 kilogr. mającéj

się otrzymać sody gryzącéj. W miarę odparowywania wody, saletra działa na siarek sodu i zawsze w ługu obecny cyjanek sodu i następuje silne wydzielanie się amoniaku. Jedna część amoniaku pochodzi z rozkładu cyjanków, druga zaś część z odtlenienia kwasu azotnego na amoniak przez utlenianie się siarków metalicznych i rozkład wody. Skoro ta odparowana massa dosięgnie ciemnéj czerwoności, spostrzedz można na jéj powierzchni rozdrobniony grafit pochodzący z rozkładu cyjanków. Działanie jakie ma miejsce przy utlenianiu siarku sodu, saletrą, można przedstawić w następujący sposób:

$$a)\quad 2NaS + 2NaNO_3 + 4H_2O = 2Na_2SO_4 + 2HNaO + 2NH_3;$$
$$b)\quad 5Na_2S + 8NaNO_3 + 4H_4O = 5Na_2SO_4 + 8NaHO + 8N.$$

Według P a u l i' e g o rodzaj reakcyi głównie zależy od temperatury ługu. Pomiędzy 138° i 143° saletra sodowa przechodzi w azoton sodu, a przy 155° wydziela się amoniak przy gwałtownem burzeniu się cieczy. Ilość wyswiązanego amoniaku jest tak wielką, że opłaciłoby się go nawet zagęszczać i w tym razie należałoby tylko kocioł, w którym odbywa się to zagęszczenie połączyć z wieżą koksową. Przy dalszém zagęszczaniu ługu, gdy temperatura podnosi się znacznie wyżéj po nad 155°, ustaje wydzielanie się amoniaku, a następuje obfite wydzielanie się azotu. Jeden tonn = 20 cntr. sody gryzącéj zużywa 0,75 cntr. do 1 cntr. saletry sodowéj. Aby zmniejszyć koszt utleniania przy tym sposobie, przepuszcza się ług, po osadzeniu z niego węglanu sodu, przez wieże koksowe, przez które w kierunku przeciwnym ciekącego ługu przechodzi strumień powietrza. Tym sposobem osadza się siarek żelaza utrzymywany w roztworze przez siarek sodu. W innych fabrykach, za pomocą pompy powietrznéj przez gorący ług przeprowadzają powietrze przez 8 godzin cienkiemi strumieniami. W ten sposób utlenia się siarek sodu i odbarwia ciecz.

Najświeższe metody otrzymywania sody gryzącéj.

Od kilku lat otrzymują sodę gryzącą rozkładając siarczan sodu barytą gryzącą, przyczém jako produkt uboczny występuje biel barytowa (siarczan barytu). U n g e r e r proponuje używanie wodanu tlenku strontu zamiast baryty. Prócz tego otrzymuje się soda przy przerabianiu kryjolitu na siarczan glinu (patrz ałun) i wypalaniu saletry sodowéj z braunszteinem lub z żelazem (E. P o l l a c c i); daléj rozkładając wapnem krzemofluowodan sodu lub fluorek sodu. Sodę gryzącą oczyszcza się za pomocą dwunastogodzinnego topienia w tyglu żelaznym, przezco osadzają się wszystkie sole, glinka i krzemionka. Jeżeli idzie o wielką czystość, otrzymuje się sodę gryzącą drogą syntetyczną w skutek zetknięcia się sodu z wodą, przy zachowaniu przytém koniecznych ostrożności.

Według badań D a l t o n a między c. wł. ługu sody gryzącéj a ilością zawartego w nim wodanu tlenku sodu (NHO), zachodzi następujący związek:

ciężar właściwy	ilość wodanu tlenku sodu w proc.
2,00	77,8
1,85	63,6
1,72	53,8
1,63	46,6
1,56	41,2
1,50	36,8
1,47	34,0
1,44	31,0

ciężar właściwy	ilość wodanu tlenku sodu w proc.
1,40	29,0
1,36	26,0
1,32	23,0
1,29	19,0
1,23	16,0
1,18	13,0
1,12	9,0
1,06	4,7

Soda gryząca ma główne zastosowanie do wyrobu mydła, przy przerabianiu i oczyszczaniu produktów suchéj destylacyi węgla brunatnego, torfu; do otrzymywania parafiny, kwasu karbolowego; do czyszczenia nafty, do otrzymywania sodowego szkła wodnego, do otrzymywania drzewnika dla papierni.

Dwuwęglan sodu. Kwaśny węglan sodu, dwuwęglan sodu $NaCO_3H{=}C{=}O\begin{matrix}-OH\\-ONa\end{matrix}$ (w 100 częściach zawiera 36,9 cz. tlenku sodu, 10,73 cz. wody i 52,37 cz. kwasu węglanego) otrzymuje się przepuszczając kwas węglany przez roztwór węglanu sodu. Jeżeli roztwór był stężony, to dwuwęglan sodu opada pod postacią drobnego proszku krystalicznego, z roztworu zaś rozcieńczonego osadzają się duże kryształy. Ponieważ kwas węglany jest przez węglan sodu tylko bardzo powolnie pochłanianym, dlatego nierównie korzystniéj jest działać kwasem węglanym na krystaliczny lub nieco zwietrzały węglan sodu. W tym celu przygotowywa się dokładną mięszaninę 1 części krystalicznego węglanu sodu z 4 częściami zwietrzałego albo nawet równych ilości obydwu i dokonywa się nasycanie téj mięszaniny najprostszym sposobem przez wystawienie jéj w płaskich naczyniach na działanie kwasu węglanego obok fermentującego piwa, brzeczki alkoholowéj lub brzeczki winnéj. Przy wyrobie tak zwanego wodnego gazu do oświetlania (*Wassergas*) [1]) możnaby bardzo dobrze połączyć oczyszczanie go z kwasu węglanego z wyrobem dwuwęglanu sodu. W miejscach gdzie ze szczelin ziemi wydobywa się kwas węglany, wyrób ten jest najbardziéj ułatwiony.

Działaniem kwasu węglanego na krystaliczny węglan sodu tworzy się najpierw półtorowęglan (odpowiadający składem swym naturalnemu urao albo tronie), a z niego dopiéro dwuwęglan. Dziewięć cząstek wody krystalizacyjnéj, które się przy téj reakcyi wydzielają, rozpuszcza część węglanu sodu i zbiera się w odpowiednim zbiorniku. Przy dalszém prowadzeniu reakcyi roztwór ten służy do zwilżania nowych kryształów przeznaczonych do zamiany na dwuwęglan. Niekiedy otrzymuje się jeszcze kwas węglany działaniem kwasu siarczanego na węglan wapnia, albo jeżeli są potemu sprzyjające warunki, działaniem kwasu solnego na marmur, dolomit lub magnezyt. W ten sposób otrzymany dwuwęglan sodu suszy się przy temperaturze około 40° w strumieniu kwasu węglanego. Proponowano téż zamianę węglanu sodu na dwuwęglan za pomocą odebrania mu połowy jego sody działaniem jakiego kwasu, przyczém druga połowa zabierałaby wydzielający się kwas węglany. W tym celu w obszernym balonie szklannym pomieszcza się roztwór $28^1/_2$ cz. węglanu sodu w podwójnéj ilości wody, a następnie za pomocą lejka sięgającego do samego dna balonu naléwa się ostrożnie $4^9/_{10}$ cz. kwasu siarczanego, przyczém nie należy poruszać balonu. Przy pozostawieniu w spokoju

[1]) Puszczając parę wodną na koks rozżarzony.

po upływie dni kilku osadzają się kryształy dwuwęglanu sodu, które się przemywa i suszy. Dwuwęglan amonu ze stężonego roztworu soli kuchennéj natychmiast osadza dwuwęglan sodu, a w roztworze pozostaje salmiak.

Dwuwęglan sodu krystalizuje w tablice należące do szeregu jednoskośnoosiowego, daje odczyn zasadowy i utraca kwas węglany na sucho przy 70°, a w roztworze przy zagotowaniu przechodzi w obojętny węglan sodu; w suchém powietrzu przemienia się zwolna w półtorowęglan sodu.

Użytk. Dwuwęglan sodu używa się do otrzymywania kwasu węglanego przy wyrobie napojów burzących, do odkwaszania piwa, do przygotowywania chleba bez drożdży (z kwasem solnym lub kwaśnym fosforanem wapnia), do osadzania glinki z roztworów glinkanu sodu (przy wyrobie z kryjolitu i buksytu), jak również do przygotowywania niektórych kąpieli przy pozłacaniu i galwaniczném osadzaniu platyny. Nakoniec proponowano jeszcze używanie kwaśnego węglanu sodu do czyszczenia jedwabiu i wełny, ma on bowiem mniéj szkodliwie działać na jedwab' i wełnę, niż mydło i amoniak. Ma on również znaleźć zastosowanie przy wyrobie cementu. Jeden gram dwuwęglanu sodu, całkowicie rozłożony kwasem, wydaje około 270 centymtr. kubicznych kwasu węglanego, co odpowiada 0,52 grm.

Ilość sody wyrobionéj w Europie w 1875 r. jest w przybliżeniu następująca:

w Wielkiéj Brytanii	8,000,000	cntr.
„ Francyi	2,000,000	„
„ Cesarstwie Niemieckiém. .	800,000	„
„ Austryi	400,000	„
„ innych państwach. . . .	1,000,000	„
	12,200,000	cntr.

Wywóz sody w Anglii wynosił:

w roku 1860	2,049,582	cntr.
„ 1869	3,516,026	„
„ 1870	3,721,062	„
„ 1871	4,176,667	„
„ 1872	4,458,045	„
„ 1873	4,603,216	„

Z téj ilości do Niemiec wywieziono 828,238 cntr. sody, do Ameryki zaś:

w r. 1871	1,715,489	cntr.
„ 1872	1,800,283	„

gryzącéj sody:

w r. 1871	278,989	cntr.
„ 1872	294,449	„

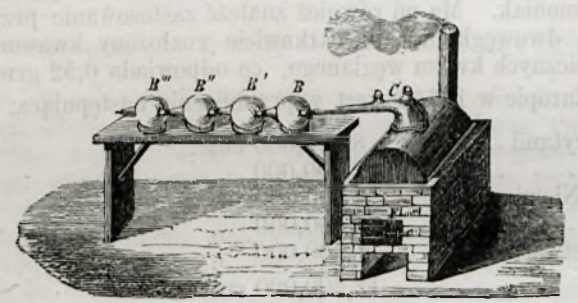
Otrzymywanie jodu i bromu.

Otrzymywanie jodu. Jod znajduje się w wodzie morskiéj i z niéj przechodzi do morskich wodorostów czyli tak zwanych tang (warząchew), z których otrzymuje się największa część jodu będącego w handlu. Jod występuje także w saletrze chilijskiéj i niektórych naturalnych solankach np. w Sulza (Ks. Sasko-wejmarskie). Obecność jodu w niektórych minerałach jak np. w fosforycie z Ambergu w Bawaryi i w Diez (przy Lahn) w pruskim obwodzie w Wiesbaden, we

Francyi w departamentach du Lot i de Tarnon et Garonne może być w przyszłości nie bez znaczenia dla przemysłu [1]). Najwięcéj jodu produkuje się w Glasgowie w Szkocyi, gdzie jest 12 fabryk; prócz tego są dwie fabryki jodu w Irlandyi i dwie we Francyi, a mianowicie w Brest i w Cherbourgu.

Aby otrzymać jod spopielają się wodorosty morskie, a otrzymany stopiony popiół (kelp albo warek) traktuje się w następujący sposób: po rozkruszeniu ługuje się go wodą, przyczém 60 — 70% przechodzi do roztworu, a pozostałe 30—40% stanowią nierozpuszczalne odpadki kelpowe. Ług (c. wł. 1,18—1,20) zawiera chlorki, siarczany, węglany i podsiarkony alkaliczne, oraz jodek i siarek potasu. Za pomocą kolejnego odparowywania i oziębiania otrzymuje się najpierw siarczan potasu, następnie chlorek potasu, a daléj sól kuchenną. Pozostały ług pokrystaliczny rozkłada się rozcieńczonym kwasem siarczanym w otwartych płaskich naczyniach, przyczém gwałtownie wydziela się kwas węglany, siarkowodór i tworzą się gęste szumowiny z osadzonéj siarki, którą zbiera się, suszy i puszcza w handel. Skoro ustanie wydzielanie się gazów, dodaje się do cieczy jeszcze więcéj kwasu siarczanego i pewną oznaczoną ilość braunszteinu (metoda Wollastona) i umieszcza się tę mięszaninę w wielkim ołowianym przyrządzie destylacyjnym (przepędzalniku) *C* (fig. 85), a wtedy za ogrzaniem wydziela się jod, który osadza się jako twarda massa krystaliczna w odbieralnikach glinianych *B*, *B'*, *B''*, *B'''* i t. d. W wielkiéj fabryce Patersona w Glasgowie do destylacyi jodu używają półkulistego kotła żelaznego średnicy 1,3 metra, opatrzonego przykrywą ołowianą opatrzoną dwoma hełmami z gliny kamiennéj, z których każdy prowadzi do oddzielnego szeregu glinianych odbieralników. W Cherbourgu otrzymują jod wprost z ługu (postępowanie podane przez Barruela), działaniem chloru. Tym sposobem w jodku magnezu chlor podstawia się za jod, który się wydziela:

Fig. 85.



$$MgJ_2 + Cl_2 = MgCl_2 + J_2.$$

Według nowéj metody przepędza się jodki alkaliczne z roztworem chlorniku żelaza, przyczém również cały jod zostaje wydzielonym:

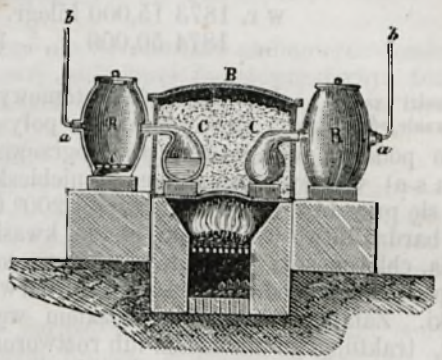
$$2NaJ + Fe_2Cl_6 = 2NaCl + J_2 + 2FeCl_2.$$

Jod jako trudno rozpuszczalny w wodzie, przechodząc wraz z wodą do odbieralnika, opada na dno pod postacią czarnego proszku. Przy rozkładzie jodku magnezu chlorem musi być użytą ściśle taka tylko ilość chloru, jaka jest konieczną do zupełnego rozkładu. Jeżeli chloru użyto za mało, jod się nie osadza, jeżeli zaś chlor

[1]) Kuhlmann w Lille przy wyrobie superfosfatów z francuzkich fosforytów otrzymuje jod, jako produkt poboczny. Podług Fr. Sandbergera (1873) fosforyt z Lahn pochodzi z apatytu i diabazu. Podług Thiercelina (1874) w 1000 kilogr. fosforytu znajduje się 500 grm. jodu.

był w nadmiarze, tworzy się chlorek jodu i wydziela się brom, obydwa lotne produkta mogące ujść z parami. Osadzony jod wybiera się z cieczy, odsącza w glinianych dziurkowatych naczyniach i ostatecznie suszy między bibułą. Przy wszystkich tych czynnościach należy unikać używania metali. W ten sposób otrzymany jod oczyszcza się za pomocą sublimacyi. Do téj czynności służy przyrząd przedstawiony na figurze 86, złożony głównie z kamiennych retort *C*, *C* osadzonych w kąpieli piaskowéj *B* ogrzewanéj z pod spodu. W każdą z tych retort wkłada się do 40 funtów jodu i retorty całkowicie obsypuje piaskiem, aby w górnéj ich części nie osadzał się jod mogący zatkać szyję któréj z nich. Bardzo krótkie szyje tych retort otwierają się do odbieralników *B B*, w których jod zbiera się pod postacią kryształów. Na bokach znajdujące się rury *ab*, *ab*, odprowadzają parę wodną wywiązującą się podczas sublimacyi. Jeden tonn (=20 centnarów cłowych niemieckich) kelpu daje 4,07 kilogramów jodu.

Fig. 86.



Sposób Stanforda i Moride otrzymywania jodu z węgla tangowego. Według metody podanéj przez E. Stanforda (1862 roku) tangi nie spopielają się, lecz poddają się destylacyi z przegrzaną parą, przezco unika się ulatniania związków zawierających jod, które to związki znaczną przynoszą stratę przy zwyczajném spopielaniu, nadto z korzyścią mogą być zużyte produkty smoliste i gazy palne wydzielające się przy téj destylacyi. Tak otrzymany węgiel ługuje się zimną wodą, a ług przerabia się w znany sposób na chlorek potasu i jod. Lotne produkty wydzielające się przy powyżéj opisanéj destylacyi są: gaz do oświetlania, kwas octowy, amoniak, oléj skalny i parafina. Według odmiany wprowadzonéj przez Moride'go 1866 r. w Nantes, roztwór otrzymany przez wyługowanie węgla tangowego odparowywa się w panwiach ogrzewanych parą i wydziela się z niego siarczan potasu, chlorek potasu i t. p. Daléj, skoro pozostały ług pokrystaliczny rozłożony już został chlorem lub kwasem podazotnym, wyciąga się jod za pomocą benziny (nieczystego benzolu) w przyrządzie tak zbudowanym, że benzina natychmiast ustępuje swój jod potażowi lub sodzie, poczém znów taż sama benzina zabiera nową ilość jodu. Otrzymany potaż lub soda zawierające jod, przerabia się daléj w zwykły sposób.

Otrzymywanie jodu ze saletry chilijskiéj. Surowa saletra chilijska, która według poglądu wypowiedzianego przez Nöllnera, swój byt zawdzięcza morskim tangom, które zawierały jod, zwykle ma przecięciowo 0,059 do 0,175 proc. jodu i to mianowicie pod postacią jodanu sodu, jodku sodu i jodku magnezu. Ług pokrystaliczny pozostający przy oczyszczaniu saletry surowéj, albo przy jéj zamianie na saletrę potasową, zawiera 0,28—0,36 proc. jodu, który wydziela się z niego w skutek nasycenia go kwasem siarkawym, dopóki osadzający się jod nie zacznie się znów rozpuszczać. W najnowszych czasach pod tym względem dają pierwszeństwo kwasowi azotnemu nad kwasem siarkawym. Osadzony jod suszy się zwykłym sposobem i oczyszcza za pomocą sublimacyi. Jod pozostały w cieczy pod postacią jodków

metalicznych, osadza się chlorem [1]). 1 litr. ługów pokrystalicznych otrzymywanych przy oczyszczaniu saletry chilijskiéj zawiera 2,3—4,8 grm. jodu (według analizy G. Langbeina 1872 r.). Obecnie wydzielają jod z ługów kwaśnym podsiarkonem sodu i siarczanem miedzi i puszczają go w handel pod postacią jodku miedzi. Wywóz tego ostatniego był następujący:

w r. 1873 15,000 kilogr.
„ 1874 50,000 „ (co odpowiada 600 cntr. jodu).

Własności i zastosowanie jodu. Jod ma ciężar atomowy 127; c. wł. 4,94, jest krystalicznym, barwy szarawoczarnéj, połysku metalicznego, z powierzchowności nieco podobny do grafitu; przy ogrzewaniu przechodzi w pary, które (według Stasa) w nasyconym stanie są niebieskie, a w rozcieńczonym fijoletowe. Jod topi się przy 115° C., a wre powyżéj 200° C. Rozpuszcza się on mało w wodzie, lecz bardzo łatwo w alkoholu, eterze, kwasie jodowodornym, jodku potasu, siarku węgla, chloroformie, benzolu, w wodnym roztworze kwasu siarkawego i w roztworze podsiarkonu sodu. Roztwór jodu barwi krochmal na kolor silnie fijoletowo niebieski. Zafałszowanie jodu proszkiem węgla lub grafitem można z łatwością wykryć, traktując go alkoholem lub roztworem podsiarkonu sodu, w których jod powinien się w zupełności rozpuścić; inna próba odbywa się za pomocą sublimacyi. Niekiedy starają się też zwiększyć wagę jodu, wilgocąc go wodą.

Według Wanklina (1872 r.) dobry handlowy jod zawiera (średnio):

jodu	88,61
chloru . . .	0,52
popiołu . . .	0,72
wody	10,15
	100,00

a gorsze gatunki:

jodu	76,21
chloru. . . .	0,88
popiołu . . .	1,11
wody	21,80
	100,00

Jod otrzymywany przez Marine Salts Company of Ireland podług E. Teschemachera i Deham Schmith'a (1873), zawiera 99,3% jodu i tylko 0,7% wody.

Użytki Jod używa się w znacznéj ilości przy fotografii, do przygotowywania jodku rtęci, jodku potasu i innych przetworów jodowych. Jak wiele jodu używa się do fotografii, łatwo można pojąć, jeżeli jedna tylko fabryka w Berlinie wyrabia rocznie do 30,000 funtów jodku potasu, do czego potrzeba więcéj niż 200 cntr. jodu. Sherman (1870) uzyskał patent na sposób oczyszczania żelaza i stali za pomocą jodu. Siarka i fosfór łączyć się tu mają z jodem i pod postacią związków lotnych uchodzą przy topieniu. W nowszych czasach używają też jodu do wyrobu niektórych farb anilinowych, jak np. fijoletowéj i zielonéj farby jodowéj; daléj do wyrobu niebieskiéj cyjaniny, będącéj połączeniem jodu z zasadowym

[1]) Jod w Peru wyrabiają w San Pedro (Canton-Cocina) w fabryce pod kierunkiem G. Langbeina, należącéj do domu handlowego Gildemeister i Comp.

związkiem, tworzącym się z rozkładu lotnéj zasady lepidyny (produktu rozkładowego Cynchoniny). W roku 1869 do wyrobu farb spotrzebowano około 900 cntr. jodu, a z tego wypada na:

Związek północno-niemiecki . . .	650 cntr.
Francyję, Angliję i Szwajcaryję . .	250 „

Od tego czasu ilość jodu używanego do wyrobu farb anilinowych miała się podwoić, pomimo wprowadzenia metylowéj anilinowéj fijoletowéj farby, zamiast jodowéj, co wpłynąć musiało na zmniejszenie.

Produkcyja jodu w 1874 r. wynosiła:

w Szkocyi i Irlandyi. . . .	2420 cntr.
we Francyi.	1020 „
z chilijskiéj saletry	600 „
	4040 cntr.

Otrzymywanie bromu. Brom znajduje się w bardzo małéj ilości w wodzie morskiéj, jeden jéj litr zawiera 0,061 grm. bromu. Z drugiéj za to strony źródła niektórych naturalnych solanek np. w Schönebeck (pod Magdeburgiem), w Onondoga w Stanie New-York, w Pensylwanii, Ohio, we Wschodniéj Wirginii, daléj ługi pokrystaliczne przy przerabianiu soli potasowych stassfurckich (mianowicie karnalitu i kainitu) tyle zawierają bromu, że otrzymywanie bromu z nich doskonale się opłaca. Aby uniknąć, o ile to jest możebném, przymieszki chloru, rozkłada się ług pokrystaliczny przedewszystkiém kwasem siarczanym rozcieńczonym, przyczém wydziela się chlorowodór i bromowodór i mięszaninę ogrzewa się jeszcze do 120° C., aby tym sposobem oddalić łatwo lotny chlorowodór od wyżéj wrącego bromowodoru, który pozostaje w cieczy. Za oziębieniem osadzają się jeszcze sole kwasu siarczanego, a odlaną od kryształów kwaśną ciecz, mięsza się z kwasem siarczanym i braunsztejnem i destyluje. Za odbieralniki służą dwie flaszki W o u l f a, z których pierwsza pozostawia się próżną, a w drugą nalewa się nieco sody gryzącéj. W pierwszéj flaszce zagęszczają się: woda, brom, bromoform, chlorek bromu i bromek węgla, gdy pary bromu przechodzą do drugiéj flaszki i tam rozpuszczają się, tworząc bromek sodu i bromian sodu. Roztwór ten odparowywa się do suchości, osad wypala (aby bromian sodu zamienić na bromek sodu) i destyluje się z kwasem siarczanym i braunsztejnem, przyczém otrzymuje się czysty brom, który najlepiéj chwytać i przechowywać pod kwasem siarczanym. E. S t i e r e w (w Pittsburgh'u) zastosował naczynia gliniane do otrzymywania bromu. W Niemczech A. F r a n k (w Stassfurcie 1865) dał początek téj fabrykacyi.

Według innéj metody podanéj przez L e i s l e r a (patentowanéj w Anglii 1866 r.) z cieczy zawierającéj sole magnezyjowe (np. w ługach pokrystalicznych przy przeróbkach kainitu, karnalitu i tachydrytu, albo z wody morza Martwego [1]), wydziela się brom ogrzewając ją z mięszaniną dwuchromianu potasu z jakim kwasem. Ulatniający się brom wpuszcza się do kondensatora naładowanego żelazem metaliczném, tworzy się więc bromek żelaza, z którego już z łatwością można otrzymać sam brom lub jaki jego związek. Aparat używany w tym celu przez L e i s l e r a jest pewnego rodzaju alembikiem, którego dolna część jest z żelaza, a górna

[1]) Według badań L a r t e t'a 1 litr wody z morza Martwego przy 300 metrach głębokości zawiera 7,093 grm. (= 0,7 proc.) bromu.

z gliny kamiennéj lub ołowiu; przedstawia ona obszerny hełm formy dachowatéj lub sklepionéj, opatrzony zagiętym przedłużalnikiem z ołowiu lub gliny kamiennéj. Przedłużalnik ten otwiera się do kamiennego odbieralnika, budowy podobnéj do zwykłéj flaszki Woulfa; lecz posiadającego u dołu otwór, służący do upuszczania cieczy nagromadzającéj się wewnątrz. Alembik ten napełnia się mięszaniną przeznaczoną do przeróbki, aż po górny brzeg jego części żelaznéj i ogrzewa się za pomocą zwykłego pieca umieszczonego pod spodem. Podczas rozgrzewania się cieczy, dodaje się nasyconego na zimno roztworu dwuchromianu potasu i wszystko mięsza się starannie. Zanim ciecz ogrzeje się do 66° C., dodaje się na każde jéj 100 objętości, jednę objętość kwasu solnego rozcieńczonego trzema lub czterema objętościami wody, poczém wszystko znów mięsza się jak najdokładniéj. Następnie nasadza się hełm i łączy ze sobą przedłużalnik, odbieralnik i zagęszczalnik, a miejsca połączeń starannie lutuje. Zagęszczalnik powinien być napełniony otoczynami z kutego żelaza jak można największemi, lekkiemi i spiralnie zwiniętemi. Ogień powinien być tak regulowanym, aby ciecz w alembiku bezustannie gotowała się, oprócz tego przeprowadza się jeszcze przez zagęszczalnik strumień pary, dopóki przechodzi choć cokolwiek bromu. Brom uniesiony parą wodną łączy się z żelazem na bromek żelaza, który się rozpuszcza w skroplonéj parze wodnéj i ścieka do naczynia podstawionego u spodu. Jak tylko ustanie wydzielanie się bromu, podnosi się hełm, a pozostałą ciecz wyléwa się z alembika za pomocą lewara. Następnie alembik napełnia się świeżą cieczą i postępuje się w ten sam sposób. Żelazo potrzeba odmienić dopiéro po wielokrotném użyciu, gdyż za każdą razą nie wielka tylko jego część zamienia się na bromek. Zwykle otrzymany bromek żelaza zamienia się na bromek potasu lub inny jaki związek bromu. Dla otrzymania bromu ogrzewa się bromek żelaza z dwuchromianem potasu i kwasem, a przechodzący brom zagęszcza się i zbiera. Dla ułatwienia wydzielania się bromu, można w alembik nakładać krzemienia, kwarcu lub czegoś podobnego, albo też aby przyspieszyć przechodzenie par do kondensatora, wdmuchiwać powietrze lub parę wodną. Metoda Leislera dla Niemiec jest za kosztowna i dlatego niéma tu zastosowania. W fabryce A. Franka w Stassfurcie otrzymuje się brom następującym sposobem [1]):

Reakcyja bromowego ługu z braunsztejnem i kwasem siarczanym odbywa się w kamiennych naczyniach objętych żelaznemi sztabami. Nad dnem wewnątrz naczynia jest umieszczona płyta kamienna poprzedziurawiana, na któréj umieszcza się braunsztejn w kawałkach wielkości orzecha. Naczynie zamyka się z wierzchu kamienną pokrywą opatrzoną rurą także kamienną dla odprowadzania pary wodnéj otworem roboczym, otworem służącym do nalewania bromowego ługu i rozcieńczonego kwasu siarczanego, jak również otworem dla odprowadzenia par bromu. Wielka była trudność w doborze kamienia, z któregoby można było ów destylacyjny przyrząd wykuwać. Z różnych kamieni przygotowane przyrządy bardzo prędko przepuszczały roztwór manganowy przez swe pory i dlatego musiały być na zewnątrz smołą z węgli kamiennych pociągane. Tym sposobem jednakże działając na smołę (przez pory) zużywał się i zanieczyszczał brom pozostały. Nareszcie udało się znaleźć kamień odpowiedni w bliskości Porta Westphalica, który wszelkim wymaganiom pod tym względem zadosyć uczynić jest w stanie.

---

[1]) Porównaj A. W. Hofmanna „Berichte über die Chemikalien auf der Wiener Weltausstellung“ 1873. Braunschweig 1875, p. 132.

Bromowy ług znajduje się w zbiorniku, gdzie wężownicą parową ogrzewa się i następnie spuszcza do destylacyjnego przyrządu. O wysokości słupa cieczy w tym ostatnim robotnik sądzi zwracając uwagę na dobrze urządzony pływak. Kamienna pokrywa swoim własnym ciężarem zamyka przyrząd, może być zresztą jeszcze obciążoną. Szpary zalepiają się plastyczną gliną. Braunsztejnu nie zbyt twardego nakłada się 4 cntr., co wystarcza do wielu reakcyj. Ług bromowy i kwas siarczany wprowadza się otworem zamykanym ciężką kulą glinianą. Gdy przyrząd naładowanym został, wpuszcza się do niego para wodna. Pary wywiązującego się bromu przez rurę ołowianą dostają się do wężownicy, gdzie się skraplają. Dawniéj używano ołowianych wężownic, następnie kamiennych przygotowywanych w fabryce angielskiéj „Lambeth Potteries" dzisiaj zaś robionych przez niemiecką firmę Jannascha w Bernburgu. Kamienna wężownica połączoną jest ze zgiętą rurą szklanną wchodzącą w środkowy otwór flaszy Woulfa (8 litrów objętości), gdzie się skrapla brom i woda bromowa. W jednym otworze flaszy urządzony jest lewar do ściągania wody bromowéj, w drugim zaś krańcowym rura zgięta łącząca się z naczyniem żelaznem wypełnioném żelaznemi strużynami i wodą. Pary bromu niezagęszczone we flaszy Woulfa z żelazem całkowicie się łączą. Bromek nieczysty żelaza wraz z wodą bromową poddają się następnemu rozkładowi i destylacyi. Z początku wywiązuje się prawie tylko brom, w końcu najpierw chlorek bromu, a następnie tylko chlor, co łatwo po kolorze poznać. Destylacyję prowadzi się tylko do drugiéj fazy t. j. do tworzenia się chlorku bromu. W praktyce jednakże z powodu niedokładności zmięszania zdarza się często, że chlorek bromu wywiązuje się już z samego początku, jak również przy końcu destylacyi wytwarza się znaczna ilość kwasu solnego, a ztąd w naczyniu żelaznem wydziela się wodór, który powoduje silne pienienie się cieczy w niém zawartéj. Stosowne urządzenie zapobiega stracie mogącéj w skutek tego mieć miejsce.

Czynność trwająca 2 godziny dostarcza 2—2,5 kilogr. bromu. Dwa laboratoryja w Stassfurcie i Leopoldshall, są w stanie we 24 godzin 500 kilogrm. bromu otrzymać. Do téj jednakże cyfry nigdy nie dochodzą. Odświeżanie powietrza w wspomnianych laboratoryjach nie przedstawia nic do życzenia, robotnicy bynajmniéj nie są narażeni na szkodliwe wpływy bromu i chloru, mianowicie podczas wypróżniania naczyń destylacyjnych. Surowy brom zawsze zawiera chlor bez względu na to, że w Stassfurcie pod koniec czynności ogrzewają flaszę Woulfa dla odpędzenia chlorku bromu do żelaznego naczynia. Dlatego też niezbędną jest rektyfikacyja, która się odbywa w szklannych wielkich retortach (15 litr.) pogrążonych w piasku. Czysty brom ze Stassfurtu rozsyła się w skrzynkach mieszczących w sobie 4—12 flasz. Każda flasza zawiera 2,5 kilogrm. bromu, jest z grubego szkła, zamyka się szlifowanym korkiem oblanym szelakiem, okitowanym stosownym gliniastym kitem i obwiniętym pergaminem.

Własności i zastosowanie. Brom jest jedynym metaloidem, który pozostaje płynnym przy temperaturze zwyczajnéj. Jest on cieczą w większych massach ciemnoczerwonobrunatnéj, w cienkich warstwach hiacyntowoczerwonéj barwy; zapach ma bardzo silny, nieprzyjemny, podobny do chloru. Wdychany działa podobnie jak chlor, tylko cokolwiek słabiéj. Brom rozpuszcza się mniéj w wodzie niż chlor, a roztwór jego żółtoczerwony, podobnie jak roztwór chloru, na świetle szybko rozkłada wodę z wydzieleniem tlenu, przechodząc w bromowodór. Przy 15° C. 100 części wody rozpuszcza 3,226 cz. bromu. Z wodą przy 0° brom tworzy stały krystaliczny wodan bromu. Brom z łatwością rozpuszcza się w chloroformie, alkoholu, eterze i kwasie bromowodornym. W wodnym roztworze kwasu siarkawego rozpuszcza się na kwas bromowodorny ($SO_2 + 2H_2O + Br_2 = SO_3H_2 + 2BrH$). Brom wre przy 63° C., zamieniając się na parę ciemnoczerwoną; krzepnie

przy—24,5° C. tworząc czerwonobrunatną krystaliczną massę. Względem farbników brom zachowywa się w podobny sposób jak chlor, ciała organiczne brunatni. Brom w ostatnich czasach używanym być zaczął w znacznéj ilości do fotografii (jako bromek potasu, bromek amonu, bromek kadmu i podbromion potasu); oprócz tego w medycynie (bromek etylu, amylu, metylu) i do otrzymywania niektórych farb anilinowych (np. błękitu Hofmanna i sztucznie otrzymywanéj alizaryny). Również jako środek dezinfekcyjny brom jest cennym materyjałem. Według Reichardta (1869 r.) można z korzyścią zastąpić chlor bromem przy otrzymywaniu nadżelazocyjanku potasu ($2FeCy_6K_4 + Br_2 = 2BrK + 2FeCy_6K_3$). Z ługów pokrystalicznych kainitu, tachydrytu i karnalitu wyrabia się w Stassfurcie brom dopiéro od kilku lat (A. Frank 1866 r.).

Obecnie (1875 r.) otrzymuje się bromu rocznie do 2450 centnarów a mianowicie:

w Stassfurcie . . .	1000 cntr.
„ Francyi	100 „
„ Szkocyi	300 „
„ Północnéj Ameryce .	1050 „
	2450 cntr.

Siarka.

Siarka w naturze.

Siarka, węgiel kamienny, sól kamienna i żelazo, stanowią główne materyjały obecnego przemysłu chemicznego. Siarka występuje często w stanie rodzimym w gipsie i w towarzyszących mu zwykle pokładach gliny i marglu, śród pokładów i skał trzeciorzędowych; daléj w pokładach i żyłach łupków krystalicznych i skał przechodowych, śród warstw węgla brunatnego i kamiennego. Oprócz tego w okolicach wulkanicznych (np. przy solfatarach pod Neapolem) siarka występuje jako osadzona pod postacią drobnego proszku na powierzchni skał w bliskości kraterów. W żyłach i warstwach siarka występuje najobficiéj w Sycylii, zkąd zaopatruje się w nią cała Europa [1]); daléj w Egipcie przy brzegach morza Czerwonego, a mianowicie zatoki Suezkiéj. (U nas siarka spotyka się w Swoszowicach i Czarkowéj). Na wyspach Jońskich (szczególniéj Korfu), w Kalifornii przy Clear albo Borax-lake [2]), przy Popocatepetl (w Stanie Puebla w Meksyku), gdzie zbierają rocznie przeszło 2000 cntr. siarki. Siarka osadza się téż ze źródeł siarczanych np. w Akwizgranie. Daléj siarka występuje połączona z metalami jako siarek żelaza (FeS_2 zawiera siarki 53,3) i często jako siarek miedzi, siarek ołowiu (galena), siarek cynku (blenda cynkowa), pirargiryt (siarkoantymonian siarku srebra); w połączeniu z tlenem jako kwas siarczany w anhidrycie, gipsie, kiezerycie, szpacie ciężkim, celestynie i t. d. Poniżéj wymienione minerały zawierają następujące ilości siarki:

piryt żelazny (FeS_2)	53,3 proc.
piryt miedziany ($F_2Cu_5S_6$)	34,9 „
piryt magnetyczny (Fe_7S_8 albo według Petersena FeS)	39,5 „

[1]) Szczegółowy opis sycylijskiego siarkowego przemysłu umieścił A. Barbaglia (w Rzymie) w A. W. Hofmanna „Berichte über die Chemikalien auf der Wiener Weltausstellung“ 1873. Braunschweig 1875, p. 144.

[2]) Siarka kalifornijska niéma formy lasek, lecz puszcza się w handel nalana w skrzynki drewniane obejmujące około 100 kilogrm.

galena (PbS)	13,45 proc.
blenda cynkowa (ZnS)	33,00 „
kiezeryt ($MgSO_4+H_2O$)	23,5 „
anhidryt (SO_4Ca)	23,5 „
gips (SO_4Ca+2H_2O)	18,6 „
węgiel kamienny (mianowicie gazowy)	1,0 [1]) „

Występowanie siarki pod postacią siarkowodoru lub kwasu siarkawego, nie posiada dla techniki żadnego znaczenia. Przeciwnie zaś jestto faktem ogromnéj doniosłości, że powiodły się usiłowania wynalezienia sposobu odradzania siarki z odpadków fabrycznych (mianowicie przy wyrobie sody i potażu).

Fig. 87.

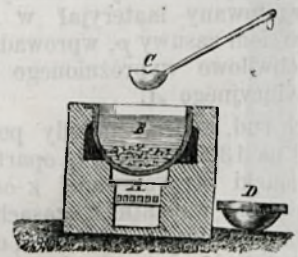
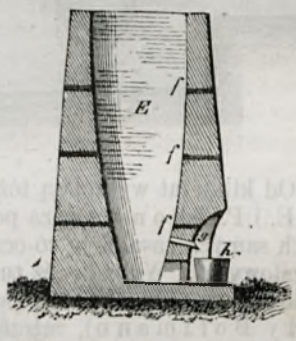


Fig. 88.



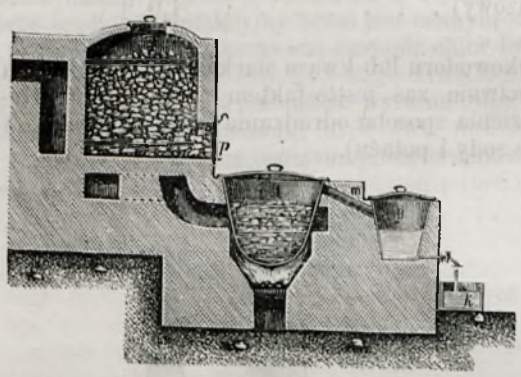
Otrzymywanie siarki za pomocą topienia. Siarka wulkaniczna zależnie od natury surowego materyjału i jego bogactwa, otrzymuje się albo sposobem wytapiania, albo też za pomocą przepędzania. Jeżeli siarka surowa jest bogatą wytapia się ją w kotłach B (fig. 87) z lanego żelaza, które to kotły za pomocą ogniska A umieszczonego pod spodem, ogrzewają się łagodnie węglami. Podczas wytapiania trzeba stopioną massę ciągle mięszać drągiem żelaznym, a następnie skoro cała massa jest już doskonale płynną, kamienie osadzone na spodzie wyczerpuje się łyżką C, a stopioną siarkę wylewa się w niecki zwilżone wodą lub panwie blaszane D. Po oziębieniu rozbija się siarkę na kawałki i ładuje w beczki. Wyczerpane z kotła kamienie wytapiają się wraz z rudą ubogą w kopcach lub piecach szybowych E (fig. 88), przyczém jako materyjał opałowy służy część saméj siarki. U podstawy pieca zapala się troszkę siarki nieczystéj, a następnie stopniowo wypełnia się szyb E kawałami surowéj ziemistéj siarki, które wkrótce zapalają się na swéj powierzchni, dozwalając wypłynąć stopionéj siarce. Otwory f, f, f, ułatwiają przystęp powietrza potrzebnego do utrzymania palenia. Wydzielona siarka zbiera się na spodzie pieca i może być wypuszczoną kanałem g do naczyń zrobionych z drzewa lub z blachy. Nierównie lepiéj jak w piecach szybowych wytapianie siarki dokonywa się w m i l e r z a c h.

---

[1]) Ilość węgla kamiennego, jaką rocznie zużywa się do wyrobu gazu do oświetlania w Londynie, zawiera 200,000 cntr. siarki, co odpowiada 612,500 cntr. kwasu siarczanego. Jeden centnar bezwodnego Na_2SO_4 zawiera 22,5funt. siarki. Każdy milion centnarów tego związku zużywanego przy fabrykacyi gazu oświetlającego odpowiada 225,000 centr. siarki straconéj.

O wiele racyjonalniejszém od poprzedniego postępowania jest otrzymywanie siarki za pomocą przepędzania, do czego nie używa się już, zamiast retort i odbieralników, tak jak przedtém glinianych garnków, lecz rzeczywistych przyrządów destylacyjnych. Figura 89 przedstawia zwykle używany przyrząd *A*: jestto kocioł z lanego żelaza, który po napełnieniu surową siarką zamyka się żelazną pokrywą. Sposób ogrzewania i droga jaką gazy uchodzące z ogniska przechodzą w około nagrzewacza *D* (w którym nagromadza się surowy materyjał do przepędzania), widocznemi są na figurze. Pary siarki przechodzą przez rurę żelazną *m* do zagęszczalnika *B*, z którego płynną siarkę wypuszcza się do naczynia *k*. Przygotowany materyjał w *D* za otwarciem zasuwy *p*, wprowadza się do chwilowo wypróżnionego kotła destylacyjnego *A*.

Fig. 89.



Od kilku lat wytapiają też siarkę z niektórych rud, według metody podanéj przez E. i P. Thomasa, za pomocą pary ogrzanéj na 130°. Metoda ta oparta jest na tych samych zasadach co oczyszczanie surowéj siarki otrzymywanéj z odpadków sodowych.. Wypada też tu wspomnieć pobieżnie, że w ostatnich czasach próbowano otrzymać siarkę ługując skały siarkowe siarkiem węgla (sposób Henry Condy Bollmann), lub też produktami suchéj destylacyi węgla kamiennego c. wł. 0,88. Podług doświadczeń w Bagnoli pod Neapolem (1868 r.) sposób ten (według zdania L. Parodi) przedstawiał nieprzezwyciężone trudności.

Siarka otrzymywana za pomocą wytapiania nazywa się siarką surową. Mène analizując próbki różnéj siarki sycylijskiéj, otrzymał następujące rezultaty:

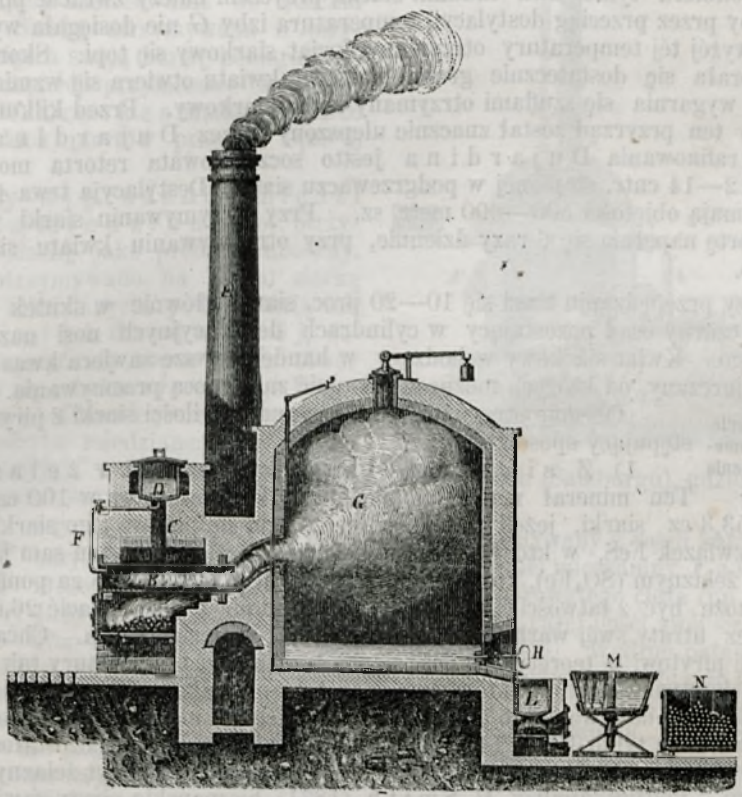
	1.	2.	3.	4.	5.	
siarki (rozpuszczalnéj w CS_2)	90,1	96,2	91,3	90,0	88,7	proc.
ciał węglistych	1,0	0,5	0,7	1,1	1,0	„
siarki (nierozpuszczalnéj w CS_2)	2,0	0,0	1,5	2,1	1,7	„
piasku krzemionkowego . . .	2,3	1,5	3,3	2,8	5,5	„
wapniaku (niekiedy celestynu) .	4,1	1,8	2,5	3,0	2,8	„
straty	0,5	—	0,7	1,0	0,3	„

Spodnie warstwy siarki surowéj (*Brote*) zawierają niekiedy do 25% obcych ciał. Ażeby siarkę uwolnić od ciał ziemistych poddaje się ją rafinowaniu, przyczém otrzymuje się dowolnie albo siarkę w pałeczkach, albo też kwiat siarkowy. Rafinowanie siarki odbywa się przeważnie we Francyi około Marsylii, a także w Sycylii, lecz na mniejszą skalę (w Catania i w Porto Empedochi).

Przyrząd do rafinowania. Przyrząd służący do rafinowania siarki wybudowany przez Michela w Marsylii i udoskonalony przez Lamy'ego, składa się głównie z jednego lub dwóch cylindrów *B* (fig. 90) z lanego żelaza, zastępujących retorty i wielkiéj izby *G*, służącéj za odbieralnik. Pierwszy cylinder *B* ogrzewa się ogniskiem pod niém umieszczoném. Płomień obchodzi do około cylindra *B*, prze-

chodzi przez kanał *C* pod kocioł *D*, ogrzewając go straconém ciepłem i uchodzi do komina *E*. W kotle *D* przy topieniu oczyszcza się cokolwiek siarkę i za pomocą rury *F* doprowadza do cylindra *B*, który otwiera się do izby *G* zbudowanéj z cegły palonéj. Na jednym końcu téj izby znajduje się otwór na figurze niewidzialny, zamykany drzwiami żelaznemi pokrytemi, od wewnątrz blachą ołowianą, od zewnątrz zaś cegłą. W dolnéj części izby znajduje się otwór, który za pomocą stożkowatego drąga *I*, *H* może być zamykanym lub otwieranym. Przez ten otwór wypływa siarka do kotła *L*. Obok tego ostatniego znajduje się ruchoma kadź *M*,

Fig. 90.



podzielona na drobne komórki, w których odlewa się siarkę w pałeczki, zbierane późniéj w skrzynię *N*. Samo odlewanie w pałeczki odbywa się w następujący sposób. Obydwa cylindry naładowywa się siarką surową, przykitowywa się ich pokrywy i ogrzewa tylko jeden cylinder (każdy bowiem cylinder ma własne ognisko), a skoro oddystylowano z niego już połowę siarki, ogrzewa się drugi cylinder. Straconém ciepłem od tych obydwóch cylindrów, topi się siarka w kotle *D* i tym sposobem oczyszcza się, osadzając części cięższe, gdy zawarta przy niéj woda ulatnia się, a ciała lżejsze ją zanieczyszczające zbierają się na jéj powierzchni. Skoro ukończy się przepędzanie w pierwszym cylindrze, naładowywa się go siarką z kotła *D*, za pomocą rury *F*. Każde przepędzanie powinno trwać tylko 4 godziny, a tym sposo-

bem w ciągu 24 godzin naładowywa się każdy cylinder 6 razy i otrzymuje się razem mniéj więcéj 1800 kilogr. siarki. Przy tak szybko prowadzoném przepędzaniu, temperatura izby *G* ciągle przechodzi 112° i dla tego otrzymuje się siarkę w stanie płynnym. Skoro na dnie izby zbierze się dostatecznie gruba warstwa stopionéj siarki, spuszcza się ją do kotła *L*, a następnie odlewa w formy drewniane. Obecnie odlewanie siarki odbywa się szybko za pomocą przyrządu L. Reisa (rafineryja siarki Kocha i Reisa w Dam pod Antwerpiją). Pojedyncze formy osadzone są na obwodzie koła obracającego się w pozioméj płaszczyznie.

Kwiat siarkowy. Chcąc otrzymać kwiat siarkowy przy powyższém postępowaniu prowadzi się przepędzanie o wiele wolniéj, tak iż w ciągu 24 godzin każdy cylinder odbiera tylko dwa ładunki siarki, przyczém należy zwracać pilną uwagę na to, aby przez przeciąg destylacyi, temperatura izby *G* nie dosięgała wyżéj 110°, gdyż powyżéj téj temperatury otrzymany kwiat siarkowy się topi. Skoro na dnie izby zebrała się dostatecznie gruba warstwa kwiatu otwiera się wzmiankowane drzwi i wygarnia się szuflami otrzymany kwiat siarkowy. Przed kilkunastu laty (1858 r.) ten przyrząd został znacznie ulepszony przez Dujardina. Przyrząd do rafinowania Dujardina jestto soczewkowata retorta mogąca pomieścić 12—14 cntr. stopionéj w podgrzewaczu siarki. Destylacyja trwa 4 godziny. Komory mają objętości 500—600 metr. sz. Przy otrzymywaniu siarki w pałeczkach retortę napełnia się 6 razy dziennie, przy otrzymywaniu kwiatu siarkowego raz tylko.

Przy przepędzaniu traci się 10—20 proc. siarki głównie w skutek spalenia. Szarawo czarny osad pozostający w cylindrach destylacyjnych nosi nazwę żużla siarkowego. Kwiat siarkowy wchodzący w handel, zawsze zawiera kwas siarkawy i kwas siarczany, od których można go uwolnić za pomocą przemywania.

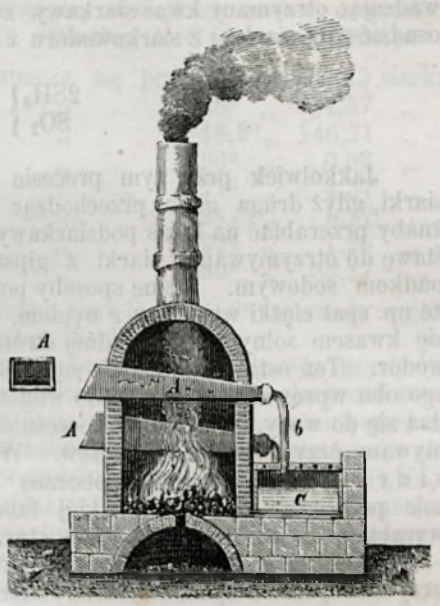
Otrzymywanie siarki za pomocą przepędzania pirytów. Obecnie otrzymuje się także znaczne ilości siarki z pirytów w następujący sposób:

1) Z siarku żelaza czyli pirytu żelaznego. Ten minerał ma skład chemiczny FeS_2 i zawiera w 100 cz. 46,7 cz. żelaza i 53,3 cz siarki, jeżeli zatém odbierze mu się połowę jego siarki, to pozostanie związek FeS, w którym stosunek siarki do żelaza jest ten sam jak w koperwasie żelaznym (SO_4Fe), który zatém z pozostałego siarku FeS za pomocą utlenienia może być z łatwością otrzymanym. Ztąd piryt może utracić 26,65 części siarki bez utraty swéj wartości do przeróbki na siarczan żelaza. Chcąc jednak odciągnąć pirytowi tę teoretyczną ilość siarki, trzeba użyć temperatury tak wysokiéj, iż stapia się utworzony FeS, który tym sposobem przenika w ściany glinianego cylindra w którym odbywa się to topienie, i z łatwością go niszczy. Dlatego też w praktyce zabiera się tylko 13 — 14 proc. siarki z pirytu, przyczém pozostałość jest jeszcze proszkiem i nie niszczy przyrządów do przepędzania. Piryt żelazny zawiera stale arsen. Podług analizy H. Smith (1871) hiszpańskie piryty zawierają 1,6 do 1,7 proc., belgijskie 0,9 proc., westfalskie 1,8 proc., norwegskie 1,6—1,7 proc. arsenu. Sposób najbardziéj używany w praktyce do otrzymywania siarki z pirytu żelaznego, jest następujący [1]): Piryt ogrzewa się w stożkowatych rurach *A A* z gliny ogniotrwałéj, leżących pochyło po nad ogniskiem (fig. 91). Dolna część tych rur zamyka się podziurawioną zatyczką z gliny ogniotrwałéj, która nie dozwala wypaść kawałkom pirytu, a nie przeszkadza ani wypływowi stopionéj siarki, ani téż uchodzeniu par siarkowych. Na tym końcu znajduje się gliniana rura *b*, która

[1]) Pewną odmianę tego pieca opisuje Aleks. Bauer w „Berichte über die Chemische Industrie auf der Wiener Weltausstellung von 1873.“ Wien 1874, p. 4.

odprowadza pary i stopioną siarkę do odbieralnika *C* zawierającego wodę. Rury *A A* naładowywa się grubo pokruszonym pirytem, zamyka jak wyżéj powiedziano, zalepia i ogrzewa. Surowa siarka zebrana w odbieralniku jest barwy szaro zielonéj, oczyszcza się poczęści już przez samo stopienie, i puszcza się w handel pod nazwą siarki topionéj. Aby tę siarkę uwolnić od zwykle jéj towarzyszącego arsenu, oczyszcza się ją za pomocą przepędzania. Pozostałości przy tém oczyszczaniu nazywa się siarką końską, mającą zastosowanie do leczenia zwierząt. Siarka otrzymywana z pirytów zawdzięcza swoją barwę pomarańczowo-żółtą częściéj przymieszce talu, jak arsenu. W. Crookes znalazł w siarce z hiszpańskich pirytów przeszło 0,29% talu.

Fig. 91.



2) Przy wyprażaniu miedzi z pirytu miedzianego, otrzymuje się siarkę jako produkt uboczny. Dawniéj otrzymywano na Harcu siarkę z pirytów miedzianych, pod postacią tak zwanéj siarki dziewiczéj, dozwalając sączyć się siarce przez otwór znajdujący się z boku wyprażanego kopca (*Rösthaufen*). Obecnie jeszcze otrzymują siarkę z pirytu miedzianego w Agordo (pod Wenecyją), w Wicklow (w Irlandyi) i w Mühlbach (Salzburgu), gdzie w roku 1868 wyprodukowano około 2,000 cetr. siarki.

Siarka jako produkt uboczny przy wyrobie gazu do oświetlania.

3) Gaz do oświetlania otrzymywany z węgli kamiennych oczyszcza się od siarki za pomocą tak zwanéj mięszaniny Laminga złożonéj z tlenniku żelaza i jakiego porowatego ciała (np. trocin). Przy tém oczyszczaniu gaz traci do 40% całéj ilości swéj siarki, według równania $Fe_2O_3 + SH_2 = 2FeO + OH_4 + S$. Według patentowanéj metody Hilla, otrzymaną mięszaninę tlenku żelaza z siarką, przerabia się w umyślnie zbudowanym piecu, tak, iż siarka utlenia się na kwas siarkawy, zużywany do wyrobu kwasu siarczanego, a tlenek żelaza przechodzi na tlennik, i może znowu być użyty do pochłaniania nowéj ilości siarki. 1 tonn (20 ctr.) surowéj zebranéj siarki daje po wyprażeniu i zamianie na kwas siarczany 1,25 tonn kwasu siarczanego. W Londynie rocznie przerabiana ilość węgli kamiennych na gaz oświetlający zawiera 200,000 cntr. siarki, co odpowiada 612,500 cntr. kwasu angielskiego siarczanego.

4) Z odpadków sodowych. Ilość siarki otrzymywanéj z tego źródła, obecnie jest bardzo znaczna. Podobneż odpadki przy wyrobie potażu z siarczanu potasu, kainitu i karnalitu, używają się do otrzymywania siarki (w Kalk pod Kolonią i w Stassfurcie).

Austryjackie towarzystwo wyrobów chemicznych i metalurgicznych w Aussigu (dyrektor Schaffner) wyrabia rocznie 450,000 kilogr. (9,000 ctr.) siarki odrodzonéj z odpadków sodowych, puszczanéj w handel w formie lasek. Również ogromne massy siarki wyrabia w Akwizgranie towarzystwo Rhenania pod kierunkiem Hasenclewera; a daléj w Mannheimie, Ringenkuhl pod Kassel, Neu-

feld pod Monachium, Heinrichshall pod Gera, Griesheim pod Frankturtem n. M. i w niektórych fabrykach angielskich, które prawie wszystkie odradzają siarkę według metody Monda.

5) Z kwasu siarkawego i siarkowodoru otrzymuje się siarka na zasadzie spostrzeżenia Dumasa, iż spalając $^1/_3$ siarkowodoru i wprowadzając otrzymany kwas siarkawy z $^2/_3$ siarkowodoru do wilgotnéj izby, można osadzić całą siarkę i z siarkowodoru i z kwasu siarkawego według równania:

$$\left.\begin{matrix}2SH_2\\SO_2\end{matrix}\right\} \text{dają} \left\{\begin{matrix}3S\\2H_2O\end{matrix}\right.$$

Jakkolwiek przy tym procesie wydziela się tylko połowa teoretycznéj ilości siarki, gdyż druga ginie przechodząc w kwas pentationny (który z korzyścią możnaby przerabiać na kwas podsiarkawy) to jednakże postępowanie to służy za podstawę do otrzymywania siarki z gipsu i spatu ciężkiego, aby ją wrócić znów odpadkom sodowym. Różne sposoby postępowania zawsze sprowadzają się do tego, że np. spat ciężki wypalany z węglem, redukuje się na siarek barytu, który traktuje się kwasem solnym, aby z jednéj strony otrzymać chlorek barytu, z drugiéj siarkowodór. Ten ostatni albo spala się na kwas siarkawy, i według powyżéj podanego sposobu wprowadza się z nim do wilgotnych izb dla osadzenia siarki, albo wprowadza się do wody, w którą jednocześnie z nim wpuszcza się kwas siarkawy, otrzymywany przy wyprażaniu pirytów. W podobny do tego sposób otrzymuje się też siarkę, jako produkt poboczny przy przerabianiu kelpu na sole potasowe i jod. W wielkiéj fabryce Patersona w Glazgowie, rocznie wyrabiają z kelpu do 2000 ctnr. siarki (roślinnéj).

Według E. Koppa można też z wielką oszczędnością otrzymywać siarkę przy niezupełném spaleniu siarkowodoru, według równania $SH_2 + O = H_2O + S$.

Osadzanie się siarki przy przeprowadzaniu siarkowodoru przez chlornik żelaza, znalazło zastosowanie w technice i Gossage (1862 r.) nanowo poleca ten sposób:

$$Fe_2Cl_6 + 2SH_2 = 2FeCl_2 + 2ClH + 2S.$$

6) Siarka z kwasu siarkawego i węgla otrzymuje się, przeprowadzając kwas siarkawy przez rozżarzone węgle. Tym sposobem węgiel utlenia się na kwas węglany a wydzielona siarka zbiera się w odbieralniku ($SO_2 + C = CO_2 + S$). Według téj metody przy wypalaniu blendy cynkowéj, np. w Borbeck pod Essen, otrzymują znaczne ilości siarki.

7) Siarkowodór przeprowadzony przez rury rozpalone do czerwoności, rozpada się na siarkę i wodór.

Własności siarki. Siarka w zwyczajnym stanie posiada właściwą sobie barwę żółtą, która przy 100° ciemnieje, a przy —50° prawie zupełnie bieleje. Siarka jest kruchą, jednakże bardzo trudną do dokładnego sproszkowania; c. wł. 1,98—2,06; topi się przy 113—113,5° na ciecz bardzo płynną koloru żółtego, przy 160° przybiera barwę pomarańczowo żółtą, przy 220° zaczyna gęstnieć i czerwienieć; między 240—260° jest już bardzo gęstą i przybiera kolor czerwono-brunatny, a przy 340° zaczyna znów być więcéj płynną, nie tracąc jednak swéj barwy; nakoniec przy 448° (podług Regnaulta) zaczyna wrzeć, przechodząc w parę koloru czerwono-brunatnego. Ogrzewając siarkę do 230°, a następnie gwałtownie studząc za pomocą zanurzenia w wodzie, otrzymuje się siarkę bardzo miękką i plastyczną, która w tym stanie nadaje się doskonale do robienia odcisków z medali, i mianowicie przy robotach grawerskich oddaje wielkie usługi. Ponieważ jednak siarka taka po upły-

wie dni kilku odzyskuje właściwą sobie twardość, przeto odciski te mogą również dobrze służyć za matryce do robienia form bardzo czystych. C. wł. siarki 2,074 (podług G. P i s a t i). Siarka ogrzewana w przystępie powietrza przechodzi w kwas siarkawy. Nie rozpuszcza się w wodzie, rozpuszcza się zaś z trudnością w alkoholu i eterze, o wiele łatwiéj w ogrzanych tłuszczach i olejkach lotnych (balsam siarczany) [1]) i najłatwiéj w siarku węgla, w olejkach suchéj destylacyi węgla kamiennego, w benzolu i chlorku siarki. Według A. C o s s a (1868 r.):

W 100 część. siarku węgla . . .		(CS_2)	rozpuszcza się	przy 15° C.	37,15	siarki
„ 100 „ „ . . .			„	38° „	94,57	„
„ 100 „ „ . . .			„	48,5° „	146,21	„
„ 100 „ benzolu			„	26° „	0,96	„
„ 100 „ „			„	71° „	4,37	„
„ 100 „ eteru siarczanego .			„	23,5° „	0,97	„
„ 100 „ chloroformu . . .			„	22° „	1,20	„
„ 100 „ aniliny			„	130° „	85,27	„

Według P e l o u z e'a (1869) w 100 część. oleju (c. wł. 0,88) ze smoły węgla kamiennego, przy 130° C. rozpuszcza się 43,00 cz. siarki.

Daléj siarka rozpuszcza się we wrącym ługu potażu, lub sody gryzącéj, w roztworach siarku potasu lub wapnia, w roztworach niektórych siarkosoli (np. siarkoantymonionie siarku sodu, który w tym razie przechodzi w siarkoantymonian siarku sodu ($Sb_2S_3Na_2S + S_2 = Sb_2S_5Na_2S$.), a nakoniec w roztworach siarkonów alkalicznych, które tym sposobem przechodzą w podsiarkony—$SO_3Na_2 + S = S_2O_3Na_2$.

Użytki. Siarka używa się przedewszystkiém do wyrobu kwasu siarczanego i prochu strzelniczego, daléj do robót pyrotechnicznych, do siarkowania chmielu, wina, do obsypywania winnych latorośli (przy chorobach winogron) [2]), do otrzymywania kwasu siarkawego, siarkonów i podsiarkonów alkalicznych, cynobru, złota żydowskiego i innych siarków metalicznych; do wyrobu ultramariny, kitów, wulkanizowania kauczuku i guttaperchy i t. p. i t. p.

Produkcyja. Największa ilość siarki pochodzi z Sycylii. Całkowity wywóz siarki z Sycylii wynosił:

w r. 1853	1,800,000 ctr.		w r. 1864	3,750,000 ctr.	
„ 1854	2,100,000 „		„ 1865	3,550,000 „	
„ 1855	2,000,000 „		„ 1866	3,828,000 „	
„ 1856	2,500,000 „		„ 1867	3,724,000 „	
„ 1857	2,400,000 „		„ 1868	4,052,000 „	
„ 1858	3,000,000 „		„ 1869	4,620,000 „	
„ 1859	2,900,000 „		„ 1870	4,351,000 „	
„ 1860	2,500,000 „		„ 1871	4,634,000 „	
„ 1861	2,800,000 „		„ 1872	4,862,000 „	
„ 1862	3,200,000 „		„ 1873	5,020,000 „	
„ 1863	3,500,000 „		„ 1874	4,965,000 „	

[1]) Podług P o h l a (1870 r.) olej lniany rozpuszcza następujące ilości siarki:

przy 25° C.	0,630%
„ 60° C.	1,852—
„ 95° C.	2,587—
„ 130° C.	4,935—
„ 160° C.	9,129 -

[2]) Podług S a r t o r i u s a, v. W a t e r h a u s e n a (Journal f. Landwirthschaft von W. Heneberg 1863. Bd. VIII p. 62) w jednym roku spotrzebowano do tego celu około 850,000 cntr. sycylijskiéj siarki (20—25% całéj produkcyi w Sycylii, Włoszech, Francyi i Hiszpanii.

Wartość téj siarki jest obliczoną na 45 milijonów lirów Produkcyja siarki w Europie w 1875 r. wynosiła przeszło 7,5 milijonów ctr., z tego wypada na:

Włochy.	7,232,000 ctr.
Hiszpaniję.	80,000 „
Austryję	65,000 „
Państwo niemieckie	18,500 „
Belgiję	9,000 „
Pozostałe kraje Europy . . .	7,000 „
	7,411,500 ctr.

Rozumié się samo przez się, że siarka odrodzona z odpadków chemicznych (w Niemczech około 100,000 cntr.) nie była tu podciągniętą pod rachunek.

Kwas siarkawy i podsiarkawy.

Kwas siarkawy.

Kwas siarkawy (SO_2 albo wodny SO_3H_2) otrzymuje się:

a) utleniając siarkę;
b) odtleniając kwas siarczany;
c) przez jednoczesne zastosowanie utleniania siarki i odtleniania kwasu siarczanego.

Utlenianie siarki na kwas siarkawy uskutecznia się, albo:

a) paląc siarkę w powietrzu;
b) wyprażając piryt lub mięszaninę Laming'a z fabryki gazu do oświetlania;
c) ogrzewając braunsztejn z proszkiem siarki.

Otrzymywanie kwasu siarkawego z siarki za pomocą wyprażania siarków metalicznych (pirytu żelaznego i miedzianego, galeny, blendy cynkowéj etc.), ze względów metalurgicznych jest bezwątpienia najkorzystniejszém, z tego głównie powodu, że może być przeprowadzone na wielką skalę przy fabrykacyi kwasu siarczanego, a szczególniéj od czasu udoskonalenia pieców rusztowych przez Gerstenhofera, R. Hasenclevera, i W. Hebbiga (1871 r.); nakoniec Waltera. Tym sposobem otrzymany kwas siarkawy zawsze zawiera kwas siarczany (v. Schrötter). Jednakże nie można używać tego sposobu do wyrabiania kwasu siarkawego, jeżeli ma być on używanym jako środek konserwacyjny do pokarmów, jak również do siarkowania drożdży, wina etc., ponieważ w ten sposób otrzymany, zawiera zawsze nieco arsenu. Kwas siarkawy otrzymany za pomocą wyprażania mięszaniny Laminga używany jest w Londynie do wyrabiania znacznéj ilości kwasu siarczanego.

Przez ogrzewanie tlenków metalicznych z siarką otrzymuje się kwas siarkawy z korzyścią tylko przy warunkach rzadko utrafić się dających. W tym celu używa się albo braunsztejnu, albo tlenniku miedzi. Pierwszy zależnie od stosunku zmięszanych ciał, zamienia albo całą siarkę na kwas siarkawy, albo tylko jéj połowę:

a) $3MnO_2 + S = Mn_3O_4 + SO_2$
b) $MnO_2 + S_2 = MnS + SO_2$

Także otrzymuje się niekiedy kwas siarkawy, ogrzewając siarczan tlenku żelaza (koperwas żelazny) z siarką, według wzoru:

$$FeSO_4 + 2S = FeS + 2SO_2.$$

Ogrzewając siarczan cynku, rozkłada się go na tlenek cynku, tlen i kwas siarkawy:

$$ZnO_4S = SO_2 + O + ZnO.$$

Kiezeryt ($MgO_4S + H_2O$) ogrzewany z węglem, ustępuje całą ilość zawartego w nim kwasu siarczanego, z którego tworzy się kwas siarkawy.

Często bardzo otrzymują kwas siarkawy odtleniając kwas siarczany, właściwie jednak przy tego rodzaju odtlenianiu, kwas siarkawy jest najczęściéj tylko produktem pobocznym. I tak odtlenia się kwas siarczany, ogrzewając go z niektóremi metalami, np. miedzią, rtęcią, srebrem; lecz celem tych odtleniań nie tyle jest otrzymywanie kwasu siarkawego, ile otrzymywanie odpowiednich siarczanów, według równania:

$$\left.\begin{matrix} 2SO_4H_2 \text{ (kwas siarczany)} \\ Cu \text{ (miedź) . . .} \end{matrix}\right\} \text{dają} \left\{\begin{matrix} \text{(siarczan miedzi) } SO_4Cu \\ \text{(kwas siarkawy) } SO_2 \\ \text{(woda) } 2(H_2O). \end{matrix}\right.$$

W razie jeżeli przy otrzymywaniu kwasu siarkawego przez odtlenianie kwasu siarczanego nic nie szkodzi obecność kwasu węglanego lub tlenku węgla, to odtlenia się kwas siarczany ogrzewając go z węglem, wiórami lub trocinami drzewnemi, według wzoru:

$$\left.\begin{matrix} 2SO_4H_2 \text{ (kwas siarczany)} \\ C \text{ (węgiel) . . .} \end{matrix}\right\} \text{dają} \left\{\begin{matrix} \text{(kwas siarkawy) } 2SO_2 \\ \text{(kwas węglany) } CO_2 \\ \text{(woda) } 2H_2O \end{matrix}\right.$$

Ponieważ przy zastosowaniu téj metody cały węgiel i kwas siarczany przechodzą w kwas siarkawy, węglany i wodę, przeto tę robotę można prowadzić bez przerwy całemi miesiącami, dodając tylko od czasu do czasu węgla lub kwasu siarczanego. Pary kwasu siarczanego przy ogrzewaniu rozpadają się na kwas siarkawy, tlen i wodę ($SO_4H_2 = SO_2 + O + OH_2$).

Odtlenianie kwasu siarczanego za pomocą siarki trzeba uważać jako proces dosyć złożony, będący jednocześnie odtlenieniem i utlenieniem:

$$\left.\begin{matrix} 2SO_4H_2 \text{ (kwas siarczany)} \\ S \text{ (siarka) . . .} \end{matrix}\right\} \text{dają} \left\{\begin{matrix} \text{(kwas siarkawy) } 3SO_2 \\ \text{(woda) } 2H_2O \end{matrix}\right.$$

Zresztą proces ten przechodzi niespokojnie i jest trudnym do uregulowania, ponieważ siarka topi się już przy temperaturze o wiele niższéj od temperatury, jaka ma miejsce przy procesie. Nadto z kwasem siarkawym często przechodzą pary siarki, które osadzając się w rurach przewodnich, zatykają je.

Własności. Kwas siarkawy przy zwyczajnéj temperaturze jest gazem bezbarwnym, zapachu ostrego (spalonéj siarki), c. wł. 2,21. Łatwo rozpuszcza się w wodzie (1 objętość wody przy 18° C. rozpuszcza 44 objętości kwasu siarkawego), a jeszcze łatwiéj w alkoholu.

Ciężar wł. roztworów wodnych kw. siarkawego przy 15° C. jest:

SO_2 w proc.	Cięż wł.
0,5	1,0028
1,0	1,0056
2,0	1,0113
4,0	1,0221
5,0	1,0275
6,0	1,0328
7,0	1,0377
8,0	1,0426
9,0	1,0474
10,0	1,0520

W obecności wody wszystkie wyższe tlenki azotu oddają kwasowi siarkawemu swój tlen, zamieniając go na kwas siarczany, same zaś przechodzą w tlenek azotu. Chlor również zamienia wilgotny kwas siarkawy na kwas siarczany. Jod zachowuje się podobnie. Kwas siarkawy w zetknięciu z siarkowodorem osadza siarkę.

Zastosowanie. Zastosowanie kwasu siarkawego (gazowego, pod postacią siarkonów, wodnego, alkoholowego lub glicerynowego roztworu [1]) jest równie ważném jak i rozmaitém; używa się go bowiem do wyrobu kwasu siarczanego, w papierniach jako antychlor, do wyrobu alizarynowych przetworów (E. Kopp), do przygotowywania podsiarkonu sodu a od niejakiego czasu do wyrobu siarczanu amonu z moczu etc. (utworzony siarkon amonu na powietrzu przechodzi w siarczan); do wyrobu ałunu z łupku ałunowego (patent Laminne'a), do wyciągania miedzi z niektórych rud, do otrzymywania cementu Scotta, do rozpuszczania fosforanu wapnia z rud żelaznych; do konserwowania (siarkowania) owoców, wina [2]), chmielu, prasowanych jarzyn, mięsa, syropów, soków cukrowych, przy wyrobie cukru z trzciny i z buraków; przy wyrobie spirytusu; do bielenia substancyi zwierzęcych, które działaniem chloru nie bieleją lecz żółkną (jedwabiu, wełny, piór, kleju, strun, karuku); do bielenia wyrobów koszykarskich i słomianych, gummy arabskiéj. Bielenie za pomocą kwasu siarkawego daje się sprowadzić do dwóch całkiem różnych przyczyn. W jednym bowiem razie polega tylko na chwilowém pochłanianiu, gdy w drugim—na rzeczywistym rozkładzie. Większa część niebieskich i czerwonych kwiatów i owoców odbarwia się działaniem kwasu siarkawego, jednak barwniki ich nie zostają zniszczone. Róża wybielona kwasem siarkawym, odzyskuje swoją pierwotną barwę, skoro zostanie zwilżona rozcieńczonym kwasem siarczanym. Farbniki żółtych kwiatów nie zmieniają się działaniem kwasu siarkawego. Niektóre znów barwniki jak np. błękit indygowy, karmin i żółty barwnik jedwabiu, z początku nie ulegają działaniu kwasu siarkawego; jednak po niejakim czasie bieleją z powodu, że tlen zmięszany z kwasem siarkawym pod wpływem światła przechodzi w ozon ułatwiający ich zniszczenie. Odtleniające działanie kwasu siarkawego zastosowano w ostatnich czasach do gaszenia ognia.

Siarkon wapnia i siarkon barytu. Obojętny siarkon wapnia (SO_3Ca+H_2O) zawierający 41 proc. kwasu siarkawego, zasługuje z tego względu na uwagę, iż pod tą postacią z łatwością tanio można przesyłać kwas siarkawy, sól ta bowiem jest dosyć trwałą. W razie potrzeby wydziela się kwas siarkawy kwasem solnym lub siarczanym.

Prawdopodobnie siarkonowi barytu należy oddać pierwszeństwo przed siarkonem wapnia.

Kwaśny podsiarkon sodu. Kwaśny podsiarkon sodu $NaHSO_3$ obecnie znajduje zastosowanie zamiast podsiarkonu do bielenia i mycia wełny; jako antychlor po wybieleniu chlorem massy drzewnéj, papieru, słomy, gałganów, tkanin konopnych, lnianych; do konserwowania piwa, wina, mięsa; w białoskórnictwie i t. d. Otrzymuje się nasycając na gorąco kwasem siarkawym stężony roztwór węglanu sodu. Po oziębieniu kwaśny podsiarkon sodu krystalizuje.

---

[1]) Glicerynowy roztwór kwasu siarkawego zowie się w handlu askoliną i używa się jako konserwacyjny środek do wina, piwa, mléka, mięsa, a również znajduje zastosowanie do dezinfekcyi.

[2]) Podług doświadczeń Iüdella (1871 r.) powietrze zawierające tylko ¼ proc. na objętość kwasu siarkawego wstrzymuje fermentacyję.

Podsiarkon sodu. Podsiarkon sodu (Natriumhyposulfit, ditionian sodu, tiosiarczan sodu=$S_2N_2O_3+5H_2O$) jest solą, która w ostatnich czasach została zastosowaną do licznych celów, a mianowicie do fotografii, do wyciągania chlorku srebra z rud srebrnych wyprażanych z solą kuchenną (według P a t e r y), do hydrometalurgicznego otrzymywania miedzi; przy fabrykacyi perkalików jako mordant; jako antychlor przy wyrobie papieru, etc. Podsiarkon sodu według A n t h o n a otrzymuje się w następujący sposób: mięszaninę przepalonego siarczanu sodu (4 części) i proszku węgla (1—1¼ części) w tyglu lub żelaznem naczyniu wystawia się na działanie temperatury żywéj czerwoności przez 6 do 10 godzin. Następnie ostudzoną massę rozdrabnia się i rozgarniętą na cienkie warstwy wystawia na działanie kwasu siarkawego, poczém rozpuszcza się w wodzie, odparowywa i krystalizuje. Według metody podanéj przez E. K o p p a, a uzupełnionéj przez M. S c h a f f n e r a (w Aussigu), otrzymuje się podsiarkon, w skutek rozkładu podsiarkonu wapnia siarczanem sodu, a potrzebny do tego podsiarkon wapnia, otrzymuje się z odpadków sodowych (siarków i wielosiarków wapnia, działaniem kwasu siarkawego. W najnowszych czasach zaczęto zamieniać kwas pentationny ($S_5O_5H_2O$) na podsiarkon sodu, gotując go z ługiem sody gryzącéj. Proces wyraża się równaniem:

$$2(S_5O_5H_2O)+10NaHO=5S_2O_3Na_2+7H_2O.$$

Używany do tego kwas pentationny jest pobocznym produktem przy otrzymywaniu siarki z kwasu siarkawego i siarkowodoru.

Podsiarkon sodu tworzy ze szczególną łatwością rozpuszczalny w wodzie podwójny związek srebra i sodu, dlatego znajduje zastosowanie przy dagerotypach, fotografii (rozpuszcza chlorek i jodek srebra) i hydrometalurgicznem otrzymywaniu srebra. Podsiarkon sodu rozpuszcza jod w znacznéj ilości i na tém też polega jego zatosowanie do chlorometryi, a głównie do metod jodometrycznych. Roztwór podsiarkonu sodu zmięszany z siarkonem sodu, rozpuszcza malachit i azuryt, tworząc podsiarkon tlenku miedzi i sodu, i z tego też względu używa się do hydrometalurgicznego otrzymywania miedzi (według S t r o m m e y e r a). Daléj używają podsiarkonu sodu do otrzymywania cynobru rtęciowego i antymonowego, do przygotowywania zielonéj farby anilinowéj i aldehydowéj (*Emeraldin*). Proponowano też używanie podsiarkonu ołowiu i miedzi do wyrobu zapałek. Podsiarkonu sodu używają również w znacznéj ilości zamiast sody do prania bielizny. Związek ten posiada własność łatwego topienia się w swéj wodzie, krystalizacyi i krzepnięcia. Własność ta zastosowaną została przez F l e c k a do rozsadzania podwodnego za pomocą rur szklanych, napełnionych mięszaniną wybuchającą. F l e c k zatyka rury napełnione wybuchającemi związkami, właśnie podsiarkonem sodu. Jak olbrzymiém jest spotrzebowywanie podsiarkonu sodu, najlepiéj się ztąd okazuje, iż jedna tylko fabryka chemiczna R h e n a n i j a pod Akwisgranem wyrabia go rocznie około 2000 ctr., fabryka zaś w Aussigu zostająca pod kierunkiem S c h a f f n e r a, wyrabia obecnie rocznie przeszło 6,000 ctr. podsiarkonu sodu.

Wyrób kwasu siarczanego.

(Ciężar cząstki 196=SO_4H_2. W stu częściach zawiera 81,5 części bezwodnika siarczanego i 18,5 części wody).

W fabrykacyi i w handlu odróżniają 2 rodzaje kwasu siarczanego.

a) Kwas s i a r c z a n y n o r d h a u z e ń s k i czyli d y m i ą c y otrzymywany za pomocą destylacyi koperwasu żelaznego, dwusiarczanu sodu, siarczanu tlenniku żelaza, albo w skutek rozkładu soli glauberskiéj kwasem bornym przy wyrobie boraksu.

b) Kwas siarczany angielski czyli zwyczajny, otrzymywany za pomocą utlenienia kwasu siarkawego kwasem azotnym lub, co rzadziéj miewa miejsce, za pomocą wydzielenia z siarczanów znajdujących się w naturze, np. gipsu.

a) *Kwas siarczany dymiący.*

Z wyjątkiem związków kwasu siarczanego z alkalijami i ziemiami alkalicznemi, wszystkie inne siarczany przy ogrzewaniu rozkładają się, wszystkie zatem z wyjątkiem pierwszych mogą służyć do otrzymywania kwasu siarczanego dymiącego. Ponieważ jednak siarczan tlenku żelaza jest stosunkowo najtańszym, dlatego oddaje mu się pierwszeństwo. Sól ta przy nagrzewaniu rozpada się na tlennik żelaza (*kolkotar*), kwas siarkawy i bezwodnik kwasu siarczanego według równania:

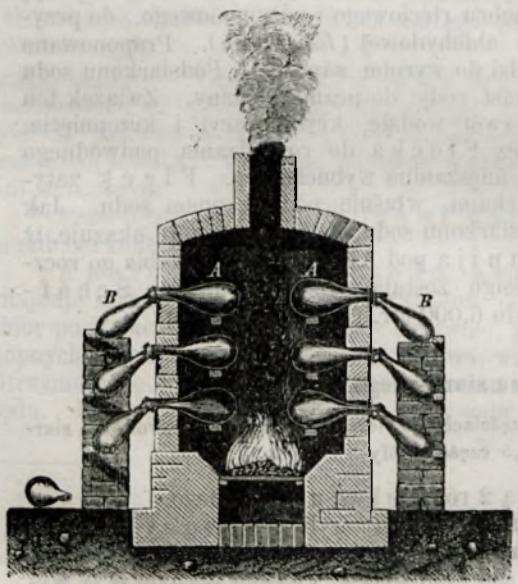
$2SO_4Fe$ (siarczan tlenku żelaza) daje $\begin{cases} Fe_2O_3 \text{ tlennik żelaza} \\ SO_3 \text{ bezwodnik kwas siarczanego} \\ SO_2 \text{ kw. siarkawy, bezwod. kw. siarkawego} \end{cases}$

$$2SO_4Fe = SO_2 + SO_3 + Fe_2O_3.$$

Gdyby zatém zupełne odwodnienie koperwasu żelaznego było możebném, to możnaby było otrzymywać w ten sposób bezwodnik siarczany. Gdy jednakże koperwas żelazny zawsze zatrzymuje pewną ilość wody, przeto przy jego wypalaniu otrzymuje się nie bezwodnik, lecz tylko zmiennego składu mięszaninę bezwodnika z zwyczajnym kwasem siarczanym, czyli tak zwany kwas siarczany dymiący albo nordhauzeński a właściwie kwas pyrosiarczany ($S_2O_7H_2$).

Otrzymywanie. Otrzymywanie kwasu siarczanego nordhauzeńskiego odbywa się w następujący sposób: roztwór siarczanu tlenku żelaza, lub ług pokrystaliczny siarczanu tlenku żelaza odparowywa się i w kotle jak najstaranniéj suszy. Następnie tę wysuszoną i stopioną massę (kamień koperwasowy) wypala się w piecu galerowym w kolbach *A* (fig. 92) z gliny ogniotrwałéj, ustawionych szeregami jeden po nad drugim, i tak wmurowanych, że szyje odbieralników *B*, *B*, mogą być wygodnie osadzone i oblepione w szyjach retort *A*. Naładowawszy każdą z tych kolb *A* dwoma i pół funtami kamienia koperwasowego, rozpoczyna się ogrzewanie. Przechodzący na początku kwas siarkawy, zawierający rozwodniony kwas siarczany, zwykle nie zbiera się; skoro jednakże zaczną pokazywać się białe dymy bezwodnika siarczanego, wtedy należy założyć odbieralniki, nalawszy przedtém w każdy z nich około 30 grm. wody destylowanéj, przyczém miejsca spojenia powinny być oblepione. Po upływie 24—36 go-

Fig. 92.



dzin, rozkład kończy się, kolby naładowywa się nową ilością kamienia koperwasowego, zakłada się odbieralniki teżsame które służyły do poprzedniéj destylacyi, wraz z zebranym kwasem siarczanym. Po czterokrotném powtórzeniu téj roboty, zebrany kwas siarczany dymiący posiada pożądane zagęszczenie, a pozostałość w retortach jest czerwonym tlennikiem żelaza, zawierającym nieco kwasu siarczanego (*Kolkotar*, *caput mortuum vitrioli*, czerwona farba paryzka). Ilość otrzymanego kwasu siarczanego dymiącego wynosi 45—50 proc. użytego koperwasu żelaznego (suchego). W Davidstahl w Czechach, w ciągu 36 godzin [1]) z 214 cntr. kamienia koperwasowego otrzymują 5½ cntr. kwasu siarczanego dymiącego. Nierównie korzystniéj jest wyrabiać kwas siarczany dymiący z siarczanu tlenniku żelaza, otrzymywanego w skutek rozpuszczenia kolkotaru w kwasie siarczanym. Tym sposobem jeden i tenże sam kolkotar ciągle może być używanym do przeprowadzania kwasu siarczanego jednowodnego w nordhauzeński. Często do odbieralnika, zawierającego kwas siarczany jednowodny, doprowadzają tylko kwas siarczany bezwodny, otrzymywany za pomocą wypalania zupełnie obezwodnionego koperwasu żelaznego lub siarczanu tlenniku żelaza.

Obecnie w różnych miejscach do wyrobu kwasu siarczanego dymiącego zaczynają używać d w u s i a r c z a n u s o d u otrzymywanego jako produkt poboczny przy wyrobie kwasu azotnego z saletry chilijskiéj. Przy przepędzaniu przechodzi do odbieralnika mięszanina bezwodnego kwasu siarczanego z jednowodnym, gdy w retorcie zostaje siarczan sodu, z niewielką ilością wody. We Francyi zaczęto probować łączyć wyrób kwasu siarczanego dymiącego z wyrobem b o r a k s u. W tym celu przepędza się mięszaninę k w a s u b o r n e g o z przepalonym s i a r c z a n e m s o d u a uchodzące pary bezwodnika siarczanego wprowadzają się do kwasu siarczanego jednowodnego. Kwas siarczany dymiący jest powierzchowności olejowatéj, barwy brunatno żółtéj do ciemnobrunatnéj, zapachu ostrego, podobnego do zapachu kwasu siarkawego. Na powietrzu dymi, przy ogrzewaniu oddaje pary kwasu siarczanego bezwodnego (gdyż ten wre już przy 36° C., a kwas siarczany jednowodny dopiéro przy 365° C.); jego c. wł. wynosi 1,86—1,92. W technice używa się prawie wyłącznie do rozpuszczania indyga; cztery części kwasu siarczanego dymiącego rozpuszcza 1 część indyga, gdy kwasu siarczanego jednowodnego potrzeba na to 8 części.

b) *Kwas siarczany angielski czyli zwyczajny.*

Kwas siarczany angielski jest połączeniem chemicznem jednéj cząstki bezwodnika kwasu siarczanego z jedną cząstką wody (SO_4H_2) [2]); jednakże najbardziéj stężony, zawiera 81,5 procentów bezwodnika kwasu siarczanego i 18,5 procentów wody. Otrzymywanie kwasu siarczanego na wielką skalę rozpoczęło się dopiéro w roku 1746, kiedy R o e b u c k z Birminghamu wybudował pierwsze komory

---

[1]) Podług E g i d V. J a h n (Jahresbericht, 1873, p. 228) w Czechach otrzymano w 1872 roku:

w Davidsthal 2163 cntr kam. koperw.	1327 cntr. dym. kw. siarcz.	28 cntr. kolkotaru
„ Bras . . 50200 „ „	29,497 „ „	19342 „ „
„ Krasnowie 6198 „ „	3,585 „ „	360 „ „

[2]) Do wystudyjowania procesów wyrobu kwasu siarczanego mogą służyć następujące dzieła: Fr. Bode „Beiträge zur Theorie und Praxis der Schwefelsäurefabrikation“ Berlin 1872, R. Oppenheim; H. A. Smith „The Chemistry of Sulphuric Acid Manufacture“ London 1873; Eand F. N. Spon (przekład Fr. Bode 1874) i R. Hasenclever doskonały traktat umieszczony w A. W. Hofmanna „Ausstellungsberichte über die chemische Industrie in Wien 1873“, Braunschweig 1874, p. 154.

ołowiane w Breston-Pans w Szkocyi. W nie wielu gałęziach chemicznéj technologii dadzą się zauważyć takie postępy w ostatnim dziesiątku lat, jak w fabrykacyi kwasu siarczanego. Najpierwéj kwasu siarczanego potrzeba jest więcéj w skutek większéj produkcyi sody, potażu, mineralnych nawozów, wyrobu alizaryny, nitrobenzolu i nitrogliceryny i t. p.; powtóre sposoby przygotowywania kwasu siarczanego znacznie się zmieniły. W ostatnich dziesięciu latach przeważnie starano się o wyszukanie innego jak dotąd środka otrzymywania kwasu siarkawego, o polepszenie pieców i wyjaśnienie procesu chemicznego zachodzącego w ołowianych izbach, by udoskonalić samo techniczne postępowanie w tym razie (R. Hasenclever).

Teoryja powstawania kwasu siarczanego.

Według postępowania w fabrykach kwasu siarczanego, w których kwas siarkawy wystawia się na działanie kwasu azotnego lub azotawego, po badaniach ogłoszonych przez R. Webera (1866), Winklera (1867 r.), Hasenclevera (1871 r.), H. A. Smitha (1872 r.), Bode (1872 r.) i Fr. Kuhlmanna (1873 r.), zaledwie wątpić można, iż przy tém ma miejsce następujący proces: utlenianie kwasu siarkawego następuje głównie przy działaniu pary wodnéj, kosztem tlenu kwasu azotawego, który skutkiem tego przechodzi w tlenek azotu. Kwas azotawy dokonywa utlenienia, skoro połączy się z wodą na NO_2H. To połączenie powstaje albo w skutek rozpuszczania się w wodzie już gotowego kwasu azotawego albo w skutek rozkładu kwasu podazotnego działaniem dwutlenku azotu (N_2O_4) i wody. Z drugiéj strony za pomocą już utworzonego kwasu siarczanego następuje téż rozkład powstającego i przybywającego kwasu azotnego. Woda podtrzymuje tu odtlenianie kwasu azotnego kwasem siarkawym, w tenże sam sposób jak przy wszystkich odtlenianiach za pomocą tego ostatniego. Przybywające powietrze utlenia tlenem swoim, tworzący się tlenek azotu na kwas podazotny, ten zaś działaniem pary wodnéj rozpada się na kwas azotny i azotawy, który przy działaniu pary wodnéj i kwasu siarkawego, wydaje kwas siarczany i tlenek azotu. Ten ostatni znowu spotyka powietrze i parę wodną i znów następuje ten sam co pierwéj szereg działań. Działania te można przedstawić w następujących równaniach:

$$\left.\begin{matrix} NO_2OH & NO_2 \\ & SO_2 = \\ NO_2OH & NO_2 \end{matrix}\right| \begin{matrix} OH \\ SO_2 = N_2O_4 + SO_4H_2 \\ OH \end{matrix}$$

$$N_2O_4 = O < \begin{matrix} NO_2 & H \\ NO & H \end{matrix} > O + O < \begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix} = \frac{HONO_2}{HONO} = NO_2OH + NOOH$$

$$\left.\begin{matrix} NOOH & NO \\ & SO_2 = \\ NOOH & NO \end{matrix}\right| \begin{matrix} OH \\ SO_2 = N_2O_2 + SO_4H_2 \\ OH \end{matrix}$$

$$N_2O_2 + O_2 = N_2O_4 = O < \begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix} \text{ i t. d. } ^1)$$

---

[1]) Wyżéj przedstawione formuły oznaczają:

NO_2OH kwas azotny.
$NOOH$ kwas azotawy.
$2NO_2 = N_2O_4 = O < \begin{matrix} NO_2 \\ NO \end{matrix}$ kwas podazotny (dwutlenek azotu).
$2NO = N_2O_2$ tlenek azotu.

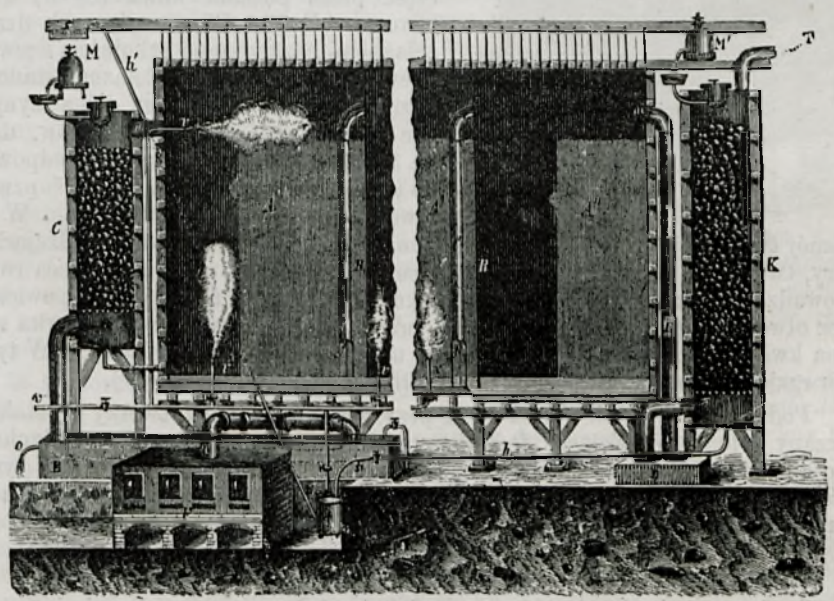
W razie niedostatku wody tworzą się tak zwane kryształy komór ołowianych, według Webera mające skład $SO_4H_2+N_2O_3SO_3$; a podług A. Michaelisa i O. Schumanna (1874 r.) $SO_2<\begin{matrix}NO_2\\OH\end{matrix}$.

W razie zbyt wielkiego nadmiaru pary wodnéj może tworzyć się z kwasu azotawego, półtlenek azotu N_2O, w skutek czego powstaje strata bardzo użytecznego tlenku azotu.

Dzisiejsza metoda wyrobu kwasu siarczanego została wprowadzona w 1774 r. przez jednego z farbiarzy perkalików w Rouen, a udoskonalona przez Chaptala. Powszechnie używany dziś przyrząd składa się głównie z 4 części:

1) Z pieca *F* (fig. 93), w którym otrzymuje się kwas siarkawy przy paleniu siarki lub wyprażaniu pirytów. Kwas siarkawy uchodzi przez rurę *T* i unosi ze sobą pary kwasu azotnego i azotawego wytwarzane w osobnym przyrządzie w piecu *F* [1]).

Fig. 93.



2) Z przyrządu napełnionego koksem, po którym ścieka kwas siarczany przesycony kwasem azotawym.

---

[1]) Do przemiany siarki w kwas siarkawy potrzeba następującéj ilości powietrza:
a) na 1 kilogr. siarki (swobodnéj):
6199 litrów przy 0° C. 760 mm. ciśnienia;
6653 litrów przy 20° C. i 760 mm. ciśnienia;
6809 litrów powietrza nasyconego parą wodną przy 20° C. i 760 mm. ciśnienia.
b) na 1 kilogr. siarki w połączeniu z żelazem jako piryt (FeS_2):
8144,9 litrów suchego powietrza przy 20° C. i 760 mm. ciśnienia.

3) Z pewnéj liczby izb zbudowanych z płyt ołowianych, stanowiących tak zwane komory ołowiane *A*, *A'* i *A"*. W tychto komorach przy współudziale pary następuje tworzenie się kwasu siarczanego, i nakoniec:

4) Z wielkiego przyrządu *K* (zagęszczalnik Gay-Lussaca) napełnionego koksem, po którym z góry na dół ścieka kwas siarczany 66° B. (=1,84 c. wł.) mający na celu pochłanianie par kwasu podazotnego i azotawego (nie tlenku azotu, jak to sądzono przed badaniem Winklera) odchodzących z komór zanim wyjdą na świeże powietrze.

Piec w którym spala się siarka posiada następującą budowę (fig. 94). Na podmurowaniu z cegły palonéj, w odległości mniéj więcéj 80 centymetrów, spoczywa gruba płyta żelazna, cokolwiek pochylona ku przodowi. Na téj płycie stoją ściany boczne, podczas gdy tył i wierzch pieca również zbudowany jest z płyt żelaznych, a nadto przednia część pieca posiada kilka (3—6) wielkich otworów *P*, *P'* i *P"* zamykanych drzwiami żelaznemi opatrzonemi rękojeścią drewnianą. Wewnątrz na płycie żelaznéj stanowiącéj trzon, położone są wzdłuż pieca szyny żelazne wysokości do 10 centymetrów, dzielące na 3—6 oddziałów cały trzon (odpowiednio do liczby drzwi). *H*, *H'* i *H"* oznaczają otwory dla przystępu powietrza. W płycie żelaznéj tworzącéj pokrywę pieca, osadzona jest szeroka rura odprowadzająca gazy i pary, tworzące się przy paleniu w piecu. W każdy z oddziałów pieca robotnik wprowadza 50 kilogr. siarki w kawałkach, i zapala ją na jéj górnéj powierzchni. Przez otwory *H H'* i *H"* miarkuje się przystęp powietrza, aby cała siarka spalała się na kwas siarkawy i aby nic z niéj nie uchodziło pod postacią pary. W tym bowiem razie otrzymany kwas siarczany byłby zamącony i mleczny [1]).

Fig. 94.



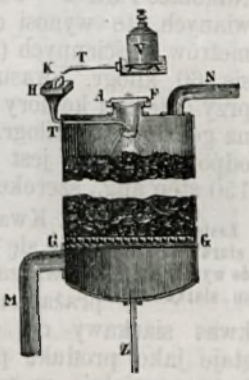
Podług A. v. Schröttera przy paleniu się siarki tworzy się stale kwas siarczany w małych ilościach. Jednakże piec do palenia siarki ma za zadanie, nietylko dostarczyć kwasu siarkawego, ale téż i par kwasu azotawego. W tym celu wśród stopionéj siarki, za pomocą odpowiednich cegów, ustawiają się tygle opatrzone nogami i zawierające mięszaninę saletry sodowéj i kwasu siarczanego 52° B. (=1,56

---

[1]) Teoretycznie do pieca na 1 cząstkę siarki nie powinno przybywać więcéj jak trzy cząstki tlenu, t. j. dwie dla utworzenia kwasu siarkawego, a następnie jedna dla zamiany kwasu siarkawego na kwas siarczany, czyli innemi słowy: 1 kilogr. siarki potrzebuje 1,5 kilogr. tlenu = 1055 litrów tlenu = 5275 litrów powietrza (zawierającego 4220 litrów azotu. Aby do tych granic jak najbardziéj się zbliżyć, podawano rozmaite propozycyje. Tak np. w niektórych fabrykach do regulowania przypływu powietrza używają anemometru zwykle Combes'a, który w ten sposob za pomocą rury łączy się z piecem do palenia siarki, że całe powietrze idące do pieca, musi pierwej przejść przez ten anemometr. W Belgii używają postępowania podanego przez Stasa, według którego do pieca wprowadza się tylko ilość powietrza koniecznie potrzebna do spalenia siarki na kwas siarkawy, a następnie za pomocą rury opatrzonéj klapą, dokładnie odmierzoną odpowiednią ilość powietrza do zamiany kwasu siarkawego na kwas siarczany. Jakiekolwiek jednakże postępowanie byłoby zastosowaném, to zawsze powietrze wychodzące z komór nie powinno nigdy więcéj zawierać tlenu jak 2—3 procentów. Przy staraném przypilnowania pieców do palenia siarki, udało się niektórym fabrykantom otrzymać ze 100 kilogr. siarki kupnéj do 306 kilogr. kwasu siarczanego c. wł. 1,843, gdy zwykle otrzymuje się rzadko bardzo więcéj nad 289—297 kilogr.

c. wł.) [1]). Za pomocą ciepła wydzielonego ze spalenia siarki, wydzielają się z téj mięszaniny pary kwasu podazotnego i azotnego, i zmięszane z kwasem siarkawym uchodzą przez rurę *T* (z lanego żelaza). Rura *T* przechodzi najpierw przez drewniany oziębiacz *B* zawierający zimną wodę, aby tym sposobem zniżyć temperaturę otrzymanych par a następnie otwiera się do dolnéj części zagęszczalnika *C* wprowadzonego przez Gay-Lussaca i zwanego odazotniaczem (*Denitrificateur*). Budowę tego przyrządu przedstawia fig. 95. Jest on zbudowany z płyt ołowianych lub piaskowca; po nad próżną dolną częścią znajduje się ruszt *G* z lanego żelaza, a pod nim rura *M* doprowadzająca pary. Na ruszcie wznosi się kolumna koksowa, po któréj ścieka, jak już było wspomnianém, kwas siarczany, zawierający pary związków tlenowych azotu, otrzymany za pomocą przesycenia produktami uchodzącemi ostatecznie z komór. Kwas ten pod ciśnieniem pary przechodzi z naczynia *I* do butelki Mariotte'a *V*, z któréj przez rurę *T* przechodzi do bujającego się przyrządu *H*, z którego przez *T'* za pomocą naczyńka zamykanego hydrauliczną pokrywą *A F* prysznicowato wylewa się na koks. Kwas ten spotykając się z gazami przychodzącymi rurą *M*, traci wszystkie związki azotowe, które wraz z kwasem siarkawym przez rurę *m* przechodzą do komór ołowianych (fig. 93), kwas zaś siarczany pozbawiony związków azotowych uchodzi do ogólnego zbiornika. W najnowszych czasach wieża Glovera między piecem a ołowianą komorą umieszczona, oddaje znakomite usługi przy odazotnianiu kwasu siarczanego. Mięszanina kwasu z komór i kwasu siarczanego zawierającego tlenki azotu z przyrządu Gay-Lussaca przypływa z góry do wieży Glovera, z dołu zaś wznoszą się gorące gazy z pieca. Wytwarzająca się para wodna wraz z kwasem siarkawym rozkłada całkowicie związki azotowe, tak że kwas siarczany z wieży Glovera otrzymuje się stężony i niezawierający tlenowych związków azotu.

Fig. 95.



W komorach ołowianych tworzy się kwas siarczany. Często, jak przedstawia fig. 93, użytą jest tylko jedna komora za pomocą grubéj blachy ołowianéj *R*, *R'*, podzielona na 3 części. Ściany te nie dochodzą do samego dna komór, lecz pozostawiają wązką szparę, zamkniętą warstwą kwasu siarczanego, pokrywającego dno komór. Pojedyncze przedziały komunikują się ze sobą za pomocą rur z blachy ołowianéj. Rurami *v*, *v'* i *v''* doprowadza się do komór strumienie pary, która mięsza znajdujące się w nich gazy i dostarcza potrzebną ilość wody. H. Sprengel (1874 r.) zamiast pary wodnéj, zaleca wstrzykiwać wodę [2]). Komora środkowa jest największa i w niéj głównie tworzy się kwas siarczany, który ściekając na dno jest dosyć rozcieńczony. Nosi on nazwę kwasu siarczanego z komór ołowianych albo komorowego. Gazy z ostatniéj komory, które zawierają bardzo mało kwasu siarkawego, a głównie są złożone z azotu atmosferycznego i par związków tlenowych azotu, przechodzą rurą *T'* do skrzynki *D* z blachy ołowianéj, w któréj ostatecznie skrapla się uniesiony kwas siarczany. Rura *T'* opatrzona jest oknem *L*, za pomocą którego można badać barwę odchodzących gazów. Ze zbiornika *D* przechodzą gazy rurą *T'''* do przyrządu *K* wprowa-

[1]) Na 100 cz. siarki liczy się 6 a najwyżéj 8 cz. saletry sodowéj (albo odpowiednią ilość kwasu azotnego).

[2]) A. W. Hofmann's „Wiener Bericht" 1874, p. 179.

dzonego przez Gay-Lussaca i Lacroix, w którym pozostawiają tlenowe związki azotu. To pochłanianie polega na tém, że kwas azotawy rozpuszcza się w stężonym kwasie siarczanym i wchodzi z nim w związek. Przyrząd *K* składa się głównie z kolumny koksowéj, wysokiéj na 8 — 10 metrów, na którą z flaszki Mariotte'a *M'* za pomocą odpowiednio poruszającego się przyrządu wylewa się strumień kwasu siarczanego 62—64° B. Kwas siarczany ściekając po koksie zabiera kwas azotawy i spływa do zbiornika *I* rurami *h h*, i następnie za pomocą ciśnienia pary przeprowadza się rurę *h'* do butelki Mariotte'a *M* [1]). Nakoniec rura *T''''* odprowadza gazy do komina. Co się tyczy objętości komór ołowianych, to wynosi ona na każde 20 kilogr. siarki spalonéj w ciągu 24 godzin, 30 metrów sześciennych (=1000 stóp sześc. reńskich). Ponieważ w tym razie tworzy się 60 kilogr. kwasu siarczanego, to spalając 20 kilogr. siarki w ciągu 24 godzin, przy objętości komory ołowianéj wynoszącéj 30 metrów sześciennych, otrzymuje się na godzinę 2,5 kilogr. kwasu siarczanego. Podług A. Smitha (1870 r.) najodpowiedniejszą jest temperatura 94° C. i następujące rozmiary komór: długość 150 stóp ang., szerokość 25—30 stóp, wysokość 10—12 stóp.

Zastosowanie siarku żelaza do wyrobu kwasu siarkawego.

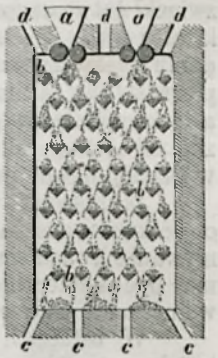
Kwas siarkawy potrzebny do wyrobu kwasu siarczanego otrzymuje się nie zawsze za pomocą palenia siarki, lecz bywa téż niekiedy wytwarzany ogrzewaniem kiezerytu z węglem, lub, co ważniejsza, wyprażaniem siarków metalicznych (żelaza, miedzi i cynku) [2]). Czasem kwas siarkawy do otrzymywania kwasu siarczanego użyć się mający, pozostaje jako produkt poboczny przy robotach metalurgicznych, w innych zaś razach jest specyjalnie w tym celu wytwarzany i wtedy przy jego wyrobie na szczególną uwagę zasługuje piryt żelazny FeS_2 (53,5% siarki). Najbogatsze pokłady tego ważnego minerału znajdują się w prowincyi Huelva w Hiszpanii, w hrabstwie Wicklow w Irlandyi, w Belgii, Szwecyi, Norwegii, w Anglii (Dorset, Devon i Cornwall), na Harzu, w Bawaryi przy Ruhr-Sieg-Bahn i t. d. Nawet odpadki węgla kamiennego jeśli zawierają wiele pirytu używają się téż do wyrobu kwasu siarczanego. W Anglii gdzie te odpadki służące do wyrobu kwasu siarczanego (do rozkładu fosforanów w fabrykach nawozów sztucznych) mają częste zastosowanie, noszą nazwę „Scotch-gold". Wyprażanie pirytów dokonywa się we właściwych piecach pirytowych (*Kilns*). Piryt używa się albo pod postacią proszku albo w kawałkach wielkości orzecha. Budowa pieców służących do wyprażania pirytów jest bardzo rozmaita, najczęściéj jednak są to piece szybowe, nieco podobne do pieców wapiennych. W najnowszych jednakże czasach rozpowszechniają się piece opatrzone rusztami, w których kwadratowe sztaby rusztowe są ruchome tak, iż obracając je za pomocą klucza, możemy otworom między niemi się znajdującym nadawać dowolną wielkość, a ztąd i wypalanie miarkować jak najdokładniéj. Jednakże wyprażanie dopiéro jest dokładném w piecu Gerstenhofera, który zbudowany po raz pierwszy w 1864 r., wydaje od tego czasu najznakomitsze rezultaty. Budowa tego pieca (*Terrassen* albo *Schüttofen*) zwanego piecem tarasowatym (fig. 96), oparta jest na tém, że piryt dostając się do pieca silnie przedtém rozpalonego za pomocą ruchomego ogniska, spada z góry na dół, i spotyka się z strumieniem powietrza, dążącym z dołu do góry. Strumień ten albo jest

[1]) Pochłanianie kwasu azotawego przez kwas siarczany w wieżach koksowych, w nowszych czasach zarzucono z powodu nizkiéj ceny saletry sodowéj.

[2]) W fabryce Renanija pod Akwizgranem i w Zwickau używają do wyrobu kwasu siarkawego blendy cynkowéj. W hutach miedzianych w Mansfeld za pomocą wyprażania w piecach Gerstenhofera surowéj rudy miedzianéj otrzymano w 1866 roku przeszło 10,000 ctr. kwasu siarczanego, w Goslar otrzymano go w 1867 r. 50,000 ctr., a w hutach gór Kruszcowych 162,000 ctr. (1870).

naturalny albo też spowodowany działaniem miechów. Aby zwolnić spadek pirytu i tym sposobem mieć możność użycia nieco grubszego proszku bez potrzeby budowania zbyt wysokich pieców, należy umieścić wewnątrz pieca pewną liczbę sztab glinianych *b*, rozłożonych w szeregi. Tym sposobem piryt z lejów *a*, przechodząc między karbowanemi walcami spada na te gliniane podkłady z wyższego piętra na niższe i stykając się jak najdokładniéj z powietrzem przychodzącém kanałami *c*, ulega jaknajzupełniejszemu wyprażeniu. Prażonka spadając na spód ku dołowi zwężającego się pieca zostaje wygarnianą bocznym otworem. Utworzony kwas siarkawy odchodzi do komór ołowianych kanałami *d* lub umyślnie do tego zrobionym bocznym kanałem, przeszedłszy jednak pierwéj przez izbę w któréj musi się uwolnić od unoszonego pyłu. Cały ten piec przed rozpoczęciem wyprażania silnie się ogrzewa za pośrednictwem ruchomego ogniska, które następnie usuwa się. Jeżeli prażonka zawiera miedź, to należy ją wydzielić drogą metalurgiczną; jeżeli zaś jéj nie zawiera, to może być użytą nawet do wytapiania szarego surowca, jak to w ostatnich czasach miało miejsce.

Fig. 96.



Wszystkie piece rusztowe przedstawiają tę niedogodność, iż rozdrabnianie pirytów musi się odbywać ręcznie, aby otrzymywać jak najmniéj miału. Przy nowozbudowanym piecu rusztowym Hasenclevera i Helbiga w Stolbergu pod Akwizgranem, niedogodność ta została usuniętą. Piryt rozdrabnia się przy pomocy oddzielnéj maszyny i równie drobne jak i duże kawałki się wyprażają. Tym sposobem koszta znakomicie się zmniejszają, a przytém piec posiada tak prostą budowę, że cały przebieg wyprażania jest w każdéj chwili zależnym od woli fabrykanta. Grubsze kawałki wyprażają się na ruchomych rusztach, przyczém wyprażony materyjał przelatuje między sztabami rusztowemi; gdy przeciwnie miałki piryt podnosi się elewatorem na wierzch pieca szybowego, a wysypany spadając na dół natrafia na pochyło ułożone tablice szamotowe i tym sposobem utraca wszystką swoją siarkę. Gazy spalenia przechodzą piecem od dołu ku górze w kierunku wprost przeciwnym spadającego pirytu; a spadanie dosypywanego miałkiego pirytu miarkuje się przy pomocy czworograniastego wału umieszczonego u dołu. Każda z czterech powierzchni bocznych tego wału jest głęboko wklęsła, tak iż cały wał tworzy cztery rynny. Wał za pomocą wody lub pary można obracać z szybkością jak najdokładniéj zależną od przebiegu wyprażania.

Jeżeli jak zwykle, pary związków azotowych są wytwarzane z mięszaniny kwasu siarczanego i saletry sodowéj, to mięszanina ta również pomieszcza się w tym piecu. Przy używaniu pirytów do otrzymywania kwasu siarkawego, zachodzi ta ważna niedogodność, że objętość gazów z wyprażania jest o wiele znaczniejszą niż przy spalaniu siarki sycylijskiéj. Ta przewyżka pochodzi od utleniania się żelaza, które sprowadza nadmiar azotu w odchodzących gazach. Utlenienie to bowiem odbywa się według równania:

$$2FeS_2 + 11O = 4SO_2 + Fe_2O_3.$$

t. j. na cztery atomy siarki zmienionéj na kwas siarkawy wchodzi tu w działanie 11 atomów tlenu, gdy przy siarce sycylijskiéj wystarcza do tego 8 atomów tlenu; to jest, gdy 1 kilogr. siarki sycylijskiéj do przejścia w kwas siarczany potrzebuje 5275 litrów powietrza, 1 kilogr. siarki w pirycie wymaga do tegoż celu 6595 litrów powietrza. W praktyce jednakże używa się nadmiaru mianowicie 8144,9 litrów po-

wietrza. Piryt przy zupełném spaleniu na kwas siarkawy i tlenek żelaza daje 2253 jednostek cieplikowych i temperaturę 2588° C. Gazy wychodzące z pieca i zawierające nietylko kwas siarkawy, lecz jak F o r t m a n n okazał (1868) i pary kwasu siarczanego bezwodnego, zanim dostaną się do komór ołowianych przechodzą przez 4 małe izby ołowiane, w których osadzają mechanicznie uniesione ciała, związki łatwo zagęszczalne (selen, związki talu, kwas arsenawy a nadto tlennik żelaza, i t. p. Ten osad (szlam przy wyrobie kwasu siarczanego), przy bliższém zbadaniu dostarczył materyjału do odkrycia selenu (1817) i talu (1862), którychto pierwiastków, a mianowicie talu, znajduje się znaczna ilość w wielu bardzo pirytach, a szczególniéj w pirytach w Meggen w Siegerland. C a r s t a n i e n (1868) znalazł 3,5% talu w szlamie z pieca rusztowego w fabryce kwasu siarczanego w Oranienburgu przerabiającéj piryt z Meggen.

Jakkolwiek w izbach poprzedzających komory ołowiane osadza się większa część kwasu arsenawego, to jednakże przy wyprażaniu pirytów nieudaje się otrzymywanie kwasu siarczanego wolnego od kwasu arsenawego, i dlatego jeżeli cel ten ma być koniecznie osiągniętym, to należy zamiast pirytów używać siarki czystéj, wolnéj od arsenu (np. siarki sycylijskiéj).

W ostatnich czasach w hutach saskich we Freibergu, w Muldner i Halsbrückner, w Oker na Dolnym Harzu i innych miejscach zużywają do wyrobu kwasu siarczanego także kwas siarkawy odchodzący (wraz z innemi gazami) przy wyprażaniu różnych rud siarkowych. W Oker wyrób kwasu siarczanego opiera się na wyprażaniu rud miedzi i ołowiu.

Jak wielkie ilości siarki po większéj części giną jeszcze przy wyprażaniu rud metalicznych, okazuje się z obliczenia L e p l a y a (1861), który znalazł że w hutach południowéj Walii, wartość siarki zawartéj w przerabianych rudach wynosiła 200,000 funt. sterl. (=1,300,000 talar.). Rocznie szło w atmosferę 46,000 tonn (przeszło 110,000 ctr. p. siarki, co odpowiada 92,000 tonn kwasu siarkawego (1,400,000 ctr. n. angielsk. kwasu siarczanego). Ta strata znacznie się zmniejszyła skutkiem wprowadzenia pieców Gerstenhofera.

Kwas siarczany komorowy. Kwas siarczany powstały w różnych komorach zbiera się do ogólnego zbiornika, w którym pozostawia się go dopóki nie dojdzie do c. wł. 1,5=50° B.=104° Tw., takiego kwasu używa się albo do rozkładu fosforanów przy wyrobie sztucznych nawozów, do wyrobu sody, kwasu stearynowego, kwasu azotnego, koperwasu żelaznego it. p., albo jeżeli ma być przesyłanym, stęża się go za pomocą odparowania. Jeżeli kwas siarczany zawiera arsen przed odparowaniem, musi być od niego uwolniony za pomocą siarkowodoru. Osadzony żółty siarek arsenu po przemyciu oddaje się do hut arsenowych [1]). Ten kwas siarczany zebrany z komór do ogólnego zbiornika, dopóki nie zostanie daléj stężonym, nazywa się k w a s e m s i a r c z a n y m k o m o r o w y m (*Kammersäure*).

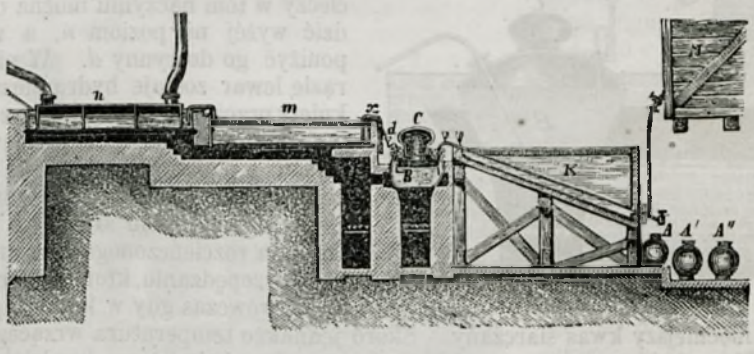
Stężanie kwasu siarczanego za pomocą pary wodnéj. Pomysł stężania kwasu siarczanego za pomocą pary wodnéj należy się C a r l i e r (1865 r.) dyrektorowi chemicznéj fabryki w Duisburgu. Odparowywanie odbywa się w drewnianych skrzyniach (długich i szerokich na 4 mtr.) wyłożonych blachą ołowianą. Na dnie wklęsłém skrzyń znajdują się 2 wężownice (dług. 45 mtr.; szerokie w świetle 0,03 mtr.; grube w ścianach 0,007 mtr.), przez które para przechodzi. Ciśnienie w kotle dosięga 3 atmosfer. W przeciągu 24 godzin otrzymuje się 5000 kilogrm. kwasu 1,7 (napełnia się skrzynie kwasem 1,5). 9 kilogrm. węgla przypada na każde 100

[1]) Szczegółowy opis oczyszczania kwasu siarczanego od arsenu we Freibergu praktykowanego, podał F r. B o d e „Jahresbericht“ 1874, p. 259.

kilogrm. kwasu stężonego. Na każdą tonnę kwasu przypada strata ołowiu 0,2 kilogrm. wynoszące.

Wieża Glovera doskonale zużywa ciepło par kwasu siarkawego w celu stężania kwasu siarczanego. Najpierw używaną była w Anglii i przez G. Lange [1]), szczegółowo opisaną została. Wieża Glovera jest zarazem przyrządem do zagęszczania i odazotniania kwasu siarczanego. Umieszcza się między piecem siarkowym, a komorami. Jestto skrzynia ołowiana wysoka na 4—8 mtr. i mająca w podstawie 6—10 □ mtr. powierzchni. Zewnątrz i wewnątrz wyłożoną jest warstwą kamieni, na które kwas siarczany prawie niedziała. Z wierzchu przypływa kwas siarczany 1,5 (z przyrządu Gay-Lussaca najczęściéj), z dołu idą gorące gazy z pieca. Tym sposobem ściekający kwas dosięga stężenia 1,7. Pary kwasu siarkawego oziębione idą do komór ołowianych. Wyborny ten przyrząd został prędko wprowadzony do Francyi i Niemiec [2]).

Fig. 97.



Stężanie kwasu siarczanego komorowego.

Stężanie kwasu siarczanego dzieli się na dwie różne roboty. Pierwszego stężania dokonywa się w panwiach ołowianych, dalsze zaś stężenie wymaga naczyń platynowych lub szklanych. Zagęszczanie kwasu siarczanego w panwiach ołowianych prowadzi się tylko do 52° B. (=1,54 c. wł.), 55° B. (=c. wł. 1,59), a co najwyżéj 60° B. (=c. wł. 1,71), przy dalszém bowiem zagęszczaniu kwas siarczany zbyt silnie działa na ołów, tworząc kwas siarkawy i siarczan ołowiu, a nadto potrzeba wielkiéj ostrożności aby nie przekroczyć temperatury mogącéj sprowadzić stopienie się panwi [3]). Panwie ołowiane używane do zagęszczania kwasu siarczanego, zwykle są czworograniaste, długie, płaskie, i spoczywają na płytach żelaznych, aby nie były wystawione na bezpośrednie działanie ognia. Oprócz tego są ustawione tarasowato (fig. 97), najniższa *m* przednią swą stroną dotyka rusztu, pozostałe zaś *n*, leżą nieco powyżéj i ogrzewane są ciepłém powietrzem, które z ogniska przeszło już pod panwią *m*. Ztąd też kwas siarczany w panwi *m* musi być już najmocniéj stężonym, gdy w panwi najwyższéj znajduje się kwas najsłabszy. Kwas siarczany w panwiach nie powinien przedsta-

---

[1]) „Jahresbericht“ 1872 p. 241, 247 i 249; 1873, p. 237.

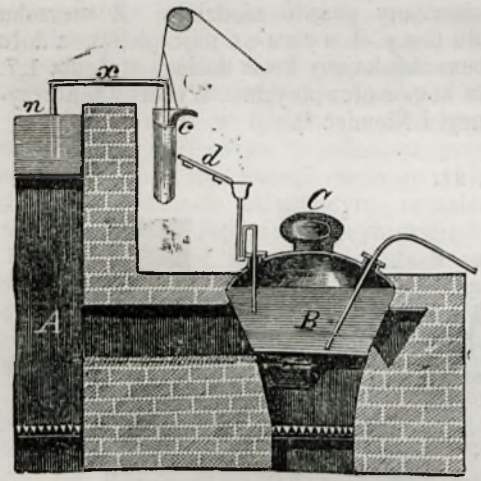
[2]) E. Kopp. Wiener Ausstellungsbericht. Schafhausen, 1874, p. 12 i R. Hasenclever w A. W. Hofmanna „Ausstellungsberichte“ p. 186.

[3]) Podług Mallarda (1874 r.) kwas siarczany 61—65,5° B. wrący działa na ołów dając kwas siarkawy, siarczan ołowiu i siarkę.

wiać warstwy grubszéj nad 24—36 centymetrów. Skoro kwas siarczany w panwiach dosięgnął oznaczonego stopnia zagęszczenia (tworząc tak zwany kwas siarczany panwiowy) przelewa się go dla dalszego zagęszczania do naczyń szklannych, kamiennych lub platynowych.

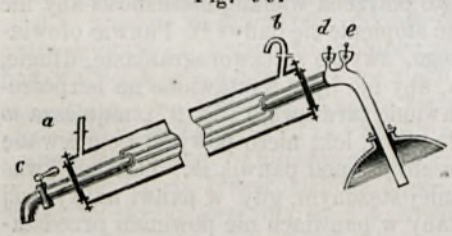
Przyrząd platynowy dziś powszechnie używany do ostatecznego stężania kwasu siarczanego znajduje się tuż obok ostatniéj panwi [1]) (fig. 98). Ognisko obejmujące kocioł platynowy łączy się z ogniskiem ogrzewającém panwie. Kocioł *B* zostaje zasilany kwasem z panwi ostatniéj (w któréj poziom *n* pozostaje prawie niezmienny) za pomocą ołowianego lewara *x*. Dłuższe ramię tego lewara nurza się w naczyniu *c*, które za pomocą stałego bloka może być podnoszone do tego stopnia, że poziom cieczy w tém naczyniu można doprowadzić wyżéj niż poziom *n*, a następnie poniżyć go do rynny *d*. W pierwszym razie lewar zostaje hydraulicznie zamknięty przez zrównanie obu poziomów, w drugim nastąpić musi przelewanie się kwasu z panwi przez lewar *x*, naczynie *e* i rynnę *d* do kotła *B*. Hełm *C* łączy się z oziębialnikiem służącym do zagęszczania rozcieńczonego kwasu, poddanego przepędzaniu, który zabiera ze sobą wodę, wówczas gdy w kotle *B* pozostaje coraz to mocniejszy kwas siarczany. Skoro jednakże temperatura wrzącego kwasu dojdzie 310—320° zaczyna w oziębialniku zagęszczać się i kwas bardziéj stężony. Od niejakiego czasu udoskonalono urządzenie wnętrza kotła *B* w ten sposób, że ciecz skraplająca się na jego ścianach bocznych podczas zagęszczania kwasu siarczanego, nie ścieka napowrót do kotła, lecz zostaje odprowadzoną na zewnątrz. Tym sposobem stężanie następuje znacznie prędzéj [2]).

Fig. 98.



W celu oddalenia z kotła kwasu siarczanego zagęszczonego do c. wł. 1,78—1,80 (63—66° B.) używa się lewara podanego przez Bréanta (fig. 99). Lewar ten jest z platyny, część znajdująca się zewnątrz kotła jest długa 5 metrów i jest otoczona rurą miedzianą średnicy 15 centymetrów, a długości 36 ctm., do któréj rurą *a* dopływa woda zimna a rurą *b* odchodzi ciepła. Dla zwiększenia powierzchni tego lewara a zarazem oziębiacza, główna jego rura, w miejscu, gdzie jest otoczona, jak to wyżéj wspomniano,

Fig. 99.



[1]) Taki przyrząd znajdujący się w fabryce chem. w Griesheim pod Frankfurtem nad Menem, dostarczający około 50 ctr. kwasu pochodzi z fabryki wyrobów platynowych Johnsohn Matthey et Comp. w Londynie i kosztował 19,200 marek (włączając cło i koszt sprowadzenia).

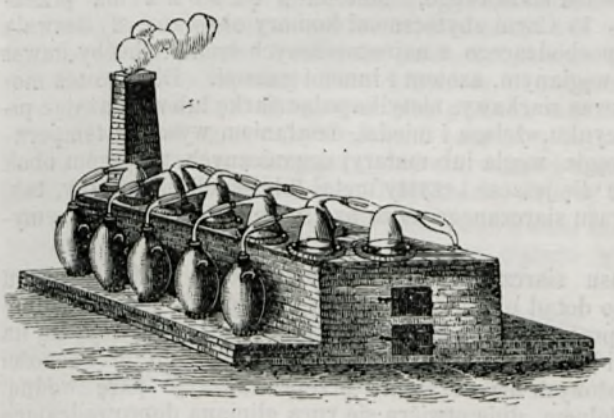
[2]) Jeden taki kocioł objętości 300 litrów, dostarczający w ciągu dwudziestu czterech godzin 60—70 ctr. kw. siarczanego 66° B. kosztował dawniéj ze wszystkiemi dodatkami 40,000 marek. Najnowsze ulepszenia kotła platynowego można znaleźć w „Wiener Ausstellungsberichte“ E. Koppa i A. W. Hofmanna.

rurą miedzianą, rozdziela się na 4 cienkie rurki. Lewar ten napełnia się, jeżeli zamknąwszy kran *c*, nalejemy kwasu siarczanego lejkowatemi wentylami *d* i *e*, w które również dla dokładnego zamknięcia nalewa się cokolwiek kwasu. Wtedy za otwarciem krana *c* wypływa kwas siarczany i lewar zaczyna działać. Jeżeliby było potrzeba czekać z odlaniem kwasu, póki się nie ostudzi, przynosiłoby to znaczną stratę na czasie i kocioł ze względu na swą wysoką cenę nie opłacałby się dostatecznie. Kwas wrzący wchodzi do krótszego ramienia lewara, lecz przechodząc przez dłuższe ramię spoczywające w wielkim oziębialniku *K* studzi się do tego stopnia, że można nim zaraz napełniać naczynia lub balony *A*, *A'*, *A''*, służące do przesyłania kwasu.

Stężanie w naczyniach szklanych.

W miejscowościach, gdzie retorty szklane są bardzo tanie, używają je do ostatecznego stężania kwasu siarczanego. W tym celu osadza się je w liczbie 10, w kąpieli piaskowéj w piecu galeryjowym (figura 100). Firma Fawdry et Stone w Anglii w Birmingham dostarcza takich retort bardzo dobrych i tanich. Te retorty opatrzone są szklanemi przedłużalnikami nurzającemi się w naczyniach kamiennych, przeznaczonych do skraplania odchodzących par. W Anglii stężają w retortach szklanych 70 procent całéj ilości wyrabianego kwasu siarczanego. Zaczęto téż używać kotłów żelaznych do tego celu.

Fig. 100.

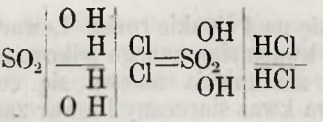


Jeżeli komora ma objętości 974 metr. sz., to spalając dziennie 0,5 kilogrm. siarki na każdy metr sz., otrzymać można następujące ilości kwasu siarczanego: spalając w 24 godzinach 487 kilogrm. siarki i zużywając 40,13 kilogrm. kwasu azotnego 37° B. (co odpowiada 8,27% wagi siarki), otrzymuje się 2243,37 kilogrm. kwasu siarczanego 52° B. = 1555,23 kilogrm. kwasu siarczanego 66° B. Używając saletry chilijskiéj, to na każde 29,2 kilogrm. (odpowiadające 6% wagi siarki) idzie 32,73 kilogrm. kwasu siarczanego 52° B. i otrzymuje się 26—27 kilogrm. siarczanu sodu. Do otrzymywania pary wodnéj dziennie zużywa się 280 kilogrm. węgla kamiennego. Przy prażeniu pirytów na każdy metr sześcien. komory przypada 0,38 kilogrm. siarki pod postacią pirytu lub 0,714 kilogrm. pirytu składu FeS_2.

Inne metody wyrobu kwasu siarczanego.

Z pomiędzy licznych metod, podanych w nowszych czasach dla zastąpienia, dawnéj tylko co opisanéj, jako najważniejsze zasługują na wspomnienie następujące: Hahner utlenia kwas siarkawy, w obecności pary wodnéj za pomocą chloru:

$$\left.\begin{array}{l}\text{kwas siarkawy } SO_2\\ \text{para wodna } 2H_2O\\ \text{chlor } Cl_2\end{array}\right\} \text{dają} \left\{\begin{array}{l}\text{kwas siarczany } SO_4H_2\\ \text{kwas solny } 2ClH;\end{array}\right.$$



Chlor potrzebny do tego procesu otrzymuje się z kwasu solnego wydzielanego przy wyrobie sody. Jeżeli otrzymany kwas siarczany ma znów służyć do otrzymywania siarczanu, to naturalnie nie potrzeba go uwalniać od kwasu solnego.

P e r s o z podał sposób otrzymywania kwasu siarczanego, opierający się na dwóch następujących działaniach: 1) na utlenianiu kwasu siarkawego kwasem azotnym ogrzanym do 100 stopni (po rozcieńczeniu go czterema lub sześcioma objętościami wody), albo mięszaniną soli kwasu azotnego z kwasem solnym, przyczém tworzy się kwas chloropodazotny NCl_2O; 2) pary kwasu chloropodazotnego za pomocą powietrza i pary wodnéj zamieniają się znów na kwas azotny, mogący na nowo służyć do utleniania kwasu siarkawego. Metoda P e r s o z a ma przedstawiać następujące korzyści. 1) Czyni zbytecznemi komory ołowiane; 2) dozwala używać kwasu siarkawego pochodzącego z najrozmaitszych źródeł, choćby nawet był on pomięszany z kwasem węglanym, azotem i innemi gazami. Dlatego też można w tym celu otrzymywać kwas siarkawy, nietylko paląc siarkę lub wyprażając pirytę, lecz także z siarczanów cynku, żelaza i miedzi, działaniem wysokiéj temperatury w obec tlenu, tlenku węgla, węgla lub materyj organicznych, przyczém obok kwasu siarkawego otrzymuje się jeszcze i czysty metal lub tlenek metaliczny, tak, że tym sposobem wyrób kwasu siarczanego może być ściśle połączony z otrzymywaniem niektórych metali.

Do otrzymywania kwasu siarczanego z g i p s u ($CaSO_4+2H_2O$) [1]) i jemu podobnych połączeń podawano dotąd niezliczone metody, z których jednak żadnéj nie udało się wprowadzić w praktykę. Ważniejsze z tych metod opierają się na następujących zasadach. T i l g h m a n rozkłada gips rozgrzany do czerwoności w cylindrach glinianych, wyłożonych magnezytem, przeprowadzając parę wodną. Cylindry te są stojące, w dolném dnie otwiera się rura gliniana doprowadzająca przegrzaną parę wodną, w górném dnie przez taką samą rurę odchodzą do komór ołowianych produkty rozkładu, a mianowicie: kwas siarkawy, kwas siarczany i tlen. W cylindrze powinno pozostawać wapno gryzące. W tenże sam sposób rozkłada się też i sól gorzka. S h a n k s rozkłada gips w kadzi kamiennéj, przy dokładném mięszaniu go z chlorkiem ołowiu wobec znacznéj ilości wody ogrzanéj na 50—60° w następujący sposób:

$$\left.\begin{array}{l}\text{gips } SO_4Ca+2H_2O\\ \text{chlorek ołowiu } PbCl_2\end{array}\right\} \text{dają} \left\{\begin{array}{l}\text{chlorek wapnia } CaCl_2\\ \text{siarczan ołowiu } SO_4Pb\\ \text{wodę } 2H_2O.\end{array}\right.$$

Chlorek wapnia pozostaje w roztworze, a siarczan ołowiu po oddaleniu rozpuszczalnego chlorku wapnia rozkłada się nadmiarem kwasu solnego.

$$\left.\begin{array}{l}\text{siarczan ołowiu } PbSO_4\\ \text{kwas solny } 2ClH\end{array}\right\} \text{dają} \left\{\begin{array}{l}PbCl_2 \text{ chlorek ołowiu}\\ SO_4H_2 \text{ kwas siarczany.}\end{array}\right.$$

Przy ciągłém mięszaniu ogrzewa się wszystko na 60°, chlorek ołowiu zbiera się na dnie, a kwas siarczany przechodzi do roztworu. Kwas ten stęża się zwy-

[1]) Gips zawiera 18.6% siarki i może dać: 46,5% SO_3 czyli 53,4% H_2SO_4.

kłym sposobem, a otrzymany chlorek ołowiu służy do rozkładu nowéj ilości siarczanu wapnia. Podobne postępowanie podał S e c k e n d o r f f. Przeprowadzając strumień kwasu solnego po nad gipsem ogrzanym do czerwoności, otrzymuje się chlorek wapnia i kwas siarczany:

$$\left.\begin{matrix}\text{gips } SO_4Ca \\ \text{kwas solny } 2ClH\end{matrix}\right\} \text{dają} \left\{\begin{matrix}SO_4H_2 \text{ kwas siarczany} \\ CaCl_2 \text{ chlorek wapnia.}\end{matrix}\right.$$

Niewątpliwém jest, że technicznie otrzymany tlen w przyszłości ważną rolę w fabrykacyi kwasu siarczanego odegra.

Własności i zastosowanie kwasu siarczanego. Najbardziéj stężony kwas siarczany angielski formuły SO_4H_2 zawiera 18,46% wody i ma c. wł. 1,857 (podług J. K o l b a, 1,854 podług M a r i g n a c a); zupełnie czysty jest cieczą bezbarwną, jednakże zwykle naniesionemi cząstkami kurzu, bywa zabarwiony żółtawo lub brunatnawo. Jest cieczą gęstą oleistą, niszczy wiele ciał organicznych wydzielając z nich węgiel; nie dymi na powietrzu, lecz jest w tak wysokim stopniu hygroskopowy, że jedna objętość kwasu siarczanego stężonego, może pochłonąć z powietrza kilkanaście objętości wody. Przy mięszaniu kwasu siarczanego z wodą wywiązuje się znaczna ilość ciepła. Kwas siarczany posiada znaczne powinowactwo chemiczne do różnych metali i ogrzewany z różnemi solami wydziela z nich wszystkie inne lotne kwasy; za to znów w temperaturze czerwoności zostaje wydzielanym z soli przez kwas fosforny, krzemny, borny. Najbardziéj stężony kwas siarczany wre przy 338°.

Następująca tabella przedstawia ilości kwasu siarczanego jednowodnego i bezwodnego w kwasie siarczanym różnego ciężaru właściwego, przy temperaturze 15,5° C. (patrz str. nast.).

Stopnie B a u m é g o (skala racyjonalna) i T w a d l e g o odpowiadają następującym ciężarom właściwym:

Stopnie Baumégo	Stopnie Twadlego	Ciężar właściwy
66	168	1,842
63	154	1,774
60	140	1,711
57	130	1,652
50	121	1,580
45	104	1,530
40	88	1,453
35	76	1,383
30	62	1,320
25	52	1,263
	42	1,210

Mechanicy często oznaczają podziałkę areometrów Baumego w sposób empiryczny, bardzo niedokładny, albowiem punkt do którego zanurza się areometr w handlowym kwasie siarczanym zwykłego zagęszczenia (?) oznaczają 66°, a następnie odległość tego punktu od punktu zanurzenia się areometru w wodzie dzielą na 66 części i podziałkę tę przenoszą powyżéj 66°. Właściwie jednak kwas siarczany angielski handlowy ma skład $SO_4H_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$, tak, iż kwas ten w 100 cz. zawiera tylko 91—92% kwasu siarczanego jednowodnego i posiada ciężar właściwy 1,82—1,83.

Kwas siarczany jednowodny.	Ciężar właściwy	Kwas siarczany bezwodny	Kwas siarczany jednowodny	Ciężar właściwy	Kwas siarczany bezwodny
100	1,8485	81,60	75	1,6520	61,15
99	1,8475	80,72	74	1,6415	60,34
98	1,8460	79,90	73	1,6321	59,55
97	1,8439	79,09	72	1,6204	58,71
96	1,8410	78,28	71	1,6090	57,89
95	1,8376	77,40	70	1,5975	57,05
94	1,8336	76,65	69	1,5868	57,26
93	1,8290	75,83	68	1,5760	55,45
92	1,8233	75,02	67	1,5648	54,63
91	1,8179	74,20	66	1,5503	53,82
90	1,8115	73,39	65	1,5390	53,00
89	1,8043	72,57	64	1,5280	52,18
88	1,7962	71,75	63	1,5170	51,37
87	1,7870	70,94	62	1,5066	50,56
86	1,7774	70,12	61	1,4960	49,74
85	1,7673	69,31	60	1,4860	48,92
84	1,7570	68,49	59	1,4060	48,11
83	1,7465	67,68	58	1,4660	47,29
82	1,7360	66,86	57	1,4560	46,58
81	1,7245	66,05	56	1,4460	45,68
80	1,7120	65,23	55	1,4360	44,85
79	1,6993	64,42	54	1,4265	45,03
78	1,6870	63,60	53	1,4170	43,22
77	1,6750	62,78			
76	1,6630	61,97			

Kwas siarczany ma nadzwyczajnie wielkie i najrozmaitsze zastosowanie, a mianowicie: do otrzymywania wielu kwasów (azotnego, solnego, siarkawego, węglanego, winnego, cytrynowego, stearynowego, palmitynowego, olejowego, fosfornego i t. p.); kwaśnego fosforanu wapnia (kwaszonéj mąki kościanéj używanéj jako nawóz); do otrzymywania chloru; przy wyrobie świec stearynowych (do rozkładu mydła wapiennego); do otrzymywania fosforu; do wyrobu soli glauberskiéj, przy fabrykacyi sody i siarczanu potasu (z chlorku potasu i karnalitu); do otrzymywania mineralnego potażu, siarczanu ammonu, niekiedy do rozkładu kryjolitu; do otrzymywania ałunu, koperwasu żelaznego i miedzianego, bieli barytowéj, wodoru, nitrobenzolu; przy oddzielaniu złota od srebra, miedzi od srebra, do rafinowania rozmaitych olejów, nafty, parafiny, do zmydlania tłuszczów i olejów; do rozpuszczania indyga i wyrobu różnych przetworów marzanny, jak również do sztucznego otrzymywania alizaryny z antracenu. Daléj używa się do wyrobu cukru z mączki, w fabrykach spirytusu zamiast słodu do przemiany krochmalu w dekstrozę (według L e p l a y a); do wyrobu papiéru pergaminowego i szuwaksu; jako środek dezinfekcyjny; do odwadniania powietrza wpychanego do ogniska wielkich pieców, do osuszania powietrza w suszarniach (np. kleju), do bejcowania (zaprawiania) blachy żelaznéj przed jéj przemianą na blachę białą i t. d.

Wielkość produkcyi w Europie kwasu siarczanego (66° B.) w 1875 roku podług oceny Lamy'ego i Wagnera była w przybliżeniu następująca:

Wielka Brytanija	10,000,000 cntr.
Francyja	3,000,000 „
Niemcy	2,125,000 „
Belgija	600,000 „
Austro-Węgry	800,000 „
Inne kraje	300,000 „
	16,825,000 cntr.

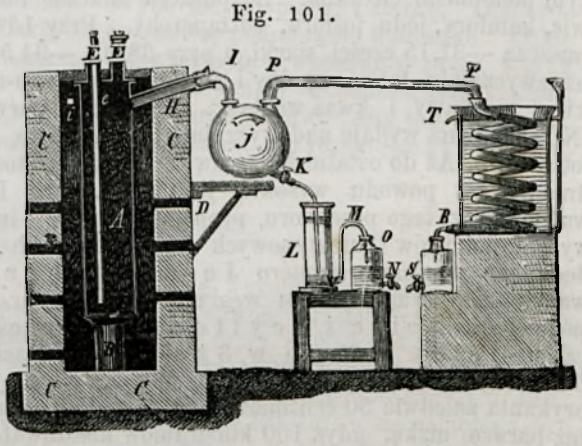
Siarek węgla.

$CS_2 = 44$.

Siarek węgla. Siarek węgla CS_2 odkryty 1796 r. przez Lampadiusza we Freibergu w 100 częściach zawiera 15,8 części węgla i 84,2 części siarki; otrzymuje się działaniem pary siarki na rozżarzony węgiel, lub za pomocą destylacyi niektórych siarków metalicznych (np. siarku żelaza, antymonu, blendy cynkowéj itp.) z węglem [1]). Najwięcéj siarku węgla otrzymuje się (według Sidot i W. Steina) działaniem pary siarki na węgiel w temperaturze średniéj czerwoności.

Do wyrobu siarku węgla używa się przyrządu podanego przez Peroncel'a (fig. 101). W walcowatym piecu *C* znajduje się wmurowany gliniany cylinder *A*, opierający się swém dolném dnem na podstawie kamiennéj *B*, w górnéj zaś jego podstawie są dwa otwory *E* i *E*. W jednym z tych otworów jest osadzona porcelanowa rura sięgająca prawie aż do samego dna cylindra; zresztą cały cylinder wypełnia się kawałkami węgla. Rurą porcelanową wrzuca się kawałki siarki, drugim zaś otworem *E* od czasu do czasu wprowadza się węgiel. Rurą *H* uchodzą pary otrzymanego siarku węgla do dobieralnika *I* z massy kamiennéj, a z tego ostatniego rurką *K* do flaszki florentyńskiéj *L* napełnionéj wodą i daléj wygiętém ramieniem *M* do naczynia *O*, z którego za pomocą kranu *N* zebrany siarek węgla można dowolnie odpuszczać. Pary siarku węgla niezagęszczone w naczyniu *I* rurami *P* i *P* przechodzą do oziębialnika *T*, z którego rurą *R* ścieka skroplony siarek węgla do pod-

Fig. 101.



[1]) Na baczną uwagę zasługuje pod tym względem projekt Sussexa (patrz B. Kerl Hüttenkunde 1863, tom II, p. 475), aby przy przerabianiu krzemionkowatych rud miedzianych oddalać siarkę, dodając węgla, pod postacią siarku węgla.

stawionego odbieralnika. Tak otrzymany siarek węgla rektyfikuje się w cynkowych przyrządach destylacyjnych, w kąpieli wodnéj albo też za pomocą pary. C l o ë z radzi przed rektyfikacyją siarku węgla ogrzewać go przez 24 godzin z chlornikiem rtęci. Jeżeli cylinder *A* ma wysokości 2,1 metr., a średnicy 0,3 metr., to w sposób powyżéj opisany z łatwością można otrzymać naraz do 2 centr. siarku węgla.

Pomimo najstaranniejszego oziębiania nie otrzymuje się nigdy ilości siarku węgla teoretycznie odpowiadającéj ilości użytéj siarki. Przyczyna tego zdaje się leży nietylko w nieuniknionéj stracie siarku węgla przy przepędzaniu i rektyfikowaniu, ale prawdopodobnie i w tém, że jednocześnie z dwusiarkiem węgla (CS_2) tworzyć się musi i jednosiarek węgla (CS). Surowy siarek węgla zawiera 10—12% rozpuszczonéj siarki i oprócz tego jest przesycony siarkowodorem, który mu nadaje zapach bardzo nieprzyjemny [1]). Taki siarek węgla oczyszcza się za pomocą rektyfikowania z roztworem chlorku wapna (chlorku do bielenia), który niszczy siarkowodór. W tym celu retortę podgrzewa się za pomocą pary pod ciśnieniem 1 atmosfery. Aby siarek węgla zebrany w zagęszczalnikach uchronić od ulatniania się, utrzymują go pod warstwą czystéj wody grubą na 20—30 centimetrów.

Własności i zastosowanie. Siarek węgla zupełnie czysty jest cieczą przezroczystą, bezbarwną, bardzo płynną i ruchliwą; silnie rozprasza światło, a ztąd w promieniach wpadających i odbitych przedstawia rozmaite gry kolorów; zapach ma właściwy, nieco przypominający chloroform, smak aromatyczny, c. wł. = 1,2684. Punkt wrzenia siarku węgla jest 46,5°; jednakże ulatnia się już przy zwyczajnéj temperaturze. W zwyczajnych warunkach nie krzepnie przy temperaturze —95°; jednakże działając wówczas (według W a r t h a) na jego powierzchnię silnym strumieniem powietrza, z łatwością można otrzymać śnieżyste grudki siarku węgla. Nie mięsza się z wodą, lecz we wszystkich stosunkach z alkoholem, eterem i innemi tym podobnemi cieczami. Rozpuszcza znaczne ilości kauczuku, siarki, olejów, żywic, kamfory, jodu, fosforu, guttaperchy. Przy 15° C. —100 cz. siarku węgla rozpuszcza —37,15 części siarki, a przy 38° C. —94,57 cz. siarki. Siarek węgla jest nadzwyczajnie łatwo zapalny i płonie czerwonawo-niebieskim płomieniem, tworząc kwas siarkawy i kwas węglany. Mięszanina pary siarku węgla z tlenkiem azotu (NO) zapalona wydaje nadzwyczajnie jasne światło, które znalazło zastosowanie do fotografii. Aż do ostatnich czasów techniczne zastosowanie siarku węgla było utrudnioném z powodu wysokiéj jego ceny. Już L a m p a d i u s przewidywał ważne użytki tego przetworu, proponując między innemi używanie siarku węgla do wyrobu pokostów (bursztynowych i mastyksowych), kitów i przerabiania kauczuku. Jednakże właściwie dopiéro J e s s e F i s h e r w Birmingham (1843 r.) wprowadził zastosowanie siarku węgla do nowszego przemysłu. W jego ślady wstąpili później E. D e i s s i S c y f f e r t h (w Brunświku). Od dosyć już dawnego czasu D e i s s w Pantin w 3 żelaznych retortach wyrabia w ciągu 24 godzin do 500 kilogr. siarku węgla i to w ten sposób, że cena jednego kilogr. wynosiła dla fabrykanta zaledwie 50 centimów. W roku 1870 cena tego produktu w handlu była już bardzo nizką, gdyż 100 kilogramów kosztowało 30 franków. Obecnie 1 cntr. kosztuje 15—20 marek. W najnowszych czasach proponowano używanie siarku węgla: 1) Do wyciągania tłuszczu z kości przeznaczonych na wyrób węgla z kości. Tym sposobem otrzymuje się 10—12% tłuszczu. 2) Do wyciągania oleju z nasion oleistych, oliwnych, rzepakowych, lnianych, makowych, jak również wycią-

---

[1]) Oprócz tego zawiera jeszcze pewne związki siarki, węgla i tlenu bardzo nieprzyjemnéj woni. Podług O. B r a u n a (1874) związki te zasługują na zbadanie: nieprzyjmując wytwarzania się ich niepodobna objaśnić straty siarku węgla wynoszącéj 25%.

ganie siarki z ziemi przesiąkłéj siarką i bitumów z kamieni bitumicznych [1]). 3) Do odtłuszczania wełny. W ten sposób otrzymany tłuszcz daje się zastosować do wyrobu mydła. 4) Do wyciągania ciał korzennych w celu otrzymywania wyciągów korzennych (pieprz, gwoździki, czosnek, cebula). 5) Do wyrobu żółtego cyjanku potasu według metody Gélisa i siarkocyjanku amonu, w celu otrzymywania węży Faraona. 6) Do czyszczenia parafiny surowéj, według metody Alkana. 7) Do wyrobu Fenian Fire albo Liquid Fire, roztworu fosforu w siarku węgla do napełniania bomb palących, przeznaczonych do dział oblężniczych. 8) Przy posrebrzaniu galwaniczném dodaje się do kąpieli srebrnéj cokolwiek siarku węgla, aby natychmiast otrzymać błyszczącą powłoczkę. 9) Do trucia szczurów, niszczenia czerwi żytnich, móli, z korzyścią używa się siarku węgla. Obecnie wyrób olejów tłustych za pomocą wyciągania siarkiem węgla rozwija się na wielką skalę. Na Moabicie pod Berlinem, w Ludwigshafen nad Renem, w Stargardzie na Pomorzu i w Grimma w Saksonii otrzymują w ten sposób znaczne ilości oleju z rzepaku, lnu, nasion palmowych i bawełny: olej ten oznacza się swą czystością. Daléj Deiss w Brukselli, Londynie, Pizzie, Sewilli i Lizbonie założył wielkie fabryki oliwy wyciągając ją jużto z oliwek, jużto z wytłoków oliwkowych za pomocą siarku węgla. Nakoniec próbowano jeszcze używać siarku węgla do poruszania maszyn parowych, do przygotowywania lakieru woskowego, do lampy E. Sella dla otrzymania światła mającego zastosowanie w fotografii.

Chlorek siarki. Sposobem dodatkowym można tu nadmienić o chlorku siarki S_2Cl_2, który w ostatnich czasach został zastosowanym do wulkanizowania kauczuku. Chlorek siarki jest cieczą oleistą ciężaru wł. 1,60, koloru brunatnawego, zapachu duszącego, dymi na powietrzu i wrze przy 144°. Z wodą rozkłada się na siarkę, kwas siarkawy, siarczany i solny. Wybornie rozpuszcza siarkę. Olej rzepakowy pod działaniem chlorku siarki tworzy massę podobną do kauczuku. Chlorek siarki otrzymuje się przeprowadzając chlor wymyty i wysuszony przez siarkę stopioną i ogrzaną powyżéj 125—130°. Wówczas tworzy się chlorek siarki, który przechodzi do odbieralnika wraz z uniesionemi parami siarki. Aby tak otrzymany chlorek uwolnić od siarki poddaje się go przepędzaniu, przyczém siarka pozostaje.

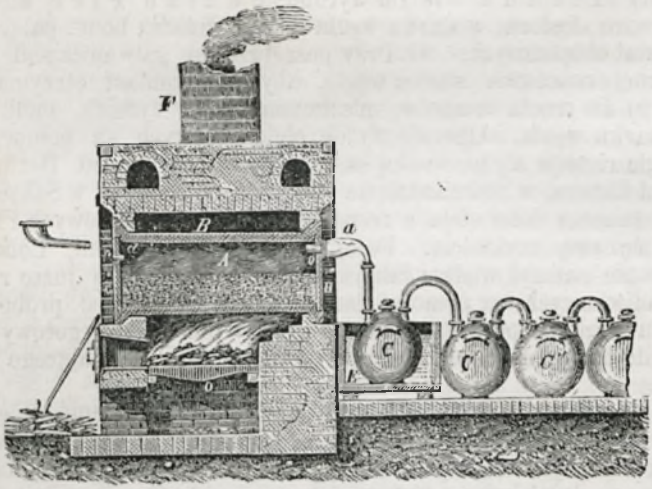
Kwas solny i sól glauberska.

Kwas solny. Jak to już było podaném przy wyrobie sody z soli kuchennéj, pary kwasu solnego, odchodzące z siarczannika (porównaj str. 240), przy otrzymywaniu siarczanu sodu (sulfatu) zostają pochłaniane przez wodę i roztwór ten wchodzi w handel pod nazwą kwasu solnego. Do zagęszczania par kwasu solnego, od przyrządu w którym następuje rozkład soli kuchennéj kwasem siarczanym, idzie rura do wieży koksowéj i flasz do zagęszczania: albo też używa się następującego przyrządu (fig. 102, 103 i 104 w dwóch przecięciach i powierzchni górnéj), który składa się z licznych cylindrów z lanego żelaza, obok siebie leżących, długości 1,7 metr. i średnicy 0,70 metr., a grubości ścian 3 centymetry. Cylindry te na obydwu końcach zamykają się przykrywami żelaznemi (podobnemi jak przy retortach gazowych) przytwierdzonemi za pomocą kitu. W przedniéj przykrywie znajduje

[1]) Tego rodzaju wyciągowe aparaty budowali Seyfferth, Lunge, Moussu i t. d. Stan produkcyi siarku węgla doskonale skreślił O. Braun w Berlinie (Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873; Braunschweig 1874. Bd. III. Abtheil. 1, p. 269—282.

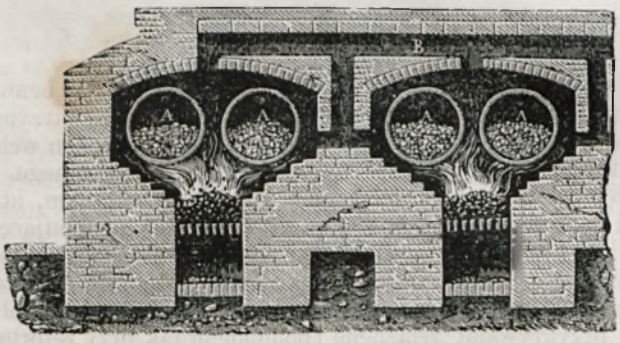
się otwór *o* służący do odprowadzania par kwasu solnego. Otwór ten jest opatrzony glinianym lub ołowianym przedłużalnikiem *a* łączącym retortę z apparatem zagęszczającym. Tylna przykrywa ma rownież jeden otwór *d*, w którym jest osadzony ołowiany lej. Apparat ten działa w następujący sposób: Z ogniska *O* płomień ob-

Fig. 102.



chodzi cylindry, których zwykle 2 pary leżą w jednym piecu (fig. 103) i następnie uchodzi do komina *F*. Piec zamknięty jest u góry płaskiém sklepieniem *B*. Rozpoczynając robotę naładowywa się każdy cylinder 150 kilogr. soli kamiennéj (albo odpowiednią ilością chlorku potasu, jeżeli ma być otrzymany siarczan potasu), którą się równomiernie rozgarnia, zakitowywa się przykrywę i wzmiankowanym lejem ołowianym nalewa się potrzebną ilość kwasu siarczanego 66° B. Następnie wyjmuje się lej, a otwór zatyka glinianym korkiem. Po ustaniu działania, otwiera się cylinder, wyrzuca otrzymany siarczan wynoszący mniéj więcéj 180 kilogr. a cylinder naładowywa solą kamienną i t. d.

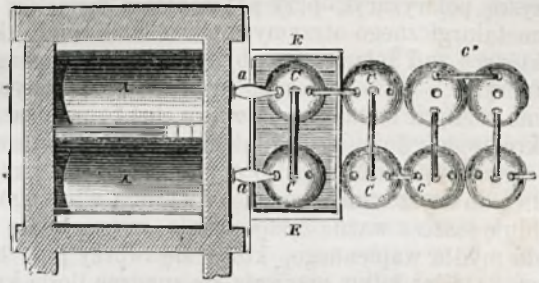
Fig. 103.



Przyrząd zagęszczający (fig. 102 i 104) składa się z szeregów flasz Woulfa w części napełnionych wodą, nadto pierwszą parę tych flasz chłodzi się jeszcze za pomocą oziębiającego przyrządu *E E*. Do zagęszczania ostatków kwasu solnego używa się albo izb deszczowych albo wież koksowych.

Ważnym może być jeszcze dla wyrobu kwasu solnego ten fakt, że roztwór chlorku magnezu tak jak się go otrzymuje przy rozkładzie karnalitu, przy metodzie W e l d o n a odżywiania dwutlenku manganu i przy zmianie sposobu S o l v a y a wyrobu sody (amonowy proces), odparowany do suchości i następnie ogrzewany oddaje cały swój chlor w postaci kwasu solnego.

Fig. 104.



Własności kwasu solnego. Kwas solny jest cieczą bezbarwną, zwykle chlornikiem żelaza zabarwioną na kolor żółty, ma smak nieprzyjemny szczypiący. Przy 20° C. woda może pochłonąć 475 objętości gazu kwasu solnego. Ciecz w ten sposób otrzymana, zawiera 42,85 proc. (ClH) kwasu solnego czyli chlorowodornego i posiada ciężar wł. 1,21. Podług J. T h o m s e n a (1874 r.) prawdpodobnie kwas solny zawiera wodan H_2O, HCl. Następująca tablica przedstawia ilości kwasu solnego gazowego, zawarte w roztworze kwasu solnego w wodzie przy różnym ciężarze właściwym i temp. 7° C.

Ciężar właściwy	Stopnie według Baumégo	Stopnie według Twaddlego [1])	Ilość kwasu w procentach	Ciężar właściwy	Stopnie według Baumégo	Stopnie według Twaddlego	Ilość kwasu w procentach
1,21	26	42	42,85	1,10	14,5	20	20,20
1,20	25	40	40,80	1,09	12,0	18	18,18
1,19	24	38	38,88	1,08	11,0	16	16,16
1,18	23	36	36,36	1,07	10,0	14	14,14
1,17	22	34	34,34	1,06	9,0	12	12,12
1,16	21	32	32,32	1,05	8,0	10	10,10
1,15	20	30	30,30	1,04	6,0	8	8,08
1,14	19	28	28,28	1,03	5,0	6	6,06
1,13	18	26	26,26	1,02	3,0	4	4,04
1,12	17	24	24,24	1,01	2,0	2	2,02
1,11	15,5	22	22,22				

Zastosowanie kwasu solnego. Kwas solny używa się w wielkiéj ilości do wyrobu chlorku wapna i chloranu potasu i innych związków chloru, daléj służy do wyrobu salmiaku, chlorku antymonu, kleju i fosforu, do otrzymywania kwasu węglanego przy fabrykacyi wód mineralnych i dwuwęglanu sodu; do czyszczenia węgla zwie-

[1]) Stopnie areometru T w a d d l e g o mają tę zaletę, że prawie dokładnie odpowiadają ilościom kwasu wyrażonym w procentach.

rzęcego przy fabrykacyi cukru z buraków [1]); przy bieleniu, zamiast kwasu siarczanego do zamiany cukru prawo skrętnego, na cukier w lewo zwracający płaszczyznę polaryzacyi; przy przerabianiu melassów burakowych na spirytus; do hydrometalurgicznego otrzymywania miedzi, niklu, kadmu i bizmutu, do traktowania niektórych rud żelaznych, aby przed wytopieniem uwolnić je od kwasu fosfornego; w fabrykach nawozów sztucznych do otrzymywania superfosfatu; do rozpuszczania różnych metalów, jużto sam, już to pomięszany z kwasem azotnym jako woda królewska; daléj do oddalenia kamienia kotłowego, jako środek zaradczy przeciw jego tworzeniu się; do czyszczenia piasku zawierającego żelazo (przy wyrobie szkła), do czyszczenia koksu, do wyrobu gliny ogniotrwałéj. Nakoniec kwas solny znajduje jeszcze ważne zastosowanie w przemyśle wełnianym, mianowicie do rozkładu mydła wapiennego, które się tworzy przy ługowaniu tkanin wełnianych wapnem. Od lat kilku zużywają się znaczne ilości kwasu solnego do odżywiania siarki z odpadków sodowych. Dawniéj przesyłano kwas solny w balonach z massy kamiennéj, które często większą miały wartość niż sam kwas solny, obecnie zaś w tym celu używają w Anglii beczek pociągniętych wewnątrz warstwą gutaperki, grubą na $^1/_4$ cala.

Sól glauberska. Sól glauberska, siarczan sodu (*Natriumsulfat*) ma skład:

$$Na_2SO_4 + 10H_2O, \text{ t. j. } SO_2 \begin{matrix} ONa \\ ONa \end{matrix} + 10H_2O,$$

czyli w 100 częściach zawiera 19,3% tlenku sodu, 24,7% kwasu siarczanego i 56% wody, a w stanie bezwodnym ma skład SO_4Na_2 czyli zawiera 43,6 tlenku sodu i 56,4 bezwodnika siarczanego i otrzymuje się przy rozkładzie soli kuchennéj kwasem siarczanym. Oprócz tego znajduje się jeszcze w naturze tworząc minerały: thenardyt (Na_2SO_4), brogniartyn czyli glauberyt ($Na_2SO_4 + CaSO_4$) i astrachanit ($Na_2SO_4 + MgSO_4 + 4H_2O$); w wielu wodach mineralnych i w największéj liczbie solanek.

Oprócz rozkładania soli kuchennéj kwasem siarczanym, albo rozkładania saletry chilijskiéj, w celu otrzymywania kwasu azotnego, można jeszcze otrzymywać sulfat na drodze pośredniéj, t. j. bez potrzeby używania kwasu siarczanego. Najważniejsze z metod w tym celu podawanych są następujące: 1) metoda Merlego i Balarda, za pomocą któréj przez rozkład soli kuchennéj i gorzkiéj (albo kiezerytu według Grünecberga, księcia Schönaich-Carolath i Clemma), wody morskiéj, ługów pokrystalicznych z solanek pod wpływem niskiéj temperatury (w zimie lub pod wpływem zimna wytwarzanego za pomocą przyrządu Carrégo) otrzymuje się chlorek magnezu i sól glauberska; 2) metoda Longmaida: siarek żelaza lub krzemionkowate rudy miedziane, pomięszane z solą kuchenną wyprażają się w strumieniu powietrza wysuszonego wapnem palonem lub kwasem siarczanym. Przy tym procesie wywiązuje się chlor. Prażonka ługuje się wodą i tym sposobem otrzymuje się sulfat, a pozostałość przerabia się na miedź; 3) metoda de Luna i Clemma polega na wypaleniu soli gorzkiéj lub kiezerytu z solą kamienną, przyczém uchodzi kwas solny a pozostałość jest siarczanem i magnezyją; 4) sposób Kuhlmanna: sól gorzka wypalana z saletrą sodową tworzy sulfat, przyczém uchodzi kwas podazotny; 5) przy zużytkowaniu odpadków otrzymywanych przy otrzymywaniu parafiny i olejów palnych z węgla brunatnego

[1]) Obliczają że fabryka, która podczas kampanii jednorocznéj przerabia 180,000 ctr. buraków, spotrzebowywa kwasu solnego co najmniéj 400—500 balonów.

i smoły torfowéj, otrzymuje się (według Perutza i Breitenlohnera) znaczne ilości sulfatu. Sulfat w takim stanie w jakim napotyka się go w fabrykach sody jako produkt pośredni zawiera 93—97 siarczanu sodu i 2—3% chlorku sodu.

Zastosowanie. Po największéj części sulfat służy do wyrobu sody, ultramarynu i szkła, w tym ostatnim wypadku zwraca się uwagę tylko na jego sodę. Topi się go z węglem i krzemionką. Węgiel redukuje kwas siarczany na kwas siarkawy, a ten ostatni zostaje wypędzonym przez krzemionkę i ostatecznie pozostaje tylko krzemian sodu. Chcąc użyć sulfatu do wyrobu szkła, trzeba go najpierw oczyścić od żelaza rozpuszczając go w wodzie i strącając tlenuik żelaza wapnem, a pozostały klarowny roztwór odparowując i susząc. W podobny sposób można również otrzymać szkło wodne, topiąc sulfat z piaskiem i węglem. Topiąc sulfat z glinką lub bauksytem otrzymuje się glinkan sodu. Daléj nie małe ilości sulfatu znajdują zastosowanie przy wydzielaniu antymonu z krzemionkowych rud antymonowych (np. w Bouc i Septémes pod Marsylią). W nowszych czasach zaczęto używać sulfatu do farbierstwa, a mianowicie przy farbowaniu wełny.

Dwusiarczan sodu. Dwusiarczan sodu czyli kwaśny siarczan sodu $NaHSO_4 = SO_2 \begin{matrix} OH \\ ONa \end{matrix}$ który otrzymuje się w wielkich przezroczystych kryształach przy rozpuszczaniu w wodzie i odparowaniu na gorąco 1 cząstki siarczanu sodu i kwasu siarczanego. W najnowszych czasach wspólnie z solami okruchowemi (*Abraumsalze*), zawierającemi chlorek magnezu, zastosowano go do odcynkowania ołowiu (skoro z niego za pomocą cynku już wydzielono srebro). Jako produkt poboczny otrzymuje się dwusiarczan sodu przy otrzymywaniu kwasu azotnego z saletry sodowéj i kwasu siarczanego, a również przy rozkładzie kryjolitu kwasem siarczanym. Dwusiarczan sodu ogrzewany wyżéj nad punkt topliwości daje pyrosiarczan sodu $Na_2S_2O_7$, który przy 600° rozpada się na siarczan obojętny i bezwodnik siarczany: $Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3$.

Chlorek wapna i chlorki alkaliczne.

Znana jest od najdawniejszych czasów własność chloru niszczenia organicznych barwników i miazmatów. Dla téj własności znajduje liczne zastosowanie jako środek bielący, dezinfekcyjny, a nadto jeszcze jako środek utleniający i uchlarzający, np. przy otrzymywaniu złota z rud krzemionkowych, przy oddzielaniu złota od srebra; nakoniec przy otrzymywaniu nadmanganianu, nadżelazocyjanku potasu, wodanu chloralu, chloroformu i t. d.

Chlor przy temperaturze zwyczajnéj i pod ciśnieniem zwyczajném jest gazem koloru żółto-zielonego, c. wł. 2,45, zapachu duszącego; jedna objętość wody pochłania dwie i pół objętości chloru i tworzy tak zwaną wodę chlorową. Bielące własności chloru tak w stanie gazu, jako i roztworu wodnego polegają na wysokiém powinowactwie chloru do wodoru; tym sposobem albo chlor wprost rozkłada organiczne związki zabierając z nich wodór, albo co się najczęściéj zdarza wywołuje rozkład wody, a utworzony przy tym procesie ozon utlenia i spala barwiące substancyje na wodę i kwas węglany. W każdym razie przy bieleniu chlorem należy zwrócić uwagę na to, że w obydwu tych wypadkach zawsze tworzy się kwas solny. Chlor działając na związki organiczne odciąga im część wodoru tworząc z nim kwas solny, lecz przy tém często się zdarza, iż za każdy atom odciągniętego wodoru podstawia się atom chloru. Przy bieleniu materyi lnianych, bawełnianych i papieru chlor nie działa na włókna, lecz wywołuje tylko rozkład wody i utworzonym

ozonem utlenia barwiące związki znacznie bogatsze w węgiel. Chlorem nie można bielić związków zawierających azot, gdyż takowe pod działaniem chloru żółkną. Chlor nie może być przesyłany ani w postaci gazu, ani w rozczynie wodnym; ztąd do bielenia używa się go nie w stanie swobodnym, lecz w jego związku z tlenem jako kwas podchlorawy, a że i ten w stanie swobodnym szybko się rozkłada, przeto używa się jego połączenia z zasadami, czyli podchloronów. Z tych najczęściéj używają się połączeń kwasu podchlorawego z wapniem, potasem, sodem, a niekiedy magnezem, barytem, glinem i cynkiem. Tak zwany chlorek wapna, albo chlorek do bielenia głównie składa się z połączenia wodanutlenku wapnia (CaO_2H_2) z kwasem podchlorawym. Ch. Tennant w Glazgowie, pierwszy 1799 r. wyrabiał fabrycznie chlorek wapna. Wyrób jest prawie bezpośrednią gałęzią fabrykacyi sody według metody Leblanca.

Otrzymywanie chlorku wapna. Chlorek wapna na wielką skalę otrzymuje się w następujący sposób. W fabrykach zajmujących się zarazem wyrobem sody i chlorku do bielenia, sól kamienna przeznaczona do wyrobu sulfatu działaniem kwasu siarczanego, mięsza się jeszcze z braunsztejnem (dwutlenkiem manganu) i ogrzewa, a wtedy obok sulfatu, zamiast kwasu solnego otrzymuje się wolny chlor i siarczan manganu.

sól kuchenna $2NaCl$
braunsztejn MnO_2
kwas siarczany $2SO_4H_2$
} dają {
SO_4Na_2 sól glauberska
SO_4Mn siarczan manganu
Cl_2 chlor
$2H_2O$ woda.

W innych fabrykach do otrzymywania chloru używają braunsztejnu i kwasu solnego, albo braunsztejnu, kwasu solnego i siarczanego; w pierwszym razie otrzymuje się tylko połowę chloru zawartego w kwasie solnym, gdy druga połowa łączy się z manganem.

dwutlenek manganu MnO_2
kwas solny $4\,ClH$
} dają {
$MnCl_2$ chlorek manganu
Cl_2 chlor
$2H_2O$ woda.

Gdy w drugim razie wydziela się cała ilość chloru z kwasu solnego.

braunsztejn MnO_2
kwas solny $2\,ClH$
kwas siarczany SO_4H_2
} dają {
SO_4Mn siarczan manganu
Cl_2 chlor
$2H_2O$ woda.

Clemm okazał, że do otrzymywania chloru można używać i chlorku magnezu otrzymywanego w wielkich ilościach przy przerabianiu kainitu i karnalitu. W tym celu roztwór chlorku magnezu zagęszcza się do 44° B. (=1,43 c. wł.) i dodaje braunsztejnu w stosunku 1 cząstki MnO_2 na 2 cząstki $MgCl_2$. Tak otrzymana massa, w postaci małych kawałków poddaje się działaniu pary wodnéj ogrzanéj na 200—300° C.

Otrzymywanie chloru bez pomocy braunsztejnu. Z metod w tym celu używanych najważniejsze są następujące:

1) Metoda J. Shanksa opierająca się na projekcie podanym przez Mac-Dougala i Rawsona i wprowadzona w użycie w wielkiéj chemicznéj fabryce w St. Helens w Lancashire. Chromian wapnia rozkłada

się kwasem solnym, przyczém tworzy się chlornik chromu, chlorek wapnia i część chloru wydziela się w stanie wolnym:

$$2CaCrO_4 + 16ClH = Cr_2Cl_6 + 2CaCl_2 + 3H_2O + 3Cl_2.$$

Tym sposobem przy użyciu 158 części kwasu chromnego, można otrzymać 106 cz. chloru. Chlornik chromu osadza się węglanem wapnia, a następnie za pomocą wyprażenia z wapnem powtórnie zamienia się na chromian wapnia i t. d. Postępowanie to zasługuje na uwagę, jakkolwiek może być zastosowane w pewnych tylko warunkach. Ujemna strona téj metody leży głównie w tém, że tu tylko $^3/_8$ chloru kwasu solnego uwalnia się, gdy przy użyciu braunsztejnu wydziela się go połowa.

2) Metoda Schlösinga ma na celu zużytkowanie wszystkiego chloru zawartego w kwasie solnym. Jeżeli na dwutlenek manganu działać odpowiednią mięszaniną kwasu azotnego i solnego, to można spostrzedz, że po przekroczeniu pewnego stopnia stężania, przy ogrzewaniu wydziela się mięszanina chloru z lotnemi produktami wody królewskiéj; jeżeli jednak kwasy będą cokolwiek słabsze i nie przekroczymy tego punktu zagęszczenia, to wydziela się tylko sam chlor, gdy kwas azotny całkowicie łączy się z powstającym tlenkiem manganu, a z kwasu solnego wydziela się chlor i powstaje woda; z drugiéj znów strony przy wyprażaniu otrzymywanego azotanu manganu pozostaje dwutlenek manganu, gdy ulatniające się czerwonawe pary wobec wody i powietrza na nowo wydają kwas azotny. Z tego powodu pominąwszy nieuniknione straty, kwas azotny i dwutlenek manganu mogą ciągle też same służyć do wydzielania chloru. Kwas azotny gra tu taką samą rolę przy utlenianiu kwasu solnego, jak przy powstawaniu kwasu siarczanego. Rozkład azotanu manganu rozpoczyna się przy 150° i między 150—180° kończy się. Pozostający tlennik jest dosyć zbitym i zawiera wiele dwutlenku manganu, którego ilość dochodzi czasem do 93,3 proc., obok niewielkich ilości wapna i żelaza.

3) A. Vogel podał metodę polegającą na rozkładzie chlornika miedzi ciepłem, przyczém 3 cząstki chlorniku miedzi dają jedną cząstkę chloru (według Laurensa odczyn ma się tu odbywać w ten sposób: $2CuCl_2 = Cl_2 + Cu_2Cl_2$). Krystaliczny chlornik miedzi mięsza się z piaskiem, w zupełności odwadnia i ogrzewa w retortach glinianych do 250—300°. Pozostałość w retorcie po wydzieleniu chloru zamienia się powtórnie na chlornik miedzi, dodając kwasu solnego i wystawiając przez 12 godzin na działanie powietrza. A. Mallet starał się wprowadzić w praktykę tę metodę i wybudował odpowiednio obracający się przyrząd, który zarazem mógłby służyć i do technicznego otrzymywania tlenu. 100 kilogrm. chlorniku miedzi dostarcza 6—7 metrów sześciennych chloru. Ponieważ według Malleta w ciągu 24 godzin można tę robotę powtórzyć 4—5 razy, przeto przy użyciu 100 kilogrm. chlorniku miedzi możnaby otrzymać przeszło 200 kilogrm. chlorku wapna.

4) Według Péligota ogrzewając łagodnie 3 części dwuchromianu potasu z 4 cz. kwasu solnego i wodą, tak aby się chlor nie wywiązał, po oziębieniu otrzymujemy kryształy składu CrO_3KCl, które ogrzane do 100° prawie całkowicie tracą chlor. Pozostałość może być znów zamienioną na poprzedni związek za pomocą rozpuszczenia w kwasie solnym.

5) Według patentu Dunlopa z r. 1853, chlor potrzebny do wyrobu chlorku wapna otrzymują w fabryce Tennanta w Glazgowie działaniem kwasu siarczanego na mięszaninę 3 cząstek soli kuchennéj i 1 cząstki saletry sodowéj, przyczém téż wydziela się i kwas podazotny. Kwas podazotny zatrzymuje się w kwasie siarczanym, który jako nitrowany kwas siarczany idzie do komór ołowianych do wyrobu kwasu siarczanego. Pozostałość jest solą glauberską (albo

też dwusiarczanem sodu, ponieważ w praktyce zwykle używa się 6 cząstek kwasu siarczanego.

6) Przy uchlorzającém wyprażaniu siarków metalicznych. L o n g m a i d 1850 r. podał metodę otrzymywania soli glauberskiéj i jednocześnie wydzielania chloru przy wyprażaniu pirytów z solą kuchenną; metoda ta od tego czasu zjednała sobie pewną sławę i znalazła licznych naśladowców. Na téj saméj zasadzie opiera się też sposób otrzymywania chloru, podany przez jednego z belgijskich chemików. Najpierw otrzymuje się siarczan tlenniku żelaza wprost rozpuszczając tlennik żelaza w kwasie siarczanym, a następnie sól ta pomięszana z solą kuchenną ogrzewa się w strumieniu suchego powietrza, tym sposobem sól kuchenna oddaje cały swój chlor.

7) Według O x l a n d a otrzymuje się chlor przeprowadzając 1 objętość kwasu solnego (wysuszonego kwasem siarczanym), z 2 objętościami powietrza przez rury ogrzane do czerwoności, tym sposobem obok chloru wydziela się woda. D e a c o n nieco odmienił to postępowanie (1867), a mianowicie mięszaninę powietrza i kwasu solnego przeprowadza przez rury napełnione grubym proszkiem cegły, która pierwéj była napojona nasyconym roztworem siarczanu miedzi i następnie wysuszona. Przy temperaturze 370—400° ma się najwięcéj wydzielać chloru, a otrzymany chlor pomięszany z azotem najwyborniéj nadaje się do wyrobu chlorku wapnia. Wprowadzenie téj metody na wielką skalę niewątpliwie musi przezwyciężyć liczne trudności.

8) Według M a u m e n é otrzymuje się chlor (pomięszany z azotem) ogrzewając mięszaninę 1 cz. salmiaku z 3 częściami azotanu amonu i 16 cz. piasku kwarcowego, według wzoru: $2NH_4Cl + 4(NO_3NH_4) = Cl_2 + 10N + 12H_2O$.

Piasku dodaje się dla uniknienia wybuchu.

Przyrządy do wywiązywania chloru.

D o w y d z i e l a n i a c h l o r u z dwutlenku manganu i kwasu solnego używa się wielkich naczyń z gliny kamiennéj, mających zwykle dwa otwory, z których jeden służy do napełniania i wypróżniania naczynia, a w drugim jest osadzona rura przewodnia odprowadzająca wydzielony chlor. Ogrzewanie odbywa się za pomocą pary wodnéj i w tym celu umieszczają się liczne tego rodzaju naczynia w skrzynkach z drzewa, albo w odpowiedniém obmurowaniu i przykrywają się pokrywą drewnianą tak, iż na zewnątrz wystaje tylko rurka przewodnia i otwór do napełniania i wypróżniania naczynia, a nadto wszystkie szczeliny zatyka się mchem jak najstaranniéj, aby nietracić doprowadzanéj pary wodnéj. Ogrzewanie prowadzi się, dopóki rurki przewodnie w swéj nasadzie nie zaczną się rozgrzewać. Figura 105 przedstawia taki przyrząd w przecięciu. *A* jest naczynie do wywiązywania chloru; *a* otwór do napełniania, *b* do odprowadzania chloru, *c* otwór do wypróżniania; *B* skrzynka, w któréj cały ten przyrząd jest umieszczony i do któréj wprowadza się parę wodną. Szyje *a* i *b* wystają ponad pokrywę, opatrzone są brzegiem *r*, oblepiają się kitem glinianym, i pokrywają się jeszcze w nasadzie skórą tak, że są dostatecznie szczelnie zamknięte.

Przy użyciu do wywiązywania chloru mięszaniny kwasu siarczanego, braunsztejnu i soli kuchennéj, przyrząd musi znosić działanie znacznie wyższéj temperatury. Figura 106 przedstawia w przecięciu przyrząd, którego można używać w tym celu. Przyrząd ten składa się częścią z żelaza, a częścią z ołowiu. Żelazna część przedstawia pewien rodzaj płaskiego kotła z wystającemi brzegami, które są opatrzone znaczną liczbą otworów do osadzania w nich śrub żelaznych. Kocioł posiada rurę odpływową *b*, a grubość jego ścian wynosi 3—5 centymetrów, grubość zaś wygiętych brzegów może wynosić tylko 2—3 centymetrów. Ta żelazna część kotła spoczywa na zwyczajném podmurowaniu ogniskowém i może być ogrzewaną bez niebezpieczeństwa, a za jéj pośrednictwem i cały przyrząd. Ołowiana część

uzupełnia cały przyrząd; przedstawia ona cylinder, którego ściany posiadają grubości 1—1,5 ctm. i nie są lutowane, lecz wprost za pomocą stopienia złączone ze sobą. Dolna część tego cylindra jest otwartą i posiada wygięty brzeg, za pomocą którego może być szczelnie przyśrubowaną do leżącéj u spodu części żelaznéj. Dla dokładniejszego jeszcze ześrubowania kładzie się na ten brzeg żelazną obręcz tak, że śruby przeprowadzone przez nią, brzeg ołowiany i żelazny podstawowéj części pozwalają silnie zacisnąć, co łączy w sposób bardzo szczelny obydwie części. Górna

Fig. 105.

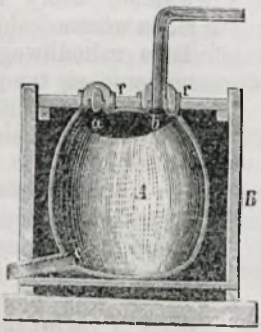
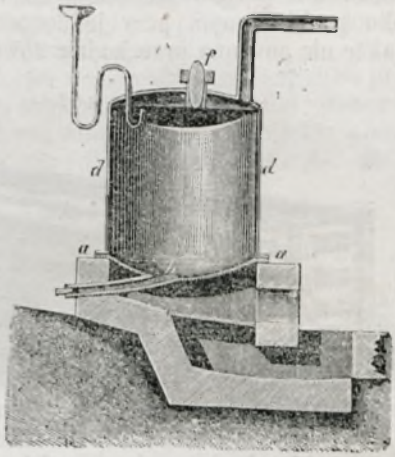


Fig. 106.



część cylindra przedstawia lekkie sklepienie, w którém znajduje się osadzona rurka przewodnia i rurka bezpieczeństwa służąca do nalewania kwasu, daléj znajduje się także otwór *f* z krótką szyją o grubych i wygiętych ścianach ołowianych do napełniania przyrządu służący. Ten otwór zamyka się drewnianym czopem pokrytym ołowiem, nadto czop ten od zewnątrz oblepia się jeszcze kitem glinianym. Ogrzewanie prowadzi się tak długo, aż zacznie się rozgrzewać rurka przewodnia.

D e a c o n podał sposób otrzymywania chloru z kwasu solnego, działaniem powietrza; on i H u r t e r doszli, że odczyn między kwasem solnym i tlenem powietrza zachodzi przy niższéj temperaturze jeżeli mięszaninę gazów przeprowadza się przez sole miedzi, ołowiu (z wyjątkiem siarczanu), albo manganu. W 1867 powyżsi i C a r e y na zasadzie licznych doświadczeń doszli do poznania najkorzystniejszych warunków przy jakich ten proces zachodzi. Postępowanie techniczne D e a c o n a jest w krótkości następujące [1]: pary kwasu solnego zmięszane z powietrzem w nadmiarze wpuszczają się do rur żelanych w *U* zgiętych, następnie do ogrzewanéj kanałami wieży, gdzie dosięgają odpowiedniéj temperatury. Daléj ogrzane gazy idą do pieca, w którym zachodzi właściwie reakcyja między kwasem solnym i tlenem powietrza. W tym piecu jest dziewięć komór, w dwóch pierwszych umieszczone są prostopadle rury drenowe przesiąknięte roztworem 2 cząstek siarczanu miedzi i 3 cząstek siarczanu sodu i wysuszone. Pozostałe komory zapeł-

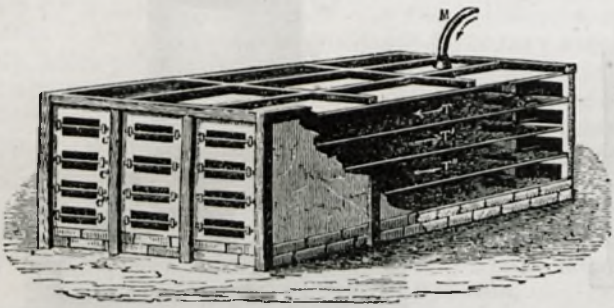
[1]) Berichte über die chemische Industrie auf der Wiener Weltausstelung 1873 von D Mylius, R. Hasenclever, E. Kopp, Al. Bauer, Beilstein und G. Lunge.

nione są cegłami w ten sam sposób traktowanemi. Gazy wychodzące z tego ostatniego pieca składające się z chloru, wody, azotu, nadmiarowego tlenu i kwasu solnego oswabadza się od tego ostatniego, następnie od wody i wpuszcza do przyrządu pochłaniającego chlor.

Przyrządy do pochłaniania chloru.

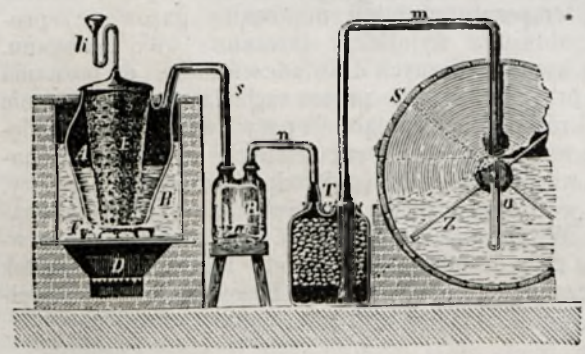
Przez rurę *M* chlor przechodzi do izby zbudowanéj z płyt piaskowcowych lub z gliny palonéj, lub nakoniec z cegły. Płyty te spojone są za pomocą kitu asfaltowego i obciągnięte smołą lub pokostem asfaltowym. Obok tego w tymże celu używają także izb ołowianych. Izba taka (figura 107) posiada wewnątrz liczne piętra a właściwie pułki, na których rozgarnia się sproszkowane wapno gaszone grubemi warstwami. W takiéj izbie chlor zostaje szybko pochłanianym przy jednoczesném wydzielaniu się ciepła. Temperatura jednakże nie powinna przechodzić 25° C., ponieważ w tym razie tworzy się chloran wapnia, który nie posiada własności bielenia. Tego szkodliwego podnoszenia się temperatury można uniknąć doprowadzając chlor powoliéj. Skoro ustaje już pochłanianie chloru wydobywa się utworzony chlorek wapna przez drzwi, znajdujące się w przedniéj części pieca i cały przyrząd naładowywa się nanowo. Nasycony chlorek wapna zaraz w fabrykach mięszają z wapnem gaszoném.

Fig. 107.



Jeżeli idzie nie o otrzymanie suchego chlorku wapna lecz o otrzymanie go w roztworze wodnym, to w tym celu używa się następującego przyrządu (fig. 108). W naczyniu ołowianém *B* umieszcza się 2 do 4 naczyń *A* z massy kamiennéj. Dno naczynia *B* spoczywa na płycie żelaznéj *C*, pod którą znajduje się ognisko *D*. Naczynia do wywiązywania chloru stoją na podkładach *F* z massy kamiennéj. Jako kąpiel w któréj ogrzewa się ten przyrząd służy stężony roztwór chlorku wapnia znajdujący się w naczyniu *B*. Braunsztejn nasypuje się w sitowato podziurawiony cylinder kamienny *I*, a rurą *k* nalewa się kwas solny. Rurą *s* przechodzi chlor do płuczki *R*, a ztamtąd rurą *n* do ołowianego naczynia *T*, napełnionego kawałkami braunsztejnu. W naczyniu tém ostatecznie rozkłada się kwas solny uniesiony przez chlor, zanim dostanie się do naczynia *S*. To ostatnie ma kształt beczki i jest wyłożone ołowiem; wewnątrz téj beczki obraca się walec drewniany opatrzony licznemi ramionami promienisto się rozchodzącemi, na których napięte są płyty gutaperchowe opatrzone

Fig. 108.



licznemi otworami. Końce osi walca są z drzewa gwajakowego, a panwie z kauczuku rogowego. Przez jedno dno naczynia *S*, otworem szczelnie pasującym wychodzi walec na zewnątrz, obraca się zaś za pomocą kolby *o*. Rura *m* wprowadza chlor ponad powierzchnię cieczy, który przy pomocy przyrządu do mięszania spotyka się z całą massą mléka wapiennego. Z pochłaniacza *S* idzie rurka do małego naczynia zawierającego wodę, w któréj zanurza się na 18—24 ctm. Naczynie to ma jeszcze jeden otwór, w którym osadzona jest rurka bezpieczeństwa, przeciw zbyt wielkiemu ciśnieniu w naczyniu służącém do wywiązywania chloru, gdyby ten ostatni nie był dostatecznie szybko pochłanianym w naczyniu *S*. Podobnie jak przy stałym chlorku wapna należy tu unikać podwyższenia temperatury, jak również przesycania roztworu chlorem; ponieważ, jak to okazał Schlieper, przesycone stężone roztwory wydzielają tlen, gdy rozcieńczone wydają chloran wapnia.

Zużytkowywanie odpadków pozostających przy otrzymywaniu chloru.

Ponieważ przy wyrobie chlorku wapna otrzymuje się chlor prawie wyłącznie z braunsztejnu i kwasu solnego, przeto odpadki stanowić tu muszą tylko chlorek manganu i kwas solny. Liczne projekta podawane w celu zużytkowywania tych odpadków można rozdzielić na dwa rodzaje:

a) mające na celu odrodzenie dwutlenku manganu;

b) nie mające tego na celu.

Pierwsze znacznie ważniejsze, mają tém większą przemysłową doniosłość, że najczęściéj odżywianie odpadków chlorowych łączy się z odżywianiem odpadków sodowych (patrz wyżéj).

a) Odżywianie dwutlenku manganu. Pomijamy już postępowanie podawane przez Balmaina, według którego chlorek manganu zobojętnia się amoniakiem otrzymywanym przy wyrobie gazu do oświetlania, ciecz pozostającą ponad osadem przerabia się na salmiak a otrzymany osad wypala tak długo, dopóki nie przestaje żarzyć się i tym sposobem w części przemienia się na dwutlenek czyli nadtlenek manganu, który można użyć powtórnie do otrzymywania chloru. Metoda podana przez Dunlopa i używana w fabryce Ch. Tennanta w Glazgowie jest najstarszą i najlepszą. Forchhamer odkrył już oddawna, że węglan manganu ogrzewany do 260° C. przechodzi w dwutlenek manganu. Po upływie 24 godzin odchodzi cała ilość kwasu węglanego i otrzymuje się połączenie składu $2MnO_2MnO$. Na téj podstawie opiera się postępowanie Dunlopa, które dzieli się na dwie części:

1) przemiana chlorku manganu na węglan;

2) przemiana węglanu na dwutlenek manganu.

Skoro odpadki chlorowe odstały się i wyklarowały, dodaje się węglanu wapnia (a w nowszych czasach i mléka wapiennego) dla zobojętnienia nadmiaru kwasu; przytém zarazem opada i tlennik żelaza. Po osadzeniu się tego osadu otrzymuje się dosyć czysty roztwór chlorku manganu, który w płaskich naczyniach dokładnie zarabia się z kredą jak najdelikatniéj sproszkowaną. W ten sposób otrzymane gęste mléko wprowadza się do wielkiego kotła z lanego żelaza mającego 3 mtr. średnicy, a 27 metrów długości. Przez całą długość kotła przechodzi żelazny walec na którym osadzone ramiona służą za mięszadła. Obadwa końce tego walca wystające na zewnątrz kotła łączą się z maszyną parową, która tym sposobem cały walec wprawia w ruch, w skutek czego węglan wapnia podtrzymuje się w ciągłém zawieszeniu w cieczy i jest w bezustanném zetknięciu z chlorkiem manganu. Do kotła tego, który ostatecznie można szczelnie zamykać, doprowadza się parę pod ciśnieniem dwóch atmosfer [1]), a przy temperaturze odpowiedniéj temu ciśnieniu na-

[1]) (Mussprat-Kerl. 1867) pod ciśnieniem czterech atmosfer.

stępuje zupełny rozkład chlorku manganu na węglan manganu działaniem węglanu wapnia. Tak otrzymany węglan manganu uwalnia się od chlorku wapnia za pomocą przemywania, nagromadza w wielkie kopce dla odsączenia, a następnie wypala w temperaturze 300° dla odpędzenia kwasu węglanego i przemiany tlenku manganu w dwutlenek. Ogrzewanie to przedsiębierze się w pewnego rodzaju piecu muflowym ogrzewanym za pomocą kanałów wzdłuż niego rozprowadzonych, aby tym sposobem ciepło było rozdzielone jak najrównomierniéj. Piec taki względnie do swéj wysokości dzieli się na kilka piętr połączonych szynami żelaznemi, po których szeregiem przechodzą nizkie wózki z płaskiemi skrzynkami żelaznemi, połączone ze sobą łańcuchami również żelaznemi. Wózek wchodząc na szynę na najwyższém piętrze zawiera wilgotny jeszcze węglan manganu, który w miarę opuszczania się wózka, suszy się, traci kwas węglany, brunatnieje, a nakoniec utlenia się i wychodzi z najniższego piętra, jako zupełnie czarny dwutlenek manganu. Przednia i tylna ściana pieca są zamykane tylko klapami z blachy żelaznéj, tak iż podczas całego wypalania zawsze jest dostateczny przystęp powietrza potrzebnego do utleniania. Główne ognisko znajduje się pod trzonem i winno być ogrzewane nadzwyczajnie uważnie, ponieważ cały rezultat roboty zależy tu od temperatury w piecu. Przy zbyt wysokiéj temperaturze otrzymalibyśmy tylko tlenotlennik manganu; przy zbyt nizkiéj zaś tylko w części rozłożony węglan manganu.

Metoda Gatty'ego. Drugą bardzo szacowną metodę do odżywiania dwutlenku manganu podał G a t t y. Odpadki będące chlorkiem lub siarczanem manganu, zamieniają się na azotan manganu. W tym celu odparowywa się je do gęstości syropu, a następnie dodaje saletry sodowéj i lekko ogrzewa. Wysuszoną mięszaninę wypala się w cylindrach żelaznych do temperatury ciemnéj czerwoności. Na 106 kilogrm. saletry sodowéj używa się 74 kilogrm. chlorku manganu lub 95 kilogrm. siarczanu manganu. Przy wypalaniu rozkłada się utworzony azotan manganu, wydzielają się dymy kwasu podazotnego, które używają się do wyrobu kwasu siarczanego, a w cylindrze pozostaje dwutlenek manganu pomięszany z chlorkiem sodu lub siarczanem sodu, zależnie od tego czy użyto chlorku, czy siarczanu manganu. Po wyługowaniu pozostaje tylko czysty dwutlenek manganu. Jeżeli przy dwutlenku powstaje chlorek sodu, to ługowanie staje się zbytecznem i otrzymana mięszanina może być wprost użyta do wyrobu chloru, przyczém dodać trzeba tylko kwasu siarczanego.

Postępowanie Hofmanna. Ważniejsze jeszcze od poprzednich są metody, łączące w sobie jednoczesne zużytkowanie odpadków otrzymywanych przy wyrobie sody i chloru (patrz wyżéj). Postępowanie podane w Dieuze przez P. W. H o f m a n n a i wypróbowane przez E. R i c h t e r a jest następujące: chlorek manganu zamienia się na siarek manganu działaniem tak zwanego ł u g u ż ó ł t e g o, który otrzymuje się przy ługowaniu odpadków sodowych. W ten sposób otrzymany osad składa się:

z siarku manganu	55,0
„ siarki	40,0
„ tlenku manganu	5,0
	100,0

Ten osad po wysuszeniu wypala się, utworzony kwas siarkawy odprowadza do komór ołowianych dla zamiany na kwas siarczany, a pozostałość składa się:

z siarczanu manganu . . .	45,5
„ dwutlenku manganu . .	18,9
„ tlenku manganu	35,6
	100,0

Pozostałość ta miesza się z saletrą sodową i ogrzewa do 300° przyczém tworzy się sól glauberska i azotan manganu, który natychmiast rozpada się na dwutlenek manganu i kwas podazotny:

$$a)\ MnSO_4 + 2NaNO_3 = Mn2NO_3 + SO_4Na_2;$$
$$b)\ Mn2NO_3 = MnO_2 + 2NO_2.$$

Sól glauberską wyługowywa się, a pary czerwone zużywa do wyrobu kwasu siarczanego lub azotnego. Pozostały osad (według P. W. Hoffmanna) jako środek do otrzymywania chloru służący, wyrównywa braunsztejnowi i nie zawiera żelaza.

Sposób Kuhlmanna. Podług Fr. Kuhlmana (1873) działa się wprost tlenem powietrza na tlenek manganu. Przez ogrzewanie azotanu manganu do 200° tworzy się dwutlenek manganu i dwutlenek azotu (kwas podazotny), który mięsza się z powietrzem i doprowadza do wodanu tlenku manganu, w skutek czego tworzy się nowa ilość azotanu manganu:

$$Mn(OH)_2 + 2NO_2 + O = Mn(NO_3)_2 + H_2O.$$

Ten ostatni przy wypalaniu daje znów dwutlenek manganu i azotu i t. d.

Postępowanie Weldona. Ta metoda jest bardzo prostą i polega na tém, że odpadki główne składające się z chlorku manganu rozkłada się 2 cząstkami wapna świeżo gaszonego, a następnie w tak otrzymaną mięszaninę chlorku wapnia, wodanu wapnia i tlenku manganu, wtłacza się powietrze. Tym sposobem szybko zamienia się biały wodan tlenku manganu na związek bardziéj utleniony, brunatny, który z wapniem daje $CaMnO_3$ czyli MnO_2CaO. Po osadzeniu się tego związku zlewa się stojący nad nim roztwór chlorku wapnia, a pozostały osad jest już dobry do wywiązywania nanowo chloru pod działaniem kwasu solnego. Powtórnie otrzymany chlorek manganu dokładnie wyrównywa pierwotnéj owéj ilości zamienionéj na dwutlenek. Ta prosta robota może się ciągle powtarzać w jedném i témże samém naczyniu; otrzymuje się na przemian chlorek manganu i chlor, tlenek manganu i chlorek wapnia, połączenie dwutlenku manganu z tlenkiem wapnia i znów dwutlenek manganu, chlorek manganu i chlor, chlorek wapnia i tak daléj. Ta nadzwyczajna prostota zapewnia metodzie Weldona pierwszeństwo nad wszystkiemi innemi, które albo same przez się jako więcéj złożone przedstawiają mniejsze lub większe trudności w zastosowaniu, albo nakoniec wymagają kosztownych przyrządów. Nowością wprowadzoną do tego sposobu jest zastąpienie wapna magnezyją. Wytworzony chlorek magnezu za pomocą wypalania rozkłada się na tlenek magnezu i kwas solny. Podług Jetzlera [1]) wodan tlenku manganu po wymyciu poddaje się utleniającemu działaniu powietrza i następnie w ługu wapiennym poddaje się działaniu gorącego strumienia powietrza. Tym sposobem utlenienie przechodzi prędzéj, a dwutlenek manganu otrzymuje się suchy i zbity [2]).

b) Przerabianie odpadków chlorowych bez odżywiania dwutlenku manganu. Nie zawsze przy przeróbce odpadków chlorowych ma się na celu otrzymywanie dwutlenku manganu. I tak np. M. Schaffner w Aussigu strąca chlorek manganu wapnem, a otrzymany osad po wysuszeniu przepala w piecu płomienistym, otrzymując żelazisty tlenotlennik manganu, który dodaje się do wielkich pieców jako topnik. Tym sposobem żelazo

---

[1]) Porówn. E. Kopp: „Schweizer Bericht über Chemische Industrie in Wien 1873.“ Schaffhausen 1874, p. 16.

[2]) Podług G. Lunge znajduje się w Anglii działających 32 a budujących się 15, razem 47 fabryk zastosowujących sposób Weldona.

przybiera więcéj manganu i staje się lepszém do wyrobu stali Bessemera. Z chlorku wapnia tworzącego się jednocześnie z tlenkiem manganu, działaniem komorowego kwasu siarczanego strąca się gips (*Annalin*), szczególnie nadający się przy wyrobie papieru (*Füllstoff*). W metodzie wyrobu sody podanéj przez Malehe rbe'a, a udoskonalonéj przez E. Koppa, polegającéj na rozkładzie siarku sodu (patrz wyżéj) żelazem, można zastępować tlennik i węglan żelaza odpowiedniemi związkami manganu. Daléj węglan manganu może służyć jeszcze do wyrobu nadmanganianów. A. Leykauf w Norymberdze starał się zużytkować odpadki chlorowe do otrzymywania pewnéj farby fijoletowéj (*Nürnberger Violett*), będącéj połączeniem tlenku manganu, kwasu fosfornego i amoniaku. Nakoniec wypada jeszcze wspomnieć, że odpadki chlorowe równie dobrze jak koperwas żelazny i cynkowy i chlorek cynku służyć mogą, jako środek dezinfekcyjny, pozbawiający powietrze nieprzyjemnego zapachu i ciał szkodliwych.

Teoryja tworzenia się chlorku wapna.

Teoryja tworzenia się chlorku wapna jest następująca: chlor spotykając się z wodanem tlenku wapnia CaH_2O_2 podstawia się w nim za wodór, tworząc podchloron wapnia; wydzielony wodór łączy się z dwoma hydroksylami drugiéj cząstki wodanu tlenku wapnia i tworzy wodę, a pozostający atom wapnia łączy się z dwoma atomami chloru na chlorek wapnia t. j.:

wodanu tlenku wapnia $2\,CaH_2O_2$, chlor $2\,Cl_2$ dają $CaCl_2O_2$ podchloron wapnia, $CaCl_2$ chlorek wapnia, $2H_2O$ woda.

Tak otrzymany chlorek wapna zawiera:

podchloronu wapnia . . .	49,31
chlorku wapnia	38,28
wody	12,41
	100,00

czyli

chloru. . . .	48,90
wapna	38,69
wody	12,41
	100,00

Takiego bezwzględnie czystego chlorku wapna nie spotyka się zupełnie w handlu, a najlepsze jego gatunki, posiadające 26,52% czystego chloru, posiadają następujący skład:

podchloronu wapnia . . .	26,72
chlorku wapnia	25,51
wapna	23,05
wody cząstkowéj i wilgoci. .	24,72
	100,00

Skład ten dla dokładniejszego objaśnienia tak jeszcze można przedstawić:

podchloranu wapnia	26,72
chlorku wapnia (odczynowego) . . .	20,72
chlorku wapnia (nadmiarowego) . . .	4,79
wodanu tlenku wapnia (CaH_2O_2) . . .	30,46
wody cząstkowéj i wilgoci	17,31
	100,00

Według Frezeniusa (1861 r.) chlorek wapna jest mięszaniną 1 cząstki podchloronu wapnia z 2 cząstkami zasadowego chlorku wapnia składu $CaCl_2\,2\,CaH_2O_2 + 2H_2O$. Podług nowego sposobu widzenia chlorek wapna jest związkiem chloru z tlenkiem wapnia, który zawiera znaczną ilość wodanu (C. Göpner, Wolters, E. Richters i G. Juncker 1873—1875). Zresztą kwestyja, co do budowy tego związku nie jest jeszcze rozstrzygniętą (1875 r.), ponieważ wypadki C. Göpnera wprost są przeciwne rezultatom otrzymanym przez C. Schorlemmera.

Z robót J. Kolba wypada, że chlorek wapna najwięcéj zawierający chloru, jaki w ogólności można otrzymać, odpowiada 123° chlorometrycznym (=38,5 proc. chloru) i w tym razie taki chlorek wapna posiadałby skład następujący:

chloru działającego . . .	38,5
chloru niedziałającego . .	0,2
wapna	45,6
wody	14,7
chloranu i straty	0,8
	100,00

G. E. Davis (1873) znalazł w świeżo przygotowanym chlorku wapna:

w ogóle chloru	42,851
działającego chloru . . .	39,051
wapna	43,400
kwasu węglanego . . .	1,513
tlenniku żelaza i glinki . .	0,524
nierozpuszczalnych części .	0,220
wody	11,492
	100,000

Własności chlorku wapna. Chlorek wapna jest białym proszkiem będącym mięszaniną związku chloru z wodanem tlenku wapnia, z chlorkiem wapnia i nadmiarem wapna gaszonego; część chlorku wapnia działająca bieląco i odbarwiająco rozpuszcza się w 10 cz. wody, gdy w osadzie pozostaje nadmiar wodanu wapnia. Chlor chlorku wapnia działa przy chlorku wapna również bieląco, albowiem pod działaniem kwasów uwolniony kwas podchlorawy i kwas solny wzajemnie rozkładają się na wodę i chlor:

$$\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\!>\!O + \begin{matrix}Cl\\H\end{matrix}\!=\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!O.$$

Chlorek wapna sam przez się nie działa bieląco, lecz dopiéro za dodaniem kwasu [1]). Zamiast kwasu można również korzystnie używać siarczanu cynku (albo chlorku cynku) tym sposobem osadza się gips i tlenek cynku, a w roztworze pozostaje kwas podchlorawy [2]). O zastosowaniu chlorku wapna było już mówioném. W bardzo

---

[1]) Z téj własności chlorku wapna korzysta się przy wywoływaniu białych rysunków na materyjach zabarwionych na kolor czerwony turecki w ten sposób, że drukuje się rysunek za pomocą kwasu winnego pomięszanego z gumą, a następnie zanurza się taką materyję na kilka minut w roztworze chlorku wapna.

[2]) Produkcyja chlorku wapna w ostatnich czasach przybrała obszerne rozmiary. W r. 1874 w Wielkiéj Brytanii i Irlandyi dochodziła do 1,700,000 cntr., wartości 6 mil. marek.

licznych wypadkach daje się sprowadzić jego działanie do wydzielania się ozonu. W końcu używa się też chlorku wapna do otrzymywania tlenu. Jeden kilogram podchloronu wapnia składu $CaCl_2O_2$ daje 132,2 grm. tlenu, czyli 92,4 litrów [1]).

Chlorometryja. Ponieważ przy bieleniu chlorkiem wapna bierze udział tylko $Ca(OH)_2Cl_2$, przeto ilość tego związku stanowi wartość chlorku wapna. Oznaczanie ilości tego czynnego chloru nazywa się *chlorometryją*, albo *próbą chlorometryczną*. Przez długi czas zadawalniano się porównywaniem odbarwiającego działania chlorku wapna na roztwór indyga, którego ilość dokładnie była znaną, z działaniem równéj objętości chloru na tenże roztwór. Ponieważ jednakże roztwór indyga z łatwością się zmienia, a nadto nie wszystkie jego gatunki zawierają jednakową jego ilość, przeto obecnie metoda ta zupełnie zaniechaną została.

Próba Gay-Lussaca. *Gay-Lussac* zastosował utleniające działanie chlorku wapna na kwas arsenawy. Do porównania służy jedna objętość chloru rozpuszczona w jednéj objętości wody. Roztwór ten wlewa się do cylindra podzielonego na 100 części, a wtedy każdy podział odpowiada jednemu procentowi chloru. Z drugiéj strony przygotowywa się roztwór bezwodnika arsenawego w rozcieńczonym kwasie solnym tak stężony, iż jedna objętość roztworu chlorowego utlenia jedną objętość roztworu bezwodnika arsenawego. Rozkład ten przechodzi ostatecznie (nie odrazu) w następujący sposób:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{bezwod. arsenawy} & As_2O_3 \\ \text{woda} & 2\,H_2O \\ \text{chlor} & 2\,Cl_2 \end{array}\right\} \text{dają} \left\{\begin{array}{l} As_2O_5 \text{ bezwodnik arsenny} \\ 4ClH \text{ kw. solny.} \end{array}\right.$$

Przy tym odczynie rozkłada się woda, jéj tlen łączy się z bezwodnikiem arsenawym na bezwodnik arsenny, a wodór z chlorem na kwas chlorowodorny. Zwykle w tym celu rozpuszcza się litr chloru w litrze wody przekroplonéj, a z drugiéj strony *normalny roztwór* bezwodnika arsenawego, który za pomocą jednego litra powyższego roztworu chlorowego zostaje dokładnie zamieniony na bezwodnik arsenny. Biorąc tedy roztwór chlorku wapna lub innego jakiego związku chlorowego, w którym chcemy oznaczyć ilość chloru czynnego przy bieleniu, nalewa się ten roztwór do normalnego roztworu arsenawego, a z ilości jego, użytéj do zupełnéj zamiany bezwodnika arsenawego na arsenny, łatwo można obliczyć ilość działającego chloru. Chcąc zrobić tego rodzaju próbę, 10 grm. chlorku wapna zarabia się niewielką ilością wody i jak najstaranniéj rozciera w moździerzu, następnie dodaje się tyle wody, aby roztwór ten wynosił 1 litr. Daléj nalewa się w zlewkę 10 centymetrów kubicznych normalnego roztworu arsenawego i dodaje kroplę roztworu indyga, aby płyn ten cokolwiek zabarwić. Następnie z biurety dodaje się kroplami roztwór próbowanego chlorku dopóty, aż indygo zacznie się odbarwiać (wówczas bowiem bewodnik arsenawy już został zamieniony na arsenny), wtedy dodaje się znów jedną kroplę roztworu indyga i roztworu chlorku wapna aż płyn zupełnie się odbarwi. Dzieląc 1000 przez liczbę użytych centymetrów kubicznych roztworu chlorku wapna, otrzymujemy w procentach liczbę centymetrów kubicznych chloru

---

[1]) W ostatnich czasach wydarzyły się wielokrotne wypadki rozrywania naczyń zamkniętych, w których przechowywano chlorek wapna. Reakcyja prawdopodobnie zachodzi tu według następującego wzoru: $Ca(OH)_2Cl_2 = CaCl_2 + O + H_2O$. Aby chlorek wapnia uczynić nie tak łatwo rozkładalnym podawano projekta, aby go zaraz po przygotowaniu delikatnie zemleć, a następnie w beczkach silnie ubijać; wtedy w krótkim przeciągu czasu staje się on twardym jak kamień.

zawartych w 100 centymetrach kubicznych roztworu chlorku wapna, czyli w jednym gramie próbowanego chlorku. Do otrzymywania normalnego roztworu arsenawego używa się 4,4 grm. bezwodnika arsenawego, 32,0 grm. kwasu solnego i taką ilość wody, aby wszystko razem stanowiło 1 litr. Jeżeli w 10 grm. chlorku wapna zawiera się jeden litr chloru czynnego, to chlorek wapna jest stuprocentowy.

Próba Penota. P e n o t zmienił cokolwiek postępowanie G a y - L u s a c a używając zamiast kwaśnego roztworu bezwodnika arsenawego, roztworu arsenionu sodu, a zamiast indyga, białego papierka najodowanego, zabarwiającego się na niebiesko w obec najmniejszych śladów swobodnego chloru. W celu przygotowania papierka jodowanego rozpuszcza się 1 grm. jodu, 7 grm. krystalicznego węglanu sodu i 3 grm. krochmalu w $^1/_4$ litra wody, aż do zupełnego odbarwienia się tego roztworu, który następnie rozcieńcza się do $^1/_2$ litra wody i wtedy zanurza się w nim papier przeznaczony do najodowania. W jednym litrze roztworu arsenawego znajduje się 4,44 grm. bezwodnika arsenawego i 13,0 grm. węglanu sodu. Chcąc wykonać według téj metody próbę chlorometryczną, dodaje się roztwór arsenawy do 10 centymetrów kubicznych chlorku wapna (10 grm. w 1 litrze) w takiéj ilości, że kropla ujęta z próby nie niebieszczy już papierku najodowanego. M o h r odmienił nieco to postępowanie. Arsenawy roztwór przygotowywa się rozpuszczając 4,95 grm. bezwod. arsenawego i 10 grm. węglanu sodu w wodzie i rozcieńczając ten roztwór do objętości jednego litra; daléj przygotowywa się roztwór jodu rozpuszczając 12,7 grm. jodu w jodku potasu i roztwór ten również rozcieńcza do objętości 1 litra. Papierek do tego używa się najodowany zwykłym sposobem. Chcąc według téj metody oznaczyć chlorek wapna należy zarabiać go wodą, rozcierać i odpławiać dopóty, aż wszystkie jego cząstki zostaną uniesione z wodą; następnie dodawać płynu arsenawego w takiéj ilości, żeby wyjęta próbka zaniebieszczała papierek najodowany. Ponieważ jednak w tym razie trudno jest umiarkować ilość roztworu arsenawego, przeto dodaje się do próbowanego płynu roztworu mączki i za pomocą roztworu jodowego oznacza nadmiar użytego roztworu arsenawego. Miano jodowe jest równie silném jak arsenawe, ztąd centymetr kubiczny jednego odpowiada tejże objętości drugiego. Jeżeli np. na 1 grm. chlorku wapna dodano 72 ctm. kubiczn. płynu arsenawego, a następnie 0,2 ctm. kubiczn. miana jodowego, to liczyć się będzie tylko 72—0,2 ctm. kub. = 71,8 ctm. kub. roztworu arsenionu sodu. Ztąd chlorek wapna zawierać będzie 25,46 proc. czynnego chloru, ponieważ każdy centymetr kubiczny roztworu arsenawego odpowiada 0,00355 grm. chloru wolnego, a ztąd $71{,}8 \times 0{,}00355 = 0{,}2546$ grm. = 25,46 procentów.

Próba R. Wagnera. Według téj metody (podanéj przez autora téj książki 1859 r.) sprowadza się oznaczanie chlorku wapna do sposobu jodometrycznego. W tym celu słabo zakwaszony kwasem solnym (1 : 10) roztwór jodku potasu rozkłada się próbowanym chlorkiem wapna, a wydzielony jod oznacza się podsiarkonem sodu:

$$\left.\begin{array}{l}\text{jod } J_2 \\ \text{podsiarkon sodu } 2Na_2S_2O_3 + 5H_2O\end{array}\right\} \text{dają} \left\{\begin{array}{l}2NaJ \text{ jodek sodu} \\ Na_2S_4O_6 \text{ czterotionian sodu} \\ 5H_2O \text{ woda.}\end{array}\right.$$

Próba ta robi się w następujący sposób: 100 centm. kubicz. mlécznego chlorku wapna (=1 grm. chlorku wapna), otrzymane za pomocą rozpuszczenia 10 grm. chlorku w wodzie tak, iż roztwór wynosi 1 litr, mięsza się z 25 centymtr. kubicz. jodku potasu i dodaje kwasu solnego w ilości dostatecznéj do wywołania kwaśnego odczynu, a otrzymany w ten sposób brunatny płyn mianuje się podsiarkonem sodu

(24,8 grm. soli w 1 litrze wody czyli 1 centymetr kubiczny roztworu odpowiada 0,0127 grm. jodu=0,00355 grm. chloru), aż do zupełnego odbarwienia [1]).

Stopnie chlorometryczne. W Anglii, w Rossyi, w Niemczech i Ameryce wyraża się moc chlorku wapna w stopniach, które odpowiadają procentom czynnego chloru, gdy we Francyi (jak również i w niektórych niemieckich fabrykach) stopnie chlorometryczne oznaczają liczbę litrów chloru przy temp. 0° i ciśnieniu 760 milimetr., jaką można wydzielić z jednego kilogr. badanego chlorku.

Następująca tablica przedstawia porównanie stopni chlorometrycznych francuzkich, niemieckich i rossyjskich:

stopnie francuzkie	stopnie niemieckie i rossyjskie
63	20,02
65	20,65
70	22,24
75	23,83
80	25,42
85	27,01
90	28,60
100	31,80
105	33,36
110	34,95
115	36,54
120	38,13
125	39,72
126	40,04

Procenta niemieckie i rossyjskie oblicza się z francuzkich mnożąc te ostatnie przez czynnik 0,318, gdyż litr chloru waży 3,18 grm. a 100 grm. = 0,1 kilograma.

Chlorki alkaliczne. Z pomiędzy tak zwanych chlorków alkalicznych do bielenia, szczególniéj używa się podchloron potasu (*Eau de Javelle*) i odpowiedni mu związek sodowy (*Eau de Labarraque*), tworząc tak zwaną fleckwasser, czyli wodę do bielenia. Te związki otrzymują się przeprowadzając na zimno strumień chloru przez rozcieńczone roztwory tlenków (1) lub węglanów (2) alkalicznych.

(1) $2NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O$;
(2) $2Na_2CO_3 + Cl_2 + H_2O = NaOCl + NaCl + 2NaHCO_3$;

albo też ługuje się chlorek wapna, a otrzymany roztwór rozkłada węglanem lub siarczanem sodu. Jako osad opada węglan lub siarczan wapnia, a w roztworze pozostają podchloron i chlorek alkaliczny.

Podchloron glinu (czyli chlorek glinki albo Wilsona woda do bielenia) otrzymuje się podobnież przy rozkładzie chlorku wapnia siarczanem glinu, lecz związek ten działa jedynie tylko ozonem, przyczém tworzy się

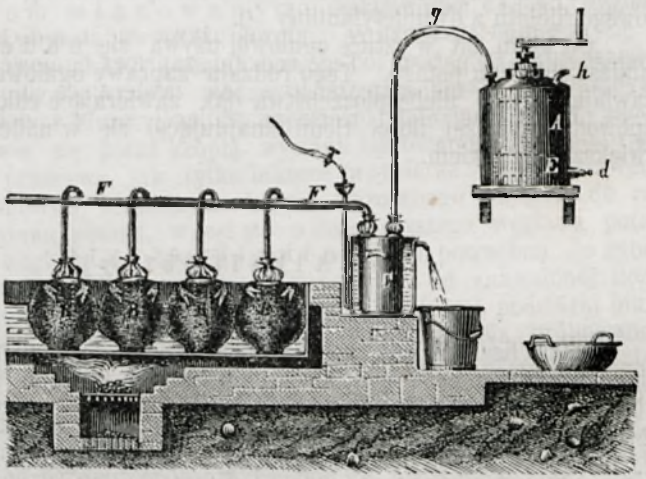
---

[1]) Moja metoda chlorometryczna została skrytykowaną przez Mohra, jakkolwiek już oddawna weszła w praktykę, czego o metodzie Penota i Mohra nie można powiedzieć. C. Winkler, który (1870 r.) moją metodę poddał dokładnym i bezstronnym próbom, przyszedł do tego wniosku, że „metoda R. Wagnera do oznaczania wartości chlorku wapna zasługuje na powszechne zastosowanie techniczne, ponieważ swoją prostotą i ścisłością przechodzi wszystkie inne.“

chlorek glinu. Podchloron magnezu (chlorek magnezyi, czyli woda do bielenia Ramsay'a i Grouvelle'a) otrzymuje się rozkładając siarczan magnezu chlorkiem wapna i również jak poprzedni środek działa silnie bieląco. Według badań Jokischa przy bieleniu delikatnych tkanin przedstawia tę ważną wyższość nad chlorkiem wapnia, że nie posiada przy sobie silnie działającéj ziemi alkalicznéj. W najnowszych czasach zalecają podchloron cynku (sól Varrentrappa do bielenia), jako środek silnie bielący. Chlorek wapna rozkłada się siarczanem lub chlorkiem cynku; w pierwszym razie opada gips i siarczan cynku, a w roztworze pozostaje kwas podchlorawy i solny, gdy w drugim razie w roztworze otrzymuje się obok kwasu podchlorawego jeszcze chlorek wapnia. Również zasługuje jeszcze na uwagę podchloron barytu, który rozłożony rozcieńczonym kwasem siarczanym wydaje kwas podchlorawy.

Chloran potasu. Chloran potasu (*chlorsaures Kalium*, sól Bertholleta) $KClO_3$ (w 100 częściach jest 38,5 tlenku potasu, 61,5 kwasu chlornego bezwod.). Otrzymywano dawniéj romboedryczne, tablicowate, białe kryształy téj soli, przepuszczając strumień chloru przez stężony roztwór węglanu potasu, przyczém uchodził kwas węglany, a w roztworze pozostawał chloran i chlorek potasu. Chloran potasu jest dosyć trudno rozpuszczalny i krystalizuje pierwszy, a w roztworze pozostaje chlorek potasu. Za pomocą kilkakrotnéj krystalizacyi można sole te łatwo rozdzielić. 100 kilogrm. potażu daje 9 do 10 kilogrm. chloranu potasu. Obecnie otrzymuje się chloran potasu według metody podanéj przez Grahama, a udoskonalonéj przez Liebiga, za pomocą rozkładu mléka wapiennego działaniem chloru przy nieco wyższéj temperaturze, a następnie rozkładu otrzymanego chloranu wapnia działaniem chlorku potasu. Zwykły sposób otrzymywania polega na wprowadzaniu chloru do mięszaniny 1 cząstki chlorku potasu z 6 cząstkami wodanu tlenku wapnia (wapno świeżo gaszone), zarobionemi na płynną gęstwę. Z roztworu po odparowaniu i oziębieniu wykrystalizowywa chloran potasu, w ługu zaś pozostaje chlorek wapnia. W tym celu używa się przyrządu przedstawionego na figurze 109. *B*... *B* naczynia kamienne służące do wywiązywania chloru, ogrzewają się w kąpieli wodnéj lub z chlorku wapnia. *F F* rura przewodnia, *C* płuczka ołowiana przeznaczona do ostudzenia chloru i oczyszczenia go, *g* jest rura prowadząca do pochłaniacza *A*, zawierającego mléko wapienne. Pochłaniacz ten jest żelazny i wyłożony ołowiem, a wewnątrz niego obraca się również ołowiane mięszadło; *h* jestto otwór służący do odprowadzania niezużytego gazu, a otworem *d* wypróżnia się naczynie. Do naczynia *A* naléwa się

Fig. 109.



mléka wapiennego ogrzanego do 50 lub 60° i za pomocą doprowadzanéj pary ogrzewa się daléj. Skoro chlor rozpoczyna działać, temperatura podnosi się aż do zawrzenia cieczy. Pomimo tego jednakże prawie zawsze obok chloranu wapnia tworzy się jeszcze cokolwiek podchloranu wapnia. Skoro chlor nie pochłania się więcéj, spuszcza się ciecz do zbiornika wyłożonego ołowiem i pozostawia w nim przez czas jakiś dla osadzenia części nierozpuszczalnych, a następnie klarowny już roztwór odparowywa się w panwiach ołowianych do gęstości 25—30° B., przyczém podchloron wapnia ostatatecznie się już rozkłada. Wtedy dodaje się gorącego roztworu chlorku potasu, jeszcze cokolwiek odparowywa i pozostawia do krystalizacyi. Według obliczenia potrzeba 1 części chlorku potasu na $2^1/_2$ cz. użytego wapna, jednakże zwykle używa się na 3 części wapna 1 cz. chlorku potasu. Także gotując chlorek wapna otrzymuje się chloran wapnia, który działaniem węglanu lub chlorku potasu można zamienić na chloran potasu. Stary zwietrzały chlorek wapna, który utracił już swoje bielące własności, zawiera chloran wapnia i może być z korzyścią użyty do wyrobu tego ostatniego.

Chloran potasu rozpuszcza się przy 15° C. w 16 częściach wody, przy 35° C. w 8 cz. wody, a przy 100° C. w 1,6 cz.; ogrzewany traci tlen wydając chlorek potasu, a rozcierany z ciałami palnemi wybucha jak najgwałtowniéj. 1 kilogrm. chloranu potasu silnie ogrzewany sam lub z dwutlenkiem manganu ($^1/_2$ kilogrm.), albo tlennikiem żelaza (1 kilogrm.) wydaje 391,2 grm. tlenu czyli 273,5 litrów. Chloran potasu ma największe zastosowanie do ogni sztucznych, kapiszonów, do przygotowywania nabojów broni iglicowéj, do białego prochu amerykańskiego i innych rozmaitych przetworów wybuchających, do wyrobu nadmanganianu potasu, do utleniania przy barwieniu na czarno farbą anilinową, do przygotowywania anilinowego fijoletu z dwumetylaniliny [1]).

Od kilku lat w sztuce ogniowéj używa się nadchloranu potasu zamiast chloranu potasu. Tego rodzaju zaprawy ogniowe, nietylko że nie przedstawiają takiego niebezpieczeństwa jak zawierające chloran potasu, lecz jeszcze z powodu większéj ilości tlenu znajdującéj się w nadchloranie potasu palą się z większym blaskiem.

Alkalimetryja.

Potaż bez względu na swe pochodzenie jest mięszaniną węglanu potasu z innemi solami potasowemi, a soda mięszaniną węglanu sodu z solami sodowemi (głównie siarczan i sól kuchenna). W największéj liczbie wypadków cena tych dwóch materyjałów zależy od ilości węglanów alkalicznych w nich zawartych. Od czasu gdy przemysł zaczął opierać się na rezultatach osiągnietych z badań naukowych, starano się podać metodę, za pomocą któréj możnaby oznaczać ilości węglanu potasu w potażu i ilość węglanu sodu w sodzie w sposób dostatecznie dokładny dla celów technicznych, a przytém jak najprostszy i najszybszy. Chemija w tym celu podaje dwie drogi:

---

[1]) W roku 1872 produkcyja chloranu potasu w Wielkiéj Brytanii i Irlandyi wynosiła 150.000 cntr. wartości 2 milijony franków.

a) za pomocą oznaczenia ilości kwasu potrzebnego do zobojętnienia węglanu potasu;
b) za pomocą oznaczenia wagi kwasu węglanego wydzielonego z węglanu potasu działaniem mocnego kwasu.

Obydwa te sposoby wtedy tylko jednak mogą być użyte, jeżeli potaż oprócz węglanu potasu nie zawiera żadnego innego węglanu. Wszystkie metody służące do oznaczenia ilości węglanu potasu w potażu nazywają się metodami kalimetrycznemi, a zbiór ich kalimetryją czyli potażometryją. Zbiór zaś metod służących i do oznaczania potażu (kalimetryja) i sody (sodometryja), nazywa się alkalimetryją.

Próby objętościowe. Według dawniéj używanego postępowania podanego przez Richtera, zastosowanego przez Descroizilles'a, a następnie udoskonalonego przez Gay-Lussaca, za miarę do oznaczania ilości węglanu potasu w potażu, służy ilość kw. siarczanego, potrzebna do wydzielenia kw. węglanego z potażu. Wszystkie ważenia koniecznie potrzebne przy analizach ilościowych są tu, o ile to jest tylko możebném, zastąpione miarami objętościowemi i dlatego téż metoda ta zowie się wolumetryczną albo objętościową, próbą za pomocą mianowania. Przy jéj zastosowaniu należy używać kwasu siarczanego słabego, lecz dokładnie znanéj mocy. Próbny kwas siarczany czyli mianowany otrzymuje się mięszając 100 grm. kwasu siarczanego chem. czystego, ciężaru właściwego 1,842 z 1000 grm. (=1 litr) wody destylowanéj. Zamiast ważyć można 54,268 centymetrów kubicznych kwasu siarczanego zmięszać z 1 litrem wody, 50 centymetrów kubicznych tego kwasu próbnego wystarcza do zamiany 4,807 grm. węglanu potasu na siarczan. Próbny kwas siarczany zowie się kwasem mianowanym. Mianowanie danego węglanu potasu dokonywa się za pomocą zwykłéj biurety. W tym celu napełnia się ją kwasem siarczanym do zera (każdy podział oznacza pół centymetra kubicznego), a następnie rozpuszcza się we wrzącéj wodzie 4,807 grm. potażu i dodaje się do niego kwasu siarczanego z biurety, aż do zupełnego nasycenia. Aby można utrafić ten punkt, zabarwia się potaż kroplą wyciągu lakmusowego, a dodawanie kwasu natychmiast się przerywa, jak tylko lakmus przybierze barwę czerwonowinną. Z liczby centymetrów kubicznych kwasu siarczanego użytych do rozkładu próbowanego węglanu potasu, wnosi się o ilości czystego węglanu potasu w danym potażu. Ze względu na ilość kwasu siarczanego potrzebną do zabarwienia lakmusu, odtrąca się pół stopnia (t. j. $^1/_2$ centym.) od znalezionéj liczby centymetrów kub. zużytego kwasu siarczanego. Półcentymetrowe podziałki biurety oznaczają stopnie kalimetryczne. I tak jeżeli np. do rozłożenia próbowanego potażu użyto 60 połówek centym. kub. kwasu siarczanego, to odtrąciwszy pół stopnia na zabarwienie lakmusu, potaż będzie mieć 59$^1/_2$ stopnia. Jeżeli potaż zawiera oprócz siarczanu potasu jeszcze siarki, podsiarkony i siarkony, to przy użyciu téj metody zawsze popełnia się błąd, ponieważ potrzeba pewnéj ilości kwasu siarczanego do rozłożenia tych siarków, siarkonów i podsiarkonów. Jednakże błąd ten przy próbach zwykłego potażu, może być pominiętym. Mnożąc znalezioną liczbę procentów tlenku potasu przez 1,47, otrzymuje się liczba procentów węglanu potasu zawartego w potażu. Jeżeli np. dany potaż zawiera 50 procentów tlenku potasu (K_2O), to zawiera węglanu potasu $50 \times 1{,}47 = 73{,}5$ proc.

Próba Mohra. Mohr znacznie poprawił poprzedni sposób, jużto ulepszeniem przyrządów, jużto zastąpieniem kwasu siarczanego kwasem szczawiowym do mianowania. Dawniejsza biureta Gay-Lussaca posiada liczne błędy, widoczne przy każdém jéj użyciu. Przedewszystkiém trudno jest napełnić ją dokładnie do zera; daléj, podczas mianowania potażu nie można widzieć liczby

centymetrów użytego kwasu. Mohr zamiast kwasu siarczanego używa krystalicznego kwasu szczawiowego ($C_2H_2O_4$, $2H_2O = 126$; $^1/_2$ cząstki = 63), który przedstawia te zalety: 1) jest kwasem silnym i w działaniu na lakmus nie ustępuje kwasowi siarczanemu; 2) suchy nie zmienia się, nie przyciąga wilgoci, nie wietrzeje i dlatego zawsze można go dokładnie odważyć; 3) roztwór jego przechowywany nie rozkłada się i nie pleśnieje, jak to ma miejsce przy kwasie cytrynowym i winnym; 4) nie ulatnia się z roztworów gorących i wrzących. 63 grm. kwasu szczawiowego rozpuszcza się w takiéj ilości wody, aby roztwór wynosił 1 litr, t. j. rozpuszcza się kwas w niewielkiéj ilości wody, a następnie rozcieńcza się otrzymany roztwór do objętości jednego litra. Obok tego kwaśnego roztworu przygotowywa się odpowiedni mu roztwór potażu gryzącego (KHO) w ten sposób zamianowany, że każdy jego centymetr kub. zobojętnia się centymetrem kubicznym mianowanego kwasu szczawiowego, którego jedna kropla użyta w nadmiarze całkowicie zmienia barwę dodanego lakmusu, co jednakże dopiéro wówczas następuje, skoro ciecz jest zupełnie wolną od kwasu węglanego. Chcąc za pomocą téj metody dokonać próby alkalimetrycznéj rozpuszcza się $^1/_{20}$ cząstki wysuszonego i wypalonego potażu, czyli wyrażając to w gramach 6,911 ($= {}^{138,22}/_{20}$) potażu, albo 5,32 grm. ($= {}^{106,4}/_{20}$) sody. Ponieważ płyn mianowany kwasu szczawiowego w 1000 centy. kub. zawiera $^1/_2$ cząstki kwasu szczawiowego (=63 grm.), to 100 centy. kub. zawiera $^1/_{20}$ cząstki, czyli ilość dokładnie odpowiadająca $^1/_{20}$ cząstce węglanu alkalicznego, zatém wystarczającą do jego rozkładu. Roztwór potażu nalewa się do małéj kolbki, lekko zabarwia lakmusem, a następnie dodaje do niego kwasu. Mięszanina burzy się, wydziela się kwas węglany, a w miarę uspokajania się działania, barwa laknusu z niebieskiéj staje się fijoletową. Wtedy ciecz ogrzewa się do zawrzenia (aby wypędzić całą ilość wydzielonego kwasu węglanego) dodaje się jeszcze kwasu szczawiowego dopóty, dopóki lakmus nie przybierze barwy cebulowo czerwonéj, a w końcu jeszcze 5—6 centymetrów kubicznych kwasu szczawiowego. Tym sposobem niewątpliwie węglany alkaliczne są już rozłożone, a przez odgotowanie, mięszanie i przeprowadzenie przez ciecz (za pomocą aspiratora) strumienia powietrza, możemy być pewni, że i najmniejsze ślady kwasu węglanego są oddalone. Lecz tym sposobem przestąpiliśmy punkt nasycenia o 2 do 5 centymetrów kubicznych, a punkt ten musi być dokładnie oznaczonym. Dla wykrycia błędu napełnia się zwykłą pipetę (któréj podziałki oznaczają 0,1 cen. kub.), potażem gryzącym przygotowanym w sposób powyżéj opisany i z niéj dodaje się potażu kroplami, przy ciągłém mięszaniu do otrzymanéj czerwono zabarwionéj próby. Wtedy barwa lakmusu szybko się zmienia z jasno czerwonéj na fijoletową, a następnie staje się czysto niebieską. Wówczas odczytuje się liczbę centymetrów kubicznych użytego potażu, odtrąca się ją od liczby cen. kub. użytego kwasu, a otrzymana reszta daje nam w procentach ilość węglanu potasu zawartego w danym potażu. Jeżeli używa się tylko 3,45 grm. ($= {}^{6,9}/_2$) potażu, co odpowiada $^1/_{40}$ jego ciężaru atomowego wyrażonego w gramach, a następnie spotrzebowywa się np. 36 centymetrów kubicznych kwasu i 3 cen. kub. potażu czyli tylko 33 cen. kub. kwasu, to badany potaż zawiera 66 procentów czystego węglanu potasu, gdyż do mianowania zamiast $^1/_{10}$, użyliśmy $^1/_{40}$ cząstki potażu, a ztąd użyty kwas był dwa razy zamocny i chcąc błąd ten poprawić, należy otrzymaną liczbę cen. kub. kwasu szczawiowego użytego do mianowania, podwoić. Jednakże ta metoda co się tyczy siarków, siarkonów i podsiarkonów, przedstawia też same co i poprzednie niedokładności.

Metoda Frezeniljusa i Willa. Z pomiędzy metod kalimetrycznych opartych na ilości wydzielonego kwasu węglanego, najwyżéj stoi metoda podana przez Freze-nijusa i Willa. Przyrząd do tego służący został już przez nas opisany przy próbach braunsztejnu (patrz wyżéj). Potaż nasypuje się do kolby *A*, którą wypeł-

nia się do $^1/_3$ wodą; kolbkę *B* napełnia się do połowy kwasem siarczanym angielskim, rurka *a* na swym końcu górnym zamyka się kulką z wosku. Zważywszy przyrząd zawierający oznaczoną ilość potażu, rurką *d* wyciąga się powietrze, a wtedy rurką łączącą obydwie kolbki wchodzi kwas siarczany z kolbki *B* do kolbki *A*, następuje wydzielanie się kw. węglanego, który musi przechodzić przez kw. siarczany kolbki *B*, a więc tym sposobem nie może unosić ze sobą wilgoci. Skoro wydzielanie się gazu ustało, wciąga się nową ilość kwasu i tak daléj, aż nowo wprowadzony kwas siarczany nie przestanie wywoływać już więcéj wydzielania się kwasu węglanego. Wtedy przez obydwie kolbki wyjąwszy zatyczkę woskową za pomocą ust rurką *d* przeprowadza się strumień powietrza tak, aby cały przyrząd równie jak przed doświadczeniem zawierał tylko powietrze, poczém studzi się przyrząd, obciera i waży, a strata na wadze oznacza nam ilość wydzielonego kwasu węglanego. Względnie do natury potażu postępowanie to ulega niejakim zmianom. Wszystkie bowiem sole zawierające lotne kwasy sprowadzają błąd przy tém oznaczaniu. Jednakże węglan wapnia nie przyczynia się do błędu, gdyż z łatwością można go oddalić rozpuszczając potaż w wodzie, a następnie filtrując. W razie jeżeli potaż zawiera siarki, siarkony lub podsiarkony, to do próby dodaje się cokolwiek dwuchromianu potasu (około grama), tym sposobem równie siarkowodór jak kwas siarkawy w chwili wydzielania utleniają się na kwas siarczany, a ztąd nie sprowadzają żadnéj straty na wadze, która zatém pochodzić będzie tylko z wydzielonego kwasu węglanego. Jeżeli potaż zawiera nieco potażu gryzącego, jak to zwykle ma miejsce przy potażu amerykańskim, to próba ta pokaże nieco zamałą ilość potażu, jest ona bowiem tylko dokładną do oznaczenia węglanu potasu. W celu uniknięcia tego błędu należy potaż zwilżyć węglanem amonii, a następnie wysuszyć i lekko wypalić.

Oznaczenie wartości handlowéj. Ponieważ potaż jest bardzo hygroskopowy, przeto dla celów handlowych nie może wystarczać oznaczenie w nim tylko ilości węglanu potasu, gdyż w miarę przyciągania wody, ilość ta ciągle się zmienia i dlatego téż onaczenie to musi stosować się tylko do potażu zupełnie suchego, a przytém jeszcze zachodzi pytanie, ile dany potaż zawiera wody. W tym celu ogrzewa się w parowniczce lub tygielku żelaznym 10 grm. potażu ponad lampą spirytusową lub gazową, dopóki nie odejdzie wszystka woda, co łatwo poznać trzymając ponad parowniczką pręcik szklanny, który gdy już woda oddzieloną została, nie pokrywa się więcéj parą wodną. Zwykle ogrzewanie to trwa około 5 minut. Po ostudzeniu parowniczki strata na wadze wyrażona w decygramach oznacza ilość wody w procentach. Następnie z tak wysuszonego potażu lub sody, bierze się 6,29 grm. pierwszego lub 4,84 grm. drugiéj i oznacza się w nich według powyżéj podanéj metody, przez stratę na wadze, ilość kwasu węglanego i ztąd ilość zawartego węglanu potasu lub sodu. Ponieważ 6,29 grm. potażu, a 4,84 grm. sody zawierają prawie dokładnie 2 grm. kwasu węglanego, przeto strata na wadze na każde 2 centygramy oznacza 1 procent węglanu potasu lub sodu. Jeżeli np. strata na wadze wynosiła 1,64 grm. (=164 centygrm.), to potaż zawiera $^{164}/_2 = 82$ proc. węglanu potasu. Dla celów naukowych zupełnie dostatecznem byłoby wyrażanie w ten sposób otrzymanych rezultatów w procentach, mówiąc iż badany potaż zawiera np.:

węglanu potasu .	82%
obcych soli . .	8—
wody	10—
	100%

W praktyce jednak metoda ta do wymagań handlowych nie daje się zastosować, potaż bowiem przyciąga wodę i dlatego oznaczenie powyższe zawsze odnosiłoby się jedynie do wysuszonego potażu, gdy tymczasem cena właściwie zmienia się tylko z ilością przyciągniętéj wody. Dlatego też Willi Frezenius podali metodę, która ze względu na swą praktyczność powinnaby mieć powszechne zastosowanie. Według téj metody oznacza się ilość węglanu potasu odnośnie do zupełnie suchego potażu i wyraża się stałym licznikiem ułamku, którego mianownik jest liczbą zmienną, zależną od ilości przyciągniętéj wody. Przypuśćmy że dany potaż zupełnie suchy zawiera 60% węglanu potasu, w takim razie skład jego wyrazi się ułamkiem $^{60}/_{100}$. Jeżeli jednak po upływie niejakiego czasu potaż ten przyciągnie tyle wilgoci, że ze 100 funtów zrobi się 105 funtów lub 109 funt., w takim razie skład jego wyrazi się $^{60}/_{105}$ lub $^{60}/_{109}$. Tym sposobem fabrykant potrzebuje oznaczyć tylko stałą cenę dla suchego potażu, a następnie przy sprzedaży należy tylko oznaczyć przyrost na wadze (za pomocą zwyczajnego oznaczenia wody), aby wiedzieć ile więcéj należy się potażu na każdych 100 funtach za tęż samą cenę. Jeżeli np. centnar potażu suchego składu $^{60}/_{100}$ kosztuje 18 rubli, a potaż ten przyciągnął na każde 100 funtów 5 lub 9 funtów wody tak, iż wartość jego wyraża się $^{60}/_{105}$ lub $^{60}/_{109}$, to za każde 18 rubli należy otrzymać nie 100 funtów takiego potażu, lecz 105 lub 109. Tym sposobem wszystkie próby potażu zostają do najwyższego stopnia uproszczone. Fabrykant oznacza wartość suchego potażu, a kupujący polegając na jego uczciwości potrzebuje tylko oznaczyć ilość przyciągniętéj wody, aby wiedzieć ile więcéj na wagę potrzebuje danego potażu i po jakiéj cenie ma go nabyć. Wartość sody zwykle wyraża się w stopniach. We Francyi liczba stopni oznacza ilość procentów węglanu sodu, w Anglii zaś ilość procentów sody gryzącéj. Ponieważ węglan sodu na 100 części zawiera sody gryzącéj 58,6 i 41,4 kwasu węglanego, to np.:

80° francuzkich	=	46,9° angielskich
86°	„	= 50,5°	„
96°	„	= 52,8°	„

Metoda Grüneberga. Wszystkie dotąd przytoczone metody odnoszące się tak do potażu jak i sody, przedstawiają tę niedokładność, że w nich całą uwagę zwraca się tylko na węglany, pomijając wszystkie inne sole potasu lub sodu. Wszystkie jednak te sole w technicznem zastosowaniu nie jednakową posiadają wartość. Węglan potażu więcéj się ceni niż siarczan, a siarczan więcéj niż chlorek. Dlatego też potrzeba mieć zupełne rozbiory potażu, wyrażające w procentach ilość każdéj z tych soli i dopiéro wówczas można dokładnie oznaczyć jego cenę. Za pomocą płynów mianowanych z łatwością można to uczynić, postępując niżéj opisanym sposobem, podanym przez Grünenberga. Alkalimetryczną wartość potażu i sody (a więc potaż, soda gryząca, węglan potasu i sodu) oznaczają się według objętościowéj metody Gay-Lusaca. Chlor oznacza się mianowanym azotanem srebra, kwas siarczany azotanem ołowiu. Potas strąca się mianowanym roztworem pod postacią kamienia winnego i oblicza się jako tlenek potasu. Z całéj ilości znalezionego chloru i kwasu siarczanego oblicza się ilość obecnego w potażu chlorku i siarczanu potasu, a pozostały potas uważa się jako połączony z kwasem węglanym. W ten sposób otrzymana ilość węglanu potasu odejmuje się od ilości znalezionéj próbą alkalimetryczną, a pozostałą resztę uważa się jako ilość węglanu sodu i ze względu że waga atomowa sody mniejsza jest niż waga atomowa węglanu potasu, mnoży się otrzymaną resztę przez stosunek $^{53}/_{69,1}$.

Amonijak i sole amonijakalne.

Amonijak w naturze. Amonijak w stanie wolnym znajduje się w powietrzu, pod postacią zaś soli w niektórych minerałach, a nadto tworzy się w znacznéj ilości jako produkt wulkanicznego pochodzenia. Największą jednakże ilość amonijaku i soli amonijakalnych otrzymuje się przy suchéj destylacyi węgla kamiennego, kości, materyj zwierzęcych, jużto zawierających, jużto nie zawierających gotowych związków amonijakalnych; daléj przy gniciu moczu, działaniem przegrzanéj pary wodnéj na niektóre związki cyjanu, za pomocą redukcyi kwasu azotnego i nakoniec w piecach wielkich przy wytapianiu żelaza. Źródła pochodzenia amonijaku spotrzebowywanego w technice można podzielić w następujący sposób:

a) Pochodzenia nieorganicznego.
1) naturalny węglan amonu;
2) sole amonijakalne otrzymywane przy otrzymywaniu kwasu bornego;
3) salmijak wulkaniczny;
4) amonijak z kw. azotnego przy oczyszczaniu sody gryzącéj;
5) amonijak z tlenku azotu i kwasu azotawego;
6) amonijak z azotu powietrza;

b) Pochodzenia organicznego.
7) amonijak z niektórych połączeń cyjanu;
8) amonijak z węgla kamiennego.
   a) przy suchéj destylacyi w celu otrzymywania gazu do oświetlania;
   b) przy wyrobie koksu;
   c) przy użyciu węgla, jako materyjału opałowego.
9) amonijak z gnijącego moczu;
10) amonijak otrzymujący się przy destylacyi kości;
11) amonijak z soku burakowego.

A m o n i j a k składa się z 1 objętości azotu i 3 objętości wodoru, które połączone ze sobą wydają 2 objętości amonijaku. Dlatego téż formuła jego jest NH_3; jest on gazem bezbarwnym, zapachu ostrego, przenikającego, smaku żrącego alkalicznego. Przy + 15° jedna objętość wody pochłania 750 objętości amonijaku, a przy 0° do 1050 objętości. W ten sposób otrzymany roztwór amonijaku, czyli tak zwany wodny amonijak (wodan amonu, wodan tlenku amonu, amonija) ma c. wł. 0,824 (=31,3 procentów NH_3). Jednakże w technice, oraz przy zastosowaniach w farmacyi lepiéj jest otrzymywać roztwór słabszy i trwalszy, zwykle c. wł. 0,960 (=9,75 procent. NH_3). Następująca tablica przedstawia stosunek ilości amonijaku (NH_3) do ciężaru gatunkowego jego roztworu.

c. wł.	NH_3 w proc.	c. wł.	NH_3 w proc.
0,815	32,50	0,953	11,5
0,824	31,30	0,955	11,0
0,900	26,00	0,957	10,5
0,905	25,39	0,959	10,0
0,925	19,54	0,961	9,5
0,932	17,52	0,963	9,0
0,947	13,46	0,965	8,5
0,951	12,0	0,968	8,0

c. wł.	NH_3 w proc.	c. wł.	NH_3 w proc.
0,970	7,5	0,976	6,0
0,972	7,0	0,978	5,5
0,974	6,5		

W alkoholu amonijak również rozpuszcza się w znacznéj ilości. Amonijak ma obszerne zastosowanie w technice. Używa się on do wyciągania farbników orseillowych, z mchów, z koszenilli; przy wyrobie tabaki, do oczyszczania gazu oświetlającego od siarkowodoru i kwasu węglanego, do zmydlania tłuszczów i olejów; do wyrobu żółtego cyjanku potasu według metody podanéj przez Gélis, do ługowania chlorku srebra z rud, jako antychlor przy bieleniu; daléj do wyrobu lakmusu i różnych farb i t. p. Co się tyczy zastosowania wodnego amonijaku, to Barruel 1852 r. utrzymywał, że za pomocą niego można wyługować miedź z rud (piryt miedziany i falerc) bez poprzedniego ich wyprażania w powietrzu. W tym celu przepędza się strumień powietrza przez amonijak zawierający drobno sproszkowane rudy, miedź wtedy rozpuszcza się, a po odegnaniu amonijaku opada pod postacią drobnych łuszczek czarnego tlenniku miedzi. Hauer powtarzając to postępowanie otrzymał niezadawalniające wypadki. Schönbein badając odczyn jaki ma miejsce przy otrzymywaniu miedzi za pomocą amonijaku znalazł, że przyczyną rozpuszczania się miedzi w amonijaku pod postacią tlenniku nie jest sam amonijak, lecz kwas azotny tworzący się skutkiem utleniania. Tuttle uzupełniając prace Schönbeina znalazł, że tworzenie się kwasu azotnego jest zależne od utleniania się miedzi i następuje z nim jednocześnie. Co się tyczy praktycznych rezultatów téj metody, to z doświadczeń uskutecznionych w jednéj z fabryk nadreńskich okazało się, że pomimo destylacyi nawet w szczelnie zamkniętych naczyniach, nie można napowrót otrzymać użytego amonijaku. Liebig opierając się na spostrzeżeniach Way'a starał się objaśnić ten fakt tém, że gliniaste części nadreńskiego łupku miedzianego pochłaniają amonijak w podobny sposób jak to się dzieje przy soli. Ztąd też wyrobiło się przekonanie, że nie można zapobiedz pochłanianiu amonijaku przez proszek rudy. Tak przy tym jak i przy różnych innych tego rodzaju odczynach należy zawsze mieć na względzie, że ziemia gliniasta i inne podobne mięszaniny posiadają własność pochłaniania amoniaku i jego soli z roztworów i czynienia ich nierozpuszczalnemi. Jeżeli jednak idzie o to, aby z rud takich jak np. malachit, przy znacznéj ilości w nim obecnego wapna, wydzielić miedź, to z pożytkiem do tego można użyć amonijaku (równie gryzącego jak i węglanu amonu), jak to wypada ze świeżo dokonanych prac Langsdorfa. Daléj na wzmiankę zasługuje tu także zastosowanie amonijaku do sztucznego otrzymywania lodu, według metody Carré'go. Postępowanie to polega na odpędzeniu amonijaku z jego roztworu wodnego za pomocą ogrzewania i na skropleniu natychmiast wydzielonego amonijaku pod ciśnieniem i oziębieniem w naczyniach dostatecznie mocnych. Jeżeli znów naodwrót po wydzieleniu amonijaku retortę z wodą pogrążymy w zimną wodę, to skroplony amonijak zostanie natychmiast gwałtownie pochłanianym; lecz aby z płynnego stanu przejść chwilowo w stan gazu, potrzebuje on zabrać tak wielką ilość ciepła ciałom otaczającym, że obecna przy tém woda zamienia się w lód. Maszyna do lodu Carré'go na każdy kilogram użytego węgla dostarcza 10 kilogr. lodu. Fournier proponuje, aby używać amonijaku do wypróbowania szczelności rur używanych do przeprowadzania gazu oświetlającego. W tym celu należy gaz przeprowadzić przez mocny roztwór amonijaku, a następnie zamknąwszy krany obejść w około rury z pręcikiem szklanym zwilgoconym kwasem solnym lub z czerwonym papierkiem lakmusowym; wtedy na każdém nieszczelném miejscu

pokażą się białe dymy lub papierek zostanie zniebieszczonym; zresztą często sam zapach amonijaku wystarcza już do wykrycia nieszczelności rur. Co się tyczy ważności amonijaku w przemyśle, to wzrasta ona z każdym dniem, gdyż pominąwszy już zastosowanie jego do rolnictwa i nieuniknioną potrzebę przy wytwarzaniu saletry, amonijak zostaje zastosowywanym coraz to częściéj zamiast potażu gryzącego.

W najnowszych czasach zastosowano jeszcze amonijak jako motor, a maszyny tego rodzaju polegają na wydzielaniu go z roztworu wodnego za pomocą ogrzewania. Amonijak który podobnie jak para przeszedł już przez cylinder wprowadza się do zimnéj wody, w któréj zostaje pochłanianym, a otrzymany roztwór używa się nanowo do wydzielania gazu poruszającego maszynę. Maszyny takie budował Waeyenberch, a A. Tellier proponuje używanie amonijaku do robienia próżni w beczkach. Nakoniec Fromont zbudował pompę poruszaną amonijakiem.

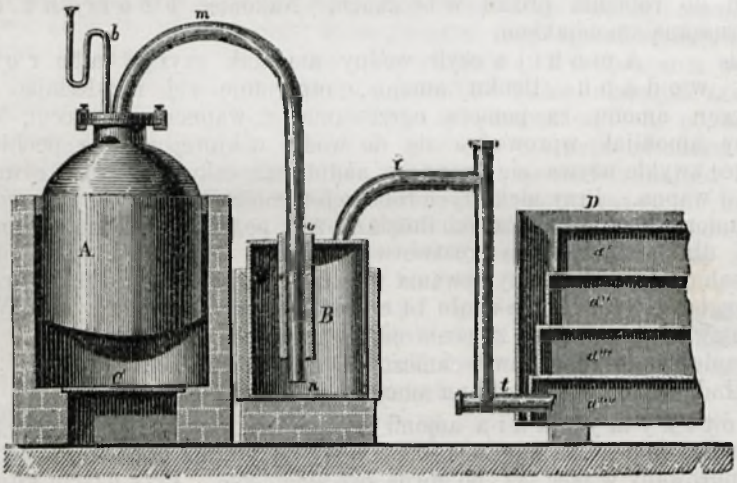
Otrzymywanie amonii.

Amonija czyli wodny amoniak gryzący albo roztwór wodanu tlenku amonu, otrzymuje się rozkładając salmijak lub siarczan amonu za pomocą ogrzewania z wapnem gryzącém, przyczém wydzielony amonijak wprowadza się do wody, w któréj zostaje pochłanianym. W praktyce zwykle używa się wapna w nadmiarze, tak że biorą się równe części salmijaku i wapna. Przy niektórych robotach techniczno-chemicznych wydziela się niekiedy amonijak w tak znacznych ilościach, że z pożytkiem można go wprowadzać do wody dla otrzymywania roztworu wodnego. Tak np. przy destylacyi krédy z salmiakiem dla otrzymywania węglanu amonu, na każde 100 cz. otrzymanego węglanu, wydziela się około 14 cz. swobodnego amonijaku. R. Wagner prócz tego zwracał uwagę, że zależnie od miejscowych warunków można połączyć otrzymywanie amonii (do celów technicznych) z wyrobem bieli barytowéj, a mianowicie rozkładając roztwór siarczanu amonu barytą gryzącą.

Do otrzymywania amonii gryzącéj na wielką skalę używa się przyrządu przedstawionego na figurze 110. Do wywiązywania gazu służy kocioł żelazny *A*, wmurowany w piec aż po górne swe sklepienie. Przy użyciu kitu z minii i za pomocą silnych śrub szyja tego kotła zamyka się płytą żelazną, w któréj jest osadzona rura żelazna *m*, odprowadzająca wydzielający się amonijak do płuczki *B*. Przemywacz ten jest drewniany, lecz wyłożony od wewnątrz blachą i w górném swém dnie posiadający dwa otwory. Pierwszym z nich przechodzi szeroka rura *o* zawierająca wewnątrz rurę *n*, a drugim rura *t* odprowadzająca amonijak już przemyty. Do płuczki naléwa się tyle tylko wody, aby w niéj zaledwie zanurzyć się mogły rury *n* i *o*, gdyż późniéj podczas ogrzewania przechodzi do niéj wiele wody z kotła *A*. Kocioł ten naładowywa się 100 częściami wapna gaszonego i zarabia się go z wodą na gęstwę, a następnie po zupełném jéj ostygnięciu dodaje się 100 części miałkiego salmiaku, wszystko jak najstaranniéj szybko mięsza żelaznym drągiem i na szyję kotła osadza się pokrywę z rurką przewodnią, którą się szczelnie oblepia i przyśrubowywa; poczém rozpoczyna się podgrzewanie kotła za pomocą ogniska *C*. W szklanny manometr *b* naléwa się rtęci aby tym sposobem obserwować siłę ciśnienia w kotle. Amonijak wychodzący z płuczki wprowadza się rurą *t*, albo do zwyczajnych balonów szklannych zawierających wodę, albo téż do przyrządu podanego przez Brunquella i zasługującego na powszechne zastosowanie szczególniéj tam, gdzie idzie o nasycenie wody pod niewielkiém ciśnieniem. Przyrząd ten składa się z jednéj wielkiéj skrzynki, w któréj znajdują się cztery płaskie mniejsze skrzynki *a' a'' a''' a''''* zwrócone otworem na dół i poustawiane jedna na drugiéj. Cała skrzynia *D* zawiera w sobie wodę, a dna małych skrzynek opatrzone są drobnemi otworami rozłożonemi w ten sposób, że jeżeli są one porobione z lewéj strony w dnie skrzynki

a'''', to w dnie skrzynki a''' znajdują się po prawéj stronie. Ztąd gaz wchodząc do skrzynki a'''' rurą t obchodzi całe dno téj skrzynki i rozbiwszy się na drobne pęcherzyki wchodzi pod wodę skrzynki a''', a następnie przeszedłszy od lewego jéj końca do prawego, w podobnyż sposób przechodzi do skrzynki a'' i $a.'$ Dla uniknienia podnoszenia się temperatury przy pochłanianiu amoniaku w skrzyni D, można ją pomieścić w kadzi drewnianéj, przez którą przepływa strumień zimnéj wody. Kocioł żelazny A posiada taką objętość, że z łatwością zmieścić się w nim może 20 kilogr. siarczanu lub chlorku amonu i 80 kilogr. wody. Robotę przerywa

Fig. 110.



się skoro dno kotła rozgrzeje się do ciemnéj czerwoności, a manometr przestanie już opadać. Wodę otrzymaną w płuczce B z korzyścią można użyć do zarobienia wapna przy następném otrzymywaniu amonijaku. Ogromne ilości amonii gryzącéj przeznaczonéj do celów technicznych otrzymuje się teraz wprost z wody amonijakalnéj, będącéj pobocznym produktem przy wyrobie gazu do oświetlania (patrz niżéj).

K n a b próbował zużytkować własność amonijaku od dawna już znaną z doświadczeń R o s e'g o, P e r s o z a i R a m m e l s b e r g a, że chlorek wapnia w stanie suchym na zimno pochłania znaczne ilości amonijaku, a ogrzewany traci go. I rzeczywiście gdy najmocniejszy roztwór amonii jaki się wyrabiać daje zawiera tylko do 25% NH_3, to przetwory K n a b a zawierają do 50% NH_3. Z tego względu przewożenie amonijaku pod tą postacią przedstawia pewną korzyść.

Amonijak nieorganicznego pochodzenia. Zanim zajmiemy się otrzymywaniem amonijaku z kości, węgla kamiennego i moczu, zwrócimy uwagę na niektóre mineralne źródła amonijaku, które zjednały sobie niejakie znaczenie w przemyśle.

1) N a t u r a l n y w ę g l a n a m o n u znajduje się w znacznéj ilości w pokładach guana w Peru, Chili i na zachodnich brzegach Patagonii. Do Niemiec wszedł on jako przedmiot handlu dopiéro w 1848 r. Analiza tego związku wykazała skład 20,44 amonijaku, 54,35 kwasu węglanego, 21,54 wody i 21,54 części

nierozpuszczalnych, zkąd wnosząc byłby on kwaśnym węglanem amonu składu CO_3NH_4H.

2) W ostatnich czasach olbrzymie rozmiary przybrało otrzymywanie naturalnego siarczanu amonu, jako produktu pobocznego przy otrzymywaniu kwasu bornego w Toskanii. Suffiony bowiem oprócz kwasu bornego zawierają jeszcze siarczany potasu, sodu, amonu, rubidu i t. d. Jak wielkie są ilości tych związków, najlepiéj wykazuje próba dokonana w Travale. Cztery suffiony w ciągu 24 godzin wydały nie mniéj jak 5000 kilogrm. soli zawierających: siarczanu amonu 1500 kilogr., soli gorzkiéj 1750 kilogr., siarczanu żelaza i manganu 750 kilogr., kwasu bornego 150 kilogr. i t. d. Amoniak zdaje się że pochodzi tam z rozkładu azotowych związków organicznych, obficie występujących w pokładach toskańskich. Siarczan amonu w połączeniu z siarczanem żelaza, sodu, magnezu, tworzy boussingaultit, minerał odkryty przez Bechi'ego.

3) Sole amonijakalne pochodzenia wulkanicznego są mniéj ważne dla przemysłu. Siarczan amonu pod nazwą mascagninu znajduje się jako nalot na Wezuwijuszu i Etnie, a również i salmiak który nawet częściéj w ten sposób występuje i to w znaczniejszych ilościach; tak np. 1635 i 1669 r. nagromadził się on na Etnie w tak wielkich ilościach, że zbierany tam, sprzedawano w Catanii i Messynie. Przy wybuchu z 1835 r. osadziło się tak wiele salmiaku, że jemu tylko, sławny geolog Elie de Beaumont winien był swoje ocalenie.

4) Przy licznych procesach nieorganicznych tworzy się amonijak, jednakże rzadko w takiéj ilości, aby się opłaciło jego otrzymywanie. Tak np. jak to ma miejsce przy wyrobie sody gryzącéj (patrz wyżéj) i jéj czyszczeniu. Ilość amonijaku wydzielająca się przytém jest tak wielką, iż zdaje się, że opłaciłoby się zagęszczanie go, albowiem dostatecznem byłoby, kocioł służący do odparowywania ługu tylko połączyć ze zwykłą wieżą koksową. Otrzymując arsenian sodu w ten sposób, iż bezwodnik arsenawy rozpuszcza się w ługu sodowym, a następnie utworzony arsenion sodu utlenia się za pomocą ogrzewania z saletrą, można wydzielić tak wielkie ilości amonijaku, iż wartoby je było zagęszczać.

5) Przy wyrobie kwasu siarczanego próbowano otrzymywać amonijak, jako produkt poboczny rozkładając uchodzące pary kwasu azotawego. Według W. Neath należy tylko te pary przeprowadzić przez retortę ogrzaną do czerwoności i wypełnioną kawałkami węgla, a odchodzący amoniak chwytać w zwykły sposób za pomocą kwasu siarczanego. Wątpliwą jest rzeczą czy w obecnych warunkach metoda ta znajdzie zastosowanie przy wyrobie kwasu siarczanego, gdyż chwytanie par kwasu azotawego przez kwas siarczany jest bardzo dokładne. Metoda ta jednak może być bardzo korzystną w niektórych razach jak np. w fabrykach anilinowych, przy wyrobie nitrobenzolu, lub przy otrzymywaniu kwasu szczawiowego, pikrynowego i t. d.

6) Rozliczne próby aby azot wprost z powietrza zamieniać na amonijak, nie doprowadziły dotąd do żadnego praktycznego rezultatu. Jednakże z pomiędzy nich zasługuje na szczególną uwagę projekt Flecka, aby mięszaninę azotu, tlenku węgla i pary wodnéj przeprowadzać po nad rozżarzoném wapnem, przyczém tworzy się amonijak i kwas węglany:

$$\left.\begin{array}{l}\text{azot } N_2\\ \text{tlenek węgla } 3CO\\ \text{woda } 3H_2O\end{array}\right\} \text{dają} \left\{\begin{array}{l}2NH_3 \text{ amonijak}\\ 3CO_2 \text{ kwas węglany.}\end{array}\right.$$

7) Nierównie ważniejszą jest zamiana azotu powietrza drogą pośrednią na amonijak. Według Margueritte'a otrzymuje się najpierw cyjanek barytu, a następnie wydziela się z niego azot pod postacią amonijaku działaniem pary wodnéj przy temperaturze 300°. Według patentu angielskiego, w celu uczynienia węglanu barytu więcéj dziurkowatym, wypala się go z 20—30 proc. smoły z węgla kamiennego, a następnie w ten sposób otrzymaną barytę wraz z domięszanym węglem pomieszcza się w retortach żelaznych lub glinianych. Przez retorty te stale podtrzymywane przy temperaturze 300° przeprowadza się strumień powietrza, które przeszło pierwéj wrzącą wodę i tym sposobem jest przesycone parą wodną. Działaniem azotu powietrza i węgla, baryta przechodzi na cyjanek barytu, a ten natychmiast w obec wody i kwasu węglanego rozkłada się nanowo na węglan barytu i wydziela cały swój azot pod postacią amonijaku. Otrzymany węglan barytu można użyć do następnéj roboty. Praktyka dotąd nie wydała jeszcze swego sądu o téj metodzie. Przy téj sposobności również na wspomnienie zasługuje wydzielanie się amonijaku przy wydobywaniu i stygnięciu sody surowéj wychodzącéj z pieca. Zaledwie wątpić można, że wówczas tworzy się amonijak działaniem pary wodnéj wilgotnego powietrza na cyjanki znajdujące się w niemałéj ilości w sodzie surowéj. W fabryce chemicznéj Kuhlmanna w Lille, robiono nawet próby w tym przedmiocie.

Nakoniec tworzenie się amonijaku przy piecach wielkich idących na koksie przedstawia okoliczność również godną uwagi, albowiem według Bunsena i Playfaira piec wielki w Alfreton dostarcza dziennie co najmniéj 224,7 f. cyjanku potasu, a z odchodzących gazów wylotowych zebrać można dziennie 2,14 centr. salmiaku bez znacznych kosztów i jakiejkolwiek przeszkody w biegu pieca. Dlatego téż można sądzić z wielkiém prawdopodobieństwem, że cały ten utworzony amonijak pochodzi z cyjanków pierwotnie powstających przy procesach metalurgicznych zachodzących w piecu wielkim.

Amonijak organicznego pochodzenia. Amonijak organicznego pochodzenia jest dla techniki nierównie większéj wagi niż mineralnego, a najgłówniejszém jest otrzymywanie amonijaku z węgla kamiennego.

8) Węgiel kamienny oddaje swój azot wynoszący przecięciowo 0,75 proc. pod postacią amonijaku, przy następującém trojakiém postępowaniu:

a) przy suchéj destylacyi w celu otrzymywania gazu do oświetlania. Amonijak wtedy zbiera się głównie pod postacią półtoro-węglanu amonu, w tak zwanéj wodzie gazowéj. Źródło to jest ogromnie bogate, gdyż w samym Londynie poddaje się rocznie suchéj destylacyi do 1 milijona tonn węgla kamiennego w celu wyrobu gazu do oświetlania. Uważając że cały amonijak wydzielający się przy tym procesie zostaje zamieniony następnie na salmijak, otrzymujemy massę wynoszącą około 194,460 cntr.;

b) przy wyrobie koksu z węgli kamiennych również wydziela się amonijak, który świéżo udało się spożytkować, do wyrobu soli amonijakalnych. Po licznych daremnych usiłowaniach, dopiéro w ostatnich czasach we Francyi, w wielkiéj fabryce koksu w Alais, wynaleziono sposób korzystnego przerabiania tego amonijaku. Daléj także koksarnie towarzystwa *Société de carbonisation de la Loire* w St. Etienne wyrabiają znaczne ilości soli amonijakalnych, używając pieców koksowych Knaba. Jednakże należy tu zwrócić uwagę na to, że w miarę wzrostu wyrobu farb anilinowych i coraz podnoszącéj się konsumcyi benzolu,

musi być wprowadzoną inna metoda pieców koksowych, przy użyciu których możnaby zbierać wydzielający się benzol, a przezto i wyrób soli amonijakalnych zostanie znacznie ułatwiony;

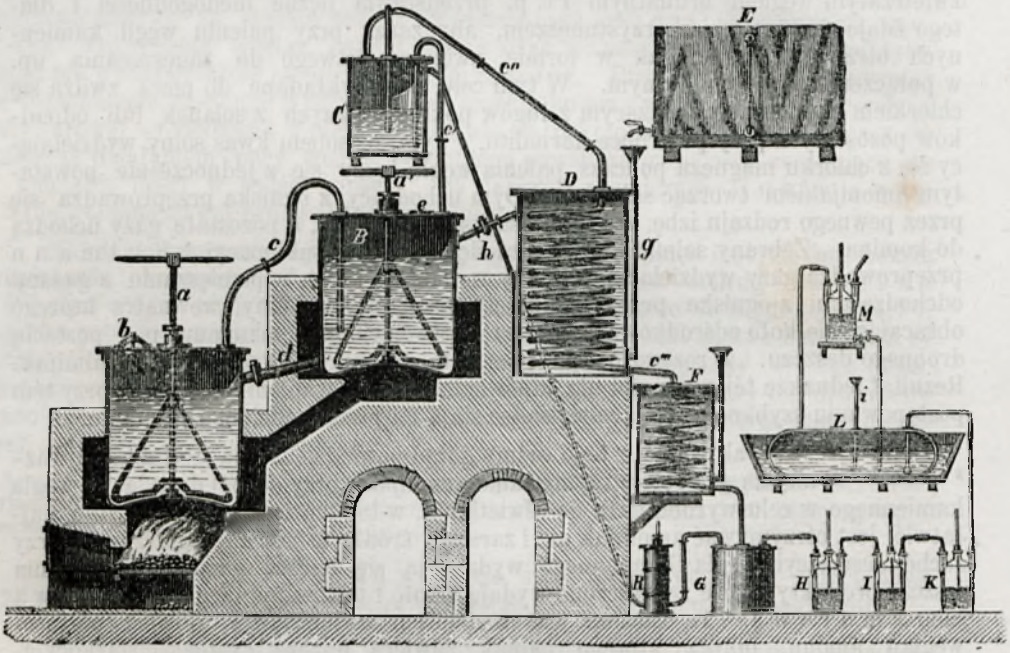
c) przy paleniu węgli kamiennych jako materyjału opałowego, część ich azotu wydziela się pod postacią amonijaku. Jakkolwiek warunki przy których węgiel kamienny najłatwiéj i najzupełniéj się spala wprost są przeciwne warunkom tworzenia się amonijaku z uchodzących dymów i pochłaniania go, to jednakże pomimo trudności tego zadania przedsiębrano liczne próby, aby można było zużytkować amonijak w ten sposób tracony. Pochłanianie amonijaku z dymu przeprowadzanego ponad gipsem, koperwasem żelaznym, chlorkiem manganu, zwietrzałym węglem brunatnym i t. p. przedstawia liczne niedogodności i dlatego zdaje się nierównie korzystniejszém, aby zaraz przy paleniu węgli kamiennych otrzymywać amonijak w formie związku łatwego do zagęszczania np. w połączeniu z kwasem solnym. W tym celu węgle wkładane do pieca zwilża się chlorkiem magnezu, pochodzącym z ługów pokrystalicznych z solanek lub odpadków pozostałych przy przeróbce karnalitu. Tym sposobem kwas solny wydzielający się z chlorku magnezu podczas palenia węgli, łączy się z jednocześnie powstałym amonijakiem tworząc salmijak. Dym uchodzący z ogniska przeprowadza się przez pewnego rodzaju izbę, w któréj osadza się salmijak, a pozostałe gazy uchodzą do komina. Zebrany salmijak oczyszcza się za pomocą sublimacyi. Kulmann przeprowadza gazy wydzielające się przy wypalaniu kości, w pomięszaniu z gazami odchodzącemi z ogniska przez zamknięty zbiornik kamienny, wewnątrz którego obracające się koło odśrodkowe rozrzuca roztwór chlorku manganu pod postacią drobnego deszczu. Z roztworu tym sposobem zebranego wydziela się salmijak. Rezultat jednakże téj czynności nie odpowiedział oczekiwaniom, albowiem przy tém postępowaniu szybko osadzające się sadze stają na przeszkodzie pochłanianiu.

Amonijak z wody gazowéj. Jak widać z tego cośmy dotąd powiedzieli, dla techniki najważniejszą gra rolę otrzymywanie amonijaku przy suchéj destylacyi węgla kamiennego w celu wyrobu gazu do oświetlania, w ten bowiem sposób nietylko najłatwiéj jest otrzymywać amonijak ale i zarazem źródło to jest najbogatszém. Przy suchéj destylacyi węgla kamiennego wydzielają się oprócz gazu do oświetlania jeszcze produkty, które zagęszczone wydają smołę i tak zwaną wodę gazową albo smołową. Ta ostatnia jest roztworem zawierającym głównie półtorowęglan amonu, oprócz którego jednak zawiera jeszcze cyjanek, siarkocyjanek, siarek i chlorek amonu. Wreszcie woda smołowa jest zwykle zabarwiona i zanieczyszczona smołą. Samo się przez się rozumié, że ilość amonijaku w niéj zawartego nie jest stałą, lecz zależy od wilgoci węgli, ilości azotu w nich zawartego i temperatury destylacyi. Im wyższa jest temperatura, tém więcéj z węgla wydziela się azotu pod postacią amonijaku, jakkolwiek obok tego azot występuje jeszcze w innych związkach jak anilina, chinolina, lepidina i t. d., a nakoniec cyjan. Przecięciowo węgiel kamienny, w tym stanie w jakim znajduje się w fabryce (około 5 proc. wody hygroskopowéj), zawiera 0,75 proc. azotu. Zatém 100 kilogrm. węgla w przyjaznych warunkach mogłoby dostarczyć 0,91 kilogrm. amonijaku. Jednakże A. W. Hoffman (Report by the Juries, London 1863, p. 57) podaje iż węgiel kamienny przy suchéj destylacyi traci tylko jedną trzecią swego azotu, a pozostały koks zatrzymuje dwie trzecie. W każdym razie kwestyja ta wymaga jeszcze specyjalnego zbadania. Przecięciowo znaleziono, iż metr kub. wody smołowéj dostarcza co najmniéj 50 kilogrm. suchego siarczanu amonu. Ztąd więc dla otrzymania 100 kilogr. téj soli potrzeba 20 hektolitrów (= 40 cntr.) wody

smołowéj [1]). Amonijak z wody smołowéj otrzymuje się w rozmaity sposób. Tam, gdzie jest łatwy zbyt nieczystego salmijaku lub siarczanu amonu a materyjał opałowy jest tani, można wodę smołową wprost zobojętniać kwasem solnym i następnie odparowywać. I tak np. tego rodzaju postępowanie ma miejsce w wielkiéj fabryce w Liwerpoolu, gdzie podczas zimnéj pory roku wyrabiają do 300 cntr. salmijaku surowego.

Najczęściéj jednakże dla wydzielenia węglanu amonu z wody smołowéj poddaje się ją destylacyi, przyczém otrzymuje się odrazu albo siarczan amonu (przy

Fig. 111.



użyciu przyrządu Malleta), albo salmijak (w przyrządzie Rosego). Przyrząd Malleta używany w wielu wielkich fabrykach i przedstawiony na figurze 111 w przecięciu pionowém, zbudowany jest na téj zasadzie, że para wodna otrzymana przy gotowaniu wody smołowéj w naczyniu *A* rurą *c* przechodzi do naczynia

[1]) Według A. Wagnera (1871 r.) woda gazowa jednéj z wielkich fabryk gazu, która przerabia węgiel z kopalń z Saarbrücke i czeskich (około 200,000 cntr. rocznie) zawiera:

z ogólnego zbiornika	0,76	proc. amoniaku
„ hydrauliki	0,19	„ „
„ zagęszczalnika zaraz po naładowaniu . . .	0,52	„ „
„ „ w godzinę po naładowaniu . .	2,00	„ „
ze skrubberu	2,43	„ „

Te liczby okazują jak jest nieracyjonalném przerabianie wody z ogólnego zbiornika.

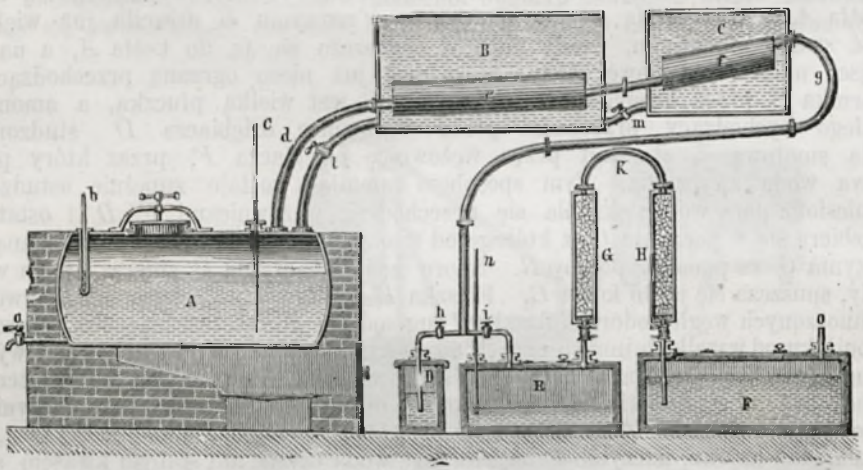
Wzmiankowana fabryka rocznie otrzymuje 20,000 cntr. wody smołowéj zawierającéj średnio 0,7 proc. NH_3 z któréj rocznie wydziela się 140 cntr. amoniaku, czyli 1400 cntr. roztworu amonii gryzącéj ciężaru właściwego 0,96.

B, ogrzewanego straconém ciepłem i skraplając się rozgrzewa do zawrzenia zawartą w niém wodę smołową i wypędza z niéj amonijak i węglan amonu, które rurą *c'* przechodzą do naczynia *C*, ztąd do oziębiacza *D* i *F*. Zależnie od tego czy do naczynia *B* dodajemy wapna lub nie, wydziela się z niego wolny amonijak lub węglan amonu. Kotły *A* i *B* są z grubéj blachy żelaznéj; *a* i *a'* są mięszadła, których użycie jest konieczne przy dodawaniu mléka wapiennego; *b* i *e* są otwory robocze. Za pomocą odpowiedniéj rury, nie widocznéj na rysunku, wypuszcza się ciecz z kotła *A*, a gdy woda smołowa zawarta w naczyniu *B* utraciła już większą część swego amonijaku, wtedy rurą *d* spuszcza się ją do kotła *A*, a na jéj miejsce naléwa się nowéj wody, która jest już nieco ogrzaną przechodząc ze zbiornika *E* przez oziębiacz *D*. Naczynie *C* jest wielką płuczką, a amonijak z niego wychodzący przechodzi przez wężownicę oziębiacza *D* studzonego wodą smołową, a ztamtąd przez wężownicę oziębiacza *F*, przez który przepływa woda zwyczajna. Tym sposobem amonijak zostaje zupełnie ostudzony, a uniesiona para wodna skrapla się przechodząc wężownicami *F* i *D* i ostatecznie zbiera się w naczyniu *G*, z którego od czasu do czasu zostaje odprowadzaną do naczynia *C* za pomocą pompy *R*. Skoro zaś w naczyniu *C* zbiera się za wiele wody, spuszcza się ją do kotła *B*. Flaszka *H* zawiera oliwę, aby amoniak uwolnić od unoszonych węglowodorów, flaszka *I* ług sodowy dla ostatecznego oczyszczenia amonijaku od wszelkich innych obcych domieszek, a flaszka *K* jest do połowy wypełniona czystą wodą. Amonijak wyszedłszy z naczynia *G* przemywa się ostatecznie przechodząc przez flaszki *H*, *I*, *K* i nakoniec dostaje się do obszernego naczynia *L* wyłożonego ołowiem. Zależnie od tego czy chcemy otrzymać amoniję gryzącą, czy też siarczan amonu, naczynie *L* napełnia się wodą czystą lub słabym kwasem siarczanym. Naczynie *L* studzi się zimną wodą, a do napełniania go służy lejek *i*. Skoro kwas siarczany zawarty w naczyniu *L* zobojętni się amonijakiem, spuszcza się otrzymany roztwór i odparowywa do krystalizacyi.

Jeżeli idzie o otrzymanie salmijaku, to bardzo się w tym celu zaleca przyrząd zbudowany przez Roscgo w Scheningen pod Brunświkiem. Przyrząd ten na figurze 112 przedstawiony jest w przecięciu pionowém. Składa się on z wielkiego kotła *A* ogrzewanego wprost płomieniem, oraz z naczyń *B* i *C*, które zawierają wodę smołową, a służąc za pewien rodzaj oziębiaczy dla rur *e* i *f* ogrzewają się ciepłem zabraném parom uniesionym z kotła *A*. Kocioł *A* wypełnia się do $^2/_3$ wodą smołową przypływającą z naczyń *B* i *C* rurami *l* i *m*, pozostałą zaś trzecią część jego objętości dopełnia się wapnem; *b* jest termometr osadzony w rurze mosiężnéj, a *d* jest rura odprowadzająca amonijak wydzielający się w kotle *A* i przechodzący rurami *e* i *f*, a następnie *g* do pochłaniaczy *D*, *E* i *F*. Pochłaniacz *D* zawiera kwas solny, pozostałe zaś dwa czystą wodę. Pochłaniacz *E* i *F* łączą się ze sobą za pomocą dwóch filtrów gazowych *G* i *H* wypełnionych węglem drzewnym i łączących się z sobą rurą ołowianą *K*. Filtry te służą do oczyszczania amonijaku od części smołowatych, *c* i *n* są szklanne rury bezpieczeństwa przeznaczone do obserwowania ciśnienia w kotle *A* i w pochłaniaczu *E*. Skoro cały przyrząd jest już zestawiony, kocioł *A* odpowiednio naładowany i kran *h* zamknięty, a kran *i* otwarty, rozpoczyna się ogrzewanie. Jak tylko temperatura w kotle *A* dojdzie do 92°—94° zamyka się kran *i*, a otwiera kran *h* i tym sposobem amonijak zostaje pochłanianym już nie przez wodę, ale przez kwas solny. Przez ten czas zanim temperatura w kotle *A* wzniesie się do 96° zakładają się świeże filtry gazowe *G* i *H*, a gdy rtęć wzniesie się już do 96° zamyka się kran *h* i otwiera kran *i*, w skutek czego amonijak znów zostaje pochłaniany przez czystą wodę. Wówczas temperatura zwolna dochodzi do 98—100°, a skoro dojdzie do 103°, przypuszczalném jest że w kotle *A* nie znajduje się już więcéj amonijaku i pozostającą wodę

spuszcza za pomocą krana *a*. Wypróżniony kocioł napełnia się wodą smołową z naczyń *B* i *C* za pomocą otwarcia kranów *l* i *m*. Zwykle zanim temperatura kotła *A* dojdzie do 103°, temperatura wody w naczyniu *B* wynosi już blizko 90°, a w naczyniu *C* 25—32°. Właściwie główny pochłaniacz *F* zawiera 120—150

Fig. 112.

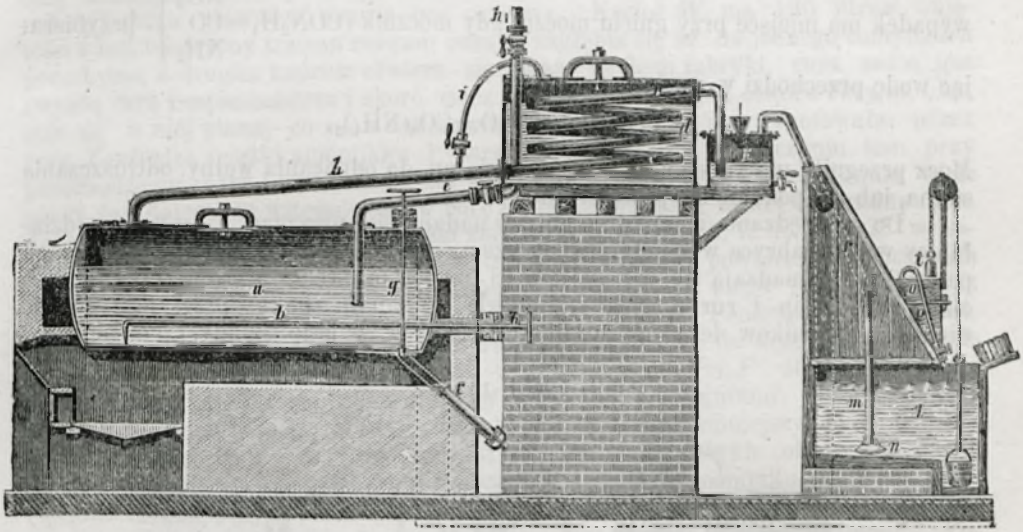


litrów wody, a otrzymana amonija gryząca posiada c. wł. 0,910—0,920. Ponieważ rury *e* i *f* ułożone są pochyło, przeto nagromadzająca się w nich skroplona woda ścieka napowrót do kotła *A*. Przyrząd powyższy można połączyć za pomocą rur żelaznych z zamkniętemi cysternami służącemi za zbiornik wody smołowéj i w ten sposób uchronić fabrykę i okolicznych mieszkańców od nadzwyczajnie nieprzyjemnych zapachów wydzielających się przy téj fabrykacyi.

Tylko co opisany aparat ustępuje jednak jeszcze znacznie pod wieloma względami podanemu przez G. Lungego (fig. 113). *a* oznacza kocioł ogrzewany na wolnym ogniu, *h* rura przewodnia odprowadzająca amonijak i przedłużająca się daléj w wężownicę *c* pomieszczoną w naczyniu *d*, wypełnionem wodą smołową. Naczynie *d* zrobione jest z blachy żelaznéj lub z drzewa i w tym ostatnim razie wyłożone ołowiem. Para skroplona w wężownicy *c* ścieka napowrót do kotła *a;* pary i amonijak wydzielone w naczyniu *d* wchodzą do rury *h* rurą *i; f* oznacza rurę odpływową, a kran *g* służy do jéj zamykania podczas roboty. Za pomocą mięszadła *b* przeszkadza się osadzaniu się wapna na dnie kotła i nieuniknionemu ztąd przepalaniu jego ścian. Wodę smołową z naczynia *d* spuszcza się do kotła *a* rurą *e*, a naczynie *d* napełnia się rurą *h.'* *K* jest płuczką zawierającą mléko wapienne lub wypełnioną węglem, lecz w tym ostatnim razie otwór jéj musi być obszerniejszy. *l* jestto pochłaniacz zbudowany z drzewa i wyłożony ołowiem. Amonijak wchodzi rurą *m* na dolnym swym końcu rozszerzoną lejkowato; poniżéj tego otworu znajduje się przyczepiona ołowiana parownica, gdyż pary uderzając o dno szybko je niszczą; *o* jest naczynie drewniane wyłożone ołowiem i zawierające kwas, który za pomocą lewaru *t* opatrzonego kranem kamiennym lub szklannym ścieka stałym strumieniem do pochłaniacza *l*. Strumień kwasu reguluje się w miarę przybywającego amonijaku w ten sposób, aby ciecz zawsze była słabo zakwaszoną. Gazy wydzielające się podczas tego działania, zbierają się pod kapą

r, a ztamtąd idą do komina. Jeżeliby naczynie *l* pod wybiciem ołowianém posiadało dno żelazne a nie drewniane, to możnaby pod niego podprowadzić gazy uchodzące z ogniska. Jednakże i bez tego po niejakim czasie w naczyniu *l* osadzają się kryształy, które zgarniają się na pochyłe dno, a ztamtąd do sitowato podziura-

Fig. 113.



wionego ołowianego naczynia, które po napełnieniu wydobywa się na zewnątrz za pomocą windy i przeciwwagi *t*. Po krótkiém odsączeniu kryształy wysypują się do wierzbowych koszów *n* stojących w znacznéj liczbie szeregiem wzdłuż naczynia *l*. Wreszcie ten przyrząd w przebiegu roboty nie wiele się różni od przyrządu R o s e g o, a przedstawia tę tylko korzyść, że nie potrzeba odparowywać otrzymywanéj soli amonijakalnéj.

W fabryce van der E l s t i M a t t h e s w Amsterdamie w następujący sposób przerabia się woda gazowa. Najpierw odpędza się swobodny amonijak i lotne jego sole, a następnie dodaje się mléka wapiennego dla rozłożenia stałych amonowych związków i jeszcze raz destyluje. Amonijak z pierwszéj i drugiéj destylacyi pochłania się kwasem siarczanym. Para wodna zmięszana z siarkowodorem i bezwodnikiem kwasu węglanego wywiązujących się podczas czynności podgrzewa do 50—60° wodą gazową mającą się destylować, a następnie przepuszcza przez stosowne ognisko w celu spalenia siarkowodoru. Z powodu takiego urządzenia znaczną ilość paliwa zaoszczędzić można. Roczna produkcyja powyższéj firmy wynosi około 200 tonn siarczanu amonu. Ogromnéj doniosłości tak dla samych robotników w podobnych fabrykach, jako téż i dla okolicznych mieszkańców jest usunięcie lub doprowadzenie do minimum szkodliwego siarkowodoru, który się tu obficie zawsze wywiązuje. *Compagnie parisienne d'éclairage et de chauffage par le gaz*, która w trzech fabrykach rocznie około 3000 tonn wyrabia siarczanu amonu i prócz tego ogromne ilości amonii gryzącéj, na powyższą niedogodność baczną zwróciła uwagę przy urządzaniu przyrządów samych, ciągów i kominów. Również

zasługuje na wzmiankę zaprowadzenie wentylów bezpieczeństwa przy każdym destylacyjnym kotle.

Amonijak z moczu gnijącego.

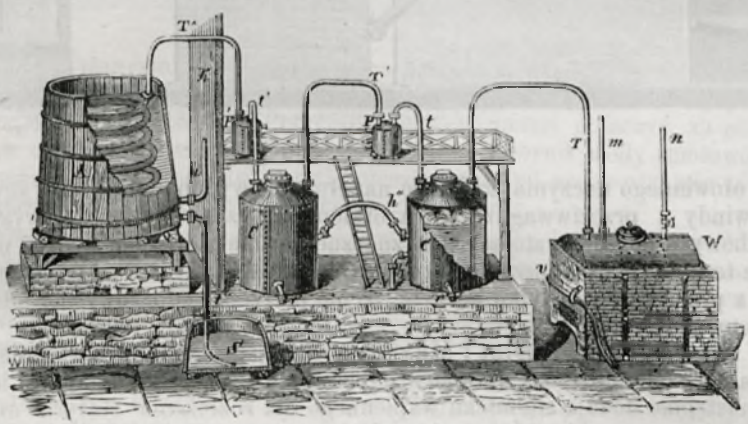
9) M o c z g n i j ą c y jest ważném źródłem soli amonijakalnych. Jeżeli materyje zwierzęce ulegają gniciu, to w każdym razie tworzy się amonijak, a nadto przy gniciu ciał białkowych część jego występuje pod postacią węglanu amonu, a część pod postacią siarku amonu. Jeżeli zaś ciało organiczne nie zawierało siarki, to występuje tylko węglan amonu. Ten ostatni wypadek ma miejsce przy gniciu moczu, gdy mocznik $(CON_2H_4 = CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix})$ przybierając wodę przechodzi w węglan amonu:

$$CON_2H_4 + 2H_2O = CO_3(NH_4)_2.$$

Mocz przegniły używa się albo sam przez się np. do odpacania wełny, odtłuszczania sukna, lub też poddaje się przepędzaniu.

Do przepędzania moczu szczególniéj nadaje się przyrząd F i g u e r a działający w jego fabryce w Bondy pod Paryżem. Płynne odchody zebrane w kloakach paryzkich zgromadzają się w miejscowości tuż pod miastem, a ztamtąd za pomocą olbrzymich pomp i rur idących równolegle do kanału *Ourcq*, przesyłają się do wielkich zbiorników leżących o kilka kilometrów w lesie Bondy. Po niejakim

Fig. 114.



czasie w tych zbiornikach osadza się stały osad, który po przejściu fermentacyi, wysuszony wchodzi w handel pod nazwą p u d r e t u. Pozostającą nad nim ciecz dosyć klarowną, zwaną *Eaux vannes*, zlewa się do innego basenu. W tym stanie ciecz ta nie zawiera wiele amonijaku, lecz ten ostatni natychmiast wydziela się w ogromnéj ilości, skoro tylko rozpocznie się gnicie. Po upływie jednego miesiąca można już przystąpić do przepędzania w ten sposób otrzymanéj p r z e g n i ł k i, a służący do tego przyrząd przedstawia fig. 114. Wielka drewniana kadź *A* posiada objętości 250 hektolitrów, za pomocą rury *h* napełnia się kadź tę zimną przegniłką, która przy biegu przyrządu ogrzewa się studząc amonijak i pary wodne przechodzące przez ołowianą wężownicę *T''* do naczynia *S* wybitego blachą żelazną, zawierającego słaby kwas siarczany przeznaczony do ostatecznego pochłaniania amonijaku

Za pomocą rur łączących ze sobą dno kadzi A z dnem naczynia C z blachy żelaznéj, a dno tego ostatniego z dnem takiegoż naczynia C', ciecz z kadzi A przeprowadza się kolejno do tych naczyń, z których każde obejmuje po 100 hektolitrów. Skoro za pomocą strumienia pary wychodzącego z kotła W wypędzony zostanie cały prawie amonijak i węglan amonu z przegniłki zawartéj w naczyniu C i C', wpuszcza się ją do kotła, a do C i C' wprowadza się ciecz z A. Ponieważ ciecz ta działaniem przechodzącéj pary jest już ogrzaną, przeto tym sposobem nietylko, że osiągamy cały amonijak zawarty w przegniłce, ale jeszcze zyskujemy na czasie, gdyż robotę można prowadzić prawie bez przerwy. Kocioł W ma 130 litrów objętości i jest opatrzony trzema rurami; rura m zagłębia się aż do jednego centymetra ponad dno, a drugim końcem otwiera się ponad dachem fabryki, rura zaś n jest zwykłą rurą bezpieczeństwa i skoro ciecz w kotle opadnie do otworu rury m, okazuje się w niéj piana, co znów zabezpiecza, aby woda się nie wygotowała; przez rurę T uchodzą resztki amonijaku i para do naczynia C. W naczyniu tém przy przechodzeniu pary i wydzielaniu się amonijaku tworzy się nadzwyczajnie wiele piany, tak dalece, że wstępuje ona w rurę t i zanieczyściłaby nawet ostateczny produkt, gdyby nie naczynie P w którém zbiera się ta piana tak, iż do rury T wchodzą już wolne od niéj produkta. Lecz taż sama trudność powtarza się przy ich przechodzeniu przez naczynie C' i dlatego wychodzące z niego pary muszą raz jeszcze przechodzić przez drugie takież samo naczynie P'. Ponieważ jednak pomimo tego środka ostrożności piana może się dostać jeszcze do wężownicy, w razie zbyt silnego wrzenia cieczy w kotle W; ztąd w naczyniu P i P' dla obserwowania stanu piany znajduje się kilka otworów zatykanych szpuntami. Jeżeli robotnik uważa, iż piana w nich stoi już za wysoko, to powinien zmniejszyć ogień pod kotłem W. Destylacyja jednego ładunku w kotle trwa zwykle około 12 godzin. Przegniłka przerabiana w Bondy nie zawiera stałéj ilości amonijaku, jednakże przecięciowo można przyjąć, iż 1 metr kubiczny dostarcza 9—12 kilogrm. siarczanu amonu. Każda destylacyja dostarcza około 200 kilogrm. siarczanu amonu. Ponieważ w téj fabryce 11 takich przyrządów jest w ruchu, przeto ilość otrzymywanego dziennie siarczanu amonu wynosi tym sposobem do 2200 kilogrm. (=50 cntr.), co odpowiada przerobieniu 2500—3000 hektolitrów przegniłki. Jak ważném mogłoby być otrzymywanie soli amonowych tą drogą, okazuje się najlepiéj ztąd, że gdyby przerabiano mocz uchodzący kanałami i ściekami Paryża, a wynoszący rocznie około 800,000 metrów kubicznych, to otrzymywanoby w ten sposób przynajmniéj 7—800,000 kilogrm. (=140—160,000 cntr.) siarczanu amonu.

Amonijak z kości.

10) Przy suchéj destylacyi materyi zwierzęcych, wydziela się cały prawie ich azot pod postacią węglanu amonu. Tu głównie należą kości, róg (kopyta końskie i wołowe, odpadki od wyrobów rogowych), odpadki skór (z ogona, głowy, nóg, przy garbowaniu), padlina, kał ludzki i zwierzęcy i t. d. Te produkty przy suchéj destylacyi rozpadają się na wodę, węglan amonu, cyjanek i siarek amonu; oléj zwierzęcy albo tak zwany oléj z kości, w którym Anderson wykrył oprócz szeregu zasad organicznych jeszcze niezupełnie poznanéj budowy cząsteczkowéj, szereg zasad należących do szeregu etylowanych amonijaków organicznych jak pirydyna (C_5H_5N), pikolina (C_6H_7N), lutydyna (C_7H_9N), kollidyna ($C_8H_{11}N$), które poczynając od pikoliny są izomernemi z etenylowanemi amonijakami. Część organiczna materyi zwierzęcych zawiera od 12—18% azotu, i tak np. chrząstka kostna 18%; daléj kości zawierają około 6 proc. azotu, róg bawoli zawiera 17 proc., łachmany wełniane około 10%; stara skóra 6—7 proc. azotu i t. d. Ilość otrzymanego amonijaku przy destylacyi tych produktów zależy nietylko od ich jakości, ale jeszcze i od szybkości i temperatury destylacyi. Węglan amonu tworzący się jako główny produkt, po części osa-

dza się w naczyniach oziębiających w stanie stałym *(sal cornu cervi)*, a po części rozpuszcza się w odchodzącéj wodzie (*spiritus cornu cervi*).

Wyrób soli amonowych za pomocą destylacyi materyj zwierzęcych, dawniéj rozwijany z całą usilnością jako stanowiący największe źródło soli amonowych, obecnie od czasu rozpowszechnienia się przerabiania wody smołowéj, upadł prawie zupełnie i dziś istnieje tam tylko, gdzie głównym celem jest wyrób węgla z kości, żółtego cyjanku potasu, lub fosforu. Co więcéj w każdym z tych wypadków wyrób soli amonowych uważa się tylko jako nieunikniony ciężar. Materyje zwierzęce takie jak np. kości zwęglają się w cylindrach żelaznych zupełnie podobnych do cylindrów służących do suchéj destylacyi węgla kamiennego przy wyrobie gazu do oświetlania, a uchodzące produkty zbierają się w obszernych odbieralnikach. Fig. 115 przedstawia jeden z takich przyrządów. Cylindry destylacyjne *a*, *a*, *a*, *a*, *a*, wmurowane w piec *A* tylnym swym końcem połączone są z rurami *c*, *c*, które-

Fig. 115.



mi uchodzą odpędzone lotne produkty i gazy z retort, do pierwszéj izby ołowianéj *B*. Części niezagęszczone w téj pierwszéj izbie osadzają się w następnéj *C*. Massa stała (*sal cornu cervi*) zebrana w tych izbach oczyszcza się za pomocą sublimowania w naczyniach żelaznych *D*, *D*, zamkniętych obszernemi pokrywami ołowianemi. Destylując nie kości lecz inne materyje zwierzęce jak róg, gałgany wełniane, odpadki skórne w celu otrzymywania żółtego cyjanku żelaza, nie otrzymuje się stałego węglanu amonu, lecz ciecz amonijakalną, gęstości 13—15° B., którą daléj przerabia się w rozmaity sposób, albo wprost zobojętniając kwasem siarczanym lub solnym na odpowiednie sole, albo używając jéj do innych celów. I tak np. Gentele podaje następujący projekt wyrabiania fosforu nie oddzielnie lecz w połączeniu z wyrobem żółtego cyjanku potasu, kleju i salmijaku. W tym celu materyje zwierzęce poddane destylacyi dostarczają węglanu amonu i węgla do wyrobu cyjanku żółtego; kości wyciągnięte kwasem solnym dostarczają chrząstki służącéj do wyrobu kleju; roztwór fosforanu wapnia w kwasie solnym traktowany świeżo otrzymanym węglanem amonu osadza fosforan wapnia służący do wyrobu fosforu, a pozostający roztwór po odparowaniu wydaje salmijak.

Gdzie pozwalają na to warunki miejscowe, do wyrobu salmijaku używają ługów pokrystalicznych z solanek lub wody morskiéj, lub z karnalitu przerabianego na chlorek potasu, zawierających wiele chlorku magnezu, traktując je otrzymanym roztworem węglanu amonu. Liczne projekta podawane przez Dyara, Hemminga,

Schloesinga i innych, aby otrzymywać jednocześnie salmijak i węglan sodu przeprowadzając kwas węglany przez roztwór chlorku sodu w wodzie zawierającéj węglan amonu, zaledwie zasługują tu na wzmiankę. W ostatnich czasach E. Solvay i Gerstenhöfer przeprowadzili je technicznie.

Amonijak z buraków. 11) Przy gotowaniu soku z buraków wydziela się obficie amonijak, który przerabia się na siarczan amonu. Ten amonijak jest produktem rozkładu kwasu asparaginowego i betainy. Fabryka rocznie przerabiająca 200,000 cntr. buraków (według Renarda, 1869 roku) mogłaby otrzymywać przytém jako produkt poboczny do 877 cntr. siarczanu amonu.

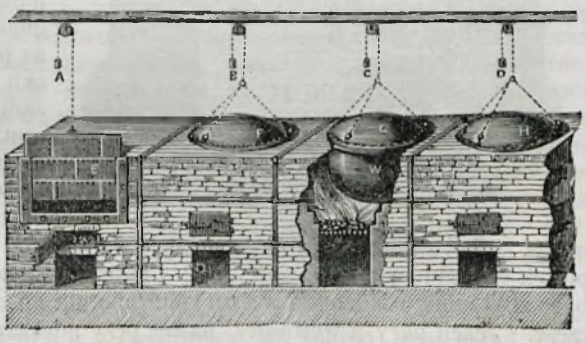
Sole amonowe ważne w przemyśle. Salmijak (chlorek amonu) NH_4Cl czyli NH_3ClH zawiera w 100 częściach:

amonijaku NH_3—31,83 } kwasu solnego ClH—68,22 } albo { amonu (NH_4)—33,75 { chloru Cl—66,25.

Pierwotnie poczynając od XIII wieku, aż do drugiéj połowy XVIII stulecia, wszystek prawie salmijak przychodził z Egiptu. Tam otrzymywano go paląc kał wielbłądów, który w Egipcie służy jako materyjał opałowy. Pokarm wielbłądów składa się przeważnie z roślin zawierających znaczne ilości soli. Salmijak znajduje się po części już gotowy w kale wielbłądzim, po części zaś tworzy się dopiéro przy paleniu tegoż w skutek rozkładu zawartych w nim związków azotowych i chlorków sodu i potasu. Cały salmijak tworzący się przy paleniu kału wielbłądziego wysuszonego na słońcu, zgromadza się w sadzy, którą zbiera się starannie i zawarty w niéj salmijak wydziela za pomocą sublimacyi.

Na podstawie doświadczenia dokonanego w Egipcie, próbowano i w Europie otrzymywać salmijak, paląc z chlorkiem sodu wysuszone odchody zwierzęce i ludzkie. W Europie najpierw otrzymywano salmijak przy suchém przepędzaniu wytłoczyn olejowych, a następnie z sadzy węgla smolistego (*Pechkohle*, lignit smołowy). Pierwszą fabrykę salmijaku w Niemczech założyli bracia Gravenhorst w Brunświku (1759 r.). Obecnie otrzymuje się salmijak z amonijaku wydzielającego się przy suchém przepędzaniu węgla kamiennego, kości, przy destylacyi przegniłego moczu. Jak to wyżéj było już szczegółowo opisaném, otrzymuje się salmijak zobojętniając kwasem solnym wodę smołową; również tworzy się salmijak jako produkt poboczny przy wyrobie kleju i fosforu (patrz wyżéj), z węglanu amonu i chlorku sodu, ługów pokrystalicznych zawierających chlorek magnezu, a nakoniec rozkładając siarczan amonu chlorkiem sodu. Salmijak otrzymany w jakikolwiekbądź z powyżéj wzmiankowanych sposobów, dla oczyszczenia musi być przesublimowany. Sublimacyja dokonywa się w kotłach (Fig. 116) zbudowanych z płyt z lanego żelaza, silnie ze sobą znitowanych i wyłożonych cegłą z gliny ogniotrwałéj. Ognisko znajduje się bezpośrednio pod kotłem. Po naładowaniu i ubiciu salmijaku w kotle, rozpoczyna się lekkie podgrzewanie dopóki salmijak nie utraci całéj wilgoci, następnie

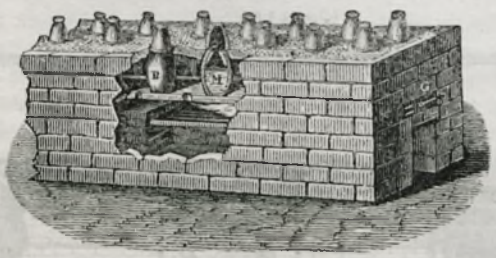
Fig. 116.



przykrywa się kocioł pokrywą (*F*, *G* i *H*) z lanego żelaza, mającą postać wypukłego szkiełka zegarowego i ogrzewa się znacznie silniéj. Pokrywy żelazne można z łatwością wznosić i opuszczać za pomocą windy *B*, *C* i *D*. Zamiast takich pokryw można używać pewnego rodzaju kap ołowianych, posiadających u góry otwór luźno zamykany żelaznym drążkiem. Aby ciśnienie wywierane w kotle podczas sublimacyi nie zerwało pokrywy, obciąża się ją ciężarkami lub umocnia innym jakim sposobem na kotle. Na ogrzewanie należy zwracać jak najpilniejszą uwagę, albowiem jeżeli temperatura jest zanizką, nie otrzymuje się zbitego, twardego, przezroczystego salmijaku lecz lekki i nieprzezroczysty, a przy zawysokiéj temperaturze zwęglają się materyje organiczne towarzyszące surowemu salmijakowi i przezto szkodliwie zanieczyszczają otrzymywany produkt. Doświadczenie okazało że najlepiéj jest używać do sublimowania naczyń jak największych (2½—3 mtr. wewnętrznéj średnicy). Sublimowanie nie powinno być prowadzone do samego końca, lecz należy zastawiać w kotle warstwę surowego salmiaku grubą przynajmniéj na 10—12 centymetrów. Odsublimowany salmijak odbija się z przykrywy i za pomocą hebla uwalnia od przylegających do niego zanieczyszczeń. Niekiedy przy piecu służącym do sublimowania salmijaku znajduje się jeszcze suszarka (jak ją przedstawia fig. 116) zamykana za pomocą zasuwy *E* i przeciwwagi *A*. Służy ona do poprzedniego wysuszenia salmijaku przed naładowaniem nim kotłów. Sublimacyja trwa od 5—9 dni, lecz zwykle otwierają się kotły już 7-go dnia.

Obecnie częściéj sublimuje się salmijak w garnkach lub kotłach szklannych. Wtedy jednak najpierw mięsza się go ze sproszkowanym węglem zwierzęcym i jak najdokładniéj suszy w glinianych lub ołowianych parownicach, a dopiéro następnie sublimuje. Naczynia do sublimowania mają kształt glinianych garnków (fig. 117), *M* i *B* (wysokość ich wynosi 50 centymetrów), które ustawiają się na sklepieniu ogniska *G* w dwa szeregi, a następnie wszystkie przykrywają się płytą żelazną, w któréj znajdują się otwory odpowiadające miejscu i wielkości garnków, tak że tylko wierzchnie ich części wystają na zewnątrz. Te wierzchnie części przykrywają się innemi małemi garnkami, a nadto cała pokrywa żelazna jeszcze obsypuje się piaskiem aż po dolny brzeg wierzchnich garnków. Jeżeli do sublimowania używa się kolb szklannych, to powinny mieć 60 centymetrów wysokości i około 30 centym. średnicy, a przytém dno nieco spłaszczone. Szyje kolb tych są odcięte w swéj nasadzie. 16 takich kolb ustawia się w dwa rzędy w piecu galeryjowym w kąpielach piaskowych. Każda kolba jest zanurzona w piasku do dwóch trzecich i zawiera 9 kilogramów wysuszonego salmijaku z węglem. Nadto kolby powleczone są aż prawie do wierzchu warstwą piasku, grubą na palec, a otwór ich zamyka się tafelką ołowianą. Z początku ogrzewania pozostawia się je otwarte, aby pary salmijaku wypędziły zawarte w nich powietrze, następnie jednak starannie się je zamyka. Skoro tafelka ołowiana pokryje się szklistą massą salmijaku, odgarnia się piasek obsypujący górną część kolby i pilną uwagę zwraca się na to, aby tafelki nie były zbyt silnie osadzone i w tym celu robotnik od czasu do czasu odbija dolną ich część. Jeżeli pary z wewnątrz, nawet przy uderzaniu w te tafelki nie mają siły dostatecznéj do ich podniesienia, to pozostawia się kolby przez czas jakiś tak zamknięte, aby sublimujący się salmijak utworzył mniéj więcéj zbitą szklistą massę.

Fig. 117.



Jednakże zupełnemu zamknięciu otworu kolby przeszkadza się rozdzierając ostro zakończonym prętem żelaznym tworzącą się skorupę. Po 12—16 godzinach kończy się sublimowanie, tafelki ołowiane zastępuje się zwykłym korkiem, a kąpiel powolnie się studzi. Podczas stygnięcia salmijak silnie się rozszerza i rozsadza kolby, a po wydobyciu nożem z ich skorup uwalnia się od zewnętrznych zanieczyszczeń. W ten sposób odsublimowany salmijak jest krystaliczny i zupełnie biały. Jeżeli idzie o otrzymanie salmijaku zupełnie wolnego od żelaza, to należy przed sublimowaniem zmięszać go z 3 proc. fosforanu amonu lub 5 proc. fosforanu wapnia. Tym sposobem chlorek żelaza zostaje rozłożony na nielotny fosforan żelaza, a sublimuje się tylko salmijak zupełnie żelaza nie zawierający.

Salmijak napotykany w handlu jest albo s u b l i m o w a n y, albo k r y s t a l i z o w a n y. Pierwszy tworzy soczewkowate bryły ważące od 5—15 (a angielskie nawet do 50) kilogrm., białe, wpółprzezroczyste, połysku tłustego, budowy włóknistéj, za uderzeniem wydające dźwięk. S a l m i j a k k r y s t a l i c z n y czyli k w i a t s a l m i j a k o w y, otrzymuje się zarabiając salmijak oczyszczony i przekrystalizowany ze stężonym roztworem salmiaku na gęstą breję, a następnie w tym stanie ubijając go w formy takie same jakie używają się do cukru, zrobione z massy porcelanowéj, lub polerowanego żelaza. Formy te pozostawia się do ocieknięcia i nakoniec po wyjęciu z form suszy, zawija w papier i puszcza w handel. Salmijak używa się w znacznéj ilości w medycynie, w przemyśle zaś do cynowania i cynkowania miedzi, żelaza, mosiądzu i do lutowania. Oprócz tego ma on zastosowanie w farbiérstwie; daléj używa się do wyrobu gąbki platynowéj, kitu żelaznego (1 cz. salmijaku, 2 cz. siarki i 50 cz. opiłek żelaznych), amonijaku i innych przetworów amonowych.

Siarczan amonu. S i a r c z a n a m o n u $SO_4(NH_4)_2 = SO_2 \begin{matrix} ONH_4 \\ ONH_4 \end{matrix}$ znajduje się w naturze w małéj bardzo ilości pod postacią minerału zwanego m a s c a g n i n, większe zaś nieco ilości znajdują się obok kwasu bornego w Toskanii i jako składowa część b o u s s i n g a u l t i t u (patrz wyżéj).

Jak już wyżéj było opisaném siarczan amonu otrzymuje się za pomocą zobojętniania kwasem siarczanym węglanu amonu i amonii z wody smołowéj, z produktów suchéj destylacyi kości i z przegniłego moczu, albo téż za pomocą rozkładu węglanu amonu gipsem lub siarczanem żelaza. Siarczan amonu otrzymany z wody smołowéj przedstawia zwykle brunatne kryształy, które można oczyścić, albo za pomocą powtórnego rozpuszczania, odfiltrowania przez węgiel zwierzęcy i następnego wykrystalizowania, albo téż za pomocą wyczerpywania kryształów osadzających się podczas odparowywania stężonego roztworu i następnie odsączania w koszach, oraz dokładnego wysuszania na taflach szamotowych. Poczém massa krystaliczna rozpuszcza się, odfiltrowywa i poddaje krystalizacyi. Przy otrzymywaniu siarczanu amonu należy zwrócić uwagę na to, iż węglan amonu nasycony kwasem siarkawym (otrzymanym np. przy wyprażaniu pirytów, blendy cynkowéj i t. d.) zwolna przechodzi pod działaniem powietrza w siarczan amonu. Sól ta jest najważniejszą ze wszystkich soli amonowych, stanowi bowiem punkt wyjścia do otrzymywania wszystkich innych: a mianowicie salmijaku, węglanu amonu, amonii gryzącéj i t. d. Bezpośrednio siarczan amonu znajduje obszerne zastosowanie do wyrobu ałunu amonijakalnego i nawozów sztucznych. Prócz tego polecają jeszcze roztwór siarczanu amonu (1 : 10) do odbierania własności palnych materyjom łatwo zapalnym.

Węglan amonu. W ę g l a n a m o n u (półtorowęglan amonu) ma skład $C_3O_8(NH_4)_4$, albo $2([NH_4]_2CO_3 + CO_2)$. Otrzymuje się albo wprost z produktów suchéj destylacyi kości, albo téż przepędzając kredę z salmijakiem. O pierwszéj z tych

metod mówionem już było powyżéj, tu tylko wspomnieć należy, iż otrzymany węglan (*sal cornu cervi*) jest zanieczyszczonym nieco materyjami smołowemi i musi być od nich uwolnionym za pomocą sublimacyi. W celach farmaceutycznych zwykle otrzymuje się węglan amonu drugim sposobem, albo co lepiéj jeszcze za pomocą destylacyi siarczanu amonu z krédą. Najlepiéj udaje się sublimacyja, jeżeli ogrzewać 4 cz. krédy, 4 cz. siarczanu amonu i 1 cz. proszku węgla drzewnego i podnosić temperaturę kotła zwolna aż do ciemnéj czerwoności, przyczém otrzymany produkt jest biały i czysty. Amonijak wydzielający się przy téj sublimacyi można wprowadzać do wieży koksowéj z kwasem siarczanym lub wodą, jeżeli chcemy przytém otrzymać wodną amoniję. K u n h e i m otrzymuje węglan amonu destylując salmijak z węglanem barytu, przyczém otrzymuje się chlorek barytu jako produkt poboczny. Świeżo otrzymany węglan amonu jest massą krystaliczną, białą, półprzezroczystą, na powietrzu traci amoniak i na powierzchni swéj pokrywa się kwaśnym dwuwęglanem amonu CO_3NH_4H (czyli $CO\begin{matrix}ONH_4\\OH.\end{matrix}$). Ten ostatni łatwo rozeznać, gdyż przedstawia się jako lekka powłoczka z drobniutkiego proszku krystalicznego, którą łatwo można zgarnąć i zmieść z pozostałéj massy. Z powodu silnego zapachu amonijakalnego, węglan amonu nazywają s o l ą ś m i e r d z ą c ą (*Riechsalz*). Nieoczyszczony węglan amonu służy jako materyjał surowy do wyrobu innych soli amonowych; daléj używanym bywa w podobnych celach jak wodan amonu, a więc jako woda do czyszczenia (*Fleckwasser*), do rozpuszczania tłuszczów, do robienia wyciągów z mchów, przy otrzymywaniu orseilli i t. d. Czystego węglanu amonu używa się w medycynie, a nadto przy pieczeniu ciast, zamiast drożdży. Dwuwęglan amonu strąca z nasyconego roztworu soli kuchennéj dwuwęglan sodu, na tym odczynie zasadza się otrzymywanie sody wprost z soli kuchennéj (patrz wyżéj proces amonowy).

Azotan amonu. A z o t a n a m o n u otrzymuje się w skutek podwójnego rozkładu siarczanu amonu z azotanem potasu. W ten sposób utworzony siarczan potasu poddaje się krystalizacyi, a w ługu pokrystalicznym pozostaje azotan amonu, który rozpuszcza się w wodzie nadzwyczajnie łatwo, a przy dalszém odparowaniu krystalizuje, podobnie jak saletra w długie słupy sześciokątne. Rozpuszczając się w wodzie azotan amonu sprowadza tak znaczne obniżenie temperatury, iż jako tak zwana s ó l z a m r a ż a j ą c a (*Gefriersalz*) służy do wyrobu lodu w umyślnie do tego zbudowanych maszynkach. Przy ogrzewaniu rozpada się na podtlenek azotu i wodę: $NO_3NH_4 = N_2O + 2H_2O$ i z tego względu powinienby znaleźć zastosowanie przy wyrobie mięszanin wybuchających. Podług H. S p r e n g e l a (1874 roku) wilgotnienie łatwe téj soli w tym razie możnaby usunąć robiąc patrony hermetyczne lub zalewając je parafiną.

Siarek amonu. Siarek amonu NH_4HS mający ważne zastosowanie w chemii analitycznéj, otrzymuje się na małą skalę przepuszczając siarkowodór w gryzącą amoniję, fabrycznie zaś (podług S p e n c a) mięszając siarczan amonu z podwójną ilością odpadków sodowych, poddając działaniu pary wodnéj i zagęszczając produkty otrzymane.

W y r ó b m y d ł a.

Mydło w ogólności. Mydło w zwykłém znaczeniu tego wyrazu, jest produktem działania alkalijów gryzących na tłuszcze i głównie się składa ze stearanu, palmitanu i olejanu potasu i sodu. Jakkolwiek już od bardzo dawnego czasu mydło było w użyciu, to jednakże racyjonalny jego wyrób datuje dopiéro od chwili,

gdy Chevreul w swém klasycznem dziele przedstawił naturę tłuszczów, a z drugiéj strony gdy rozwinął się wyrób sody sztucznéj. Tym sposobem wyrób mydła nie będąc już zależnym od słabéj produkcyi potażu i sody barilla, salicor, kelpu i wareków, wkrótce do tak ogromnego przyszedł stopnia rozwoju, o jakim przedtém nawet nie marzono. Co więcéj, jako potężna dźwignia fabrykacyi sody, wyrób mydła jest jedną z najważniejszych gałęzi przemysłu chemicznego w ogóle.

Materyjały surowe do wyrobu mydła. Materyjały surowe służące do wyrobu mydła są dwojakiego rodzuju t. j.: tłuszcze i roztwory alkalijów gryzących, czyli ługi.

Najważniejsze tłuszcze są następujące:

Oléj palmowy. Jestto tłuszcz roślinny pochodzący z owoców niektórych rodzajów palm jak *Avoira Elais* albo *Elais guianensis*, a według innych z *Cocos butyracea*, *C. nucifera* i *Areca oleracea* rosnących w Gwinei i Gujanie. Ma on barwę czarwonawo żółtą, konsystencyję masłowatą, zapach ostry lecz przyjemny, nieco przypominający korzeń fijołkowy; świeży topi się przy 27°, lecz późniéj punkt topliwości podnosi się do 31—36°, albowiem tłuszcze zawarte w nim po niejakim czasie rozpadają się na glicerynę i wolne kwasy tłuszczowe. Głównie składa się z palmityny i oleiny. Palmityna długo mięszana z margaryną przy działaniu alkalijów rozpada się na glicerynę i palmitan użytego alkali.

$$\left.\begin{array}{l}\text{palmityna (trzypalmitan glicerylu) } C_3H_5 \begin{matrix}OC_{16}H_{31}O\\OC_{16}H_{31}O\\OC_{16}H_{31}O\end{matrix}\\ \text{potaż (wodan tlenku potasu) } 3\left(O>\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right)\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l}\begin{matrix}OH\\C_3H_5OH\\OH\end{matrix} \text{ gliceryna}\\ 3\,C_{16}H_{31}O \\ \quad | \\ \quad OK \text{ palmitan potasu.}\end{array}\right.$$

Kwas palmitowy często bywa brany za podobny do niego kwas stearowy; ten ostatni jest stały, biały, krystaliczny i topi się przy 62°. Często oléj palmowy zawiera do 33 proc. wolnego kwasu palmitowego, a nawet i ta ilość wzrasta jeszcze w miarę starości oleju. Czerwono żółty farbnik oleju palmowego nie ustępuje przy zmydlaniu i dlatego mydło otrzymane z oleju palmowego (mydło palmowe) posiada odcień żółty. Jeżeli jednak farbnik ten zniszczy się za pomocą środków chemicznych jak np. działaniem dwuchromianu potasu i kwasu siarczanego (tak zwane bielenie oleju palmowego), to otrzymane mydło jest białe.

Oléj illipe albo bassiowy jest bardzo podobny do oleju palmowego i otrzymuje się za pomocą wytłaczania z nasion drzewa rosnącego na Himalajach zwanego *Bassia latifolia*. Oléj ten jest żółty, lecz wystawiony na działanie światła, zwolna bieleje i ma zapach słaby nie odrażający. Przy temperaturze zwyczajnéj posiada konsystencyję masłowatą, cięż. wł. 0,958, topi się przy 27—30°, rozpuszcza się mało w alkoholu, łatwo w eterze; potaż i soda łatwo go zmydlają i wydzielają z niego kwas olejowy i dwa inne stałe kwasy tłuszczowe o różnym punkcie topliwości. Za ten oléj niekiedy bywa branym oléj, albo masło galamowe (*Galambutter*) z *Bassia butyracea*, lecz to ostatnie jest czerwieńsze i topi się już przy 20—21.° Oléj bassiowy pochodzi ze środkowéj Afryki i zresztą jest zupełnie podobny w swém zachowaniu się do oleju palmowego. Obok tych olejów stoi oléj karapowy (*Carapaöl*) z oleistych ziarn pewnéj rośliny z rodzaju *Persoonia*, palmy rosnącéj na brzegach Bengalu i Koromandelu, a także i łój malarski (*Vateria talg*, *Pineytalg*) otrzymany z owoców *Vateria indica*. Pierwszy jest jasno żółty i przy 18° rozdziela się na oléj i stały tłuszcz, drugi zaś jest białawo żółty, woskowaty i topi się przy 35°. Obecnie świeżo zastosowano do wy-

robu mydła łój mafurowy (*Mafurratalg*), który mieszkańcy Mozambiku otrzymują z ziarn rośliny zwanéj *Mafurra* albo *Maturra*, mało znanéj dotąd w Europie. Ziarna te są wielkości małych ziarn kakao, a tłuszcz otrzymuje się z nich za pomocą wygotowania. Ziarna mafurry sprowadzają się jednakże nietylko z Mozambiku, ale i z Madagaskaru i wyspy Réunion. Tłuszcz mafurowy jest żółtawy, pachnie podobnie do masła kakaowego i łatwiéj topi się jak łój zwyczajny. Tłuszcz z nasion *Brindonia indica*, który w Goa służy na pokarm, do oświecania mieszkań i do wyrobu mydła, topi się przy 40° i nie rozpuszcza się w zimnym, a bardzo mało we wrzącym alkoholu.

Oléj kokosowy otrzymuje się z oleistych ziarn orzechów kokosowych (*Cocos nucifera*, *C. butyracea*), rosnących w Indyjach Przed i Zagangesowych a szczególniéj w Bengalu, na półwyspie Malabarskim, wyspie Ceylon i na wyspach Maledywskich, a oprócz tego i w Brazylii, wyprażając i wygotowując te ziarna. Jednakże w najnowszych czasach otrzymują go też w Niemczech ze sprowadzonych ziarn, wyciągając z nich oléj za pomocą siarku węgla. Oléj kokosowy jest biały, konsystencyi smalcu wieprzowego, lecz łuskowatéj powierzchowności i zapachu nieprzyjemnego, topi się przy 22°, a krzepnie przy 18—20°. Głównie składa się z właściwego tłuszczu zwanego kokcyninem i z oleiny. Pierwszy przy zmydleniu rozpada się na glicerynę i kwas kokcynowy (kokostearowy), składu $C_{13}H_{26}O_2$ czyli $C_{12}H_{25}(COOH)$. W. Wicke ekstrahując sprowadzane ziarna kokosowe tak zwane w handlu Copperah otrzymuje do 61,57% tłuszczu. Od mniéj więcéj 20 lat oléj kokosowy stał się jednym z najważniejszych dla mydlarstwa produktów, albowiem szczególniéj nadaje się do wyrobu tak zwanego mydła pełnego (*gefüllte Seife*).

Łój otrzymuje się wytapiając tłuszcz wołowy i owczy, a mianowicie nagromadzający się w jamie brzusznéj tych zwierząt. Twardość tłuszczu jest rozmaita i zależy od rodzaju i sposobu żywienia zwierząt z jakich tłuszcz pochodzi. Najtwardszy jest, jeżeli pożywieniem zwierząt były materyje suche, najmiękkszym zaś jeżeli stanowiły je odpadki z gorzelni i browarów. Rossyjski łój jest twardszy jak niemiecki z powodu dłużéj w Rossyi dawanego suchego pokarmu (przeszło 8 miesięcy). W ogólności łój topi się przy 37° i zawiera na wagę do 75 proc. stałego tłuszczu, mianowicie złożonego ze stearyny, oleiny i palmityny, t. j. trzystearanu, trzyolejanu i trzypalmitanu glicerylu. Łój zbyt długo przechowywany przed swém wytopieniem z tkanki zwierzęcéj, nabiera nadzwyczajnie nieprzyjemnego zapachu i ciemnéj barwy. Oddzielenie łoju od tkanki zwierzęcéj może być dokonaném w dwojaki sposób, t. j. albo wprost za pomocą wytapiania, w skutek czego błony zwierzęce zsychają się, kurczą i pozbywają się zawartego łoju; albo też za pomocą zupełnego lub częściowego zniszczenia błon zwierzęcych środkami chemicznemi, t. j. kwasem siarczanym, kwasem azotnym lub ługiem alkalicznym. Jedną z najlepszych metod do tego służących jest podana przez d'Arceta polegająca na działaniu kwasu siarczanego w zamkniętych kotłach. Tym sposobem nietylko, że się otrzymuje większą ilość lepszego łoju, ale nadto kwas siarczany niszczy wydzielające się pary i w ten sposób tamuje ich szkodliwe działanie. Przy używaniu kotła zamkniętego odprowadza się wydzielające się pary albo do ogniska, albo do przyrządów umyślnie przeznaczonych do ich zagęszczania. Według d'Arceta na 100 części łoju porzniętego w kawały używa się 1 część kwasu siarczanego i 50 cz. wody. Gdy przy zwykłém wytapianiu strata łoju wynosi do 15 proc., to przy metodzie d'Arceta dochodzi zaledwie do 5—8 proc.

Smalec wieprzowy z powodu swéj wysokiéj ceny mało znajduje w Europie zastosowania, lecz za to bardzo jest używany w północnéj Ameryce a mianowicie w Cincinati, gdzie jest nadzwyczajnie wielka produkcyja tego smalcu.

W Cincinati tłuszcz wieprzowy fabrycznie rozdzielają na stały tłuszcz (około 42—44 proc.) i płynny olej smalcowy (*lardoil*), wynoszący około 56—58%. Ostatni ma podobno w Ameryce być używanym do podrabiania oliwy.

Oliwa otrzymuje się z oliwek, owocu drzewa oliwnego (*Olea europaea*), należącego do familii jaśminowatych i rosnącego w Prowancyi, we Włoszech, Hiszpanii, na północnych wybrzeżach Afryki i t. d. Dobroć oliwy wymaga, aby oliwki były zbierane w odpowiednim do tego czasie, t. j. w miesiącu listopadzie i grudniu. Tylko oliwki zupełnie dojrzałe dostarczają oliwy nie zostawiającéj żadnego nieprzyjemnego smaku; oliwki niedostatecznie dojrzałe dostarczają oliwy smaku cierpkiego, gorzkiego, zbyt zaś dojrzałe wydają oliwę gęstą i łatwo jełczejącą. W południowéj Francyi przy otrzymywaniu oliwy postępuje się w następujący sposób: dojrzałe oliwki za pomocą odpowiednich młynów rozcierają się na pewien rodzaj gęstwy, którą ładuje się w kosze lub worki z rogoży lub końskiego włosia i wkłada pod prassę. Oliwa otrzymana przy pierwszém prasowaniu jest najlepsza i nosi nazwę oliwy dziewiczéj (*Jungfernöl, huile vierge*), a pozostała breja zawiera jeszcze znaczną ilość oliwy, którą aby otrzymać oblewa się gęstwę wrzącą wodą i powtórnie poddaje prasowaniu. Oliwa otrzymana przy tém drugiém prasowaniu posiada wprawdzie jeszcze barwę pięknie żółtą, lecz łatwiéj już ulega zjełczeniu niż dziewicza. Niektóre gatunki téj oliwy używają się przy tureckiém farbowaniu na czerwono i do tłuszczenia wełny. Oliwa używana do pierwszego celu nazywa się Tournantöl, a służąca do drugiego celu, t. j. do tłuszczenia wełny Lampantöl. Oléj turnantowy ma odczyn kwaśny, a więc zawiera wolne kwasy; jest gęsty, mętny, zjełczały i z węglanami alkalijów wydaje emulsyję przy farbowaniu tureckiém nazywaną białą kąpielą (*Weissbad*) [1]). Pomimo dwukrotnego wyprasowania pozostałe wytłoki oliwkowe (*grignons*), zawierają jeszcze wiele oliwy i w tym celu raz jeszcze zmielone idą po raz trzeci pod prassę, a otrzymana ztąd oliwa (*Nachöl*) służy do wyrobu mydła. Od kilku lat ostatnich w rozmaitych miejscach nad prasowanie przekładają wydzielanie oliwy z oliwek za pomocą siarku węgla.

Tran otrzymuje się odsączając lub wygniatając niektóre części organizmu ryb (np. wątroby stokfisza), lub rozmaitych zwierząt ssących należących do familii fok i rzędu wielorybów. Tran posiada c. wł. 0,927 przy 20° i jest gęstym olejem, który przy 0° osadza się w części jako stały tłuszcz. Część płynna i stała łatwo zmydlają się i zawierają oprócz palmityny i oleiny jeszcze połączenia gliceryny z kwasem waleryjanowym (pierwéj przez Chevreula uważanym za osobny kwas delfinowy) i innemi kwasami tłuszczowemi. Tran jest ważnym materyjałem nietylko do wyrobu mydła, lecz i do utłuszczania skór przy różnych z nich wyrobach i t. d.

Oléj konopny otrzymuje się z nasion zwyczajnych konopi (*Cannabis sativa*). Nasiona te zawierają do 25 proc. oleju, który świeżo wytłoczony posiada barwę jasno zieloną, późniéj przechodzącą w brunatną. Służy głównie do wyrobu szarego mydła.

Oléj lniany otrzymuje się z nasion lnu (*Linum usitatissimum*), które zawierają go do 22 proc. Jego c. wł. wynosi 0,9395 przy 12°. Zawiera on nieco palmityny, lecz głównie jest glicerydem właściwego kwasu (lnianoolejowego) i z łatwością się zmydla.

---

[1]) W cysternach, w których przechowuje się wodę używaną przy prasowaniu oliwek, osadza się jeszcze gęsty nieczysty olej, tak zwany *Huille d'enfer*.

Oléj rycynowy z *Ricinus communis* wzachowaniu swém jest zupełnie podobny do oleju kokosowego. Z powodu słabéj stosunkowo kultury tych krzewów, oléj niéma wielkiéj ważności dla wyrobu mydła.

Oléj rzepakowy wygotowany z alkalijami wydaje mydło złe, lecz według Aleks. Müllera przeprowadzony w rzepakoelaidynę (*Rapselaïdin*) wydaje znacznie lepsze mydło. Przemiana ta dokonywa się w następujący sposób: do kadzi drewnianéj na każdy centnar oleju dodaje się 1 funt kwasu azotnego, dorzuca kilka gwoździ i tak zakwaszoną ciecz starannie mięsza szpadlem drewnianym. Pod działaniem tworzącego się kwasu azotawego oléj tężeje, a gdy po upływie kilku tygodni już więcéj nie powiększa swéj twardości, można go wprost zmydlać ługiem sodowym.

Kwas olejowy surowy otrzymujący się w ogromnych ilościach jako poboczny produkt przy wyrobie świec stearynowych, jest bardzo cennym materyjałem do wyrobu mydła. Kwas taki jest zanieczyszczony nieco kwasem palmitowym i stearowym.

Nakoniec można tu jeszcze nadmienić, że kalafonija, massa żywicowata stanowiąca pozostałość przy pędzeniu terpentyny, przychodzi do Europy z Ameryki w znacznych ilościach jako surowy materyjał do wyrobu mydła żywicznego, mięszaniny kalafonii, mydła łojowego i olejowego zwanego mydłem żółtém [1]).

Ług. Drugi ważny surowy materyjał do wyrobu mydła stanowi ług, t. j. wodny roztwór wodanu tlenku potasu lub sodu (potażu lub sody gryzącéj). Ług jest ważnym nietylko z tego względu, że stanowi część składową mydła, lecz i z tego powodu, że pod jego działaniem następuje rozkład tłuszczów i tworzenie się mydła.

Zwykle mydlarz sam sobie wyrabia ług. Dawniéj wyrabiano go z popiołu drzewnego lub potażu, a obecnie najwięcéj z węglanu sodu, czyli sody. Zamiana węglanu potasu lub sodu na ług gryzący dokonywa się w zwykły sposób za pomocą wapna palonego. W nowszych czasach fabryki chemiczne zaczęły dostarczać mydlarzom sodę gryzącą, gotową już w stanie stałym, pod nazwą kamienia sodowego lub kamienia mydlarskiego (*Soda— Seifenstein*, patrz wyżéj).

Ług mydlarski z popiołu drzewnego otrzymuje się w następujący sposób: na wybrukowanéj ziemi popiół zarabia się z wodą, dopóki nie przyjmie konsystencyi ciastowatéj; następnie urabia się z niego kopiec i robi w nim niewielkie zagłębienie, w które nasypuje się $^1/_{10}$ — $^1/_{12}$ części wypalonego wapna i dodaje się tyle tylko wody, ile jest konieczném do zgaszenia dodanego wapna. Podczas gaszenia się wapna zakrywa się go popiołem, a gdy gaszenie się skończy, całą massę starannie się mięsza i następnie pomieszcza w ługowniku z klepek drewnianych lub z lanego żelaza, mającym formę beczkowatą. Z przedniéj strony tego ługownika tuż ponad dnem znajduje się kran, a wewnątrz na dnie leży krzyż drewniany gruby na 5 cali i dźwiga na sobie drugie dno, w którém porobione są liczne otwory tak, iż między temi dwoma dnami ług może się zbierać z łatwością. Tuż pod kranem znajduje się obszerna kadź z drzewa lub żelaza przeznaczona na zbiornik otrzymanego ługu. Massa ugnieciona w ługowniku przykrywa się słomą i nalewa świéżą wodą tak długo, aż się już nic więcéj nie rozpuszcza. Zwykle otrzymują się trzy rodzaje ługu: piérwszy ług tak zwany mo-

[1]) Prócz tego przybywająca kalafonija służy do klejenia massy papierowéj.

c n y albo m o c (*Feurer* albo *Meisterlauge*) zawiera 18—20 proc. potażu gryzącego; d r u g i (*Abrichtelauge*) już tylko 8—10 proc., a t r z e c i (tak zwany ług słaby) zaledwie 1—4 proc. KHO. Ten ostatni ług przy nowém ługowaniu używa się zamiast wody.

W północnéj Ameryce do zmydlania używają też glinkanu sodu (pod nazwą *Natrona rafined Saponifier*), otrzymywanego przy wyrobie sody z kryjolitu. Zamiast alkalijów gryzących do zmydlania, można też używać s i a r k u s o d u.

Teoryja tworzenia się mydła. Dawniéj sądzono, że tłuszcze mają własność łączenia się z alkalijami na mydła, dopóki C h e v r e u l nie zrobił odkrycia, że tłuszcze napowrót wydzielone z mydła wydają ciała posiadające inne własności, niż tłuszcze poprzednio użyte. Daléj C h e v r e u l znalazł, że tłuszcze składają się z nielotnych kwasów, a mianowicie palmitowego, stearowego i olejowego, a niektóre oprócz nich zawierają jeszcze lotne kwasy jak masłowy, kaprynowy, kaprylowy, kapronowy i waleryjanowy, i nadto wszystkim wspólną substancyę słodką, którą wprawdzie odkrył już S c h e e l e, jako tak zwaną s ł o d y c z o l e j o w ą (*Oelsüss*), ale która dopiéro przez C h e v r e u l a dokładnie zbadaną została i przez niego nazwana gliceryną.

Z badań B e r t h e l o t' a i innych chemików wypada, że wszystkie oleje i tłuszcze służące do wyrobu mydła są eterami gliceryny będącéj trójatomowym alkoholem składu $C_3H_8O_3$ czyli $C_3H_5(OH)_3$. Palmityna główna składowa część oleju palmowego ma skład: $C_3H_5\begin{matrix}OOCC_{15}H_{31}\\OOCC_{15}H_{31}\\OOCC_{15}H_{31}\end{matrix}$ gdyż kwas palmitowy ma formułę $C_{16}H_{32}O_2$ czyli $C_{15}H_{31}COOH$. Ztąd widać że palmityna jest gliceryną, w któréj 3 wodory hydroksylu są zastąpione grupą ($C_{15}H_{31}$ CO), przez ostatek (rodnik) kwasu palmitowego, czyli że palmityna jest obojętnym eterem kwasu palmitowego, trzypalmitanem glicerylu. Podobnież stearyna jest trzystearanem glicerylu, a oleina jest trzyolejanem glicerylu. Jeżeli tłuszcz, np. oléj palmowy zmydlany zostaje z sodą gryzącą, wtedy tłuszcz ten (t. j. eter gliceryny i kwasu palmitowego) rozpada się na alkohol (t. j. glicerynę) i sól sodową t. j. palmitan sodu (t. j. mydło), według następującego równania:

trzypalmitan glicerylu $C_3H_5(OOCC_{15}H_{31})_3$ } dają } $C_3H_5(OH)_3$ (gliceryna)
wodan tlenku sodu (soda gryząca) $3NaOH$ } } $(3C_{15}H_{31}COONa)$ (palmitan sodu).

Gliceryna wydzielająca się z tłuszczów podczas ich zmydlania, pozostaje w ługu i stanowi surowy materyjał do wyrobu tego tak cennego przetworu. Tłuszcze pochodzące z roślin, np. oléj palmowy, zawierają już wolne kwasy i naturalnie muszą się nierównie łatwiéj zmydlać niż tłuszcze zupełnie obojętne jak łój i oliwa, w których ług sodowy musi najpierw wywołać rozkład eteru na glicerynę i kwas tłuszczowy. Kwas olejowy otrzymywany jako produkt uboczny przy wyrobie świec stearynowych, można zamieniać na mydło już pod działaniem węglanów alkalicznych, podobnie jak i amerykańską kalafoniję właściwie będącą tylko pewnym kwasem żywicowatym (kwas pininowy składu $C_{20}H_{30}O_2$) i dlatego nie ulegającą właściwemu procesowi zmydlania, gdyż brak przy nim gliceryny. Rozkład tłuszczów działaniem alkalijów nie odbywa się gwałtownie i odrazu, lecz przechodzi zwolna przez szereg różnych faz. Z początku tworzy się tylko pewnego rodzaju emulsyja, następnie wydzielają się swobodne kwasy tłuszczowe, podtrzymywane w zawieszeniu w cieczy czas jakiś za pomocą innych substancyj; daléj kwasy te łączą się z alkalijami, tworząc początkowo mięszaninę soli kwaśnych, a następnie sole obojętne czyli mydło.

Tłuszcze zmydlane z wodanem tlenku potasu zawsze wydają mydła miękkie, gdy przeciwnie z wodanem tlenku sodu wydają mydła twarde i dlatego też w ogólności nawet mydła dzielą się na:

a) twarde czyli sodowe;
b) miękkie czyli potasowe.

Oprócz tego rozróżniają mydła według natury tłuszczu użytego do ich wyrobu, jako to: palmowe, kokosowe, tranowe, żywiczne, z kwasu olejowego, z łoju i t. d. Technicznie mydła sodowe (czyli twarde) dzielą się jeszcze na:

1) kernowe czyli ziarnowe (*Kernseife*);
2) szlifowane (*geschliffene Seife*);
3) pełne (*gefüllte Seife*).

Mydła kernowe tak nazywane dlatego, że po ich osadzeniu się z roztworów przy pomocy soli kuchennéj (t. j. za pomocą wysalania) ogrzewane do zawrzenia, stapiają się na jednorodną zbitą massę i wolną od wewnętrznych pęcherzyków, w któréj po ostygnięciu można wyśledzić delikatne smugi krystaliczne. Nieczystości zwykle w małéj ilości towarzyszące takiemu mydłu osadzają się na częściach mydła nie krystalizujących i tworzą tak zwaną naturalną morę (*Fluss* albo *Faser*). Najlepiéj wysolone mydło oddziela się najpierw od spodniego ługu, pod postacią napółpłynnych okrągławych kłębów lub ziarn. Mydło ziarnowe jest jedynie czystém mydłem, za pomocą ogrzewania zupełnie uwolnioném od gliceryny i wody, zwykle zatrzymującéj się wewnątrz mydła. Większa liczba mydlarzy nie wyrabia już teraz tego mydła. Mydło szlifowane albo gładkie otrzymuje się z ziarnowego wygotowując je z rozcieńczonym ługiem (robota ta nazywa się szlifowaniem mydła kernowego). Tym sposobem mydło ziarnowe przybiera pewną ilość wody i traci własność krystalizowania na swéj powierzchni (traci morę). Mydło szlifowane różni się od kernowego tylko obecnością znacznéj ilości wody i powierzchownością. Mydło pełne, obecnie najpowszechniéj używane, jest najgorszym gatunkiem mydła. Do wygotowywania tego mydła używa się tak słabego ługu, że mydło nie oddziela się od niego, lecz po ostygnięciu cała massa wraz z ługiem krzepnie i wchodzi w handel jako mydło. Tak otrzymywane mydło, pomimo że zawiera nader znaczną ilość wody i cały ług solny, nie zdradza tego powierzchownością swoją i nie traci na twardości. Szczególniéj do tego nadaje się mydło kokosowe, które nawet domięszane do innych mydeł (palmowego, łojowego i t. d.) podnosi w nich w wysokim stopniu tę własność i dlatego też od czasu rozpowszechnienia się mydła kokosowego, tak niepomiernie wzrósł wyrób mydła pełnego. Mydła tego rodzaju nieraz tak wiele zawierają wody, że nawet wyrób 250—300 części świéżego mydła ze 100 cz. tłuszczu uważa się jeszcze za rzecz zupełnie zwyczajną.

Główne rodzaje mydła.

Niemieckie ziarnowe mydło łojowe jest głównie mięszaniną stearanu i palmitanu sodu i najczęściéj otrzymuje się wprost zmydlając łój ługiem potażowym, a następnie przeprowadzając otrzymane mydło potasowe działaniem chlorku sodu (t. j. wysalając) w odpowiednie mydło sodowe.

Kocioł służący do wygotowywania mydła ma postać wywróconego kloca ostrokręgowego, jest więc u góry nieco szerszy, a u dołu nieco węższy; krawędź zaś podstawy jest złagodzona tak, że nie jest ostrym brzegiem, lecz stanowi łagodne przejście od cokolwiek wypukłéj ściany bocznéj do takiegoż dna. Tym sposobem dno posiada niejako formę wielkiego szkła zegarkowego. Jest ono zwykle zrobione z lanego żelaza, gdy górna część kotła ku górze lejowato rozszerzona czyli tak zwany sztурc (*Sturz*) jest z drzewa jodłowego lub też jak to w now-

szych czasach często się zdarza, jest prostém obmurowaniem wytynkowaném cementem. Szturc ma głównie na celu chronić od straty, gdy podczas odgotowywania massa się silnie burzy. Chcąc np. zmydlić 10 cntr. łoju nalewa się w kocioł około 500 litrów pierwszego ługu zawierającego do 20 proc. potażu (=1,226 c. wł.), dodaje łoju, przykrywa kocioł ruchomą pokrywą, gotuje przez 5 godzin, mięszając od czasu do czasu i dodając jeszcze po trochu piérwszego ługu. W tym stanie mydło jest galaretowate, nieco przezroczyste i tworzy tak zwany kléj mydlany (*Seifenleim*), który wtedy dopiéro posiada właściwą konsystencyję, gdy nie staje się rzadszym za dodaniem świeżego ługu i gdy z mięszadła nie ścieka kroplami, lecz ciągłym strumieniem, a wylany na taflę żelazną krzepnie w gęstą massę galaretowatą. Kléj mydlany tworzy się lepiéj skoro ług nie naraz wszystek nalewa się do kotła, lecz częściami do niego dodaje. Jednakże według Mèges-Mouriès'a można i naraz używać całą ilość ługu, lecz w tym razie łój musi być przedtém zarobiony na pewien rodzaj emulsyi, za pomocą ciał białkowatych lub gotowego już mydła, aby się mógł znajdować w stanie jak najdrobniejszych cząstek. Fr. Knapp i Albert Fricke okazali, że jest bardzo korzystnie tłuszcz z ługiem zarobić na dokładną emulsyję, którą przez czas jakiś pozostawia się w spokoju przy temperaturze 50°, a następnie dokonywa się samego zmydlenia za pomocą ogrzewania do zawrzenia. Z prac A. Fricke wypada, że gorsze gatunki oliwy w ten sposób traktowane dają mydła niczém nie ustępujące najlepszym handlowym w ten sam sposób otrzymanym. Ług sodowy używany do zmydlania zamiast ługu potażowego posiadać powinien 10—12° B. (=1,072—1,088 c. wł.). Po ukończeniu zmydlania przystępuje się do wysalania mydła i w tym celu, do świeżo otrzymanéj gorącéj jeszcze massy, dodaje się na każde 100 funt. łoju 12—16 funtów soli. Wrzenie potrzymuje się tak długo, dopóki kléj nie zsiądzie się na massę białą ziarnowatą, pod którą pływa ciecz klarowna, tak zwany ług spodni (*Unterlauge*), który wówczas dolnym otworem wypuszcza się z kotła, a jeżeli kocioł nie jest odpowiednio urządzony, to wyjmuje się mydło do obok stojących kadzi chłodniczych. Celem wysalania jest zamiana mydła potasowego na sodowe, a tworzący się przytém chlorek potasu pozostaje w ługu wraz z chlorkiem sodu, użytym w nadmiarze; oprócz tego przy wysalaniu uwalnia się mydło od nadmiaru wody, która pozostając przy następném dodawaniu ługu rozcieńczałaby go tak dalece, iż w końcu ustałoby całe jego działanie. Otrzymany w ten sposób kléj mydlany powraca napowrót do kotła i powtórnie wygotowywa się, lecz już z ługiem drugim. Mydło rozpuszcza się wtedy na klarowny kléj przeważnie już mydła sodowego, przyczém ciągle dodaje się potrochu ługu drugiego, a następnie znów wysala. Dawniéj gdy używano nie tak czystych jak obecnie materyjałów, potrzeba było wysalać 4—5 razy. Za pomocą wygotowywania mydło zbija się coraz bardziéj, staje się najpierw miękkie i pęcherzykowate, następnie skoro ustaje pienienie się massy, mydło zaczyna wrzéć w całéj massie t. j. wydzielać pary i gazy zachwycone do jego wnętrza i wtedy należy kléj przelać do kadzi w celu chłodzenia. Głównym celem tego drugiego wygotowywania jest odebranie mydłu własności burzenia się i wytopienie go na jednorodną massę wolną od wewnętrznych pęcherzyków. Ten ostatni cel osięga się jeszcze zupełniéj ubijając wyjęte mydło drągiem żelaznym, zanim ono ostygnie (*Kerben der Seife*). Tak ubijając mydło robi się je marmurkowatém i nadaje mu się tak zwanych migdałów czyli kwiatów. Gotowe mydło farbuje się, a następnie urabia w formy lub kraje w kawały W tym celu najpierw wypełnia się niém czworograniaste skrzynki z drzewa jodłowego tak zrobione, iż z łatwością można je następnie rozebrać, a przytém posiadające dno podziurawione pokryte płótnem, przez które przecieka ług jeszcze przymięszany do mydła. W najnowszych czasach do krajania tych kawałów za-

częto używać maszyny L e s a g e' a, powszechnie jednak odbywa się to za pomocą drutu. Pokrajane mydło suszy się w miejscach wystawionych na przewiew powietrza. 10 cntr. łoju daje przecięciowo $16^2/_3$ cntr. mydła, które wysuszone na powietrzu traci jeszcze do 10 proc. wody.

Ponieważ nawet przy powtórném wysalaniu część mydła potasowego pozostaje nie zmienioną na mydło sodowe, dlatego też mianowicie niemieckie mydła zawierają znaczną ilość mydła potasowego, które nadaje im właściwą przyjemną miękkość. Według A. C. O u d e m a n a zaledwie tylko połowa potasu zostaje zastąpioną przez sod.

Mydło z olejów drzewnych. M y d ł o z o l e j ó w d r z e w n y c h zwane także m a r s y l s k i é m lub h i s z p a ń s k i é m, otrzymuje się z oliwy w południowéj Europie, a mianowicie w krajach w których rosną drzewa oliwne. Do téj oliwy często dodają też i innych olejów, a mianowicie lnianego, makowego, sezamowego, arachowego (*Arachis hypogea*) z nasion bawełnianych i t. d. Do wyrobu mydła tego używa się dwojakiego rodzaju ługu: p i e r w s z y zawiera tylko sodę gryzącą i służy d o p i e r w s z e g o g o t o w a n i a czyli p o d g o t o w y w a n i a mydła; d r u g i zaś oprócz sody gryzącéj zawiera jeszcze i sól kuchenną i służy do zupełnego wydzielenia i klarowania kleju mydlanego. P o d g o t o w y w a n i e ma na celu przygotowanie pewnego rodzaju emulsyi, znanéj dawno już przed M è g e - M o u r i è s o tyle, że wiedziano iż znacznie ułatwia całkowitą zamianę na mydło, gdyż za jéj pomocą cząstki tłuszczu znajdują się zawieszone w wodzie w stanie bardzo wielkiego rozdrobnienia, zatém przystęp ługu jest ułatwionym i zupełniejszym, przezco ilość otrzymanego mydła znacznie się zwiększa. Ponieważ do zmydlania używa się sody gryzącéj, przeto dodawanie chlorku sodu (soli kuchennéj) służy tutaj tylko do wydzielania utworzonego mydła, które inaczéj pozostawałoby tylko pod postacią emulsyi. Tym sposobem wygotowywując mydło z roztworem chlorku sodu w ługu sodowym, można otrzymywać mydło w takim stanie, iż pozostały w niém tłuszcz z łatwością może wejść w odczyn chemiczny z alkalijami, a zarazem niéma obawy, aby mydło zatrzymało za w i e l e w o d y. Podgotowywanie dokonywa się z ługiem sodowym 6—9 B. (=1,041—1,064 c. wł.) w olbrzymich kotłach mających pochyłe ściany i miedziane dno, a mogących obejmować do 250 cntr. mięszaniny. Ług ogrzewa się do zawrzenia, a następnie dodaje się oleju, przyczém dla ułatwienia działania mięsza się go od czasu do czasu. Skoro wrzenie nanowo się rozpocznie, tworzy się piana, która jednakże stopniowo całkowicie znika. Przy ciągłém gotowaniu cała massa nabiéra właściwéj konsystencyi, a skoro rozpoczną się wydzielać ciemne pary pochodzące z rozkładu cząstek zgęstniałego mydła, w skutek działania wysokiéj temperatury przegrzanego dna miedzianego, dodaje się mocnego ługu 20° B. (=1,157 c. wł.). Mając zamiar otrzymywać mydło niebieskawo białe, należy przy końcu tego gotowania dodać cokolwiek siarczanu tlenku żelaza i im go więcéj się dodaje, tém jest ciemniejszą błękitna farba otrzymanego mydła. Gdy już massa dojdzie do pożądanego stopnia gęstości i stanie się zupełnie jednorodną, uważa się podgotowywanie za ukończone. Gdyby jednakże dokonać chciano zmydlenia tylko za pomocą mocnego ługu, nie osiągniętoby żadnego rezultatu, gdyż znaczna ilość wody pozostała z poprzedniego ługu, rozcieńczyłaby świeżo dodany ług aż do tego stopnia że zupełnie działaćby nie mógł. Dlatego też należy koniecznie pozbawić mydło téj wody, co osiągnąć można za pomocą dodawania ługu zawierającego sól kuchenną. Za pomocą wysalania wydziela się mydło pod postacią płatków, które nagromadzają się coraz bardziéj w jeden kłąb tak, iż po upływie kilku godzin można już wypuścić pozostały ług. Zwykle robi się to za pomocą prostego wyjęcia drewnianego szpuntu zamykającego otwór znajdujący się u spodu kotła, następnie

przystępuje się do tak zwanego klarownego gotowania z ługiem 18—20° B. zawierającym sól kuchenną; a po kilku godzinach gotowania pozostały ług znów wypuszcza się i jeszcze raz przystępuje do nowego odgotowywania z ługiem 20—28° B. zawierającym sól kuchenną. Nieustanne słabe wrzenie sprawia, że mydło przybiera właściwą konsystencyję, chociaż i tym razem nie jest jeszcze zupełnie gotowém. Dlatego też jak tylko ług oddał tłuszczom swoje alkalija, wypuszcza się go i zastępuje nowym, powtarzając tę robotę 4—6 razy. Nakoniec gdy już cały oléj został zmydlony i mydło przedstawia ścisłą, spójną, jednorodną massę, gdy wreszcie utraciło już ono nieprzyjemną woń oleju, a przybrało właściwy sobie zapach przypominający z lekka zapach fijołków, uważa się zmydlanie za skończone.

Po ostatniém dodaniu ługu należy wrzenie podtrzymywać przez przeciąg 10—12 godzin zimą, a 12—18 godzin latem. Po zupełném ostygnięciu mydło krzepnie na jednorodną massę zabarwioną na kolor błękitno-siwawy, pochodzący od siarku żelaza powstałego w skutek działania siarku sodu (zawartego w sodzie gryzącéj) na koperwas żelazny i mydło żelazne. Jednakże kolor ten jako niedosyć przyjemny dla oka starano się usunąć i zastąpić zabarwieniem mydła w żyłki na podobieństwo żyłek marmuru, zkąd też robota ta otrzymała nazwę marmurkowania. Mydło żelazne przy nieco niższéj temperaturze nie rozpuszcza się w zupełnie wygotowanym kléju mydlanym, przy studzeniu osadza się na dnie, gdy górna część pozostaje jasną. Mięszając we właściwym czasie mydło przeznaczone do ostudzenia, można otrzymywać pożądane marmurkowate żyłki. W Anglii marmurkują mydło w inny sposób, a mianowicie przed zupełném ostudzeniem zaprawiają go siarczanem żelaza, a następnie dodają nieco ługu sodowego zawierającego siarek sodu i starannie mięszają. Mydło już zupełnie gotowe wyjmuje się z kotła, nakłada w długie formy drewniane, stojące nieco pochyło i pozostawia tak do zupełnego ostudzenia i stwardnienia. Po 8—10 dniach mydło posiada już pożądaną konsystencyję, a siarek żelaza i mydło żelazne powoli utleniają się, przezco zewnętrzne jego żyłki przybierają barwę żółtawo-brunatną. Przy staranném robocie jedna millerola oliwy (= 64 litr. = 58—60 kilogrm.) wydaje 90—95 litrów mydła (ziarnowego). Przy wyrobie białego mydła oliwnego przebieg roboty jest tenże sam, lecz oliwa i ług muszą być bardzo czyste.

Normalne marmurkowane mydło marsylskie powinno zawierać:

kwasów tłuszczowych	63 — 62
alkalijów	13 — 11
wody.	24 — 27
	100—100

Mydło z kwasu olejowego. Mydło z kwasu olejowego inaczéj zwane mydłem oleinowém otrzymuje się z surowego kwasu olejowego, który powstaje jako produkt poboczny przy wyrobie świec stearynowych, jeżeli do zmydlania łoju lub oleju palmowego używa się wapna. Jednakże kwas olejowy otrzymywany przy metodzie destylacyjnéj, mniéj się do tego nadaje. Kwas olejowy zamienia się na mydło działaniem sody gryzącéj, albo nawet węglanu sodu. To ostatnie postępowanie przedstawia tę niewygodę, że z powodu wydzielania się kwasu węglanego cała massa burzy się silnie i znaczna jéj część może przytém nawet wylecieć na zewnątrz. Według Pitmana należy zmydlać kwas olejowy ogrzewając go z krystalicznym węglanem sodu w kotle ogrzewanym albo na wolnym ogniu, albo opatrzonym przyrządem Morfita, za pomocą którego doprowadzona para nietylko że ogrzewa, lecz zarazem i mięsza całą massę. Kocioł wypełnia się mięszaniną tylko do $^1/_3$ swéj objętości, przyczém dodaje się jeszcze około 5%

żywicy. Przy wyrobie wyborowych mydeł unika się téj ostatniéj przymięszki. Skoro żywica w zupełności rozpuści się w kwasie olejowym, dodaje się po trochu węglanu sodu w proszku, puszczając w lekki ruch kwirl Morfita i silniéj ogrzewając. Po dodaniu odpowiedniéj ilości węglanu sodu i ustaniu burzenia massa staje się gęstą, wówczas ładuje się ją w formy, w których stygnie i krzepnie. Przy używaniu sody gryzącéj połowę ługu 20—25° B. (=1,15—1,20 c. wł.) wléwa się do kotła i ogrzewa do zawrzenia, a następnie przy ciągłém mięszaniu dodaje się kwasu olejowego. Gdy już utworzy się kléj mydlany dodaje się pozostałą połowę i podtrzymuje we wrzeniu dopóki nie osadzi się mydło, co jednakże może być znacznie ułatwioném za pomocą soli kuchennéj. Po wydzieleniu się mydła zbiera się je, nakłada w formy i mięsza dopóty, dopóki nie zacznie krzepnąć. Nierzadko zdarza się iż dla nadania mydłu oleinowemu większéj twardości przed zmydleniem, dodaje się nieco ługu (5—8 proc.); 100 kilogrm. surowego kwasu olejowego wydaje 150 do 160 kilogrm. mydła. Kwas olejowy otrzymywany przy metodzie destylacyjnéj wydaje nieco mniéj mydła; dobre mydło oleinowe francuzkie zawiera:

kwasów tłuszczowych . . .	66
wodanu sodu	13
wody	21
	100

Mydło żywico-łojowe. Kalafonija i zwykła żywica sosnowa nietylko że łatwiéj podlegają odczynowi z alkalijami, ale także z większą łatwością wchodzą w proces chemiczny z węglanem sodu i potasu. Jednakże połączenia te właściwie nie są mydłami, nie posiadają stałéj konsystencyi i bez szkody nie mogą być używane do mydlenia. Dodając jednak do kalafonii nieco łoju, otrzymuje się całkiem inny produkt, a mianowicie żółte mydło czyli tak zwane mydło żywico-łojowe, bardzo rozpowszechnione w Anglii. Mydło to posiada stałą konsystencyję i bardzo łatwo jest rozpuszczalne. W celu otrzymywania go przygotowywa się najpierw zwykłe mydło łojowe, a następnie po zupełném jego wygotowaniu dodaje się 50—60 proc. żywicy, którą dla przyspieszenia działania tłucze się na małe kawałki. Całą massę mięsza się starannie dopóty, dopóki żywica nie rozpuści się całkowicie, a wtedy otrzymany kléj przybiera barwę pięknie żółtą i staje się więcéj płynnym i jednorodnym. Po ukończeniu gotowania spuszcza się pozostały ług, otrzymany kléj mydlany topi się powtórnie z ługiem 7—8° B. i oczyszcza zwykłym sposobem. Mydła żelazne i glinkowe osadzają się, powstałą pianę zbiera się, a otrzymane mydło wyléwa w formy drewniane lub blaszane do skrzepnięcia. Brunatny kolor tego mydła upiększa się za pomocą dodania oleju palmowego do łoju, skutkiem czego otrzymywane mydło przybiera nawet i zapach przyjemniejszy. Niekiedy jednak otrzymują się mydła żywiczne zupełnie bez łoju, lecz za pomocą samego tylko tłuszczu palmowego, a bardzo często wyrabiane w Niemczech mydło palmowe (*Palmölseife*) jest w podobny zupełnie sposób otrzymywane jak angielskie mydło żywico-łojowe. W tym celu 2 części łoju i 3 cz. oleju palmowego zmydla się w zwykły sposób potażem lub sodą gryzącą, a następnie otrzymywane mydło mięsza się z mydłem zrobioném z 1 cz. żywicy i odpowiedniéj ilości potażu.

Mydła pełne. Z jednéj strony fakt, że mydło przygotowane z ługu sodowego może zatrzymywać pewną, dosyć znaczną ilość wody, nie tracąc widocznie na swéj powierzchowności, z drugiéj strony domaganie się publiczności o zniżenie ceny mydła, pomimo wzrastającéj ciągle ceny tłuszczów, używanych do jego wyrobu, dały powód do wyrabiania tak zwanego mydła pełnego tak, że nie-

którzy mydlarze obecnie prawie wyłącznie wyrabiają ten tylko gatunek, wyrzekając się wprost roboty mydła ziarnowego. Ponieważ mydło pełne zawiera wszystkie materyjały użyte do jego wyrobu, które przy wyrobie mydła ziarnowego oddalają się, a więc glicerynę, sól i wodę; przeto tym to ostatnim materyjałem stara się fabrykant wynagrodzić sobie straty pochodzące z powodu podnoszenia się ceny tłuszczów. Mydło pełne z powodu iż zawiera nie wiele tłuszczu, posiada niższą cenę i dlatego też zjednało sobie obszerne zastosowanie. Ze 100 kilogrm. tłuszczu można wyrobić 200—300 kilogrm. mydła twardego i dobréj powierzchowności. Mydła obecnie w handlu będące nie dosięgają tego stopnia rozwodnienia, ale wyrób 200—220 cz. mydła ze 100 cz. tłuszczu uważany jest za rzecz zupełnie zwyczajną, i szczególniéj, jak to już wyżéj było powiedzianém, nadaje się do téj fabrykacyi oléj kokosowy, który od roku 1830 w ogromnych ilościach używany jest w Niemczech do wyrobu mydeł.

Przebieg wyrobu mydła kokosowego jest nieco odmienny, od poprzednio opisanych. Z ługiem słabym oléj kokosowy nie tworzy emulsyi, lecz pływa po wierzchu jako warstwa tłuszczu i dopiéro gdy przy dłuższém gotowaniu ulotni się część wody, następuje gwałtowne tworzenie się mydła i prawie odrazu. Dlatego do zmydlania oleju kokosowego od samego początku należy używać ługu mocnego; daléj utworzone mydło kokosowe nie oddziela się od ługu i dlatego nie można używać potażu lecz sody gryzącéj, gdyż inaczéj chlorek potasu powstały przy wysalaniu pozostałby całkowicie w mydle. Ilość sody gryzącéj jaka winna być użytą do zmydlania nie może być dowolną lecz odpowiednią ilości tłuszczu, ponieważ późniéj nie oddziela się jéj nadmiaru. Mydło kokosowe pomimo znacznéj ilości wody jaką zawiera (do 70 proc.) szybko krzepnie, jest twarde, alabastrowo-białe, przeświécające, łatwo i wybornie się pieni, lecz posiada nieprzyjemny zapach, którego niepodobna oddalić. Ponieważ znaczna część publiczności jest już przekonana o małéj wartości mydła kokosowego tak co do wagi, jako téż i ze względu na małą ilość kwasów tłuszczowych w niém zawartych, mydło to obecnie mało jest wyrabianém z samego oleju kokosowego, lecz zato w wielkiéj ilości z tegoż oleju z dodatkiem oleju palmowego lub łoju. Ponieważ mydło kokosowe można otrzymywać z łatwością, nawet bez gotowania, lecz za pomocą lekkiego tylko ogrzania ługu z olejem kokosowym do zupełnego jego stopienia, lub téż wprowadzenia pary mającéj temperaturę 80° i starannego mięszania całéj massy, ztąd mydło to zowią jeszcze m y d ł e m o t r z y m y w a n é m n a z i m n o lub téż m y d ł e m c h e m i c z n é m. Przy dłuższém przechowywaniu mydła kokosowego w przystępie powietrza, odchodzi dosyć znaczna ilość wody, objętość mydła zmniejsza się cokolwiek i powstają na jego powierzchni obfite wykwity.

B. U n g e r (1869 r.) podaje następujący sposób otrzymywania tak zwanego m y d ł a e s z w e g e r s k i e g o (od miasta *Eschweger*), bardzo rozpowszechnionego w północnych Niemczech. Najpierw przygotowywa się mydło z oleju palmowego i takież mydło z oleju kokosowego (przy użyciu ługu sody gryzącéj zawierającego węglan sodu) każde z osobna. Następnie mięszają się te obydwa mydła i gotują wspólnie. Zwykle używa się na 1 cz. oleju palmowego 2 cz. oleju kokosowego, a na 100 cz. oleju kokosowego 14,3 cz. sody gryzącéj (NaHO) i 12,8 cz. węglanu sodu. Według poglądów U n g e r a mydło eszwegerskie nie jest prostą mechaniczną mięszaniną, lecz pewnego rodzaju związkiem chemicznym 5-u cząstek tłuszczanu (palmitanu i t. d.) sodu z 1 cząstką węglanu sodu i x cząstkami wody, przyczém x oznacza pewną wysoką lecz w każdym razie nie dowolną liczbę. Z tego téż powodu otrzymywanie tego mydła nie zawsze jest łatwém i wymaga gruntownéj praktycznéj znajomości. Dla nadania mydłom pełnym lepszego pozoru, marmurkuje się je również jak i inne. Żyłkowanie to jednak nie jest naturalném,

opartém na tworzeniu się mydła ziarnowego, lecz sztucznem i otrzymuje się w następujący sposób: z niewielką ilością mydła zarabia się barwiącą substancyję (kolkotar, czerń frankfurcka i t. d.) na massę jednorodną, następnie naprzemian nakłada się w formy warstwy mydła niezabarwionego i zabarwionego, które pomięszane z sobą nadają mydłu marmurkowatą powierzchowność. Marmurkowanie to z łatwością daje się odróżnić od naturalnego.

Mydła miękkie. Jak już wyżéj była wzmianka, potaż gryzący z tłuszczami stałemi i olejami tworzy tylko m y d ł a m i ę k k i e czyli maziste, które nietylko że nie wysychają i nie krzepną na powietrzu, ale nawet przyciągają z niego wodę i zamieniają się na pewien rodzaj galarety. Zwykle mydła takie są właściwie tylko olejanem potasu pomięszanym z gliceryną wydzieloną przy zmydlaniu. Jednakże w praktyce część potasu tych mydeł zastępuje się sodem. Mydła miękkie nie mogą być wysalane, ponieważ zostałyby zamienione na sodowe, co nie odpowiada celom ich fabrykacyi, a więc nie oddziela się od nich ługu ani gliceryny.

Skutkiem silnéj alkaliczności i łatwéj rozpuszczalności, mydła te mają pierwszeństwo w wielu razach, jak np. przy folowaniu i odtłuszczaniu sukna i innych wyrobów wełnianych. Do otrzymywania ługu do tych mydeł, nie używa się popiołu drzewnego lecz znacznie czystszego potażu; słabszy ług może zawierać tylko potaż gryzący, a mocniejszy ług (*Sprenglauge*) obok potażu gryzącego jeszcze i węglan potasu. W praktyce nawet okazało się, że domięszka ta ułatwia zmydlanie. Z tłuszczów używane są następujące: tran (mianowicie z morza Południowego), oléj lniany, rzepakowy, konopny, a wybór między niemi zależy od ceny lub pory roku. W zimie przerabiają się tak zwane miękkie lub gryzące oleje, które jeszcze przy 0° nie krzepną, jak np. konopny, lniany i t. d.; przeciwnie zaś latem twarde oleje, które z łatwością krzepną, jak tran z morza Południowego, olej z rzepaku zimowego, tran śledziowy i t. d. Aby mydło to nie było latem zbyt miękkie, powinno zawierać więcéj palmitanu niż mydło w zimie. Często zmydlają jeszcze w tym celu rozmaite mięszaniny, np. oleju konopnego z palmowym lub łojem, tran z łojem i t. d.

Wywar mydła szarego rozpoczyna się od gotowania tłuszczu z ługiem potażowym 8—10 procentowym, wtedy powstaje emulsyja, która coraz bardziéj klarując się przy ściekaniu ze szpadla ciągnie się w długie włókna; ciągłém mięszaniem przeszkadza się zbytniemu burzeniu (*Wehren*). Skoro potaż zawarty w ługu połączył się już z kwasami tłuszczów, dodaje się stopniowo świeżego mocniejszego ługu, dopóki wyjęta próbka nie mętnieje przy stygnięciu i nie zamienia się na lepką massę. Jeżeli zaś otrzymane mydło zawiera zawiele alkalij, co najłatwiéj poznaje się po smaku, to należy dodać nieco tłuszczu i daléj gotować. Po ukończeniu tego gotowania (*Vorsieden*) przystępuje się do oddalenia nadmiaru wody za pomocą dalszego gotowania (*Klarsieden*) i dlatego téż niektórzy fabrykanci wolą odrazu używać mocniejszych ługów. Skoro przy dalszém gotowaniu mydło utraciło już dostateczną ilość wody, to wtedy zamiast zwykłego wałowania tworzą się na jego powierzchni tak zwane l i ś c i e wielkości pięści (*das Blättern der Seife*), a skoro kropla mydła puszczona na szkło nabiera już takiéj ciągłości iż można ją z niego sprowadzić, mydło jest już gotowém, a po ostudzeniu ładuje się je w beczki i przechowywa w chłodnych piwnicach.

Szare mydło można zmięszać z pewną ilością roztworu szkła wodnego, nie obawiając się wysolenia lub téż widocznéj zmiany jego zewnętrznych własności. W ostatnich czasach zaczęto dodawać do szarego mydła, w celu zwiększenia jego wagi, siarczanu potasu, mięszaniny alunu ze solą kuchenną, a co najczęściéj krochmalu.

Rozmaite inne mydła. Rozmaite mydła służące jako kosmetyki przygotowują się ze szmalcu wieprzowego i bywają zaprawiane różnemi olejkami eterycznemi, olejkiem z gorzkich migdałów, albo esencyją mirbanową (*nitrobenzol*) i wtedy sprzedają się pod nazwą mydła migdałowego. Tak zwane mydło z kości (*Knochenseife*) jest mięszaniną mydła żywicznego, albo kokosowego z galaretą kostną. W celu przygotowania tego mydła traktuje się kości kwasem solnym, który rozpuszcza zawarty w nich fosforan wapnia, a pozostałą galaretę dodaje się do wrzącego kleju mydlanego. Inny rodzaj takiego mydła, wyrabiany głównie w Liwerpoolu dla biédnych ludzi, zawiera nietylko galaretę, ale całą massę kostną, która utłoczona i zarobiona potażem, dodaje się do tłuszczów przy ich zmydlaniu. Ponieważ przy wyrobie tego mydła, głównie zwraca się uwagę na to, aby niezamożnym ludziom za nizką cenę dostarczyć stosunkowo wielką ilość produktu, przeto téż przy téj fabrykacyi niéma mowy o wysalaniu i uwalnianiu mydła od ługu.

Mydło krzemionkowe lub piaskowe jest zwyczajném mydłem łojowém, lub oleinowém, do którego przy wyrobie domięszany jest piasek, a niekiedy proszek pumeksu i w tym ostatnim razie przybiera ono nazwę mydła pumeksowego. W Anglii otrzymują mydło krzemionkowe (*Kieselseife*), dodając nie krzemionki, lecz szkła wodnego. Jednakże, według badań Secbera, tylko niewielkie ilości szkła wodnego można dodawać do mydła łojowego lub oleinowego, gdyż nadmiar téj przymięszki powoduje wysalanie się tych gatunków mydeł. Za to mydło kokosowe zawierając 24 proc. krzemianu sodu i 50 proc. wody, zachowuje jeszcze twardość. Według Storera w Stanach Zjednoczonych otrzymują mydło zawiérające szkło wodne w ten sposób, że do gotowego kleju mydlanego czerpanego w formy, dolewają szkła wodnego i mięszają dopóty, dopóki cała massa nie zacznie krzepnąć. Ilość roztworu szkła wodnego 35° B. (=1,31 cięż. wł.), jaką dodać potrzeba wynosi 25—40 a nawet 60 proc. wagi rozpuszczonego mydła. Mydło to zaczęto wyrabiać w znacznych ilościach podczas ostatniéj wojny domowéj w północnéj Ameryce, gdy utrudniony został dowóz kalafonii, potrzebnéj do wyrobu równie taniego mydła żywicznego. Nadto od czasu wzrostu wyrobu sody z kryjolitu, przy którym otrzymuje się znaczne massy glinkanu sodu, zaczęto również i tego ostatniego używać do wyrobu mydła.

G. Schnitzer (1872) również wzmiankuje o zastosowaniu szkła wodnego do wyrobu mydła. Podług jego rozbiorów dwa mydła toaletowe wiedeńskie zawierały:

	1.	2.
tlenku sodu	12%	12,5%
krzemionki	10—	8,5—
wody	30—	33,0—
kwasów tłuszczowych.	48—	4,60—

Mydła te przygotowane były przez zmydlenie na zimno. Tłuszcz palmowy był do stopienia (41—44°) ogrzany i ług sodowy (38° B.) dotąd dodawany, aż massa stała się ciastowatą. Wtedy dodano roztworu szkła wodnego (36° B.).

Przetwór ze szkła wodnego. Fabryka szkła wodnego w Ludwigshafen w ostatnich czasach wyrabia i puszcza w handel pewien przetwór biały zalecany jako wyborny środek do mycia. Według W. v. Schelhass skład jego następujący:

kwasów tłuszczowych . .	12,00
krzemionki	18,07
tlenku sodu.	7,12
gliceryny.	2,84
wody	59,95
	99,98

Przetwór ten jest mydłem oleinowém (z kokosowego oleju prawdopodobnie) z dodatkiem bardzo stężonego roztworu szkła wodnego, gliceryny i cokolwiek nitrobenzolu dla zapachu. Podług H. Meidingera przygotowywa się dodając do stężonego roztworu szkła wodnego 3% gliceryny i 12% tłuszczowych kwasów. Przetwór ten doskonale myje wełnę, jedwab,' materyje kolorowe, bieliznę; również przedmioty drewniane, szmaty bawełniane używane do obcierania części maszyn, dobrze się za pomocą niego oczyszczają.

Dodatek szkła wodnego do mydła przedstawia następujące korzyści: zastępuje w części tłuszczany alkalij, które w twardéj wodzie dają nierozpuszczalne wapienne mydło bardzo trudno i ze szkodą dające się z tkanin usunąć, gdy tymczasem produkta rozkładu szkła wodnego: krzemionkę i krzemian wapna łatwo bardzo z tychże oddalić; daléj—łatwo rozkładające się szkło wodne działa rozpuszczająco na tłuszcze i brud.

Do prania bielizny szkło wodne nie może być zastosowane, ponieważ wydzielona krzemionka odkładając się w porach tkanin przy mechanicznem ich traktowaniu podczas prania, jak również podczas ich używania (cokolwiek jéj zawsze w porach pozostawać musi) bardzo szybko niszczy tkaniny. Zresztą wydzielająca się przy rozkładzie soda gryząca działa zazbyt silnie, a zatém niszcząco na włókna. W skutek tego H. Vohl uważa dodatek szkła wodnego do mydła za szkodliwy. Tymczasem w nowszych przetworach szkła wodnego, ujemne strony w tym razie tego ostatniego całkowicie prawie znikają, ponieważ wydzielające się przy praniu kwaśne tłuszczany oblepiają niejako wydzieloną krzemionkę i tym sposobem usuwają jéj szkodliwe przy tarciu działania.

A. Hilger (w Erlangen) zaleca zastosowywanie tych przetworów do prania.

Mydła toaletowe. W Anglii, z powodu wysokich podatków, fabrykanci mydeł toaletowych tylko bardzo rzadko wyrabiają sami potrzebne dla nich mydło, lecz zwykle do swych wyrobów używają mydła z mydlarni, które topią, parfumują i urabiają w odpowiednie formy. Dlatego też wyborowe gatunki mydła toaletowego angielskiego posiadają, obok właściwych im zalet, wszystkie dobre własności mydła zwykłego. W Niemczech zaś i we Francyi przeciwnie, fabrykanci mydła toaletowego sami go sobie wyrabiają i to po największéj części sposobem tak zwanym na zimno, przy którym jest bardzo trudno otrzymywać dobre mydło toaletowe. Albowiem, pominąwszy już to, iż tym sposobem zawsze część tłuszczów pozostaje nie zmydlona, a część alkalijów nie wchodzi w działanie i późniéj szkodliwie działa na skórę, mydło takie nie pieni się, a eteryczne oleje użyte do jego parfumowania pod wpływem alkalijów rozkładają się i zapach mydła znika. Tylko po długiém doświadczeniu i systematyczném używaniu wzajemnie na siebie działających materyjałów, można otrzymywać na zimno dobre mydła toaletowe zupełnie obojętne.

Mydła toaletowe otrzymują się trojakim sposobem:

1) przetapiając mydła zwyczajne;
2) za pomocą tak zwanego zimnego parfumowania mydeł nie pachnących;
3) z materyjałów surowych.

Za pomocą przetopienia otrzymuje się mydło toaletowe w ten sposób, iż zwykłe mydło kraje się na delikatne wióry, które przy staranném zarabianiu topią się, a następnie do stopionéj massy dodaje się materyi pachnących, wszystko to starannie się miesza i wylewa w formy.

Według metody zimnego parfumowania kraje się w bloki zwykłe mydło bez zapachu, a następnie przy pomocy maszyny starannie rozdrabnia na delikatne wióry, które oblane materyjami pachnącemi i zmięszane z właściwemi barwnikami, idą pod walce urabiające je na jednorodną massę, tak co do barwy

jak i zapachu. Jednę z maszyn do tego służących wybudował Fr. Struve w Lipsku (tak zwaną *Pilirmaschine*). Tego rodzaju mydła zowią w Niemczech tłuczonemi (*gestossenne* albo *pilirte Seifen*).

Przy umyślném otrzymywaniu mydeł toaletowych z materyjałów surowych, zwykle używanych do tego w stanie jak najczystszym, napuszcza się mydło ciałami pachnącemi w chwili gdy już dostatecznie stopione ma być wylewaném w formy. Używa się cynobru, koralliny, fuksyny, dla nadania koloru czerwonego, fijoletowéj farby anilinowéj dla nadania koloru fijoletowego, ultramaryny dla niebieskiego, a karamelu dla zabarwienia na brunatno. Żyłki barwy brzoskwiniowéj przechodzące śród parfumowanych mydeł angielskich mają się tworzyć za dodaniem kamienia winnego do mydeł parfumowanych olejkiem gorzkich migdałów.

Dla przykładu przytaczamy tu niektóre przepisy wyrobu mydeł toaletowych. Mydło windsorskie otrzymuje się w następujący sposób: 40 funt. łoju baraniego i 15 funt. oliwy przy 19° zmydla się piętnasto, a ostatecznie dwudziestostopniowym ługiem sodowym w zwykły sposób; lecz otrzymywane mydło nie powinno zawierać ani tłuszczów ani ługu, lecz być zupełnie obojętném. Po ukończeniu wywaru otrzymywane mydło pozostawia się w spokoju przez 6—8 godzin dla jak najdokładniejszego oddzielenia go od pozostałego ługu, a następnie wyjmuje i jak najstaranniéj urabia gniotąc dopóty, dopóki odchodzi cokolwiek cieczy; poczém zarabia się go z mięszaniną olejku kminkowego, bergamotowego, lawendowego, tymiankowego, a pożądaną barwę brunatną nadaje się cukrem palonym.

Mydło różane (*savon à la rose*) otrzymuje się przez stopienie 3 części mydła oleinowego z 2 częściami mydła łojowego, a otrzymany stop parfumuje się olejkiem różanym, gwoździkowym i t. d. i zabarwia cynobrem. Mydło używane do golenia musi się doskonale pienić, lecz nie może zawierać wolnych alkalijów. Otrzymuje się gotując kwasy tłuszczowe z węglanami potasu i sodu, a następnie parfumuje się olejkiem miętowym. Często w tymże celu otrzymuje się też pewien rodzaj szarego mydła.

Mydło lekkie albo barskie (*montirte Seife*) zawiera tylko połowę zwykłego mydła. W celu jego otrzymywania topi się mydło oleinowe (palmowe lub oliwne) z $^1/_3$ lub $^1/_8$ objętością wody i bezustannie za pomocą odpowiedniego przyrządu mięsza, dopóki spieniona massa nie podwoi swéj objętości, poczém nakłada się w formy. Szczególném jest że tylko mydła oleinowe nadają się do otrzymywania takiéj odmiany, z mydeł łojowych mydła barskiego otrzymać nie można.

Mydła przezroczyste albo transparentowe otrzymują się rozpuszczając zwykłe mydło doskonale wysuszone, w równéj ilości wrącego alkoholu (np. w alembiku). Następnie po ostudzeniu otrzymaną klarowną ciecz wylewa się w blaszane formy, w których wytłoczone są różne desenie. Po upływie 3—4 tygodni po ulotnieniu się alkoholu mydło jest suche i gotowe do użytku. Do barwienia takich mydeł na czerwono używa się alkoholowego roztworu koszenili czerwonéj, farby alkannowéj, lub farb anilinowych; do farbowania na żółto kwasu pikrynowego lub żółtéj farby Martiusa (Binitronaftolat wapnia lub sodu $[C_{10}H_6(NO_2)_2ONa]$). Parfumowanie zwykle dokonywa się olejkiem cynamonowym, a często i mięszaniną olejku tymiankowego, majerankowego i sasafrasowego.

Mydło glicerynowe od niejakiego czasu używane bardzo powszechnie otrzymuje sie w ten sposób, że mydło rozpuszcza się w alkoholu, który przed dodaniem gliceryny odpędza się za pomocą ogrzewania. Albo też np. 5 cntr. mydła z równą ilością gliceryny stapia się w kotle ogrzewanym parą, a następnie wylewa w formy, a skrzepłą przezroczystą massę kraje się w kawałki lub wióry, które następnie wyguiata się w odpowiednie formy. Roztwór mydła w nadmiarze

gliceryny (w stosunku jak 30 : 35) tworzy mydło glicerynowe płynne, które jest klarowane i posiada barwę i konsystencyję miodu. Obydwa te rodzaje mydła zaprawiają się jeszcze pachnącemi olejkami.

Zastosowanie i działanie mydła. Mydło jak to jest powszechnie znaném używa się do mycia, prania bielizny, a daléj do oczyszczania sukna, materyi wełnianych; do bielenia, jako smarowidło, aby zmniejszyć tarcie, daléj do otrzymywania tuszu litograficznego i t. d. Wielokrotnie przypisywano oczyszczającą własność mydła, obecności potażu, a na pytanie czy nie lepiejby było używać w tym celu wprost potażu gryzącego lub węglanów alkalijów, odpowiadano, że działają one zbyt żrąco. Jakkolwiek w mydle alkalija połączone są z kwasami tłuszczowemi, to jednakże nie utracają one przezto własności łączenia się z różnego rodzaju brudem, a mianowicie ze swobodnemi materyjami tłuszczowemi. Chemicznego objaśnienia tego faktu niektórzy szukają w tém spostrzeżeniu Chevreula, że obojętne sole potasu i sodu i kwasów tłuszczowych (stearowego, palmitowego i olejowego) rozkładają się przy rozpuszczaniu się w wodzie, przyczém osadza się nierozpuszczalna sól kwaśna, a wyswobodzone alkali zabiera nieczystości i tłuszcze osadzone na włóknach. A. Fricke (1873) traktując mydło wodą i następnie analizując rozpuszczalną i nierozpuszczalną część otrzymał następujące rezultaty:

mydło	kw. tłuszcz. 89,55	nierozpuszczalna część	kw. tłuszcz.	91,36
	tlenku sodu 10,45		tlenku sodu	8.64
		rozpuszczalna „	kw. tłuszcz.	86,51
			tlenku sodu	13,49

Utworzona piana podtrzymuje w zawieszeniu wydzielone cząstki. Ztąd więc kwasy tłuszczowe zawarte w mydle są właściwie tylko jakby przeznaczone do przechowywania i przenoszenia alkalijów, chroniąc je od zamiany na węglany. Jednakże wszystkie dotąd stawiane poglądy dla objaśnienia działania mydła na skórę zwierzęcą, pozostawiają jeszcze wiele do życzenia.

Proby mydła. W tém, cośmy dotąd powiedzieli, nieraz już zwróciliśmy uwagę na to, na czém właściwie polega wartość mydła i tu ostatecznie tylko powtórzyć nam wypada, że im więcéj mydło zawiera właściwych połączeń kwasów tłuszczowych z alkalijami, tém większą jest jego wartość. Normalne mydło obok tego powinno posiadać tylko pewną niewielką ilość wody, a ztąd już oznaczenie jéj daje nam pewną miarę ocenienia wartości mydła. Oznaczenie ilości wody o tyle większą przedstawia ważność, że zupełnie zależy od woli fabrykanta, czy ze 100 części tłuszczu otrzymać 200, czy 300 części mydła powierzchownie zupełnie dobrego i twardego. Nadto mydło zawierające zawiele wody, zbyt łatwo się rozpuszcza, a ztąd dla namydlenia pewnéj substancyi w danéj chwili możemy nakładać tylko bardzo małe jego ilości, gdyż w przeciwnym razie znaczna część przechodzi bezużytecznie do wody; przeciwnie zaś mydło ziarnowe choćby nawet za mało zawierało wody i choćby trudno było niém mydlić, przedstawia pod tym względem znakomitą wyższość. Tak więc twardość mydła stanowi drugi ważny czynnik przy ocenianiu jego wartości. Oprócz tego jeżeli mydło było sprzedane jako ziarnowe, to po wysuszeniu powinno zawierać tylko obojętne związki kwasów tłuszczowych z alkalijami i być wolne od swobodnych alkalijów, soli kuchennéj i niezmydlonych tłuszczów. Obecność swobodnych alkalijów (łatwo dających się wykryć według Steina kalomelem, a według Naschold a sublimatem) jest najczęściéj szkodliwa, jakkolwiek czasami i użyteczna. Swobodny zaś tłuszcz, po niejakim czasie nadaje mydłu zapach zjełczały i utrudnia pienienie się. Prócz tego niektóre mydła zawierają 2—3 proc. gliceryny.

Właściwie jednak rzeczywista wartość mydła może być oznaczoną dopiéro przy pomocy analizy chemicznéj ściśle przeprowadzonéj, a wszystkie naprędce dające się dokonać próby techniczne, tylko w pewnych warunkach dają przybliżone wypadki i każda choćby najmniejsza nowa domięszka do mydła odbiera im całą ich wartość. Chcącym bliżéj poznajomić się z tego rodzaju różnemi próbami, wypada nam wskazać dzieła p. t. *Lehrbücher der technischen Untersuchungsmethoden*, przez Bollcya, Koppa (1875) i Alex. Bauera, jak również na wyborny traktat A. Spana 1869 r. Tu tylko wspomnimy, że najpewniejszy sposób oznaczenia mydła polega na rozkładzie gotując je z kwasami (np. siarczanym) na tłuszcze i sole potasowe. Po ostudzeniu zebrany tłuszcz pływający po wierzchu waży się, a pozostałe w roztworze alkalija oznacza zwykłym sposobem analitycznym.

Mydła nierozpuszczalne. Wszystkie mydła nie potasowe i nie sodowe nie rozpuszczają się w wodzie. Wiele z tych mydeł posiada wielką wartość w technice i zasługuje na większe jeszcze rozpowszechnienie.

Mydło wapienne gra ważną rolę przy wyrobie świec stearynowych. Otrzymuje się albo wprost za pomocą zmydlania tłuszczów wapnem, albo też za pomocą rozkładu jakiego innego gotowego już mydła rozpuszczalnego w wodzie, jaką rozpuszczalną solą wapienną. Tak więc tworzy się ono skoro chcemy rozpuścić mydło zwyczajne w wodzie twardéj, czyli zawierającéj wapno.

Mydła barytowe i stroncyjanowe są bardzo podobne do wapiennych.

Mydło magnezyjowe z trudnością tworzy się w skutek zmydlania tłuszczów magnezyją, a na drodze pośredniéj otrzymuje się przy rozpuszczaniu mydeł alkalicznych w wodzie zawierającéj sole magnezyjowe, np. w wodzie morskiéj.

Mydło glinkowe bez wątpienia jest najważniejszém z pomiędzy mydeł nierozpuszczalnych. Glinka nie zmydla tłuszczów wprost, lecz dopiéro używana pod postacią glinkanu sodu lub potasu. Mydło glinkowe niejednokrotnie było już podawane jako środek do nadawania drzewu i tkaninom téj własności nieprzepuszczania wody. Jarry proponuje napuszczanie podkładów do szyn, stearanem lub olejanem glinu, aby je uchronić od działania wilgoci. Wielokrotnie w ostatnich latach podawany środek, aby różne tkaniny czynić nieprzesiąkliwemi zanurzając je w octanie glinu, a następnie w roztworze mydła, również polega na tworzeniu się mydła glinkowego. Przy dożywianiu (*Aviviren*) bejcowanych solami glinowemi, farbowanych i drukowanych perkalików, za pomocą roztworu mydła, również tworzy się olejan glinu, którego nakoniec używa się jeszcze niekiedy jako kléj przy wyrobie papieru.

Mydło manganowe otrzymuje się przy rozkładzie zwyczajnego mydła siarczanem manganu lub przy gotowaniu węglanu manganu z kwasem olejowym.

Mydło cynkowe otrzymuje się za pomocą rozkładu zwyczajnego mydła siarczanem cynku, lub też za pomocą zmydlania oliwy tlenkiem cynku. Jest ono żółtawo białe i otrzymywane według pierwszéj metody, po szybkiém wysuszaniu tworzy massę, dającą się łatwo proszkować; otrzymywane zaś według drugiéj metody jest plastrowatéj natury i dlatego też nosi nazwę plastru cynkowego. Nakoniec mydło cynkowe tworzy się też przy użyciu bieli cynkowéj do farb olejnych.

Mydło ołowiane otrzymuje się przy zmydlaniu oliwy tlenkiem ołowiu lub bielą ołowianą, albo też za pomocą rozkładu rozpuszczalnego mydła wodanem ołowiu. Mydło to jest żółtawo białą massą, która zwykle znajduje się w pokoście glejtowym.

Mydło cynowe otrzymuje się za pomocą podwójnego rozkładu mydła rozpuszczalnego z chlorkiem lub chlornikiem cyny. Mydło to tworzy się przy od-

żywianiu materyj bejcowanych roztworem cynowym i barwionych przetworami marzanny.

Mydło miedziane powstaje przy rozkładzie siarczanu miedzi roztworem zwykłego mydła, lub też przy gotowaniu węglanu miedzi z kwasem olejowym. Ma ono postać zielonéj i z czasem kruchéj massy, mało rozpuszczalnéj w alkoholu lecz łatwo w eterze i olejach. Tworzy ono składową część tak zwanego żarzonego wosku (*Glühwacks*). Mięszanina otrzymywana w skutek osadzania roztworu zwyczajnego mydła siarczanami żelaza i miedzi, i topienia z pokostem ołowianym i woskiem, służy do nadawania odlewom gipsowym zielonéj trwałéj barwy, naśladującéj bronz.

Mydło rtęciowe otrzymuje się rozkładając roztwór zwykłego mydła chlornikiem rtęci, jest ono massą lepką, trudno schnącą, białą, lecz pod działaniem powietrza i światła staje się szarą, a przy ogrzewaniu płynną; trudno rozpuszczalną w alkoholu, a łatwo w olejach. Według prób Deyeux roztwory soli rtęciowych, gotowane z olejem, dostarczają również mydła rtęciowego. Daléj mydło rtęciowe znajduje się w starych maściach i plastrach rtęciowych medycznych, gdy preparaty te, świeżo przygotowane, zawierają tylko rtęć metaliczną w stanie wysokiego rozdrobnienia.

Mydła srebrne, złote i platynowe dotąd nie znalazły zastosowania. W każdym razie zasługuje na uwagę, iż mydło złote mogłoby być używane do błyszczącego pozłacania porcelany, a mydło srebrne do czernienia włosów.

Kwas borny i boraks.

Kwas borny w naturze.

Kwas borny występuje w naturze tworząc minerał zwany sassolinem i składający się:

z bezwodnika kwasu bornego (B_2O_3) .	56,45
i wody	43,55
	100,00

Do minerałów, w których skład wchodzi należą:

boracyt (boran i chlorek magnezu) [1]) zawiera	62,5	proc. kw. bornego
rodycyt (boran wapnia)	30—45	„ „
tiza albo boronatrokalcyt	30—44	„ „
hydroboracyt	47	„ „
tynkal albo boraks (boran sodu)	36,53	„ „
datolit albo humboltyt (borokrzemian wapn.)	18	„ „
botryjolit (również).	20,35	„ „
aksynit	2—6,6	„ „
turmalin	2—11,8	„ „

Nadto kwas borny występuje jeszcze w niewielkich ilościach w niektórych wodach mineralnych i w wodzie morskiéj. Larderellit (boran amonu) i lagonit (boran

---

[1]) Stassfurtyt występujący w pokładach solnych stassfurckich, należy uważać jako właściwą odmianę boracytu. Znajduje się on w piętrze karnalitu; jego produkcyja

w r. 1865 wynosiła 287 cntr.
„ 1871 „ 315 „
„ 1872 „ 515 „

Cena centnaru wynosi około 60 marek.

żelaza) znajdowane w niewielkich ilościach w lagunach toskańskich, przedstawiają tylko mineralogiczną osobliwość.

Kwas borny jako sassolin natrafia się w rozmaitych okolicach wulkanicznych, a szczególniéj na jednéj z wysp Liparyjskich, a mianowicie na wyspie Volkano [1]) razem z siarką; daléj w gorących źródłach Sasso pod Sieną, a przedewszystkiém między Volterra i Massa maritima w Toskanii, gdzie na licznych punktach z rozpadlin i szczelin ziemi (Soffioni) wydobywają się pary wodne zawierające kwas borny [2]). Höffer i Mascagni pierwsi okazali w 1776 r. obecność kwasu bornego w tych parach. Wydobywając się na zewnątrz tworzą one całe kałuże [3]), których przeróbka jest ważném źródłem dochodów dla Toskanii. Na przestrzeni przeszło 6 mil kwadratowych leżą rozsypane liczne takie laguny po części naturalne, a po części sztuczne (od 1818 r.) umyślnie porobione w celu fabrycznéj przeróbki, wydobywających się soffionów. Pierwsze laguny powstały na górze Monte Cerboli, na miejscu, które od jego posiadacza nazwano Larderello, następnie zaś w Lustignano przy Monte rotondo, San Federigo, Castel nuovo, Sasso, Serrazano, i Lago, z których każde posiada 8, 15, 17, 30, a nawet 35 lagun. Ciepło par soffionów używa się do odparowywania otrzymanych roztworów kwasu bornego. Produkcyja kwasu bornego na gruncie dziedziców Larderella wynosiła:

1839 r.	717,333	kilogrm.
1867 r.	2,350,000	„

Obecnie 100 kilogrm. kwasu bornego kosztuje 70—80 marek. Od roku 1854 otrzymywanie kwasu bornego przybrało nowy kierunek z powodu, iż za staraniem Gazzeri i Durvala zaczęto zakładać sztuczne laguny, wprost wiercąc otwory świdrowe na gruncie, z którego wydobywają się soffiony. Tym sposobem Duval w bliskości Monte rotondo na głębokości 150—160 stóp wywiercił do (1862 r.) 18 soffionów, dostarczających rocznie przeszło 200,000 kilogrm. kwasu bornego.

Dno naturalnych lagun tworzy szlam bezustannie poruszany pozorném wrzeniem cieczy, pochodzącém od ciągłego tworzenia się fumaroli. Zwykle otwór którym wydobywają się pary znajduje się w najgłębszym punkcie tych zaklęśnień, a skraplająca się woda, rozlewając się naokół, tworzy pewnego rodzaju błoto, za pomocą którego zostają zatrzymywane wszystkie zagęszczalne części wydobywających się fumaroli. Według doświadczeń czynionych przez Payena, pary fumaroli zawierają także gazy nie dające się skroplić. Pary skraplające się zawierają wodę, siarczan wapnia, siarczan magnezu, amonu, chlorek żelaza, kwas solny, ciała organiczne, pewien rodzaj olejku eterycznego zapachu rybiego, glinę, piasek i małe ilości kwasu bornego. Gazy nie skraplające się w lagunach, składają się:

z kwasu węglanego . . .	1,573
„ azotu	0,348
„ tlenu	0,0657
„ siarkowodoru	1,0133

---

[1]) Szczegóły otrzymywania kwasu bornego na wyspie Volcano podał A. Baltzer w „Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft“ 1874, p. 1772.

[2]) Obecny stan otrzymywania kwasu bornego w Toskanii przedstawił A. Kartz w A. W. Hofmanna „Bericht“ (Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung Braunschweig 1875. Bd. III. I. Abtheilung p. 343).

[3]) Tak zwane *Fumacchi*, *Fumarole*, *Soffioni*, *Mofetti*.

Przeciwnie poglądom P a y e n a jakoby fumarole nie zawierały nawet śladów kwasu bornego, C. S c h m i d t (z Dorpatu) znalazł, że fumarole zanim jeszcze wejdą do lagun, już zawierają pary kwasu bornego, węglanego i amoniaku w znacznych ilościach, siarkowodoru bardzo mało. Woda z lagun zawiera około 0,1 proc. kwasu bornego.

Teoryje tworzenia się naturalnego kwasu bornego.

D u m a s i P a y e n podali hypotezę, że wewnątrz ziemi znajdują się pokłady siarku boru (B_2S_3), który spotykając się z wodą morską rozkłada się na kwas borny i siarkowodór. Jakkolwiek zawsze przy soffionach spostrzedz można wydzielanie się pewnéj ilości siarkowodoru, jednakże zdaje się, iż jest on tylko w przypadkowym związku z wydzielaniem się kwasu bornego i dlatego hypotezy téj za prawdziwą uważać nie można.

Na fakcie podwójnego rozkładu jakiemu ulega boraks ze salmiakiem, P. B o l e y oparł swoje objaśnienie tworzenia się kwasu bornego, co tembardziéj staje się prawdopodobném, że tak samo zachowuje się: boracyt, datolit, turmalin i aksynit. Nadto w okolicach wulkanicznych jak wiadomo salmiak jest nader pospolitym minerałem, a ztąd przy jego nadmiarze i obecności którego z wyżéj przytoczonych minerałów, łatwo można sobie wyobrazić tworzenie się kwasu bornego. Hypoteza B o l e y a dla objaśnienia wydzielania się wulkanicznego kwasu bornego przybiera do pomocy salmiak, również produkt wulkaniczny, który według spostrzeżeń tworzył się równocześnie z wydzielonym kw. bornym. Według poglądu najpierw przez autora tego dzieła wypowiedzianego w 1851 r., a następnie popartego uzasadnioném uznaniem prof. B e c c h i z Florencyi—wewnątrz ziemi znajduje się borek azotu (BN), który działaniem wody, podobnie jak sztucznie otrzymany przez W ö h l e r a, rozkłada się na kwas borny i amonijak. Również W a r i n g t o n (1854) i P o p p (1870) wyprowadzają tworzenie się wulkanicznego kwasu bornego i amonijaku z rozkładu borku azotu parą wodną; pierwszy z nich sądzi nawet, iż znalazł borek azotu (?) wśród kwasu bornego i salmiaku z wyspy Volcano. Jednakże nie ulega żadnéj wątpliwości, że w skutek rozkładu minerałów bornych działaniem kwasu solnego lub siarczanego w okolicach wulkanicznych wydzielać się może kwas borny. Świéżo znowu (1862 r.) B e c c h i skłania się do tego poglądu, że kwas borny pochodzi z rozkładu boranu wapnia, gdyż umyślne próby wykazały mu, że para wodna przeprowadzona rurami rozgrzanemi do czerwoności, zawierającemi boran wapnia, unosi znaczne ilości kwasu bornego. Nadto C. S c h m i d t wykazał obecność kwasu bornego w serpentynach i wapieniach, znajdujących się w sąsiedztwie soffionów i zarazem uważa występujący amoniak, jako produkt rozkładu ciał organicznych, obficie występujących w górach toskańskich [1]). Do ostatniego poglądu skłania się także C. M. K u r t z (1874 r.).

Otrzymywanie kwasu bornego.

W celu otrzymywania kwasu bornego zakładają się w około naturalnych lub sztucznych (według D u r v a l a) soffionów, pewnego rodzaju basseny wypełnione wodą (sztuczne laguny) starając się o to, aby do nich otwierało się jak można najwięcéj otworów. Pary przechodząc przez wodę tracą zagęszczalne swe cząstki, a skoro woda w lagunach nasyci się dostatecznie kwasem bornym, spuszcza się ją do wielkiéj murowanéj cysterny, a z niéj do panwi do odparowywania. Do ogrzewania używają suffionów, które ze względu na niedogodne położenie, nie służą do zakładania lagun. W tym celu otwory wydzielających się

[1]) Ilość amonijaku, występująca obok kwasu bornego, jest nadzwyczajnie wielką; i tak np. soffiony przy Travale w ciągu 24 godzin wydały 150 kilogrm. kwasu bornego i 1500 kilogr. siarczanu amonu.

par pokrywają się drewnianym kominem i przy pomocy murowanych kanałów podziemnych podprowadzają pod panwie parownicze, rozłożone obok siebie w pewien rodzaj bateryi. W panwiach tych osadzają się jeszcze różne nieczystości, a mianowicie gips. Skoro roztwór osiągnął c. wł. 1,07—1,08 przy 80° wypuszcza się go do drewnianych naczyń krystalizacyi, wyłożonych blachą ołowianą, w których kwas borny krystalizuje; otrzymane kryształy, zebrane w koszu, odsączają się od ługu pokrystalicznego, a następnie suszą w piecach również ogrzewanych ciepłem soffionów.

W powyżéj opisany sposób najpowszechniéj otrzymuje się toskański kwas borny, lecz sposobu tego nie zawsze można używać, a mianowicie tam, gdzie zbyt mała ilość kwasu bornego nie opłaciłaby użycia téj metody. I tak np. do otrzymywania kwasu bornego z wód góry Monte rotondo z korzyścią zastosowano innego rodzaju postępowanie, gdyż wody tamtejsze pierwotnie zawierały tylko $^1/_{2000}$ kwasu bornego. Nowe to postępowanie polega na tém, iż zamiast odparowywać wody Monte rotondo zrobiono z nich jedną olbrzymią lagunę, do któréj obok naturalnych doprowadzono liczne s z t u c z n e s o f f i o n y i okopano je wałem w około tak, iż rozlane na obszernéj powierzchni i ogrzewane otwierającemi się do nich ciepłemi soffionami parują i wzbogacają się kwasem bornym i teraz już zawierają $^1/_{500}$ kw. bornego, a więc cztery razy więcéj niż pierwotnie. Daléj, jak to już wyżéj było wzmiankowaném, zakładanie sztucznych soffionów czyli wiercenie otworów świdrowych (według D u r v a l a), stanowi znakomity postęp w otrzymywaniu kwasu bornego. Nakoniec w ostatnich czasach wprowadzono jeszcze w skutek tego pewne ulepszenie, a mianowicie że część par ze sztucznych i naturalnych soffionów zagęszcza się i otrzymaną cieczą zasila laguny.

W miarę jak wzrasta zastosowanie i potrzeba kwasu bornego, wzrastają téż i żądania większéj jego czystości. Pierwéj zadawalniano się 70—80 procentowym wodanem kwasu bornego, dziś pożądany jest tylko oczyszczony, zawierający co najwyżéj 10 proc. zanieczyszczeń. Dlatego téż oczyszcza się go za pomocą powtórnéj krystalizacyi i traktowania węglem zwierzęcym. C l o u e t radzi oczyszczać kwas borny mięszając go z 5 proc. kwasu azotnego i pozostawiając go w spokoju w tym stanie przez kilka godzin, a następnie lekko ogrzewając. Tym sposobem nietylko ciała organiczne ale i amonijak towarzyszący zwykle kwasowi bornemu, zostaje rozłożony i wraz z niemi się ulotnia. Oprócz Toskanii i wyspa Volcano dostarcza rocznie do handlu około 3000 kilogrm. kwasu bornego.

Dawniéj, gdy kwas borny używany był tylko do celów farmaceutycznych, otrzymywano go rozpuszczając boraks w czterech częściach wrącéj wody i rozkładając go kwasem siarczanym w ilości $^1/_3$ części lub kwasem solnym c. wł. 1,2 w ilości $^1/_2$ części. Tym sposobem przy oziębianiu osadzał się kwas borny i oczyszczał za pomocą powtórnéj krystalizacyi. W Nevada (w Esmeraldzie i Churchil) otrzymują kwas borny z tizy (42% kw. bornego zawierającego minerału) traktując kwasem siarczanym, odparowując do gęstości i po ostygnięciu rozkładając w cylindrach rozgrzanych do czerwoności przegrzaną parą wodną. Ta ostatnia unosi całą ilość kwasu bornego wydzielonego, który się w osobnych komorach zagęszcza. W celu usunięcia kwasu siarczanego, który mógłby kwas borny zanieczyścić w wierzchniéj części cylindrów pomieszcza się koks, który przy téj temperaturze rozkłada kwas siarczarny na siarkawy.

W ostatnich czasach B e c c h i probuje oczyszczać kwas borny toskański za pomocą sublimacyi.

Podług C. M. K u r t z a najpierw za pomocą ogrzewania odpędza się siarczan amonu, a następnie z żelaznych retort kwas sublimuje. W wielkich drewnianych komorach kondensacyjnych znajdują się ponaciągane sukna, na których

kwas borny się osadza. Koszta jednak téj sublimacyi są tak znaczne, że o wprowadzeniu téj metody w praktykę myśleć nie można.

Handlowy kwas borny toskański według H. V o h l a (1867 r.), przedstawia następujący skład:

	1.	2.	3.	4.	5.
bezwodnika kwasu bornego. .	45,1996	47,6320	48,2357	45,2487	48,1314
wody krystalicznéj	34,8916	35,6983	37,2127	34,9010	38,0610
przyciągniętéj wilgoci . . .	4,5019	2,5860	1,0237	4,4990	1,5240
kwasu siarczanego	9,6135	7,9096	8,4423	9,5833	7,8161
„ krzemnego	0,8121	1,2840	0,6000	0,2134	0,0861
piasku	0,2991	0,5000	0,1000	0,7722	0,4151
tlenniku żelaza.	0,1266	0,1631	0,0920	0,1030	0,0431
tlenku manganu	0,0031	ślady	ślady	ślady	ślady
glinki.	0,5786	0,0802	0,0504	0,1359	0,1736
wapna	0,0109	0,3055	0,5178	ślady	ślady
magnezyi	0,6080	ślady	ślady	ślady	ślady
potażu gryzącego.	0,1801	0,2551	0,5178	0,6140	0,4134
amonijaku	2,9891	3,5165	3,5169	3,7659	3,0890
sody gryzącéj.	0,0029	ślady	ślady	ślady	ślady
chlorku sodu	0,0918	0,0595	0,0401	0,1671	0,0321
ciał organicznych i straty	0,0918	0,0101	0,0101	—	0,0449
	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000	100,0000

Własności i zastosowanie kw. bornego. Oczyszczony kwas borny krystalizuje w drobne łuski, blasku perłowéj macicy; ma on skład BO_3H_3. Ogrzewany powyżéj 100° traci jedną cząstkę wody lecz nie topi się, a pozostała ilość wody odchodzi dopiéro przy topieniu go w temperaturze żywéj czerwoności. Po ostudzeniu stopiony kwas borny przedstawia się jako twarde przezroczyste kruche szkło c. wł. 1,83, które następnie przyciąga wilgoć i staje się matowém. 1 część kw. bornego rozpuszcza się przy 15° w 25,6 częściach, a przy 100° w 2,9 cz. wody. Roztwór kwasu bornego, nasycony przy 8°, posiada c. wł. 1,014. Kwas borny nie rozkłada się przy ogrzewaniu, a topiony z solami kwasu siarczanego wydziela z nich ten ostatni. Ulatnia się z parami wodnemi i alkoholowemi. Płomień alkoholowy barwi na zielono, zresztą w zachowaniu swém podobny jest do kwasu krzemnego. Kwasu bornego głównie używa się do wyrobu boraksu, polewy do pewnych gatunków porcelany, do zaprawy massy niektórych wyrobów glinianych, a w roztworze wodnym z dodatkiem kwasu siarczanego do traktowania knotów do świec stearynowych i parafinowych. Prócz tego służy do farbowania złota, wygryzania żelaza i stali, w celu przyozdobienia; do otrzymywania tak zwanego flintglasu i sztucznych kamieni drogich. Od roku 1859 używają też kwasu bornego do wyrobu tego rodzaju wodanu tlenniku chromu, który znany jest w handlu pod nazwą

zielonéj farby szmaragdowéj (*Smaragdgrün, Pannetier's Grün, Vert-Guignet*). Szwedzkie przetwory aseptyn i amykos (wynalezione przez H. Gahn w Upsali) do przechowywania mięsa zawierają kwas borny.

Boraks. Boraks jest boranem sodu i w bezwodnym stanie ma skład $Na_2B_4O_7$ t. j. zawiera:

bezwodnika kwasu bornego B_2O_3 . . .	69,05
tlenku sodu Na_2O	30,95
	100,00

Boraks w naturze. Boraks natrafia się w naturze w niektórych jeziorach w Indyjach, Chinach, Persyi, na wyspie Ceylon, a mianowicie w jeziorze Teschu-Lumbu w Tybecie, leżącém o piętnaście dni drogi od miejscowości tegoż samego nazwiska. To jezioro dawniéj dostarczało znacznych ilości boraksu. Oprócz tego boraks występuje w wielkiéj massie przy Potosi w Boliwii i (jak się zdaje w niewyczerpanéj ilości) w *Borax Lake* [1]) i w *Pyramid Lake* w Kalifornii. Boraks wykrystalizowany z wody jeziora boraksowego, odparowanéj pod działaniem słońca, pierwéj sprowadzano w znacznych ilościach do Europy pod nazwą tynkalu (tinkana, swaga, pounxa). Tynkal tworzy spłaszczone małe graniastosłupy, niekiedy bezbarwne, jednakże najczęściéj żółtawe lub zielonawe, pokryte ziemistą powłoczką, w dotknięciu tłustą, zapachu przypominającego zapach mydła. Rafinowanie boraksu odbywało się pierwotnie w Wenecyi, która długo posiadała tajemnicę téj sztuki, a następnie w Holandyi. W Kalifornii z jeziora boraksowego lub *Clear Lake* (50 mil niemieckich na północ od St. Francisco) boraks dobywa się ze szlamu. Szlam ten suszy się na słońcu, a następnie ługuje [2]).

Czyszczenie tynkalu może się odbywać w rozmaity sposób. Według starych metod pomieszcza się boraks w śpiczastym worku tworzącym pewien rodzaj filtru i przemywa pięcioprocentowym roztworem sody dopóty, dopóki ciecz przechodząca nie stanie się bezbarwną. Tym sposobem uwalnia się tynkal od pokrywającego go tłuszczu, który ze sodą tworzy mydło łatwo rozpuszczalne. Po należytém odsączeniu używanego ługu rozpuszcza się tynkal we wrzącéj wodzie i dodaje się na 100 cz. tynkalu 12 cz. krystalicznego węglanu sodu i filtruje, a następnie odparowywa do 18—20° B. i pozostawia do krystalizacyi w naczyniach drewnianych wyłożonych ołowiem. Aby otrzymać kryształy o ile możności swobodne a nie poprzerastałe, trzeba aby roztwór ten stygł bardzo powolnie. Według innéj metody oblèwa się tynkal niewielką ilością wody zimnéj i potrochu, przy ciągłém mięszaniu dodaje się 1 proc. wapna. Następnie po niejakim czasie rozpuszcza się go we wrzącéj wodzie, odfiltrowywa od utworzonego nierozpuszczalnego mydła wapiennego, następnie dodaje się do filtratu 2 proc. chlorku wapnia, powtórnie filtruje, odparowywa i krystalizuje. Clouet dla oczyszczania rozdrabnia tynkal na proszek, mięsza z 10 proc. azotanu sodu, przepala i tym sposobem niszczy zanieczyszczający tłuszcz, a następnie wypaloną massę rozpuszcza w wodzie, oddziela od osadzonego węgla i krystalizuje.

Boraks z kw. bornego. Od roku 1818 zaczęto we Francyi wyrabiać boraks z kwasu bornego, w skutek czego cena jego spadła o $^3/_4$. Ta metoda jest obecnie jedynie używaną. Zależnie od ilości wody i formy krystalicznéj odróżniają się 2 rodzaje boraksu: 1) zwykły (naturalny lub sztuczny), czyli pryzmatyczny i 2) oktaedryczny, zawierający o połowę mniéj wody.

---

[1]) Woda tego jeziora boraksowego ma (według analizy Mohra 1870) ciężar wł. 1,027 i zawiera w litrze 35,23 grm. ciał stałych, między któremi 3,96 grm. boraksu.

[2]) Wyrób boraksu nad *Clear Lake* wynosi dziennie 2000 kilogrm.

Pryzmatyczny boraks ma skład: $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ czyli

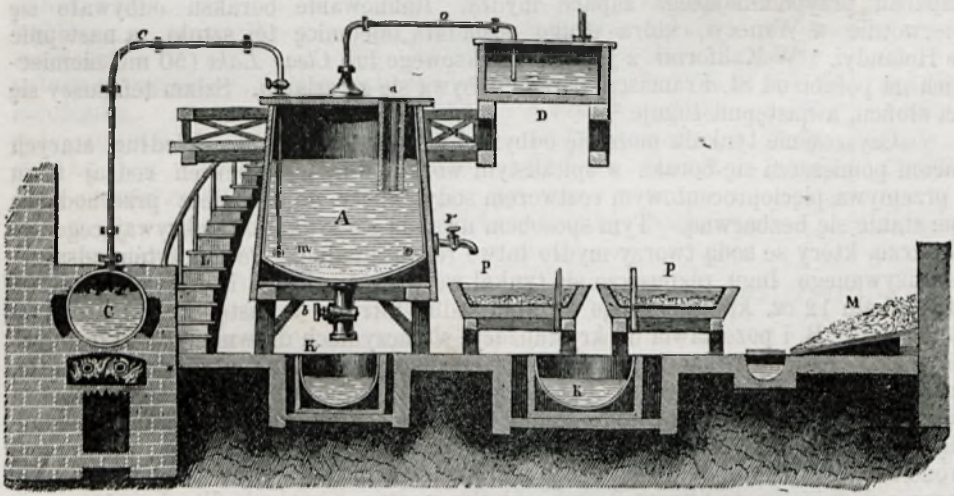
kwasu bornego	36,6
tlenku sodu	16,2
wody krystalicznéj	47,2
	100,0

a boraks oktaedryczny—$Na_2B_4O_7 + 5H_2O$, czyli

kwasu bornego . . . }	69,36
tlenku sodu . . . . }	
wody krystalicznéj . .	30,64
	100,00

Boraks pryzmatyczny wyrabia się w następujący sposób: w kadzi drewnianéj *A* (fig. 118) wyłożonéj blachą ołowianą i ogrzewanéj parą, rozpuszcza się 26 cntr. krystalicznego węglanu sodu w 1500 litrach wody i ogrzewa do zawrzenia. Kocioł *C* służy do wytwarzania pary wodnéj, która rurą *c* i otworem *m*, wchodzi do

Fig. 118.

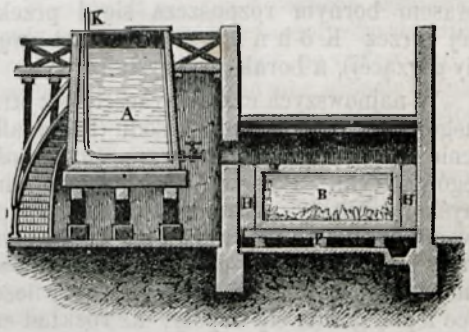


wnętrza kadzi *A*. Krany *b* i *r* służą do wypuszczania cieczy, a szeroka rura *a* do naładowywania substancyj przeznaczonych do rozpuszczenia. Skoro soda już rozpuściła się i roztwór zaczyna wrzéć, dodaje się kwasu bornego częściowo po 8—10 funtów. Wtedy obok kwasu węglanego wydziela się amonijak, który rurą *o* wprowadza się do naczynia *D*, zawierającego słaby kwas siarczany. Do nasycenia użytych 26 cntr. węglanu sodu potrzeba około 24 cntr. surowego kwasu bornego. Roztwór nasycony przy wrzeniu posiada 21—22° B. i temperaturę 104°; jeżeli jest gęstszy to dodaje się wody, jeżeli bardziéj rozwodniony to surowego boraksu tak, aby koniecznie posiadał oznaczoną gęstość t. j. 21—22° B. Otrzymany roztwór pozostawia się w spokoju w kadzi *A*, aby się nieczystości osadziły, a następnie kranem *r* wypuszcza klarowny roztwór do naczyń *P*, *P*, osadzony zaś szlam wypuszcza się kranem *b* do naczynia *K*. Krystalizacyjne naczynia są z drzewa, lecz wy-

łożone blachą ołowianą. Po 2—3 dniach kończy się krystalizacyja, ług pokrystaliczny spuszcza się do naczynia *H*, a wydobyte kryształy odsączają od niego na pochyłości *M*. W ten sposób otrzymany boraks przedstawia małe połamane kryształy i dla oczyszczenia musi być jeszcze raz przekrystalizowany. Otrzymany zaś pierwszy ług pokrystaliczny służy do rozpuszczania nowéj ilości sody, lecz po powtórzeniu 3—4 razy téj operacyi nie można tego już daléj czynić, albowiem nagromadza się w nim taka ilość soli glauberskiéj, iż mogłaby już krystalizować wraz z boraksem. W skutek tego należy wydzielić sól glauberską, co łatwo się uskutecznia studząc ług najpierw do 33°, przezco wykrystalizowywa tylko boraks, gdyż przy téj temperaturze sól glauberska najłatwiéj się rozpuszcza, następnie pozostały ług szybko przeléwa się do innego naczynia, a wtedy przy dalszém studzeniu wykrystalizowywa tylko siarczan sodu, a boraks pozostaje w ługu. Powtarzając kilkakrotnie tę robotę można oddzielić z tych ługów największą ilość siarczanu sodu. Ostatecznie ługi pokrystaliczne odparowane do suchości wydają jeszcze massę dającą się zastosować przy wyrobie szkła. B i s c h o f pyta się, czy nie lepiejby było do wody lagunów odrazu dodawać węglanu sodu, niż jak się to odbywa we Francyi lub Liwerpoolu otrzymywać boraks z kwasu bornego toskańskiego. Tym sposobem zmniejszyłaby się strata jaka powstaje w skutek ulatniania się kwasu bornego przy przechodzeniu suffionów przez laguny cokolwiek mocniéj rozgrzane. J e a n proponuje, aby przy wyrobie boraksu węglan sodu zastępować siarkiem sodu, a wydzielającego się przytém siarkowodoru (który w każdym razie byłby przyczyną wielkich niedogodności) używać do wyrobu kwasu siarczanego lub siarki.

Oczyszczanie boraksu. W celu o c z y s z c z a n i a b o r a k s u rozpuszcza się go w drewnianéj kadzi *A* (fig. 119) wybitéj blachą ołowianą i ogrzewanéj za pomocą wprowadzanéj do niéj pary. Dla ułatwienia rozpuszczania i uniknienia potrzeby mięszania, najpiérw napełnia się kadź dostateczną ilością wody, a następnie zawiesza się boraks w podziurawionym kuble blaszanym lub sicie drucianém, tuż pod powierzchnią wody. Na 100 części boraksu surowego dodaje się 5 cz. krystalicznego węglanu sodu i prowadzi rozpuszczanie dopóty, aż roztwór dojdzie do gęstości 22° B., poczém pozostawia się go w spokoju dla wykrystalizowania, a następnie kranem *C* wypuszcza do naczynia krystalizacyjnego *B*. Aby uniknąć wszelkiéj straty ługu pokrystalicznego, podłoga, na któréj spoczywa naczynie, jest wyłożona cementem i nieco pochyła w jedną stronę, tak iż wylany ług ścieka zawsze do umyślnie na ten cel przeznaczonego kanału. Naczynia krystalizacyjne są zbudowane z grubych dylów i wyłożone wewnątrz blachą ołowianą; napełniają się one ługiem aż na cal od brzegu i zamykają pokrywą szczelnie przystającą. Przy studzeniu tworzy się tym sposobem ze skroplonéj wody delikatna warstewka, która pływając na powierzchni ługu nie dopuszcza powstania powłoki krystalicznéj. W razie bowiem przeciwnym, opadające z góry kryształy przyczyniałyby się do tworzenia się grudek krystalicznych, czego najbardziéj unikać należy. Ponieważ idzie o otrzymanie dużych kryształów, przeto ług powinien jak najpowolniéj stygnąć i dlatego też przestrzeń pomiędzy ścianami izby i naczynia wypełnia się jak najgorszemi przewodnikami

Fig. 119.



ciepła, zwykle wełną, a nadto i wierzchnie dno przykrywa się jeszcze kilkoma derami wełnianemi.

Zależnie od temperatury otaczającego powietrza, krystalizacyja kończy się w 16—28 dniach. Po upływie tego czasu ług powinien jeszcze posiadać 27—28° C. Przy dalszém studzeniu osadzałyby się już i obce substancyje wraz z boraksem. Ług pokrystaliczny za pomocą lewara oddala się jak można najprędzéj, aby uniknąć tworzenia się powłoki z drobnych kryształów na otrzymanych dużych kryształach; prócz tego przylegający jeszcze do nich ług również jak najszybciéj zbiera się za pomocą gąbki, poczém naczynie natychmiast starannie się zamyka. Bez téj ostrożności kryształy zbyt szybko stygną i pękają. Po upływie kilku godzin wyłupują się one ostrożnie, aby nieuszkodzić ani samych kryształów, ani ołowianych ścian naczynia. Następnie otrzymane kryształy suszą się na drewnianych deskach i po odsortowaniu pakują. Dawniéj dla otarcia kątów, krawędzi i powleczenia kryształów delikatnym proszkiem, przetrząsano je na sitach, w skutek czego nabierały one powierzchowności właściwéj naturalnemu tynkalowi, bo kupujący uważali to za cechę dobroci boraksu. Obecnie uprzedzenie to już znika.

W fabrykach angielskich dla otrzymywania boraksu z kwasu bornego postępują w następujący sposób: surowy kwas borny topi się na trzonie pieca muflowego z sodą paloną (kalcynowaną) w stosunku na wagę jak 2 : 1; massa początkowo spokojnie stapia się na szkło, następnie jednak burzy się i wówczas musi być starannie mięszaną żelaznemi hakami. Amonijak który pod postacią siarczanu znajdował się w znacznéj ilości w surowym kwasie bornym, przy tém postępowaniu ulatnia się pod postacią węglanu amonu, który za pomocą odpowiedniego kanału odprowadza się do izb, do zagęszczania (patrz wyżéj). Stop wychodzący z pieca rozpuszcza się na gorąco w kotłach żelaznych, a po osadzeniu się zawieszonych w nim cząstek, sklarowany spuszcza się do małych naczyń i studzi jak najpowolniéj, aby otrzymać piękne kryształy. Jak o tém była wzmianka, we Francyi zaczęto łączyć wyrób kwasu siarczanego dymiącego z wyrobem boraksu. W tym celu osad otrzymany po ukończeniu destylacyi przepalanéj soli glauberskiéj z kwasem bornym rozpuszcza się i przekrystalizowywa. Według metody podanéj przez K ö h n k e g o zamiast węglanu sodu używa się wodanu sodu (sody gryzącéj), a boraks wykrystalizowywa z roztworu silnie alkalicznego.

W najnowszych czasach zaczęto téż otrzymywać boraks z powyżéj wzmiankowanego już boranu wapnia i sodu (t i z a albo b o r o n a t r o k a l c y t) [1]), który obecnie przybywa do Europy w znacznych ilościach z Tarapaca w Peru i z zachodnich brzegów Afryki. Ponieważ rozkład tego minerału kwasem siarczanym wydał niepomyślne rezultaty, przeto według metody podanéj przez L u n g e g o do otrzymywania boraksu z tizy używa się kwasu solnego. W tym celu minerał ten sproszkowany i odszlamowany oblewa się handlowym kwasem solnym w ilości na wagę równéj $^3/_4$ samego minerału i podwójną ilością wody przy wyższéj temperaturze lub co lepiéj gotuje się dopóty, aż rozkład całkowicie nastąpi, co zwykle nie trwa długo. Szczególniéj przy końcu należy podnieść temperaturę, aby z pewnością zatrzymać w roztworze cały kwas borny, przyczém ilość odparowanéj wody należy zastąpić nową. Następnie roztwór sklarowany na gorąco dla oddzielenia od opadłego osadu, spuszcza się do naczyń krystalizacyjnych za pomocą lewara. Za oziębieniem wykrystalizowywa cały prawie kwas borny, a w ługu pozostaje chlorek sodu i chlorek wapnia, obok niewielkiéj ilości kwasu solnego. Wspomniona

---

[1]) Według Fr. Ramelsberga i T. Tiemanna ma on skład: $Na_2B_4O_7 + 2CaB_4O_7 + 18H_2O$.

wyżéj ilość kwasu solnego ($^3/_4$ na wagę) opiera się na przypuszczeniu, że tiza zawiera 40 proc. kwasu bornego; jeżeli jednak skład używanéj tizy znacznie się od tego różni, to i ilość kwasu solnego musi być zmieniona. Otrzymany kwas borny uwalnia się od przylegającego ługu odsączając go na odśrodkowcach lub prasując, następnie przemywa zimną wodą, powtórnie odsącza takim samym sposobem, a wówczas zebrany jest już prawie zupełnie czysty, tak iż wyrobiony z niego boraks, przy pierwszéj krystalizacyi jest już zupełnie czysty. Osady pozostałe przy wygrzewaniu z kwasem solnym różnych partyj tizy, zbiera się razem i powtórnie traktuje gorącym kwasem solnym. Ług pokrystaliczny, z którego otrzymano kwas borny, zawiera go już tak mało, iż dalsze wydzielanie już zaledwieby się mogło opłacić, można go jednak całkowicie wydzielić osadzając go wapnem. Rozkład tizy węglanem sodu nastręcza liczne trudności, jednakże w Anglii jest w użyciu.

Własności. Boraks pryzmatyczny tworzy kryształy bezbarwne, przezroczyste, c. wł. 1,75 rozpuszczające się w 12 częściach wody zimnéj, a w 2 cz. wody wrzącéj i działające słabo alkalicznie. Pryzmatyczne kryształy boraksu wystawione na działanie powietrza wietrzeją tylko na swéj powierzchni, przy ogrzewaniu rozpryskują się i rozdymają na massę gębczastą, a następnie przy temperaturze żywéj czerwoności topią się na szkło przezroczyste (szkło boraksowe), które stopniowo przyciąga wilgoć z powietrza i staje się nieprzezroczystém.

Boraks oktaedryczny. Boraks oktaedryczny ($Na_2B_4O_7+5H_2O$) otrzymuje się w następujący sposób: boraks pryzmatyczny rozpuszcza się w wodzie wrącéj w takiéj ilości, że otrzymany roztwór posiada 30° B. (=1,260 c. wł.), który to roztwór następnie poddaje się bardzo powolnemu i stopniowemu oziębianiu. Skoro temperatura roztworu zniżyła się do 79° C., rozpoczyna się osadzanie kryształów oktaedrycznych boraksu i trwa dopóty, aż temperatura opadnie na 56°. Od téj chwili przestaje osadzać się boraks oktaedryczny, a rozpoczyna się krystalizacyja tylko boraksu pryzmatycznego. Dlatego téż skoro tylko termometr wskaże 56°, należy natychmiast pozostały ług pokrystaliczny odlać i odsączyć od osadzonych kryształów oktaedrycznych. Zaniedbawszy tego otrzymuje się tylko mięszaninę obydwóch rodzajów boraksu. Według Burana roztwór odparowywa się do 32° B. (=1,282 c. wł.), a następnie szczelnie zamyka kocioł dla utrudnienia stygnięcia i jeżeli rozpuszczono 10 cntr. to otwiera się kocioł po upływie 6 dni, odlewa pozostały ług pokrystaliczny i wyłupuje z kotła osadzone kryształy oktaedryczne, powleczone lekką powłoczką boraksu pryzmatycznego, który jednakże z łatwością można oddalić przy pomocy środków mechanicznych.

Tynkal indyjski lub nawpół rafinowany boraks chiński ma często zawierać boraks oktaedryczny. Boraks oktaedryczny znajduje się w handlu we Francyi pod nazwą boraksu palonego, lub jubilerskiego i t. d. Odróżnia się od pryzmatycznego nietylko formą krystaliczną i mniejszą ilością wody, lecz i tém, że posiada c. wł. 1,81 i jest twardszym od pryzmatycznego, gdyż go rysuje. Boraks pryzmatyczny rozpada się i rozpryskuje będąc wystawiony na nagłą zmianę temperatury wynoszącą zaledwie 15°, boraks zaś oktaedryczny na podobne zmiany jest wytrwalszym. Boraks pryzmatyczny zanurzony w wodzie lub w powietrzu wilgotném jest przezroczysty, oktaedryczny zaś jest nie przezroczysty, a pogrążony w wodzie, dopiéro w miarę jak przybiera 5 cząstek wody i zamienia się na pryzmatyczny, staje się przezroczystym. Nakoniec boraks oktaedryczny ogrzewany łatwiéj topi się i znacznie mniéj się rozdyma niż boraks pryzmatyczny.

Zastosowania boraksu. Zastosowanie boraksu jest bardzo rozmaite. Boraks stopiony posiada własność rozpuszczania przy wysokiéj temperaturze tlenków metalicznych i tworzenia z niemi barwnych szkieł przezroczystych, np. z tlenkiem kobaltu niebieskie, tlennikiem chromu zielone i t. d. Na téj własności,

służącéj do odróżniania rozmaitych tlenków metalicznych przy chemicznych analizach drogą suchą, opiéra się też zastosowanie boraksu do lutowania. Boraks jest często składową częścią sztucznych kamieni drogich, niektórych szkieł, emalij, farb do malowania szkła i porcelany. W znacznéj ilości używa się go do wyrobu polówy na fajansowe i gliniane naczynia, a także i jako domięszki do massy pewnych rodzajów gliny; przy wydzielaniu licznych metalów z rud może służyć jako topnik i nawet rzeczywiście używają go w południowéj Ameryce (pod nazwą *Quemason*) do wytapiania miedzi. Boraks z szellakiem (1 : 5) tworzy pewnego rodzaju pokost rozpuszczalny w wodzie, który używa się w kapelusznictwie (pomięszany z czarną farbą anilinową, jeżeli idzie o kapelusze czarne) do usztywniania (*steifen*) kapeluszy filcowych; ze sernikiem daje ciecz odznaczającą się znaczną lepkością, która to ciecz może być używaną zamiast gumy. Daléj proponowano używanie boraksu zamiast mydła do wyłuszczania (*entschälen*) jedwabiu, zamiast sody do bielizny, do czyszczenia włosów, do celów kosmetycznych i t. d. Przy drukowaniu perkalików i w farbierstwie proponują powtórnie używanie boraksu do utrwalania mineralnego mordantu (szczególniéj glinki i tlenniku żelaza), jako menstruum farbników nierozpuszczalnych w wodzie, nakoniec jako surrogat przy kąpieli z gnoju krowiego. Z roztworem gummy arabskiéj boraks tworzy bardzo stałą galaretę. Według C l o u e t a pewna mięszanina kwasu bornego z azotanem sodu lub potasu jest często lepszym topnikiem niż boraks. Dla otrzymania tego t o p n i k a należy 100 cz. kwasu bornego i 100 cz. azotanu sodu lub potasu zwilżyć 10 proc. wody, a następnie stopić w kotle emalijerskim i wylać na płyty ołowiane. Po ostudzeniu otrzymują się krystaliczne tafelki, które można puszczać w handel. Taki topnik potasowy nadaje się szczególniéj do wyrobu szkła kryształowego, a topnik sodowy do robót emalijerskich. Boraks jest najlepszym środkiem do wyniszczania karaluchów (*Blatta germanica* i *Periplaneta orientalis*). Daléj proponowano używanie boraksu do napajania drzewa dla ochronienia go od zepsucia. Borany cynku i manganu używają się przy wyrobie niektórych pokostów jako sykkatywy.

Dyjamenty borne. W ö h l e r i H. D e v i l l e okazali w 1857 r. że b o r z wielu względów w zachowaniu swém podobny jest do węgla, również jak i węgiel może występować w dwojakim stanie allotropowym, t. j. jako k r y s t a l i c z n y (czyli d y j a m e n t o w y) [1]) i jako b e z k s z t a ł t n y. Dyjamenty borne otrzymują się za pomocą odtleniania glinem stopionego kwasu bornego:

$$\left.\begin{array}{l}\text{bezwodnik kwasu bornego } B_2O_3\\ \text{glin . . . . . } Al_2\end{array}\right\} \text{dają} \left\{\begin{array}{l}Al_2O_3 \text{ glinka}\\ B_2 \text{ bor;}\end{array}\right.$$

albo za pomocą wykrystalizowania bezkształtnego boru. Ta ostatnia metoda daje lepszy rezultat niż pierwsza. Do tygla żelaznego rozgrzanego do żywéj czerwoności wkłada się 100 grm. kwasu bornego bezwodnego i 60 grm. sodu metalicznego, na wierzch nasypuje 40—50 grm. soli kuchennéj i tygiel przykrywa. Skoro ukończy się proces mięsza się massę prętem żelaznym i wylewa do wody zakwaszonéj kwasem solnym, następnie odfiltrowywa, a bor opadły jako szary proszek, przemywa się wodą zawierającą kwas solny, poczém suszy się go na cegle w zwyczajném powietrzu. W ten sam sposób, w jaki żelazo służy do wykrystalizowywania węgla (grafitu), glin służyć może do wykrystalizowywania boru. W tym celu na-

[1]) Tak zwany bor grafitowy, według nowszych badań W ö h l e r a (1867 r.), okazał się borkiem glinu składu B_2Al.

pełnia się bezkształtnym borem mały tygiel hesski, wygrzebuje wewnątrz niewielki dołek w który kładzie się kawałek glinu ważący 4—6 grm. Następnie tygiel ogrzewa się przez przeciąg $1^1/_2$—2 godzin przy temperaturze dostatecznéj do stopienia glinu. Po ostudzeniu zwykle już na powierzchni glinu można spostrzedz kryształy boru, wtedy całą massę rozpuszcza się w kwasie solnym, w skutek czego bor otrzymuje się zupełnie wolny od glinu, a od jednocześnie z nim powstałego tak zwanego boru grafitowego, łatwo można go oddzielić za pomocą szlamowania. Dyjament borny daje kryształy należące do szeregu kwadratowego i jest koloru granatowo-czerwonego, lub miodowego, lecz w stanie zupełnéj czystości jest bezbarwny, silnie łamie światło; ma świetny połysk a twardość równą, a może nawet większą jeszcze niż dyjament zwyczajny. Kryształy bowiem dyjamentu bornego z łatwością narzynają korund, a nawet rysują cokolwiek dyjament węglowy. Być może iż z czasem wyrób dyjamentów bornych stanie się ważnym dla przemysłu.

Wyrób ałunu, siarczanu glinu i glinkanów.

Ałun. Ałun jest solą podwójną, składającą się z siarczanu glinu i siarczanu potasu lub amonu, a nadto wody krystalicznéj; zależnie od natury obecnego alkali, ałun zowie się potasowym lub amonowym, albo amonijakalnym.

Ałun w naturze. Ałun, a szczególniéj ałun potasowy $\left.\begin{matrix}Al_2\\K_2\end{matrix}\right\}4SO_4+24H_2O$ dość często występuje w naturze pod postacią wykwitów na łupku ałunowym, rzadziéj w wykształconych kryształach, a częściéj jako ałun żelazisty. Napotyka się w okolicach wulkanicznych, niekiedy nawet w solfatarach, w pokładach glinki zawierającéj siarek żelaza, w sąsiedztwie pokładów węgla kamiennego i brunatnego. W okolicach wulkanicznych ałun powstaje w skutek utleniania wydzielającego się kwasu siarkawego [1]), działaniem powietrza i wilgoci, na kwas siarczany, który następnie łączy się z glinką i potasem znajdującym się w lawach. Zresztą ałun mineralny przedstawia więcéj interesu ze stanowiska mineralnego niż technicznego, gdyż obecnie cały prawie ałun znajdujący się w handlu otrzymuje się sztucznie.

Rudy ałunowe. Materyjały surowe służące do wyrobu ałunu są czworakiego rodzaju:

1) Materyje zawierające gotowe wszystkie składniki ałunowe (potaż, glinkę, kwas siarczany), z których można otrzymywać ałun bez dodatku alkali. Tu mianowicie należą kamień ałunowy (ałunit) i niektóre rodzaje łupku ałunowego i t. d.

2) Materyjały zawierające tylko składniki siarczanu glinu (kwas siarczany i glinkę), do których należy dodawać alkalij. Do tych należą łupki i kamienie ałunowe z formacyi węgla brunatnego i właściwe ziemie ałunowe.

3) Materyjały zawierające tylko glinkę, do których oprócz alkalji należy dodawać jeszcze i kwasu siarczanego. Tu należą mianowicie: *a*) gliny, *b*) kryjolit (fluorek glinu i sodu), *c*) bauksyt (żelazisty wodan glinki, żelazisty wodan tlenniku glinu), *d*) żużle z pieców wielkich, który téż próbowano w ostatnich czasach używać do wyrobu ałunu.

---

[1]) Dla objaśnienia tego poglądu co do tworzenia się ałunu, ważném jest spostrzeżenie zrobione przez Knappa, a mianowicie że przy wyprażaniu pirytów obok kwasu siarkawego tworzy się jeszcze i kwas siarczany w wyraźnych ilościach.

4) Nakoniec do czwartéj grupy wypada zaliczyć takie materyjały, które zawierają potas i glinkę, i do których należy dodać tylko kwasu siarczanego (np. feldspaty potasowe).

Otrzymywanie ałunu z ałunitu.

1-sza grupa. Ałunit czyli kamień ałunowy występuje tylko w okolicach wulkanicznych, jako produkt pochodzący z działania par kwasu siarkawego na trachity i inne skały, obficie zawierające minerały feldspatowe. Najdawniéj znaném miejscem znajdowania takiego ałunitu jest Tolfa pod Civita-Vecchia w Państwie Kościelném, a następnie Munkács na Węgrzech [1]). Według Al. Mitscherlicha krystaliczny ałunit jest złożony z podwójnego siarczanu glinu i potasu i wodanu glinu składu: $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 2Al_2(HO)_6$. Ałunit nie rozpuszcza się w wodzie, lecz ogrzewany do temperatury blizkiéj czerwoności, wydaje produkt, z którego woda łatwo zabiera ałun. Jeżeli jednak ałunit ogrzewany będzie za wysoko, to ałun rozkłada się, odchodzi kwas siarczany rozłożony na kwas siarkawy i tlen, a pozostała glinka z potażem wydaje produkta nierozpuszczalne w wodzie.

W Tolfa otrzymuje się ałun za pomocą łagodnego wypalania ałunitu w kopcach lub piecach, podobnych do pieców używanych u nas do wypalania wapna. Następnie wypalony ałunit w obmurowanych cysternach usypuje się w niewielkie kopce i oblewa wodą. Tym sposobem otrzymuje się blado-czerwonawą breję, którą ługuje się gorącą wodą, odklarowywa, odparowywa i krystalizuje. Ten tak zwany ałun rzymski posiada tę własność, że przy studzeniu roztworu osadza się najpiérw w ośmiościanach, a następnie tworzy sześciany; dlatego téż zowią go jeszcze ałunem kubicznym. Z roztworu tego ałunu w wodzie, ogrzewając go do 100°, osadza się najpierw ałun zasadowy, a z pozostałego ługu po odparowaniu osadza się ałun oktaedryczny. Jeżeli ługu nie oddzielać od osadu, to przy stygnięciu osad rozpuszcza się i z roztworu krystalizuje napowrót ałun kubiczny. Zwróciwszy uwagę na to, że przy wyrobie ałunu rzymskiego ługuje się wypalony ałunit, zawierający swobodną glinkę zawnioskowano że sztucznie można otrzymać ałun kubiczny ze zwyczajnego ałunu, wygrzewając go na 40° C. z wodanem glinki (wodanem tlenniku glinu). Mięsisto czerwonawa barwa ałunu rzymskiego i neapolitańskiego pochodzi z obecności mechanicznie zatrzymanego tlenniku żelaza, który osadza się przy rozpuszczaniu kryształów w wodzie.

Otrzymywanie ałunu z łupku i ziemi ałunowéj.

2-ga grupa. Otrzymywanie ałunu z łupku ałunowego i ziemi ałunowéj jest nierównie ważniejszém od poprzedzającego. Łupek ałunowy jest łupkiem gliniastym lub gliną łupkową przenikniętą siarkiem żelaza i materyjami smolistemi i znajduje się często bezpośrednio na pokładach węgla. Łupek ten występuje w Górnéj Bawaryi, w okręgach górniczych pruskich Düsseldorfu i Trewiru, w Saksonii, Czechach, na Harcu i w Belgii.

Tylko w niektórych miejscowościach, gdzie łupek ałunowy zawiera feldspat (spat polny) znajduje się tyle alkalij, że przy wyrobie ałunu nie potrzeba już dodawać potażu.

Ziemia ałunowa właściwie jest węglem brunatnym, pomięszanym ze znaczną ilością materyj ziemistych i siarku żelaza, albo téż pewnego rodzaju gliną, zawierającą znaczną ilość ciał bitumicznych i siarku żelaza; zwykle jest ona ziemista, w większych massach niekiedy łupkowata. Natrafia się na równinach północno-

---

[1]) I. Blumenwitz. Die Alaunfabrication in der Herschaft Munkács in Ungarn. Wien, 1808. Według prof. v Nendwich w Budapeszcie istnieje (1873) 3 fabryki ałunu przerabiające 140,000 cntr. ałunitu i otrzymujące 7—8,000 cntr. ałunu wartości 55—66,000 fl. austr.

niemieckich, ponad Odrą pod Freienwaldem, Gleissen, Schermeisel, w górnych Łużycach przy Muskau. Siarka zawarta w ziemi ałunowéj w części bywa połączona z żelazem, a w części może być wyługowana siarkiem węgla. Żelazo znajduje się domięszane częścią jako siarek, a częścią jako tlenek.

Otrzymywanie ałunu z łupku ałunowego i ziemi ałunowéj dzieli się na sześć następujących robót:

Wyprażanie. 1) Wyprażanie jestto czynność, na którą należy zwrócić największą uwagę, gdyż wyrób ałunu z powodu wysokiéj ceny alkalicznych dodatków może być korzystnym tylko przy nadzwyczajnie taniém otrzymywaniu siarczanu glinu, inaczéj tego rodzaju fabryki ałunowe nie opłaciłyby się zupełnie. Czy pewna ziemia lub łupek ałunowy, dla otrzymania z niego największéj ilości siarczanu glinu, wymaga przepalania lub też czy dostateczném jest poddanie go wywietrzeniu, o tém decydują własności miejscowéj rudy i wprawa robotnika. Przy wietrzeniu siarek żelaza, zawarty w ziemi ałunowéj pod postacią dwusiarku, utlenia się na siarczan i kwas siarczany, które spotykając się z glinką i tlenem, tworzą tlennik żelaza i równoważną ilość siarczanu glinu. Przy wyprażaniu zachodzi następujący szereg działań. Dwusiarek żelaza rozpada się na jednosiarek żelaza i siarkę, które pod działaniem tlenu powietrza zamieniają się na siarczan tlenku żelaza i kwas siarkawy. Kwas siarkawy w obec tlenu tworzy z glinką siarczan i siarkon glinu, a siarczan tlenku żelaza przechodzi w siarczan tlenniku żelaza. Po wyjęciu z pieca, zwilgoceniu wodą i wystawieniu na działanie powietrza, siarkon glinu przechodzi w siarczan, a siarczan tlenniku żelaza dostarcza nową ilość kwasu siarczanego w skutek utworzenia się nierozpuszczalnego zasadowego siarczanu tlenniku żelaza. Ziemia ałunowa, ługowana zaraz po wyjęciu z pieca, wydaje mniéj więcéj o $^1/_6$ mniéj siarczanu glinu niż ługowana dopiéro po upływie roku. W Ampsin pod Liège doprowadzają parę wodną i kwas siarkawy, wydzielający się przy wyprażaniu blendy cynkowéj (według patentu de Laminne'a) kanałami w starym łupku ałunowym, które tworzą liczne zwoje na kilkaset metrów długości i tym sposobem tworzy się znaczna ilość siarczanu glinu, którą następnie otrzymuje się za pomocą ługowania [1]).

Ługowanie. 2) Łupek pokruszony wyjęty z pieca lub niekiedy nawet nie przepalany, wystawiony na działanie wilgoci i powietrza rozgrzewa się tak dalece, iż zapala się płomieniem. Skoro łupek dostatecznie zwietrzał, przystępuje się do ługowania, które odbywa się w skrzynkach, ustawionych szeregami (zwykle 5) w amfiteatr tak, iż szereg drugi znajduje się wyżéj od pierwszego o całą wysokość skrzynki, tak samo szereg trzeci od drugiego i t. d. Skrzynki stoją na podłodze z silnie ubitéj gliny i mają długości 6—7 metrów, szerokości 5 mtr. i głębokości 1,3 metra. Skrzynki te wypełnia się do $^3/_4$ ich objętości łupkiem, a pozostałą $^1/_4$ doléwa się wodą. Tuż ponad dnem każdéj z tych skrzynek znajduje się otwór zamykany szpuntem, po wyjęciu którego, za pomocą rynny spuszcza się ług do skrzynki bezpośrednio niżéj stojącéj; i tak daléj, dopóki ług nie osiągnie c. wł. 1,116. Łupek lub ziemia ałunowa, które przed wyługowaniem wystawione na działanie powietrza nie zapaliły się, po wyługowaniu wystawia się powtórnie na działanie powietrza i następnie powtórnie ługuje. Otrzymywany ług odprowadza się do skrzyń, w których się klaruje, a następnie za pomocą obmurowanego kanału

---

[1]) Pod Akwizgranem w Stolbergu tego rodzaju kanały mają długości 200 metrów, wysokości 1,10 metra, a szerokości 0,80 metra. Po rocznem przeprowadzaniu gazów wydobywa się dziennie 38 metrów kubicznych łupku i przerabia na ałun za pomocą ługowania. Tym sposobem dzienna produkcyja, w fabryce Rhenania pod dyrekcyją Hasenclevera (w Stolbergu), wynosiła (1871 r.) 1000 kilogrm. siarczanu glinu i 5000 kilogrm. ałunu.

odprowadza się do przykrytego zbiornika, znajdującego się na dziedzińcu lub też wprost do parownic.

Odparowywanie. 3) S t ę ż a n i e surowego ługu odbywa się w parownicach z ołowiu lub jak się to niekiedy zdarza z lanego żelaza. Ponieważ jednak żelazne parownice łatwo pękają i bywają nagryzane przez kwasy, a ołowiane łatwo przegrzewają się i topią, dlatego też obecnie, w większéj liczbie fabryk, do odparowywania ługu ałunowego używają pewnego rodzaju pieca płomienistego, którego trzon jest nieco niżéj opuszczony i tym sposobem tworzy pewien rodzaj panwi, w któréj zawarty ług ogrzewa się od góry. Piece tego rodzaju zwykle bywają bardzo długie, aby dym przechodząc ponad ługiem, wychodził prawie przesycony parą wodną. Ponieważ ług może się zanieczyszczać sadzą, przeto ogrzewanie tych pieców za pomocą gazu do oświetlania, wprowadzone w fabrykach nadreńskich przez B l e i b t r e u' a, zasługuje na uwagę. Rozmaity sposób odparowywania ługu surowego zależy jeszcze i od jego własności i ilości zawartego w nim siarczanu tlenku żelaza. Ponieważ zwykle ług surowy zawiera znaczne ilości siarczanu żelaza, przeto w Niemczech zwykle wyrób ałunu łączy się z wyrobem koperwasu żelaznego. Jeżeli zaś ilość ta jest niewielką, to nie wydziela się jéj za pomocą cząstkowéj krystalizacyi, lecz ług odrazu odparowywa do c. wł. 1,40. Wówczas podczas gotowania osadza się zasadowy siarczan tlenniku żelaza, a ług przybiéra kolor żółtawo-czerwony, staje się szlamowatym i dlatego musi być przedewszystkiém sklarowanym, co dokonywa się w skrzyniach drewnianych zwanych klarownikami (*Sedimentir* albo *Schlammkästen*), a następnie przeprowadza się go do osadzalników (*Präcipitirkästen*, *Rüttel* albo *Schüttelkästen*).

Przygotowanie mąki ałunowéj. 4) O s a d z e n i e czyli robienie ałunu, a właściwie tak zwanéj mąki ałunowéj, uskutecznia się za pomocą dodania soli potasowéj lub amonowéj, zależnie od tego jaki chcemy otrzymać ałun. Roztwór soli alkalicznéj zowie się odczynnikiem (*Fluss*, *Präcipitirmittel*). Sole glinki i potasu lub amonu, spotykając się tworzą ałun, który nie rozpuszcza się na zimno w ilości wody obecnéj w chwili jego tworzenia się i dlatego też po większéj części opada pod postacią białego proszku, czyli mąki ałunowéj, któréj powstawanie jeszcze bardziéj się ułatwia za pomocą mięszania ługu, gdyż w razie przeciwnym tworzyćby się mogły większe kryształy, zatrzymujące znaczną ilość nieczystości. Pierwéj jako odczynnika używano ługu z popiołu drzewnego, moczu przegniłego i t. d.; obecnie używa się chlorku potasu z węgla szlempowego, kelpu lub karnalitu, albo siarczanu potasu otrzymywanego przy rozkładzie kainitu. Chlorku potasu wtedy tylko można używać z korzyścią, jeżeli ług zawiera znaczne ilości siarczanu żelaza, gdyż wówczas tworzy się siarczan potasu i chlornik żelaza. Potażu można wtedy tylko używać jeżeli ług zawiera swobodny kwas siarczany w ilości dostatecznéj do rozłożenia potażu, gdyż w razie przeciwnym opadałby ałun zasadowy; dlatego też najczęściéj używa się tylko siarczanu potasu równie jak z soli amonowych tylko siarczanu amonu. 100 części siarczanu glinu wymaga dla otrzymania ałunu:

chlorku potasu . . .	43,5	części
siarczanu potasu . .	50,9	„
siarczanu amonu . .	47,8	„

Ług stojący ponad mąką ałunową jest zielonawo zabarwiony, zawiera bardzo mało ałunu, lecz głównie chlorek i chlornik, lub siarczany tlenku i tlenniku żelaza, chlorek lub siarczan magnezu, zależnie od tego czy odczynnikiem był chlorek lub siarczan alkaliczny. Ług ten przerabia się albo na ałun nieczysty, albo koperwas żelazny, albo nakoniec służy do wyrobu siarczanu amonu.

Przemywanie i przekrystalizowywanie. 5) Mąka ałunowa, otrzymana w powyższy sposób, dla uwolnienia od przylegającego do niéj ługu, przemywa się zimną wodą. Dawniéj czyniono to na szerokiéj (1,3 metr.) desce, pochylonéj pod kątem 15° do poziomu, a odpływająca woda ściekała do podstawionego koryta i następnie służyła do ługowania nowych partyj łupku. Obecnie przemywa się mąkę ałunową w odśrodkowcach robiących 800—1000 obrotów na minutę. Nakoniec przemytą mąkę poddaje się ostatniéj robocie t. j. 6) przekrystalizowywa się ją w wielkie kryształy i tym sposobem otrzymuje ałun już bardzo czysty. W tym celu w fabrykach niemieckich rozpuszczają 100 części ałunu w 40 cz. wody wrącéj, w kadziach lub skrzyniach drewnianych, wyłożonych ołowiem, a otrzymany roztwór gorący przelewają do naczyń krystalizacyjnych. Krystalizacyja następuje bardzo szybko i zależnie od temperatury powietrza otaczającego, kończy się po 8—10 dniach. Wtedy tylko w samym środku znajduje się trochę ługu, reszta zaś wnętrza naczyń jest wypełniona kryształami. Jeżeli naczynia te mają formę skrzyń, to buduje się je w ten sposób, aby po ukończeniu krystalizacyi można je było rozebrać i wtedy otrzymaną massę krystaliczną łatwo rozbić na drobniejsze kawały, albo też jeżeli krystalizacyja odbywała się w beczkach, to po jéj ukończeniu rozbijają się beczki, gdyż ałun silnie przylega do ich ścian. W tym ostatnim razie otrzymane bryły ałunowe, mogą być wprost w tym stanie przesyłane bez opakowania. Ałun otrzymany w formie wielkich kryształów nazywa się a ł u n e m r a f i n o w a n y m.

Otrzymywanie ałunu z gliny. *3-cia grupa.* Obecnie wyrabiane bywają znaczne ilości ałunu z materyjałów należących do téj grupy, a zawierających prawie wyłącznie tylko glinkę. Tu należą: *a*) glina, *b*) kryjolit, *c*) bauksyt, *d*) żużel z pieców wielkich.

a) A ł u n z g l i n y. Do otrzymywania ałunu używa się gliny możebnie wolnéj od węglanów wapnia i żelaza. Najpiérw wypala się ją lekko w przystępie powietrza, aby zawarty w niéj tlenek żelaza utlenić na tlennik i oddalić wodę, w skutek czego glina staje się porowatą, łatwiéj przesiąkliwą dla kwasu siarczanego i z tego powodu łatwiéj rozpuszczalną. Wypaloną glinę proszkuje się i przenosi do kwasu siarczanego 50° B. (=1,52 c. wł.), który w obszernéj panwi ołowianéj jest już wprzód ogrzany prawie do zawrzenia. Za dodaniem proszku glinki tworzy się obfita piana i massa cała gęstnieje. Wtedy przekłada się ją do żelaznych skrzyń, w których krzepnie, a skrzepłą ługuje się wodą, pochodzącą z przemywania ałunu. Otrzymany roztwór pozostawia się do wyklarowania, a wyklarowany gotuje się z dostateczną ilością dwusiarczanu potasu i pozostawia do krystalizacyi w panwiach ołowianych. Otrzymany ałun surowy przemywa się i rozpuszcza w niewielkiéj ilości wody w płaskiéj panwi, a przy stygnięciu starannie miesza. Otrzymana w ten sposób mąka ałunowa, za pomocą przemywania zimną wodą uwalnia się od przylegającego ługu i zastosowaną bywa bez przekrystalizowywania. Od kilku lat znajduje się w handlu produkt działania kwasu siarczanego na glinę, zmielony na delikatny proszek, pod nazwą *alum-cake* albo *tourteaux d'alun* zawiera 13—17 proc. glinki i używa się do wyrobu niektórych gorszych gatunków papieru.

b) A ł u n z k r y j o l i t u. Od r. 1857 otrzymuje się ałun i siarczan glinu (obok sody) z grenlandzkiego minerału, tak zwanego kryjolitu, albo szpatu grenladzkiego (Al_2Fl_6, 6NaFl) [1]) zawierającego w 100 częśc.:

---

[1]) Produkcyja kryjolitu w Grenlandyi wynosiła:

w r.	1856	6,860 cntr.	w r.	1868	525.820 cntr.
„	1860	202,500 „	„	1869	580,330 „
„	1866	264,680 „	„	1870	813,422 „
„	1867	397,006 „	„	1871	765,640 „

fluoru	54,5
glinu	13,0
sodu.	32,5
	100,0

a metody do tego służące są następujące:

a) Metoda Thomsena polegająca na rozkładzie kryjolitu węglanem wapnia drogą suchą. W tym celu ogrzewa się mięszaninę 1 cząstki kryjolitu z 6 cząstkami węglanu wapnia. Wtedy odchodzi kwas węglany i tworzy się rozpuszczalny w wodzie glinkan sodu i nierozpuszalny fluorek wapnia:

$$Al_2Fl_6 6NaFl + 6CaCO_3 = Al_2O_6Na_6 + 6CaFl_2 + 6CO_2.$$

W Kopenhadze ogrzewa się mięszaninę kryjolitu z kredą za pomocą węgla kamiennego. Ogień przechodzi raz ponad trzonem kamiennym, na którym w cienką warstwę rozgarniętą jest massa, a następnie pod trzonem tak, że ogrzewanie jest bardzo równomiernem i nie tworzą się żadne gruzły. W fabryce w Harburgu używają zwykłego pieca płomienistego i dlatego też często w przedniéj jego części massa prawie że się stapia, gdy w tylnéj rozkład jest niezupełny, a utworzone gruzły nie dają się następnie wyługować. Z tego powodu albo gruzły te należy wygarnąć pierwéj niż całą massę, zemleć i powtórnie wypalić, albo też wyjąwszy z całą massą odsiać od niéj, zemleć i powtórnie wypalić przy następnéj robocie. Kryjolit i kréda mielą się i mięszają na młynach albo też w beczkach żelaznych leżących poziomo, obracających się około swéj osi i zawierających 25 kul żelaznych 24 funtowych i wtedy nawet wydajność staje się większą o 4 proc. Z wypalonéj massy ługuje się glinkan sodu, który następnie rozkłada się kwasem węglanym, wydzielającym się przy wypalaniu innych porcyj, lub umyślnie otrzymywanym za pomocą palenia koksu, a wtedy wtłacza się go za pomocą maszyny parowéj. Działaniem kwasu węglanego z glinkanu sodu osadza się wodan tlenniku glinu, a w roztworze pozostaje węglan sodu. Jeżeli chcemy glinkę otrzymać nie galaretowatą, lecz pod postacią zbitą i ziemistą, to należy ją osadzać nie kwasem węglanym, lecz dwuwęglanem sodu. Po odklarowaniu, ług sodowy odlewa sie i odparowywa do krystalizacyi, a przemytą glinkę rozpuszcza w rozcieńczonym kwasie siarczanym. Otrzymany roztwór albo mięsza się z siarczanem potasu lub amonu, dla otrzymania ałunu, albo też sam wprost odparowywa się i idzie w handel jako stała sól, pod nazwą stężonego ałunu (*concentrirter Alaun, Sulfat*), którego z korzyścią używają w farbierstwie. 100 funtów kryjolitu według téj metody wydaje 33 funt. glinki, potrzebującéj do swego nasycenia 90 funtów kwasu siarczanego. Dlatego też 100 funt. kryjolitu dostarcza

ałunu.	305 funtów
sody przepalonéj . .	75 „
„ krystalicznéj . .	203 „
„ gryzącéj . . .	44 „
dwuwęglanu sodu . .	119,5 „

W nowszych czasach (1873 r.) do mięszaniny kryjolitu i węglanu wapnia dodają fluspatu, aby przyśpieszyć rozkład kryjolitu i otrzymać więcéj glinkanu sodu.

b) Rozkład kryjolitu drogą mokrą za pomocą wapna gryzącego według metody Sauerweina odbywa się w następujący sposób: w naczyniach ołowianych kryjolit sproszkowany na delikatną mąkę gotuje się z wapnem paloném i gaszoném, o ile można wolném od żelaza i tym sposobem z łatwością rozkłada się na rozpuszczalny glinkan sodu i nierozpuszczalny fluorek wapnia:

$$Al_2Fl_6 6NaFl + 6CaO = Al_2O_6N_6 + 6CaFl_2$$ [1]).

Po osadzeniu się fluorku wapnia zléwa się otrzymany ług, a pozostały fluorek za pomocą dekantacyi przemywa się wodą, która następnie służy do nowego ługowania. Dla osadzania glinki ogrzewa się roztwór glinkanu sodu z delikatnie sproszkowanym kryjolitem przy ciągłém mięszaniu. Wtedy osadza się glinka, a w roztworze pozostaje sam tylko flourek sodu, według równania:

$$Al_2O_6Na_6 + Al_2Fl_{12}Na_6 = 2\,Al_2O_3 + 12\,NaFl.$$

Ponieważ osadzająca się glinka tworzy zawsze pewną powłokę na kryjolicie i utrudnia dalszy rozkład, dlatego kryjolitu trzeba zawsze używać w nadmiarze i roztwór ciągle mięszać. Koniec działania z łatwością można poznać mięszając wziętą próbkę odfiltrowaną od glinki z salmijakiem, z którego wówczas już się więcéj nie wydziela amonijak. Wtedy odklarowywa się roztwór, ług zléwa, a osadzoną glinkę przemywa i traktuje jak zwykle. Otrzymany roztwór fluorku sodu gotuje się z wapnem gryzącém, a odklarowany i zlany od osadzonego (według formuły $(2NaFl + CaO_2H_2 = 2NaHO + CaFl_2)$ fluorku wapnia, odparowywa całkowicie lub tylko w części, t. j. w piérwszym razie na stałą s o d ę g r y z ą c ą, lub w drugim—na ł u g s o d y g r y z ą c é j. W najnowszych czasach, fluorek wapnia otrzymywany przy téj fabrykacyi, w ogromnych massach znalazł zastosowanie przy wyrobie szkła.

c) R o z k ł a d k r y j o l i t u k w a s e m s i a r c z a n y m. W fabryce W e b e r a w Kopenhadze rozkładają kryjolit kwasem siarczanym otrzymując wolny od żelaza siarczan glinu i siarczan sodu, który według metody L e b l a n c a przerabia się na sodę. Na 238 części kryjolitu potrzeba 240 części bezwodnego kwasu, czyli 321 cz. handlowego kwasu siarczanego. Rozkład z wydzielaniem się fluowodoru odbywa się według następującego równania:

$$\left.\begin{matrix} Al_2Fl_{12}Na_6 \\ 6\,SO_4H_2 \end{matrix}\right\} \text{dają} \left\{\begin{matrix} Al_2(SO_4)_3 \text{ siarczan glinu} \\ 3Na_2SO_4 \text{ siarczan sodu} \\ 12FlH \text{ fluowodór.} \end{matrix}\right.$$

Przy parowaniu i krystalizowaniu otrzymanego roztworu, osadza się siarczan sodu, a w ługu pokrystalicznym pozostaje nadzwyczajnie łatwo rozpuszczalny siarczan glinu, który następnie za dodaniem soli potasowych dostarcza ałunu. Ta metoda jest kosztowną, wymaga osobnego ogrzewania i przyrządów, roboty przy niéj są uciążliwsze jak przy poprzednich matodach; sól glauberską trzeba zamienić na sodę, przyczém traci się połowę użytego kwasu siarczanego. Nadto trzeba zbierać fluowodór lub téż mieć możność technicznie go zaraz zastosowywać.

Według P e r s o z a należy kryjolit ogrzewać z potrójną ilością kwasu siarczanego w platynowych przyrządach destylacyjnych, dopóki nie przedystyluje się większa część kwasu, zbierać wydzielony kwas fluowodorny, otrzymany osad w kotle ługować wodą zimną, w skutek czego rozpuści się tylko dwusiarczan sodu, a pozostanie bezwodny siarczan glinu, który następnie rozpuszcza się za pomocą gotowa-

---

[1]) Uważając glin za czteroatomowy budowa cząsteczkowa glinkanu sodu przedstawia się:

$$\begin{matrix} & -ONa \\ Al- & -ONa \\ | & -ONa \\ Al- & -ONa \end{matrix}$$

albo jeżeli glin uważać będziemy jako trójatomowy, jak to czynią niektórzy w najnowszych czasach będzie:

$$\begin{matrix} & -ONa \\ Al- & -ONa \\ & -ONa. \end{matrix}$$

nia z wodą i zamienia się na ałun po dodaniu siarczanu potasu. Dwusiarczan sodu odparowywa się do suchości a potém destyluje, w skutek czego odchodzi kwas siarczany dymiący, a w retorcie pozostaje sól glauberska.

Otrzymywanie ałunu z bauksytu. *c*) W południowéj Francyi pod Argile de Beaux, daléj pod Fons à Fy w departamencie Charente, w Kalabryi, w Irlandyi pod Belfast, w Styryi, w Krainie (w Wochein zkąd bauksyt [1]) nazywają téż wocheinitem), tudzież w Senegalu znajdują się znaczne massy minerału, głównie składającego się z żelazistego wodanu tlenniku glinu (do 60 proc.), który znaleziono najpierw w gminie Beaux we Francyi i któremu ztąd dano nazwę b a u k s y t u. W celu wyrabiania ałunu lub siarczanu glinu, rozkłada się bauksyt ogrzewając go z węglanem lub siarczanem sodu i węglem, a następnie ługując otrzymuje się glinkan sodu, który daléj przerabia się zupełnie tak samo jak otrzymany z kryjolitu.

Otrzymywanie ałunu z żużli. *d*) Według J. L ü r m a n n a żużel z p i e c ó w w i e l k i c h rozkłada się kwasem solnym, a z otrzymanego chlorniku glinu strąca się (obok krzemionki) glinkę węglanem wapnia. Glinkę oddziela się od krzemionki rozpuszczając ją w kwasie siarczanym, a otrzymany siarczan glinu przerabia się daléj jak zwykle. 100 kilogrm. żużla zawierającego 25 kilogrm. glinki, wydaje 180 kilogrm. ałunu obok 31 kilogrm. krzemionki.

Otrzymywanie ałunu z feldspatu. *4-a grupa.* O t r z y m y w a n i e a ł u n u z m i n e r a ł ó w f e l d s p a t o w y c h i zawierających je skał, w których jednocześnie znajduje się glinka i potaż, obecnie niéma dla techniki żadnego znaczenia, jak to już bliżéj było okazane, gdy była mowa o otrzymywaniu soli potasowych z feldspatów.

Własności ałunu potasowego. Ałun potasowy formuły $Al_2 3 SO_4 + K_2 SO_4 + 24 H_2 O$ czyli $Al_2 K_2 4 SO_4 + 24 H_2 O$, czyli

$$\begin{array}{l} Al\left\{\begin{array}{l} O-\\ O-\end{array}\right. SO_2 \\ \quad\;\; O-SO_2-OK \\ \quad\;\; O-SO_2-OK \\ Al\left\{\begin{array}{l} O-\\ O-\end{array}\right. SO_2 \end{array} + 24 H_2 O$$

zawiera w 100 częściach:

tlenku potasu	9,95
glinki.	10,83
kwasu siarczanego . . .	33,71
wody	45,51
	100,00

Łatwo krystalizuje w wyraźne i regularne ośmiościany foremne; przy 60° traci 18 cząstek wody, topi się przy 92° w swéj wodzie krystalizacyjnéj na ciecz bezbarwną, która po oziębieniu dopiéro po dłuższym przeciągu czasu krzepnie na massę krystaliczną. Ogrzewany do temperatury blizkiéj czerwoności, traci całą swą wodę krystaliczną, przyczém wzdyma się i tworzy tak zwany a ł u n p a l o n y przedstawiający porowatą i łatwo proszkującą się massę.

---

[1]) Bauksyt był już w 1821 r. przez B e r t h i e r'a (Annal. des mines VI, p. 531) rozbierany. Zawiera on glinki 52,0, tlenniku żelaza 27,6 i ślady tlenniku chromu. H. D e v i l l e pierwszy zwrócił uwagę na jego techniczne znaczenie.

Ałun potasowy wypalany z węglem tworzy masę pyroforyczną.

W 100 cz. wody rozpuszcza się
przy 0° 3,9 części ałunu
„ 20° 15,8 „ „
„ 40° 31,2 „ „
„ 100° 360,0 „ „

Roztwór ałunu jest smaku słodkiego, następnie ściągającego i posiada odczyn kwaśny. Skutkiem tego kwaśnego odczynu, ałun ogrzewany z solą kuchenną wydziela kwas solny i niszczy niebieską barwę wielu (lecz nie wszystkich) gatunków ultramaryny.

Ałun amonowy. Ałun amonowy składu $Al_2(NH_4)_24SO_4 + 24H_2O$ czyli $Al_23SO_4 + SO_42NH_4 + 24H_2O$, czyli

$$\begin{pmatrix} & -O- & SO_2 \\ Al & -O- & SO_2 \\ | & -O- & SO_2-ONH_4 \\ | & -O- & SO_2-ONH_4 \\ Al & -O- & SO_2 \\ & -O- & SO_2 \end{pmatrix} + 24H_2O)$$

w 100 częściach zawiera:

amonijaku	3,89
glinki.	11,90
kwasu siarczanego . . .	36,10
wody	48,11
	100,00

Obecnie wyrabia się częściéj niż ałun potasowy. Przy silném ogrzewaniu ałunu amonijakalnego odchodzą: siarczan amonu, woda i kwas siarczany, a pozostaje czysta glinka.

W 100 częśc. wody przy temperat. 0° rozpuszcza się 5,22 cz. ałunu amonowego
„ „ „ 20° „ 13,66 „ „
„ „ „ 40° „ 27,27 „ „
„ „ „ 100° „ 421,90 „ „

Ałun sodowy. Ałun sodowy składu $Al_2Na_24SO_4 + 24H_2O$, czyli $Al_23SO_4 + Na_2SO_4 + 24H_2O$ zawiera w 100 częściach:

tlenku sodu	6,8
glinki	11,2
kwasu siarczanego	34,9
wody	47,1
	100,0

Ałun sodowy otrzymuje się równie łatwo jak i ałun potasowy, z siarczanu glinu i siarczanu sodu, i z powodu wysokiéj swéj taniości przedstawiałby wielkie korzyści, gdyby nie trudność wydzielenia go z roztworu w doskonałéj for-

mie krystalicznéj, z powodu iż bardzo łatwo rozpuszcza się w wodzie. Przytém zasługuje jeszcze na uwagę ta okoliczność, że ałun sodowy traci własność krystalizowania, jeźli gotować jego roztwór. Ponieważ z jego roztworów nie można oddzielić żelaza za pomocą wykrystalizowania, przeto trzeba go otrzymywać z materyałów zupełnie wolnych od żelaza, które pomięszane na zimno trzeba odparowywać przy 60° C.

Ałun obojętny, czyli kubiczny. Ałun obojętny czyli kubiczny otrzymuje się jeżeli zwyczajnemu ałunowi odciągnąć tyle kwasu siarczanego, że rozpoczyna się już osadzać glinka, lub jeżeli roztwór zwyczajnego ałunu wytrawić z wodanem tlenniku glinu. W tym celu ogrzewa się 12 części ałunu w roztworze z 1 częścią wodanu wapnia. Po odklarowaniu się roztworu odlana ciecz osadza sześciany ałunu, który posiada pewną wyższość od ałunu zwyczajnego, gdyż przy farbowaniu nie oddziaływa kwaśno i nie wywołuje żadnych zmian w odcieniach różnych kolorów. Ałun amonowy w podobny sposób traktowany również wydaje ałun obojętny. Ałun kubiczny ze Schwemsal analizowany przez Blessera (a) i Schmidta (b), wykazał następujący skład:

	(a)	(b)
potażu	9,44	9,04
glinki	11,86	11,48
kwasu siarczanego . . .	34,52	33,95
wody	45,27	45,61
	100,09	100,08

Ałun nierozpuszczalny czyli zasadowy. Ałun nierozpuszczalny czyli zasadowy składu $Al_2K_2 2SO_4$, otrzymuje się za pomocą gotowania roztworu ałunu z wodanem tlenniku glinu ($Al_2O_6H_6$) (wodanem glinki); jest białym proszkiem, zbliżonym swym składem do ałunitu i rozpuszcza się w kwasie octowym.

Siarczan glinu. Możebność zastępowania potasu amonem w ałunie okazuje, że ani siarczan potasu, ani amonu nie wpływa na własności ałunu, która całkowicie zależy od obecności soli glinkowych. I rzeczywiście potas i amon dodaje się do siarczanu glinu tylko w celu nadania mu własności łatwego krystalizowania, a ztąd tworzenia charakterystycznego połączenia posiadającego dobrze oznaczony skład i zupełnie wolnego od żelaza, a właśnie sole glinu używane w farbierstwie muszą być przedewszystkiém jak najstaranniéj oczyszczone od żelaza. Ponieważ nowsze metody otrzymywania siarczanu glinu z gliny, kryjolitu i bauksytu pozwalają otrzymywać siarczan glinu wolny od żelaza, dlatego też w ostatnich czasach znacznie rozwinął się wyrób siarczanu glinu i obecnie wchodzi on w handel w ogromnych ilościach pod nazwą ałunu stężonego (*concentrirter Alaun*), albo wprost siarczanu glinu. Siarczan glinu znajduje się w handlu pod postacią białych tablic, wpółprzezroczystych, miękkich, dających się krajać nożem jak sér; łatwo rozpuszcza się w wodzie i zawiera zawsze swobodny kwas siarczany, ałun potasowy i sodowy.

W stanie zupełnie czystym siarczan glinu posiada skład dający się wyrazić formułą: $Al_2 3SO_4 + 18H_2O$, jak to okazuje dokonana przez Wilsona analiza ałunu z fabryki Pattinsona et Comp. w Newcastle:

glinki.	18,78
kwasu siarczanego . . .	38,27
wody	42,95
	100,00

Jednakże ten przetwór nie zawsze ma taki skład, jak to znalazł Varrentrapp przy badaniu prób z różnych fabryk. Znalazł on bowiem:

	1.	2.	3.	4.
glinki	15,3	12,5	15,1	13,0
kwasu siarczanego .	38,0	30,6	38,0	34,0

Biorąc za podstawę powyższą formułę, próby te powinny zawierać:

	1.	2.	3.	4.
kwasu siarczanego .	35,8	29,2	43,3	30,5

Ilość wody średnio nawet w téjże saméj próbce zmienia się od 48—56 proc. Weygand w preparacie ze Schwemsal znalazł:

glinki	15,57
kwasu siarczanego . . .	38,13
tlenniku żelaza	1,15
tlenku potasu	0,62
wody	45,79

Siarczan glinu taki jaki znajduje się w handlu z fabryki w Harburgu, zawiera 5 proc. siarczanu sodu.

Jeżeli zwrócimy uwagę na ten tak rozmaity skład siarczanu glinu, to pomimo nader nizkiéj ceny, używanie jego zamiast ałunu natrafia na wielką trudność tam, gdzie idzie o otrzymywanie zawsze ścisłych rezultatów jak np. przy farbierstwie, lub wyrobie papieru. Jednakże od lat kilku a mianowicie od czasu większego rozpowszechnienia się wyrobu sody z kryjolitu, otrzymuje się siarczan glinu już dosyć czysty. Analizy licznych gatunków siarczanu glinu wylewanego w tablice dały następujące rezultaty (według H. Flecka):

siarczanu glinu	47,35	50,80	51,63
siarczanu sodu	4,35	1,24	0,77
swobodnego kwasu siarczanego . .	0,73	0,27	—
wody	47,37	47,47	46,94
	99,80	99,78	99,34

Siarczan glinu otrzymuje się z gliny, ziemi ałunowéj, kryjolitu i bauksytu, według metod dokładnie opisanych już przy opisie wyrobu ałunu. Przy użyciu gliny lub ziemi ałunowéj, rozcieńczony ług siarczanu glinu musi być zupełnie uwolniony od żelaza za pomocą żółtego cyjanku potasu. Z kryjolitu otrzymuje się siarczan glinu dodając potrochu glinki (otrzymanéj w skutek rozkładu glinkanu sodu kwasem węglanym lub kryjolitem) do kwasu siarczanego, komorowego, ogrzanego do 80—90° C., dopóki się w nim glinka rozpuszcza. Skoro dodana glinka już się więcéj nie rozpuszcza, klaruje się otrzymany roztwór, a następnie odparowywa w kotłach miedzianych, aż do punktu topienia się otrzymanéj massy solnéj. Następnie za pomocą miedzianych czerpaków przelewa się stopioną massę w miedziane formy, które jak np. w Harburgu mają jeszcze pieczęć fabryki. Przy farbierstwie, gdzie wiele zależy na dokładnéj znajomości ilości soli glinkowych, w niektórych razach nie można ałunu zastąpić siarczanem glinu. Przedewszystkiém jednak jest dla fabrykantów najpierwszém zadaniem dojść do możności wypuszcza-

nia w handel produktu zupełnie wolnego od żelaza, a wtedy możnaby ilość soli glinowych oznaczać w ich roztworach za pomocą ciężaru właściwego.

Glinkan sodu. Glinkan sodu w ostatnich czasach zaczęto otrzymywać fabrycznie w znacznych ilościach i jak się zdaje przetwór ten zawiéra glinkę pod postacią w jakiéj może być używaną z wielką korzyścią, w farbierstwie i drukowaniu perkalików. Otrzymywanie glinkanu sodu opiera się na téj własności glinki, że takowa rozpuszcza się w potażu lub sodzie gryzącéj, a jego zastosowanie na téj znów własności, że rozkłada się kwasem węglanym, dwuwęglanem sodu, kwasem octowym, octanem sodu, salmijakiem i t. d.

Najpierw 1819 r. Macquer i Haussmann zwrócili uwagę farbierzy na glinkan sodu, jednakże bez skutku, jakkolwiek pochodzić to mogło z tego względu, że glinkanu sodu nie można było wówczas otrzymywać tak tanio jak ałunu. W 1832 r. Döbereiner powtórnie zwrócił nań uwagę: „powinniby téż chemicy wynaleźć techniczny sposób taniego otrzymywania hausmanowskiego ługu glinkowo potasowego i dostarczać go do handlu.” Piérwszym, który próbował otrzymywać glinkan sodu na większą skalę, był Tissier. On, nie wiedząc o współczesnych pracach Thomsena w Kopenhadze, otrzymywał glinkan sodu, gotując sproszkowany kryjolit z wapnem paloném i odfiltrowując na gorąco otrzymany roztwór. Tissier podał przepis, który następnie został poprawiony przez Sauerweina (patrz wyżéj). Że kryjolit jest wybornym materyjałem do otrzymywania glinkanu sodu czy to drogą mokrą według Tissier’a, czy drogą suchą według Thomsena, jestto rzeczą zupełnie jasną, albowiem najpierw otrzymuje się zawsze glinkan sodu, a następnie dopiéro siarczan glinu i ałun. Jednakże pomimo to żadna z fabryk niemieckich, przerabiających kryjolit, dotąd nie wypuszcza w handel glinkanu sodu. Za to w Anglii od kilku lat fabryka Bell i Comp. w Newcastle, a we Francyi Merle i Comp. w Alais otrzymują w wielkich ilościach glinkan sodu i puszczają go w handel w stanie zupełnie czystym. We Francyi glinkan sodu otrzymują według metody podanéj przez Morina, przy któréj nie pominięto wskazówek podanych przez Lechatelier’a, Deville’a i Jacquemart’a. Ta metoda opiera się na używaniu bauksytu, który zawiera 60—75 proc. glinki i 12—20 proc. tlenniku żelaza. Bauksyt rozkłada się albo sodą gryzącą, albo węglanem sodu. W pierwszym razie sproszkowany bauksyt gotuje się z ługiem sody gryzącéj, w skutek czego do roztworu przechodzi tylko glinkan sodu. W drugim razie ogrzewa się w piecu płomienistym mięszaninę bauksytu z sodą paloną dopóty, dopóki wyjęta próbka z kwasem solnym nie przestanie się burzyć, t. j. dopóki nie zostanie rozłożonym cały węglan sodu. Ciecz otrzymaną za pomocą ługowania stopu, po wyklarowaniu, należy odparować do suchości. Otrzymany produkt jest białym proszkiem, z odcieniem zielonawo-żółtym, suchym w dotknięciu i łatwo dającym się pakować. Znajdujący się w handlu glinkan sodu zawiera:

glinki	48
tlenku sodu	44
chlorku sodu i soli glauberskiéj.	8
	100

Formuła zaś $Al_2Na_6O_6$ wymaga:

tlenku sodu . .	47,21
glinki	52,79
	100,00

E. Büchner w Tubindze (1874 r.) okazał, że przetwór ten znajdujący się w handlu zawiera do 10,5% krzemionki i 15,45% kwasu węglanego.

Glinkan sodu jest równie łatwo rozpuszczalny w zimnéj jak i ciepłéj wodzie. Z powietrza wierzchnie jego warstwy przyciągają wilgoć i kwas węglany i ztąd przy rozpuszczaniu glinkanu sodu w wodzie otrzymuje się ciecz nieco mętną z powodu wydzielonéj glinki. Roztwory jego długo pozostają klarowne jeżeli nie posiadają wyższego c. wł. jak 1.00—1,07 (=10—12° B.). Metodę do otrzymywania glinkanu sodu jak się zdaje możnaby jeszcze uprościć, a mianowicie w ten sposób ażeby ogrzewać bauksyt z solą glauberską i węglem. Nakoniec można téż otrzymać glinkan sodu przeprowadzając strumień pary wodnéj ponad mięszaniną bauksytu i chlorku sodu ogrzewaną w piecu płomienistym. Według metod podawanych przez Lechatelier'a, Deville'a i Jacquemart'a za materyjał surowy do otrzymywania glinkanu sodu służy siarczan glinu, z którego strąca się glinkę, a następnie rozpuszcza się ją w sodzie gryzącéj. Glinkan sodu używa się w farbierstwie i przy drukowaniu perkalików jako mordant, do otrzymywania lak, do utwardniania i robienia sztucznych kamieni, do klejenia massy papierowéj, do zmydlania tłuszczów przy wyrobie świéc stearynowych (przyczém tworzy się mydło glinkowe, które następnie rozkłada się kwasem octowym na kwas tłuszczowy i octan glinu) i od niejakiego czasu w znacznych ilościach przy wyrobie szkła mlécznego (półporcelany). Przy metodzie zalecanéj przez Balard'a do otrzymywania sody z bauksytu, soli glauberskiéj i węgla, glinkan sodu występuje jako produkt pośredni, ktory następnie kwasem węglanym rozkłada się na sodę i glinkę [1]).

Zastosowanie ałunu i siarczanu glinu. Ałun ułatwia zatrzymywanie farbników we włóknach zwierzęcych i roślinnych i z tego powodu ma wielkie zastosowanie w farbierstwie. Na łatwości tworzenia się związków glinki z farbnikami (wyjątek tu stanowią farby anilinowe) polega użycie ałunu do otrzymywania tak zwanych lak. Daléj ałun służy do odklarowywania wytopionego łoju, do utwardniania gipsu, do otrzymywania kléju roślinnego (pinian glinu) i octanu glinu. W garbarstwie roztwór ałunu i soli kuchennéj używany bywa do garbowania skóry, tak samo jak olejan lub palmitan glinu (mydła glinowego według metody Knappa). Daléj ałun służy jako środek do klarowania różnych cieczy, np. wody do picia. W tym razie działanie jego polega na tém, że ze szlamu ałun zabiera glinkę i tworzy nierozpuszczalny związek, który opadając zabiera ze sobą pływające nieczystości, osadza je i w ten sposób czyni wodę klarowną. Wrący roztwór ałunu ze solą kuchenną i saletrą (z powodu wydzielania się kwasu solnego i azotnego) używa się do farbowania złota.

Octan glinu. Octan glinu $Al_2 3C_2H_3O_2$ otrzymuje się rozkładając siarczan glinu octanem ołowiu, barytu lub wapnia; ciecz odfiltrowaną od osadu odparowywa się do suchości. Otrzymana massa jest gumowatą, nie krystalizującą, rozpływającą się i ciągłą. Pozostawiony do odparowania na wolném powietrzu octan glinu, traci w części swój kwas octowy i przechodzi w całkiem nierozpuszczalny w wodzie zasadowy octan glinu. W stanie czystym połączenie to nierównie rzadziéj się używa niż jako mięszanina z ałunem, octanem i siarczanem potasu, tworząc tak zwaną czerwoną bejcę (*Mordant rouge*). Chcąc otrzymać obojętny octan glinu i osiągnąć zupełny podwójny rozkład, należy na 100 części cukru ołowianego użyć 62,6 części ałunu. Zwykle jednak używa się ałunu w nadmiarze. Korzystniéj jest zamienić wpierw ałun w części na zasadowy za pomocą dodania

[1]) Fabryka *Pensylvania Salt manufacturing Company* w Natrona pod Pittsburgiem dostarcza do handlu znaczne ilości glinkanu sodu pod nazwą *Natrona rafined Saponifier.*

węglanu sodu, a następnie dopiéro rozpuszczać go w kwasie octowym. Najkorzystniejszém jednak jest, wprost rozpuszczać w kwasie octowym glinkę osadzoną z kryjolitu. Octan glinu zwykle nie jest przedmiotem handlu, lecz konsumenci sami go sobie wyrabiają; nie posiada prawie nigdy stałego składu, co ztąd pochodzi, że do jego otrzymywania używają w rozmaitym stosunku raz octanu ołowiu, drugi raz octanu wapnia lub nakoniec octanu sodu. Niekiedy do czerwonéj bejcy dodaje się jeszcze środków przeszkadzających jéj wysychaniu, np. gliceryny, chlorku cynku, soli kuchennéj lub salmijaku. Kwasu arsenawego już teraz do tego celu nie używają. Octan glinu używa się jako bejca przy farbowaniu wyrobów bawełnianych, a także jako środek, po użyciu którego wyroby wełniane stają się nieprzemakalnemi dla wody.

Z pozostałych soli glinowych używają się w technice jeszcze następujące: podsiarkon glinu używany według E. Koppa jako mordant do bawełny; podchloron glinu, szczególniéj zalecany przez Orioliego, pod nazwą płynu Wilsona do bielenia; siarkon glinu do klarowania soku burakowego; szczawian glinu według Denta i Browna zdatny do konserwowania kamieni (marmuru, dolomitu, krédy); chlorek glinu pod nazwą chloralum albo chloralium, obecnie znajduje się w handlu pod postacią stężonego roztworu i używany jest jako środek dezinfekcyjny i zabezpieczający od gnicia.

Ultramaryna.

Ultramaryna. Ultramaryna jestto ta powszechnie znana farba pięknéj niebieskiéj barwy, którą dawniéj otrzymywano z lazurytu (*Lapis Lazuli*) [1]), a która teraz otrzymuje się drogą sztuczną w tak znacznéj ilości, iż w saméj Europie wyrabia się jéj rocznie przeszło 180,000 cntr. Lazuryt jest minerałem, którego kryształy należą do szeregu równoosiowego i natrafiają się pospolicie wrosłe i w stanie drobnoziarnistym; twardość ich jest 5,5, c. wł. 2,38=2,42, kolor lazurowo-niebieski, blask między szklistym a tłustym; są one nieprzezroczyste lecz przeświecające na krawędziach. Lazuryt w ogniu dmuchawkowym traci barwę i stapia się na białą pęcherzykowatą szklistą massę; w kwasie solnym wydziela nieco siarkowodoru i krzemionkę galaretowatą. Bywa wrosły w wapieniu wraz z pirytem nad jeziorem Bajkał w Syberyi, w Tybecie, Chinach, w Kordylijerach, w południowéj Ameryce. Do wyrobu ultramarynu używa się wapieni zawierających znaczne ilości wrosłego lazurytu i tworzących niebieskie massy c. wł. 2,75—2,95, czyli tak zwany kamień lazurowy. Dawniéj otrzymywano naturalny ultramaryn z kamienia lazurowego w następujący sposób: kilka kawałków kamienia lazurowego starannie proszkowano, proszek wypalano, po wypaleniu mięszano z wodą i wygrzewano z kwasem octowym, aby rozpuścić węglan wapnia. Następnie pozostały proszek rozcierano na kamieniu na jak najdelikatniejszy pył i mięszano z zaprawą złożoną ze smoły burgundzkiéj, żywicy, wosku i oleju lnianego. To ciasto ugniatano pod wodą tak długo, aż przybrało barwę niebieską, a następnie z zebranéj wody w oddzielnych naczyniach osadzała się ultramaryna pod postacią najsubtelniejszego proszku. Ilość tak otrzymanéj ultramaryny wynosiła 2—3 proc. surowego kamienia ultramaryno-

[1]) Nordenskjöld (1857 r.) i H. Vogelsang (1874 r.) przekonywająco dowiedli, że lazuryt jest mięszaniną i nie może być uważanym za osobnik mineralogiczny.

wego. Z postępem chemii, za pomocą licznych analiz udało się zebrać dokładne wiadomości o składzie procentowym naturalnéj ultramaryny, który następnie po wielu daremnych usiłowaniach doprowadził do wykrycia sposobu otrzymywania sztucznéj ultramaryny w niczém nieustępującéj co do dobroci, trwałości i piękności, ultramarynie naturalnéj i innym niebieskim farbom, które, jak np. szmaltę, w największéj liczbie wypadków może zastępować. Według Warrentrapa zawiera:

lazuryt (naturalny)		ultramaryna według Wilkensa		ultramaryna według Rittera.
krzemionki . .	45,40	36,74		40,40
glinki	31,67	23,97		31,88
tlenku sodu . .	9,09	18,15		15,18
kw. siarczanego .	5,89	1,49		—
siarki	0,95	12,08	tlenku potasu. . .	1,65
tlenku wapnia .	3,52	1,17	siarku sodu . . .	7,94
żelaza	0,86	tlenku żelaza . . 1,07	podsiarkonu sodu .	1,84
chloru	0,42	osadu 4,73		—
wody	0,12	—		—
	97,92	99,40		98,89

Ultramaryna sztuczna. Guimet około 1828 r. pierwszy odkrył sposób sztucznego otrzymywania ultramaryny, lecz zatrzymał go w tajemnicy, dopiéro Chystyjan Gmelin, który wkrótce po nim również doszedł do sposobu sztucznego otrzymywania ultramaryny, publicznie ogłosił swe prace nad tym przedmiotem roku 1828. Guimet we Francyi pierwszy fabrycznie wyrabiał ultramarynę, a w Niemczech pierwsza fabryka została założoną dopiéro 1836 r. we Wermelskirchen (przez D-ra Leverkusa), a w 1838 r. w Norymberdze. Otrzymywanie sztucznéj ultramaryny w ostatnich czasach ulepszoném zostało skutkiem prac R. Hoffmanna, Wilkensa, Knappa, Fürstenaua i Gentelego.

Materyjały surowe. Materyjały przeznaczone do wyrobu ultramaryny muszą być jak najczystsze i przedewszystkiém nie zawierać potasu i żelaza. Do tych należą: 1) krzemian glinki (najczęściéj ziemia porcelanowa); 2) sól glauberska przepalana; 3) soda gryząca przepalana; 4) siarek sodu (jako produkt pośredni, otrzymywany przy samym już wyrobie); 5) siarka; 6) proszek węgla drzewnego lub kamiennego.

1) Zamiast krzemianu glinu używa się glinki porcelanowéj lub innéj białéj gliny, któréj skład bardzo mało różni się od porcelanowéj. Małe zanieczyszczenie wapnem lub magnezyją nie jest szkodliwém, byleby tylko ilość tlenniku żelaza nie przenosiła 1 proc. Fabryka ultramaryny w Meissen przerabia glinkę porcelanową z Seilitz, a fabryka w Norymberdze glinkę z Tirschenreuth (w Górnym Palatynacie). Glinka najlepiéj nadająca się do wyrobu ultramaryny powinna składem swoim zbliżać się do formuły $Si_2O_7Al_2$. Zdaje się być rzeczą obojętną czy zawarta w niéj krzemionka znajduje się w stanie swobodnym, czy też pod postacią krzemianu. Jeżeli glina z powodu domięszki piasku nie posiada powyższego składu, można dojść do niego za pomocą szlamowania dokonywanego zupełnie w ten sam sposób jak w fabrykach porcelany. Odszlamowana glina suszy się i w ten sposób staje się kruchą, chropowatą i przestaje być tłustą i mazistą. Następnie rozkrusza się ją i odsiéwa dla otrzymania jak najdelikatniejszego proszku.

2) Sól glauberska czyli sulfat do wyrobu ultramaryny najpierw zastosowana przez Leykaufa, nie może zawierać swobodnego kwasu i o ile można musi być wolna od ołowiu i żelaza. Jeżeli sól ta nie odpowiada tym warunkom, to rozpuszcza się ją w wodzie, zobojętnia nadmiar kwasu mlékiem wapiennem, przyczém i tlennik żelaza opada, pozostawia się do wyklarowania, zlany klarowny ług krystalizuje, a kryształy odwadnia za pomocą lekkiego wypalania na nieco zagłębionym trzonie zwykłego pieca płomienistego lub w kotle żelaznym. Albo też zamiast krystalizowania, odgotowywa się ług przy ciągłym dopływie świeżego ługu, w skutek czego osadza się odrazu bezwodną sól glauberską, którą się czerpakiem zbiera i suszy, a następnie miele i odsiéwa. Sole potasowe nie tworzą ultramaryny, sole barytowe [1]) zaś tworzą.

3) Soda palona używa się w tym stanie w jakim ją dostarczają fabryki sody, t. j. otrzymywana już jako produkt główny, jużto jako produkt poboczny przy przeróbce kryjolitu lub saletry sodowéj. Podobnież jak sól glauberską proszkuje się także i sodę paloną i po odsianiu przechowywa. Soda ta musi być co najmniéj 90-cio stopniową. W najnowszych czasach zamiast sody zwyczajnéj, częściéj używają sody gryzącéj.

4) Siarek sodu (używany pod postacią siarku sodu składu Na_2S) występuje tu właściwie jako poboczny produkt fabrykacyi, a używa się albo pod postacią roztworu, albo téż w kształcie suchego proszku.

5) Węgiel, który służy do oddalenia tlenu, został zastosowany do wyrobu ultramaryny przez Leykaufa; używa się go pod postacią węgla drzewnego lub kamiennego, a tego ostatniego używa się tylko łatwo spalającego się i pozostawiającego po spaleniu nie wiele popiołu. Obydwa te rodzaje węgla, przed użyciem delikatnie proszkuje się. Do proszkowania używa się albo bębnów jak przy wyrobie prochu, albo téż młynów opatrzonych piaskowemi lub granitowemi kamieniami młyńskiemi. W tym ostatnim razie węgiel zarobiony wodą uciéra się na delikatny szlam, który się następnie suszy, rozkrusza i odsiéwa. Niektóre fabryki oprócz węgla używają jeszcze kalafonii lub asfaltu smołowego.

Do niektórych gatunków ultramaryny, które nie mają ulegać działaniu ałunu, dodaje się jeszcze krzemionki pod postacią delikatnie sproszkowanego piasku kwarcowego lub, co najlepiéj, otrzymanéj jako produkt poboczny drogą mokrą.

6) Siarki używa się nie pod postacią kwiatu siarkowego, lecz pałeczkowatéj, delikatnie sproszkowanéj.

Nakoniec można tu jeszcze wspomnieć rozmaite białe materyje, które się dodają do gotowéj ultramaryny, a mianowicie: gips, szpat ciężki, biel barytowa i t. p. Przy wyrobie woskowych kulek ultramarynowych używa się jeszcze mąki, a co się tyczy korzyści z używania kryjolitu do wyrobu ultramaryny, to różne są jeszcze pod tym względem zdania fabrykantów. Glinkanu sodu i sodowego szkła wodnego próbowano zastosowywać przy wyrobie ultramaryny.

Otrzymywanie ultramaryny. Metody otrzymywania ultramaryny zależnie od materyjałów surowych dadzą się sprowadzić do trzech następujących:

a) wyrób ultramaryny z sulfatu, czyli soli glauberskiéj;
b) „ „ sodowéj;
c) „ „ krzemionkowéj.

a) Wyrób ultramaryny siarczanowéj, czyli z sulfatu. Ten rodzaj ultramaryny otrzymuje się z kaolinu, siarczanu sodu i węgla, według tak

[1]) Fr. Kuhlmann znalazł ultramarynę barytową w piecu, który służył do redukcyi spatu ciężkiego na siarek barytu, t. j. znalazł ultramarynę w któréj sod został zastąpiony barytem.

zwanéj metody norymbergskiéj. Fabrykacyja ta rozpada się na następujące roboty. 1) otrzymywanie zielonéj ultramaryny i 2) przemiana tejże na ultramarynę niebieską.

1) Wyrób ultramaryny zielonéj. Przy przygotowywaniu zaprawy równie ważném jest jak najdokładniejsze mięszanie materyjałów, jak i ich stosunek. Przy używaniu suchych materyjałów waży się je w niewielkich ilościach, mięsza szufelkami w małych nieckach, odsiéwa i następnie powtarza się mięszanie i odsiéwanie. Jeżeli zaś zastosowywa się roztwór soli glauberskiéj, siarku i węglanu sodu, to po dodaniu glinki i mięszaniu odparowywa się je do suchości. Niekiedy nawet dodaje się do nich węgla. Wysuszoną mięszaninę lekko wypala się w piecu płomienistym, a następnie za pomocą mielenia i odsiéwania zamienia na jak najjednorodniejszy proszek. Stosunki, według których mięszają się te materyjały surowe, są bardzo rozmaite, w każdym jednak razie: 1) siarczan lub węglan sodu wchodzi do składu mięszaniny w takiéj ilości, aby połowa kwasu krzemnego mogła być zobojętnioną za pomocą sody; 2) tyle jeszcze musi się znajdować sodu, aby mogła się utworzyć pewna ilość wielosiarku sodu; 3) potrzeba aby siarka i sód były w ilościach większych, aniżeli tego potrzeba sądząc ze składu ultramaryny zielonéj. Jako normalny może służyć następujący przepis:

	I.	II.
glinki porcelanowéj bezwodnéj	100	100
soli glauberskiéj palonéj	83—100	41
sody palonéj	—	41
węgla	17	17
siarki	—	13

100 części sody palonéj można zastąpić 80 częściami soli glauberskiéj, a 100 części téj ostatniéj, 60 częściami suchego siarku sodu.

Zaprawę, któréj zwykle przygotowywa się znaczne ilości i przechowywa w zapasie, wkłada się do ogniotrwałych tygli szamotowych i ubija w nich za pomocą drewnianych tłuczków. Ogrzewanie odbywa się w piecach, których budowa podobna jest do małych pieców porcelanowych, przy temperaturze dosyć wysokiéj, jak najrównomierniéj rozprowadzonéj i przy mocno utrudnionym przystępie powietrza. Ogrzewając zaprawę bez przystępu powietrza otrzymuje się białą massę, która traktowana wodą, wydaje pulchną substancyję, przez Rittera nazwaną białą ultramaryną, która wystawiona na działanie powietrza w zwyczajnéj temperaturze zielenieje, a przy ogrzewaniu niebieszczeje [1]). Surową zaprawę ogrzewa się stopniowo do jasnéj czerwoności, a w końcu nawet prawie do białości. Czas trwania wypalania zmienia się od 7—10 godzin. Piec studzi się po szczelném jego zamknięciu. Zawartość tygla po ostudzeniu przedstawia przetopioną siną,

---

[1]) Biała i niebieska ultramaryna otrzymana z tłustéj gliny, siarczanu i węgla podług R. Hoffmanaa (1873) składa się:

	biała	niebieska
z pozostałości gliny.	0,71	1,21
„ krzemionki	35,00	37,49
„ glinki	30,00	31,75
„ tlenków sodu i potasu	28,00	23,77
„ ogólnej ilości siarki	6,25	6,69
„ siarki pod postacią kw. siarczanego.	—	6,69

przy przejściu białéj w niebieską ultramarynę część sodu występuje.

a często żółto-zielonawą massę. Po wyługowaniu wodą, w ten sposób otrzymana ultramaryna przedstawia pulchną gębczastą massę, złożoną z małych i dużych porowatych kawałków, które mielą się na jak najdelikatniejszy pył. Ten ostatni następnie się przemywa, suszy, rozkrusza (za pomocą młynów) i odsiéwa przez sita włosiane. Tak otrzymany proszek można już sprzedawać lub zamieniać na ultramarynę niebieską.

Zielona ultramaryna według Stölzla (1855 r.) posiada następujący skład:

glinki	30,11	
żelaza	0,49	(tlenniku żelaza 0,7)
wapnia	0,15	
sodu	19,09	(tlenku sodu 25,73)
krzemionki	37,46	
kwasu siarczanego	0,76	
siarki	6,08	
chloru	0,37	
magnezu, potasu, kwasu fosfornego	ślady	
	94,81	
tlenu	5,19	
razem	100,00	

Analizowana ultramaryna pochodziła z jednéj z fabryk w Kaiserslautern. Zielona ultramaryna jako zielona farba ma bardzo małe zastosowanie, z powodu iż odcienie jéj nie są tak piękne jak farb miedzianych.

2) Przeprowadzenie zielonéj ultramaryny w ultramarynę niebieską. Tę przemianę można osiągnąć bez żadnych trudności, wyprażając zieloną ultramarynę z siarką przy nie wysokiéj temperaturze w przystępie powietrza, przyczém siarka spala się na kwas siarkawy, a część sodu utlenia się i może być wydzieloną następnie za pomocą wyługowania jako siarczan sodu. Jednakże siarka przedtém już zawarta w zielonéj ultramarynie, całkowicie pozostaje w niéj połączona z niewielką ilością sodu. Przy téj metodzie wyprażania, w wielu fabrykach ultramaryny, używają małych cylindrów stale wmurowanych, w tylném dnie opatrzonych otworem, którym przechodzi oś skrzydlastego walca. Przednie dno łatwo się wyjmuje i posiada trzy otwory, z których jednym przechodzi drugi koniec osi powyższego walca, a jeden duży otwór u góry i jeden mały u dołu służą do nakładania siarki i obadwa są opatrzone zasuwkami. Oprócz 3-ch powyżéj wspomnianych otworów, w górnéj części cylindra znajduje się jeszcze jeden obszerniejszy otwór, przez który utworzony kwas siarkawy uchodzi. W cylinder zakłada się walec skrzydlasty, naładowywa 25—30 funtami zielonéj ultramaryny, zamyka i ogrzéwa. Od czasu do czasu obraca się skrzydła, aby ultramaryna równomiernie była ogrzewana. Skoro zawartość cylindra ogrzała się do tego stopnia, że próbka siarki rzucona wewnątrz zapala się, wówczas miarkuje się ogień, dodaje się 1 funt proszku siarki, obraca walec skrzydlasty i otwiéra zasuwkę większą z dna przedniego, aby dodana siarka mogła się spalić. Walec skrzydlasty obraca się dopóki uchodzą pary siarki, któréj dodawanie powtarza się tak długo, aż wydobyta próbka okaże barwę intensywną zupełnie czystą, koloru niebieskiego. W niektórych fabrykach nie wyprażają ultramaryny całkowicie od jednego razu, lecz przed zupełném wyprażeniem ługują, mielą, suszą, proszkują, odsiéwają i powtórnie wyprażają. Tym sposobem otrzymuje się jednorodniejszą farbę niebieską, gdyż nie pozostają już wewnątrz nawet najmniejsze ziarnka nie zmienionéj ultrama-

ryny zielonéj. Tak wyprażona ultramaryna zanim pójdzie w handel ługuje się jeszcze wodą, miele, suszy, proszkuje i odsiéwa. Jaśniejsze gatunki otrzymuje się za pomocą białych domieszek.

Według innéj metody, do wyprażania zielonéj ultramaryny na niebieską, używa się pewnego rodzaju pieców muflowych, lub przynajmniéj tego rodzaju, aby płomień nie stykał się z ultramaryną, którą rozgarnia się na trzonie w warstwę grubą na 6—8 ctm., o ile można jak najjednorodniejszą i zamknąwszy drzwi, bez przypływu powietrza tak długo ogrzewa, aż dodawana siarka zacznie się zapalać. Wtedy wrzuca się szufelkę proszku siarki i ciągłém mięszaniem za pomocą żelaznego haka pomaga się zupełnemu spaleniu się jéj. Tę robotę powtarza się kilka razy, dopóki odcienie ultramaryny nie przestaną ulegać zmianie.

Nie jest jeszcze zdecydowaném, któréj z tych metod oddać pierwszeństwo, czy niemieckiéj (norymbergskiéj) wyprażania w cylindrach, czy też wyprażania na trzonie. Przy użyciu téj ostatniéj metody, gdzie zielona ultramaryna wypala się w podobnym piecu jak do pieczenia chleba, w którym trzon ogrzewa się z pod spodu, działanie jest szybsze, ponieważ powietrze styka się na większéj powierzchni z ultramaryną niż przy postępowaniu według pierwszéj metody. Lecz przy każdéj z tych metod traci się wiele kwasu siarkawego tak dalece, iż fabryki ultramaryny za pomocą odpowiedniego połączenia pieca rusztowego z komorami ołowianemi mogłyby wyrabiać znaczne ilości kwasu siarczanego, gdy tymczasem obecnie uchodzący kwas siarkawy już nietylko dla saméj fabryki, lecz i dla sąsiedztwa jest bardzo nieprzyjemny. Przy pomocy otrzymanego kwasu siarczanego, mogłyby te fabryki wyrabiać same większą część potrzebnego dla siebie siarczanu sodu. Prócz tego z ługów otrzymanych w skutek traktowania wodą świeżo wypalonéj ultramaryny niebieskiéj, otrzymują się dosyć stężone roztwory soli glauberskiéj, które po osadzeniu z nich żelaza wapnem, mogłyby również korzystne przy téj fabrykacyi znaleźć zastosowanie. Hansteín [1]) próbował zawarty w tych ługach kwas siarczany w ten sposób zużytkować, że osadzał go jako biel barytową. Wprawdzie zielona ultramaryna wypalana z siarką zyskuje na wadze, lecz po dokładném wyługowaniu przyrost ten wynosi zaledwie kilka procentów. Przy niedbałém przemywaniu, ultramaryna w beczułkach, w których się przechowywa, zbija się w grudki i kawały.

Ostateczne traktowanie ultramaryny dokonywa się we młynach, posiadających podłogę i kamień młyński z granitu, średnicy 1,3—1,6 metr. Doskonale roztartą farbę odszlamowywa się, a rozmaitą wodę szlamową zbiera się w kadziach oznaczonych nr.: 00, 0, 1, 2, 3 i t. d. i tym sposobem otrzymuje rozmaite gatunki farby. Podczas szlamowania, otrzymuje się jaśniejsze gatunki ultramaryny za pomocą mięszania z glinką porcelanową. Brejowata massa odszlamowanéj ultramaryny zbiera się w lniane worki, odprasowywa i suszy na ogrzewanych lasach, a następnie rozkrusza i odsiéwa. Niebieska ultramaryna w 100 cz. zawiera:

krzemionki . .	40,25	39,10	38,95
glinki	26,62	26,72	25,87
siarki	13,42	12,35	13,91
tlenku sodu . .	19,89	21,83	21,27

b) Wyrób ultramaryny sodowéj. Ta ultramaryna tak jak ją otrzymują we Francyi, Belgii, Hessyi i nad Renem jest albo ultramaryną czysto

[1]) W fabryce ultramaryny w Marienbergu (w Hessyi) prowadzonéj przez R. Hoffmanna otrzymują (1873 r.) ze 100 cntr. ultramaryny 25—30 cntr. bezwodnego siarczanu sodu (sulfatu).

sodową, albo też ultramaryną otrzymaną przy pomocy sody i siarczanu sodu. Zaprawa do téj ultramaryny bywa następująca:

kaolinu	100	100	100
siarczanu sodu . . .	—	41	—
sody	100	41	90
węgla	12	17	6
siarki	60	13	100
kalafonii	—	—	6

Ogrzewanie mięszaniny dokonywa się w pewnego rodzaju skrzyniach glinianych, garnkach lub piecach płomienistych. Tym sposobem tworzy się produkt tak porowaty, że jest w stanie pochłaniać znaczne ilości tlenu i dlatego znaczna jego ilość już przy oziębianiu pieca przechodzi w błękit ultramarynowy, a zatém metoda ta nie może być użyta do otrzymywania właściwéj zielonéj farby ultramarynowéj. Za to produkt ten po zmięszaniu z siarką przepalony w wielkich muflach, których dno zrobione jest z ogniotrwałéj gliny a górna część z żelaza, dostarcza zupełnie dobréj ultramaryny niebieskiéj, lecz cokolwiek ciemniejszéj barwy niż ostateczny produkt otrzymywany według metody norymberskiéj. Im więcéj dodaje się siarki i sody do surowéj mięszaniny, tym większą skłonność okazuje surowy produkt do przybierania niebieskiéj barwy tak dalece, że przy utrafieniu odpowiednich stosunków, już w pierwszéj fazie otrzymuje się prześliczną błękitną ultramarynę, niepotrzebującą dalszego traktowania siarką. W ten sposób otrzymana ultramaryna zawiera 10—12 proc. siarki.

Wyrób ultramaryny krzemionkowéj.

c) Ultramaryna krzemionkowa właściwie jest ultramaryną sodową, przy któréj otrzymywaniu dodaje się jeszcze około 5—10 proc. (na wagę) delikatnie rozdrobnionéj krzemionki. Ta ultramaryna jest zawsze niebieską i nie potrzebuje być wyprażana z siarką.

Im więcéj ultramaryna zawiera krzemionki, tym łatwiéj znosi działanie roztworu ałunu i odznacza się właściwym czerwonawym odcieniem, który tym jest wyraźniejszy, im więcéj użyto krzemionki. Za pomocą téj metody otrzymuje się ultramarynę do rozmaitych celów bardzo przydatną, nieszczęściem jednak metoda ta jest dosyć trudną w zastosowaniu, z powodu, iż nadmiar krzemionki nadaje mięszaninie własność łatwego zsiąkiwania się podczas wypalania. Czerwonawy błękit (a) i błękit ultramarynowy (b) podług R. Hofmanna (1873 r.) składa się:

	(a)	(b)
z pozostałéj glinki. . . .	3,61	2,11
„ krzemionki	40,77	37,77
„ glinki	23,74	29,54
„ tlenku potasu.	0,83	1,38
„ „ sodu	18,54	21,61
„ siarki	13,58	7,87
	101,07	100,28

od roku 1873 norymberska fabryka ultramaryny puszcza w handel w 4-ch gatunkach przepyszną fijoletową ultramarynę, o sposobie przygotowania któréj nic dotąd niewiadomo.

Budowa cząsteczkowa ultramaryny. Od czasu jak poznany został skład ultramaryny, chemicy zajmowali się rozwiązaniem zapytania, jaka jest budowa jéj cząstki i od jakiego mianowicie połączenia zależy niebieska jéj barwa. Marggraf był piérwszym, który próbował odpowiedzieć na to zapytanie i w 1758 r. zbijał rozpowszechnione wówczas przekonanie, jakoby ultramaryna zawierała miedź, która miała powodować jéj barwę i przyjął za pierwiastek farbujący żelazo, którego obecność w ultramarynie jemu piérwszemu wykryć się udało. Guyton de Morveau przypisywał tę barwę niebieską siarkowi żelaza i pogląd ten podzielało wielu chemików, aż prawie do nowszych czasów, jakkolwiek inni, mianowicie Brunner, przeciwko temu występowali. Jednakże jakkolwiek wszystkie analizy ultramaryny wykazały obecność pewnéj ilości żelaza, to za to z drugiéj strony znaną jest rzeczą, iż wszyscy fabrykanci ultramaryny do swojego wyrobu starają się o materyjały, a mianowicie glinkę i sól glauberską, nie zawierające żelaza. Dlatego téż obecnie żelazo nie zalicza się do koniecznych składowych części ultramaryny. Wszyscy chemicy zgadzają się na to, że dla przedstawienia racyjonalnéj formuły ultramaryny należy zwrócić uwagę tylko na 4 jéj części składowe, a mianowicie krzemionkę, glinkę, sod i siarkę; jaką jednakże jest wewnętrzna budowa cząsteczkowa ultramaryny, a mianowicie jaki zachodzi proces przy przemianie ultramaryny zielonéj w niebieską, na to niéma jeszcze zgody, chociaż różne poglądy wypowiedziane w tym przedmiocie w ostatnich czasach mniéj różnią się od siebie niż poprzednie.

Według Breunlina, pominąwszy kwas siarczany połączony z wapniem (jako składnik niewłaściwy), cała siarka ultramaryny znajduje się w związku z sodem, tworząc wielosiarek sodu, a pozostały sod i cały glin (nie licząc zawartego w domięszanéj glinie) połączone są z krzemionką.

Według Wilkensa zielona ultramaryna, zwykle poprzedzająca tworzenie się niebieskiéj, jest związkiem siarku sodu; niebieska zaś oprócz siarku zawiera jeszcze podsiarkon sodu.

Według Rittera niebieska ultramaryna jest związkiem krzemianu sodowo-glinowego z wielosiarkiem sodu i połączeniem sodu z jakimś tlenowym kwasem siarki, a prawdopodobnie z kwasem podsiarkawym. Jak bowiem wiadomo ultramaryna pod działaniem kwasu solnego odbarwia się, wydziela siarkowodór i osadza mléko siarkowe, a ztąd téż z pewną stanowczością sądzono, że musi zawierać wielosiarek w swym składzie.

W każdym razie zasługuje na uwagę, że chemicy zajmujący się wyjaśnieniem budowy ultramaryny, posługiwali się wyłącznie analizą, zaniedbując prób syntetycznych. Zdaje się jednak, że nie przedstawiałoby to zbyt wielkiéj trudności otrzymać połączenia siarki z glinem, a następnie podwójnego siarku glinu i sodu, który wyprażany z siarką i traktowany różnemi odczynnikami, jak chlorem i t. d. mógłby dać pewniejsze podstawy do objaśnienia téj ciemnéj dotąd kwestyi. W. Stein nawet utrzymuje, że niebieska barwa ultramaryny ma za przyczynę ciemno zabarwiony siarek glinu, który ma się wyswabadzać podczas wyprażania. Nadto nie ulega wątpliwości, że przy przerabianiu tych mięszanin ultramarynowych, które zawierają węgiel i siarkę, do tworzenia się ultramaryny przyczynia się siarek węgla, którego obecność już na samym początku ogrzewania objawia się charakterystycznym zapachem.

Daléj, ponieważ siarka w pewnym stanie cząsteczkowym posiada barwę zupełnie tak niebieską jak ultramaryna, przeto Nöllner sądzi, iż wyrób ultramaryny polega tylko na utrwaleniu tego stanu siarki, za pomocą dodatku

pewnych obcych ciał, a mianowicie glinki i krzemionki [1]). Jednakże tego rodzaju poglądy lub inne, jak np. niedawno ogłoszony przez G e u t h e r a [2]), nie wiele przynoszą pożytku technologii.

Praca Ungera. Dla wiadomości o budowie cząsteczkowéj ultramaryny jest bardzo ważną praca C. U n g e r a, ogłoszona w listopadzie 1872 r., która wykrywa w ultramarynie dotąd nie spostrzegany azot [3]). W nowszych próbach sztucznéj ultramaryny znalazło się 5,5 proc. azotu. Ultramaryna mająca skład $Al_2SiS_2O_3N_2$ tworzy się najobficiéj, jeżeli ładunek składa się:

z 1 cząstki glinki,
„ 1 „ krzemionki,
„ 4 cząstek podsiarkonu sodu,
„ 2 „ węglanu sodu.

Według U n g e r a przebieg odczynów od początku aż do ostatecznego utworzenia się ultramaryny jest następujący:

$$\underbrace{Al_2O_3 + SiO_2 + 4Na_2S_2O_3 + 2Na_2CO_3}_{\text{ładunek}} = \underbrace{Al_2SO_2 + SiSO + 2Na_2S}_{\text{siarkozasadowy siarko-tlenek}} + \underbrace{(4\,Na_2SO_4 + 2\,CO_2)}_{\text{części odchodzące z ługiem.}}$$

Do tego przybywa cząstka tlenu O_2 z powietrza i tworzy się:

$$\underbrace{Al_2SO_2 + SiSO + 2Na_2S}_{\text{}} + O_2 = \underbrace{Al_2SiS_2O_5}_{\text{ultramarinogen}} + \underbrace{2Na_2S}_{\text{odchodzi z ługiem.}}$$

Do tego przybywa atom siarki i tworzy się:

$$Al_2SiS_2O_5 + S = \underbrace{Al_2SiS_2O_3}_{\text{tlenosiarek}} + \underbrace{SO_2}_{\text{uchodzi w powietrze.}}$$

Do tego przybywa cząstka azotu N_2 z powietrza i powstaje:

$$Al_2SiS_2O_3 + N_2 = \underbrace{Al_2SiS_2O_3N_2}_{\text{ultramaryna.}}$$

W jednéj z najświéższych prac (1871 r.) W. S t e i n starał się okazać, że w niebieskiéj ultramarynie znajduje się kwas siarkawy a nie podsiarkawy, co zresztą dla budowy cząsteczkowéj ultramaryny jest mniéj ważném, i daléj, że w ultramarynie występuje tylko siarek glinu, a nie siarek sodu. Ze stanowiska teoretycznego niebieska barwa ultramaryny jest niezależną od składu chemicznego, lecz tylko od optycznego zachowania się cząstek mięszaniny; ze stanowiska zaś praktycznego jest ona nadzwyczajnie ważną, czyni bowiem możebném otrzymywanie równie pięknéj jak trwałéj farby. Ultramaryna jest mięszaniną w stosunkach stechijometrycznych. Składa się głównie z białéj massy, w któréj znajduje się domięszany czarny siarek glinu w stanie cząsteczkowego (molekularnego) rozdrobnienia. I tak, według S t e i n a niebieska farba ultramarynowa powstaje, zgodnie z tém co powiedział G ö t h e: „*Wird durch ein trübes, von einem Lichter leuchtetes Mittel in die Finsterniss gesehen, so erscheint uns eine blaue Farbe, welche immer heller und blässer wird, je mehr sich die Trübe des Mittels vermehrt, hingegen immer dunkler und*

---

[1]) H. V o g e l s a n g w dziele swojém: „über die natürlichen Ultramarinverbindungen, Bonn 1874“ twierdzi podobnie.

[2]) Według A. G e u t h e r a („Lehrbuch der Chemie 1870“ str. 348) biała ultramaryna ma zawierać sód tylko jednoatomowy, niebieska pięcioatomowy, a zielona trójatomowy.

[3]) Przy topieniu ultramaryny z wyżarzoną solą fosforową (pyrofosforanem sodu) albo dwusiarczanem sodu, wydzielają się znaczne ilości azotu.

matter sich zeigt, je durchsichtiger das Trübe wird, ja beim geringsten Grad desselben als schönstes Violett auftritt." To objaśnienie utrzymuje się także dla białéj i zielonéj ultramaryny. Według badań Rittera i Stölzla jest rzeczą pewną: 1) że zielona ultramaryna zawiera mniéj sodu jak niebieska, a ta mniéj jak biała; 2) że ilość siarki w niebieskiéj ultramarynie jest mniejsza jak w zielonéj, czyli, innemi słowami, że przemiana białéj ultramaryny na zieloną polega na utracie sodu, a przemiana zielonéj na niebieską na utracie sodu i siarki. Z tego wypada, że w białéj ultramarynie musi się znajdować pewna ilość jednosiarku sodu, który przy tworzeniu się zielonéj ultramaryny przechodzi na dwusiarek sodu, a ten przy powstawaniu niebieskiéj ultramaryny ostatecznie się wydziela. Jak wiadomo siarek sodu posiada barwę ciemno-mięsistoczerwoną, która jest dopełniającą dla niebieskiéj barwy ultramarynowéj i dlatego może ją téż zupełnie odbarwiać. Czy on w białéj ultramarynie jest chemicznie połączony z siarkiem glinu, o tém napewno nic jeszcze nie można powiedzieć i na optyczne działanie nie wywiera to istotnego wpływu. Zielona ultramaryna zawsze powstaje z białéj w ten sposób, że siarek sodu przechodzi w dwusiarek, przyczém rozrywa się pierwotny związek (a ztąd i odbarwiające działanie), w skutek czego przy mięszaniu niebieskiéj i żółtéj barwy występuje zielona; i to jest téż przyczyną, dlaczego to połączenie nigdy nie może występować w niebieskiéj ultramarynie. Towarzystwo niemieckich fabrykantów ultramaryny wyznaczyło w początku 1875 roku nagrodę 100 marek za najlepszą teoretyczną i eksperymentalną pracę nad wyjaśnieniem cząsteczkowéj budowy ultramaryny i szczególnie roli siarki. Sędziami wartości i pierwszeństwa prac, które powinny były być nadesłane do jednego z nich nie późniéj jak w grudniu 1875 roku, byli prof.: A. W. Hofmann (Berlin), August Kekulé (Bonn) i Rud. Wagner (Würzburg).

Własości ultramaryny. Własności i zastosowanie ultramaryny. Ultramaryna jest w najwyższym stopniu delikatnym proszkiem, niedającym się uczuć w dotknięciu; kolor jéj jest lazurowo niebieski, nie rozpuszcza się ona w wodzie, nie ulega działaniu roztworów alkalicznych, za to kwasy, a nawet sole kwaśno działające, jak np. ałun, odbarwiają ultramarynę, wydzielając siarkowodór [1]). Nazwisko zaś kwasotrwałéj ultramaryny (*säurefestes Ultramarin*), które w ostatnich czasach nadają niektórym gatunkom niebieskiéj ultramaryny, oznacza tylko wytrzymałość jéj na działanie ałunu, która to własność spowodowana jest dodatkiem krzemionki.

Ultramaryna całkowicie zastąpiła szmaltę, a w części błękit pruski i lakmus. Ultramaryna używa się głównie do malowania ścian wapnem pokrytych, do malowania na szkle, w stereochromii, do drukowania obić, przy wyrobie papieru kolorowego, do drukowania na płótnie, materyjach bawełnianych, wełnianych i jedwabnych, w drukarstwie, litografii i t. d. Nadto zużywają znaczne ilości ultramaryny, aby materyjałom białym, posiadającym odcień lekko żółtawy lub czerwonawy, nadać pozór czystéj białości. Tak np. niebieska ultramaryna nieczystéj glinie nadaje białość. Ten rodzaj zastosowania ultramaryny nazywają niebieszczeniem, gdy właściwie wypadłoby go nazywać bieleniem. W ten sposób np. niebieszczy się płótno (na 50 sztuk płótna 2—3 1/2 funta ultramaryny), massę papiérową, bieliznę, mléko wapienne (przy malowaniu ścian), krochmal, biel barytową, kwas

[1]) Lazuryt naturalny opiera się działaniu ałunu a nawet kwasu octowego i ultramaryna przypadkowo znajdowana w piecach sodowych, przedstawia tę samą wytrzymałość na działanie kwasów. Mniejsza zaś trwałość wszelkiéj sztucznie otrzymywanéj ultramaryny okazuje, że wyrób jéj nie osiągnął jeszcze swego punktu kulminacyjnego.

stearynowy i palmitynowy przy wyrobie świéc, a nakoniec cukier. W ostatnich czasach stawiano pytanie czy dodatek ultramaryny do cukru nie jest szkodliwym. Stanowczo jednakże na to odpowiedzieć można przeczeniem, jeżeli zwrócimy uwagę, że ultramaryna składa się z ciał nieszkodliwych zdrowiu, a nadto że ilość jéj jest niezmiernie małą, gdyż na 1000 centnarów cukru wystarcza 2½ funt. ultramaryny.

Zielona ultramaryna jest proszkiem bez blasku i używa się jako zwyczajna farba ścienna, a rzadziéj do malowania obić; nadto kolor jéj upiększa się zwykle za pomocą dodawania karminu indygowego lub laki cynowéj.

Niekiedy utrzymują, że dla podniesienia tonu farby, do ultramaryny dodają indyga i błękitu pruskiego, lub że go fałszują szmaltą albo błękitem pruskim; jednakże obecnie tego rodzaju zafałszowania już nie mogą mieć miejsca, z powodu iż cena ultramaryny jest niższą od ceny powyższych dodatków. Kréda, którą dawniéj bardzo często dodawano do ultramaryny, obecnie używa się bardzo rzadko, gdyż okazało się, że jest korzystniéj zastępować ją gliną lub alabastrem. Za to proszek spatu ciężkiego i bieli barytowéj, w ostatnich czasach nierównie częściéj bywa dodawanym do ultramaryny.

DZIAŁ III.

SZKŁO, WYROBY GLINIANE, GIPS, WAPNO I CEMENT.

Wyrób szkła.

Szkło i jego własności. Szkło jest bezkształtną mięszaniną otrzymywaną przez stopienie rozmaitych krzemianów, w których zwykle krzemiany alkalijów i wapnia stanowią główną część składową. Pewne gatunki szkła jak np. szkło wodne, którego zastosowanie polega na jego rozpuszczalności w wodzie, zawierają krzemiany tylko alkalijów; w innych zaś razach obok alkalijów (tlenku potasu i sodu) znajdują się jeszcze tlenki ziem alkalicznych (wapno, baryta, stroncyjana, magnezyja), a daléj glinka i rozmaite inne tlenki metaliczne, jak np. tlenek ołowiu, bizmutu, talu, cynku, żelaza, manganu i t. d. W pojedynczych wypadkach, jak np. przy otrzymywaniu pewnych szkieł do celów optycznych, kwas krzemny bywa zastępowanym w części lub całkowicie kwasem bornym.

Szkło bywa albo przezroczyste (w ł a ś c i w e s z k ł o), albo nieprzezroczyste (e m a l i j a, *Schmelzglass*), bezbarwne lub zabarwione i pominąwszy szkło wodne, nie ulega działaniu powietrza i wody, jak również choć tylko do pewnego stopnia nie ulega działaniu zwyczajnych kwasów i cieczy alkalicznych. Przezroczystość i wytrzymałość (pod względem chemicznym) są najcenniejszemi własnościami szkła, gdy łamliwość i kruchość do nich przyłączające się, są największemi jego wadami, które jednakże z naturą szkła są nierozłączone, chociaż podług doświadczeń de la B a s t i e (1874 r.) za pomocą stosownego nagrzewania i studzenia (Tempern) można nadać szkłu pewną elastyczność. Bezkształtność (amorfizm) należy do najgruntowniejszych pojęć o szkle. Jeżeli znika bezkształtność t. j. gdy szkło przechodzi w stan krystaliczny, przestaje być szkłem. Amorfizm (bezkształtność) jest uwarunkowanym składem szkła. Pojedyncze krzemiany posiadają dążność do przechodzenia ze stanu bezkształtnego w krystaliczny i już z tego powodu nie nadają się do wyrobu szkła. Skutkiem bezkształtności szkło nie posiada żadnéj prawidłowéj łupliwości i zawsze na krawędziach jego ostrych odłamków spostrzega się najrozmaitszy rozłam muszlowy. Szkło kruche w grubych kawałkach okazuje jednak znaczną sprężystość i giętkość w cienkich blaszkach i nitkach. Jakość i ilość pojedynczych krzemianów wywierają bardzo

ważny wpływ na własności massy szklanéj; krzemiany metali alkalicznych nadają szkłu łatwotopliwość i miękkość, krzemian potasu nadaje szkłu nietyle blasku co krzemian sodu, lecz za to nie barwi go, gdy sole sodowe udzielają szkłu zawsze cokolwiek niebieskawo-zielonawe zafarbowanie. Krzemian wapnia czyni szkło wytrzymalszém, twardszém i bardziéj połyskującém, ale też zarazem i trudniéj topliwém, jakkolwiek w większym jeszcze stopniu te własności nadaje mu krzemian magnezu i krzemian glinu. Krzemian ołowiu i krzemian bizmutu czynią szkło łatwiéj topliwém, lepiéj szlifującém się i prócz tego, obok świetnego blasku, nadają mu znaczny współczynnik załamania światła, własność która pod względem optycznym jest bardzo cenna. Krzemiany cynku i barytu co do blasku i łamliwości światła zachowują się podobnie jak krzemian ołowiu, lecz szkło barytowe jest twardsze niż ołowiane. Krzemian cynku ma tę szczególną własność, iż usuwa niebieskawo-zielonawe zabarwienie sprowadzone przez sole sodowe. Krzemiany żelaza i manganu barwią szkło, lecz czynią je zarazem łatwotopliwém. Krzemiany innych metali o tyle tylko zasługują tu na uwagę, o ile służą do zabarwiania massy szklanéj. Złoto, srebro, miedź i ołów w płynném szkle się rozpuszczają.

Rodzaje szkła. Biorąc za podstawę podziału chemiczny skład massy szklanéj, wypada odróżnić cztery następujące rodzaje szkła:

I. Szkło potasowo-wapniowe czyli tak zwane szkło kryształowe czeskie. Jest ono bezbarwne, nader trudno topliwe, twarde i odznacza się swą chemiczną wytrzymałością. Szkło zwierciadłowe często bywa mięszaniną tego szkła z innemi jego gatunkami.

II. Szkło sodowo-wapniowe, szkło francuzkie i szkło na szyby. Cokolwiek twardsze od poprzedniego, łatwiéj topliwe, posiada ono właściwe wszystkim szkłom sodowym niebieskawo-zielonawe zabarwienie. Tu należy też crownglas szkło używane do celów optycznych.

III. Szkło potasowo-ołowiane, szkło kryształowe (*Klingglas*) jest miękkie i łatwo topliwe, odznacza się wysokim ciężarem właściwym, połyskiem, wysokim współczynnikiem załamania światła i przyjemnym dźwiękiem. Odmiany tego szkła są: 1) flintglas, szkło optyczne zawierające więcéj ołowiu jak szkło kryształowe, a oprócz tego jeszcze niekiedy bizmut i obok kwasu krzemnego kwas borny; 2) tak zwany strass, materyjał wszystkich kamieni sztucznych.

IV. Szkło glinowo-wapniowo-alkalijowe, szkło butelkowe, zawiera obok wymienionych zasad jeszcze znaczne ilości żelaza i manganu, a często zamiast wapnia magnez; alkalija są w mniejszéj ilości jak w innych rodzajach szkła, barwa jego jest czerwonawo-żółta lub ciemno zielona.

Ciężar właściwy szkła zależy od jego składu. Szkła alkalijowapniowe są najlżejsze, daléj idzie szkło glinowo-wapniowo-alkalijowe, a ostatecznie szkło talowe jak to przedstawia następująca tablica:

czeskie szkło kryształowe	2,396 c. wł.
crownglas	2,487 „
szkło zwierciadłowe	2,488 „
„ na szyby	2,642 „
„ butelkowe	2,732 „
„ kryształowe (*Klingglas*) . . .	2,9—3,255 „
flintglas Fraunhofera	3,77 „
„ Faradaya	5,44 „
szkło talowe	5,62 „

Szkło powolnie ostudzone posiada pojedyncze, a szybko ostudzone lub prasowane—podwójne załamanie światła. Szkła ołowiane i bizmutowe załamują światło najsilniéj, nigdy jednak nie dochodzą do stopnia załamania światła jakie posiadają ciała połysku dyjamentowego. Oznaczając załamanie światła w próżni przez jedność, współczynnik załamania kryształu górnego jest 1,547, a dyjamentu 2,506; dla crownglasu Fraunhofera ciężaru właściwego 2,52 jest 1,534—1,544; dla flintglasu Fraunhofera c. wł. 3,7 jest 1,639, a dla szkła talowego Lamy'go jest 1,71—1,965.

Materyjały surowe.

Materyjały surowe przy wyrobie szkła znajdujące zastosowanie, są następujące:

1) Krzemionka (kwas krzemny), która znajduje się w stanie wolnym jako kryształ górny lub kwarc w pewnych rodzajach piasku, albo w połączeniu z zasadami jak np. w spacie polnym. Używa się ona do wyrobu szkła jako kwarc, piasek lub krzemień. Piasek do lepszych gatunków szkła musi być możebnie wolnym od żelaza, które zwykle znajduje się na powierzchni kryształków składających piasek i dlatego powinno być oddalone albo za pomocą prostego przemywania, albo co lepiéj jeszcze za pomocą wygrzewania z kwasem solnym. Przed użyciem zwykle wyprażają piasek dla uczynienia go kruchym, łatwiejszym do mielenia i łatwiéj topliwym. Niekiedy trzeba piasek odpławiać dla uwolnienia go od gliny, humusu i t. d. Do wyrobu ordynaryjnych gatunków szkła, gdzie nic nie zależy na barwie, korzystniéj jest używać nieczystego piasku, ponieważ glina, margiel i inne zanieczyszczenia ułatwiają jego topienie. Z tego też powodu do otrzymywania szkła butelkowego używa się często zamiast krzemionki, marglu lub gliny, zawierających obok krzemionki jeszcze i znaczne ilości glinki, którą odrazu wprowadza się w massę szklaną.

2) Kwas borny dodaje się przy wyrobie niektórych rodzajów szkła dla zastąpienia części kwasu krzemnego. Ułatwia on topliwość massy szklanéj, nadaje szkłu świetny blask i jest wybornym środkiem przeciwko matowaniu się szkła (odszkliwianiu, krystalizowaniu). Zwykle dodaje się go do massy szklanéj pod formą boraksu (boran sodu $Na_2B_4O_7$). Niedawno do wyrobu szkła proponowano zastosowanie tizy (boronatrokalcytu).

3) Potaż i soda do wyrobu szkła używają się pod bardzo rozmaitemi postaciami, potaż jednak najczęściéj używa się jako potaż lub ług z niezupełnie wyługowanego popiołu drzewnego; soda zaś jako soda zwyczajna t. j. węglan sodu lub sól glauberska, a w rzadkich tylko wypadkach jako kryjolit lub glinkan sodu. Obecnie gdzie tylko na to pozwala rodzaj mającego się otrzymać szkła, oddają pierwszeństwo sodzie palonéj (kalcynowanéj) przed potażem, albowiem przy znacznie niższéj cenie posiada znacznie większą niż potaż nasycalność, gdyż 10 cz. węglanu sodu odpowiada 13 cz. węglanu potasu. W nowszych czasach do wyrobu białego szkła dodaje się sody pod postacią soli glauberskiéj [1]). W tym ostatnim wypadku do mięszaniny krzemionki ze solą glauberską dodaje się tyle węgla, aby zredukować kwas siarczany soli glauberskiéj na kwas siarkawy i węgiel utlenić na tlenek węgla. Powstały tym sposobem siarkon sodu z łatwością już działaniem

[1]) Zastosowanie soli glauberskiéj do wyrobu szkła jest faktem, który sprowadził nową epokę w technologii szkła. Jakkolwiek Lampadius i Gehlen już na samym początku bieżącego stulecia zwracali uwagę na sól glauberską, jako surowy materyjał do wyrobu szkła, to jednakże zasługa ostatecznego wprowadzania jéj do téj fabrykacyi należy się radcy górniczemu i filozofowi Franciszkowi Baader (porówn. „Biographie Franz von Baader“ wydaną przez prof. Dr. Franc. Hoffmanna 1847, p. 48).

krzemionki wydziela kwas siarkawy i przechodzi w krzemian sodu. Na 100 cz. soli glauberskiéj bezwodnéj używa się 8—9 cz. węgla. Nadmiar węgla jest szkodliwy, ponieważ wtedy może się tworzyć znaczna ilość siarku sodu, który otrzymane szkło barwi na brunatno. Przy zastosowaniu soli glauberskiéj w hutnictwie szklaném traci się wiele siarki (22,5% całéj ilości zawartéj w siarczanie). Z 10 milion. cntr. soli glauberskiéj produkowanych rocznie w Anglii, 60% idzie na przygotowywanie sody, z 40% zaś—$^2/_3$ na przygotowanie szkła, co odpowiada 2,6 milionów siarczanu, a 585,915 ctr. siarki. Centnar siarki licząc po 9 marek, otrzymamy cyfrę 5,273,235 marek. Możnaby zapobiedz téj stracie, pochłaniając wydzielający się kwas siarkawy i używając go do otrzymania soli glauberskiéj podług sposobu Hargreaves'a.

4) Wapno musi być możebnie wolném od żelaza i używa się albo pod postacią marmuru, albo krédy, albo w stanie surowym, t. j. bez poprzedniego przepalania i proszkowania, albo wreszcie przepalone i gaszone. Zwykle używa się przy wyrobie szkła rozkruszonego kamienia wapiennego, albo szlamowanéj krédy. Na 100 części piasku liczy się 20 cz. wapna. Niektóre czeskie fabryki używają wapna w najstosowniejszéj formie, a mianowicie jako wollastonit t. j. krzemian wapnia składu SiO_3Ca. Zamiast wapna można też używać i stroncyjanny lub baryty; piérwszéj jako stroncyjanit (CO_3Sr), drugiéj jako witeryt (CO_3Ba) [1]). Fluspat ($CaFl_2$) i fluorek wapnia otrzymywany przy rozkładzie kryjolitu do wyrobu sody, od niejakiego czasu używają się do wyrobu szkła mlécznego, podobnież jak i glinkan sodu. Kryjolit sam używa się do wyrobu szkła nieprzezroczystego, podobnego do porcelany.

5) Tlenek ołowiu używa się najczęściéj pod postacią minii, która tracąc część swego tlenu, przechodzi w tlenek ołowiu, a wydzielonym tlenem działa oczyszczająco na massę szklaną. Od obecności ołowiu zależy znaczny ciężar właściwy, znaczny współczynnik załamania światła; ołów czyni szkło miękkiém i dającém się wybornie szlifować, daléj nadaje mu żółtawy odcień lecz przedstawia tę niedogodność, iż silnie niszczy massę tygli szklarskich (*Glashäfen*). Minija do tego użytku musi być zupełnie wolną od miedzi i tlenku cynku, ponieważ piérwsza barwi szkło zielono, a drugi czyni go mléczném i nieprzezroczystém. Blejwas również mógłby być używanym w fabrykach szkła zamiast minii, gdyby nie zawierał prawie zawsze domięszki spatu ciężkiego.

6) Tlenek cynku zwykle dodaje się do massy szklanéj pod postacią bieli cynkowéj. Gdyby nie wzgląd na barwę, możnaby szkło cynkowe otrzymywać z piasku, soli glauberskiéj i blendy cynkowéj.

7) Tlenek bizmutu używa się tylko w niewielkich ilościach do wyrobu pewnych szkieł optycznych, albo jako czysty tlenek bizmutu, albo jako azotan bizmutu.

Niektóre krzemiany występujące w naturze, składem swym tak dalece zbliżają się do składu szkła butelkowego, iż mięszane z odpowiedniemi dodatkami mogą być użyte do wyrobu szkła. Tu należą: spat polny (*Feldspath*), smołowiec (*Pechstein*), pumeks, dźwiękowiec (*Klingstein*), amfibol, bazalt i niektóre lawy. Również i niektóre żużle z wielkich pieców i fryszerek znajdują zastosowanie przy wyrobie szkła. Jak np. tak zwany czarny hyalit w Czechach, otrzymuje się właśnie dodając żużli z fryszerek, a tak zwane szkło guzikowe (*Knopfglas*) w górach Fichtel-

---

[1]) H. E. Benrath w nowszych czasach (Handbuch über glasfabrikation, Braunschweig 1875, p. 50) zastosował z korzyścią spat ciężki do wyrobu szkła barytowego. Paul Weiskopf (Die Glasfabrikation. Wien 1873, p. 13) sądzi, że baryta zastąpi droższy tlenek ołowiu.

gebirge, otrzymuje się przez dodanie skał amfibolowych, zawierających żelazo. Spat polny stałby się bardzo cennym materyjałem do wyrobu szkła, gdyby był nieco tańszy, gdyż dodając boraksu i tlenku ołowiu, możnaby z niego otrzymywać szkło, odpowiadające wszelkim wymaganiom. Niektóre lawy, równie jak bazalt, bez żadnych dodatków za pomocą przetopienia można zamieniać na szkło. Łatwo topliwe gliny i margle, zawierające żelazo i wapno, można też zastosować do wyrobu szkła butelkowego, a także i granit (a szczególniéj finlandzki, zwany rapakiwi), który (według Benratha) z dodatkiem spatu ciężkiego w wielu hutach przetapiają na szkło butelkowe.

Środki odbarwiające. Przy wyrobie szkła bezbarwnego w wielu hutach posługują się jeszcze pewnemi środkami odbarwiającemi, które jużto chemicznie działają oddając swój tlen, już też optycznie, dopełniając rozmaite barwy. Takiemi odbarwiaczami są: braunsztejn, kwas arsenawy, saletra i wspomniana już minija; w ostatnich zaś czasach do tego samego celu zaczęto używać także i antymonu.

1) Braunsztejn (MnO_2) używa się do odbarwiania już od najdawniejszych czasów. Przy użyciu należy na to zwrócić uwagę, że braunsztejn dodany w niewielkich ilościach odbarwia massę szklaną, w większych zaś ilościach barwi ją na kolor fijoletowy lub ametystowo czerwony, który do tego stopnia może być silnym, iż szkło staje się zupełnie czarném i nieprzezroczystém. Zwykle dla otrzymania barwy fijoletowéj używa się krzemianu tlenniku manganu (*Manganisilicat*), a do odbarwiania krzemianu tlenku manganu (*Manganosilicat*). Odbarwiające działanie braunsztejnu na massę szklaną było w najrozmaitszy sposób objaśniane. Najprawdopodobniéj odbarwianie to jest skutkiem dopełnienia do bezbarwności zielonéj barwy krzemianu żelaza, fijoletową barwą krzemianu tlenku manganu. To przypuszczenie zdaje się tembardziéj uzasadnioném, iż Körner w Jenie już w 1836 r. dowiódł, że topiąc szkło zabarwione żelazem na zielono, ze szkłem zabarwioném manganem na fijoletowo otrzymuje się szkło bezbarwne, a Sucko w otrzymał szkło bezbarwne topiąc z tlennikiem miedzi szkło czerwonawo zabarwione manganem. W hutach lasów bawarskich fabrykanci oddają pierwszeństwo różowo czerwonawemu kwarcowi z Rabensteinu pod Zwiesel, utrzymując, że nie są w stanie nawet z najczystszego kryształu górnego otrzymać tak czystéj massy szklanéj. Fuchs w tym kwarcu znalazł 1—1,5 proc. tlenniku tytanu, który zdaje się że działa podobnie achromatycznie zobojętniająco jak braunsztejn. Kohn do odbarwiania zaleca pewną mięszaninę tlenku niklu albo kwasu antymonawego, przy pomocy któréj można nadać całéj massie zabarwienie przechodzące w odcień różowawy. Świeżo znów proponowanym środkiem odbarwiającym jest tlenek cynku, który nietylko że usuwa zielonawe zabarwienie pochodzące od soli glauberskiéj, ale jeszcze ma nadawać szkłu świetny połysk.

2) Kwas arsenawy jako środek odbarwiający działa tylko chemicznie, bez względu na to czy zabarwienie pochodzi od węgla, czy też od krzemianu żelaza. Działanie jakie ma miejsce przy odbarwianiu szkła zabarwionego węglem, przedstawia się jak następuje:

$$\left.\begin{matrix}\text{kwas arsenawy } As_2O_3 \\ \text{węgiel } C_3\end{matrix}\right\} \text{dają} \left\{\begin{matrix}As_2 \text{ arsen} \\ 3\,CO \text{ tlenek węgla,}\end{matrix}\right.$$

przy zabarwieniu zaś tlenkiem żelaza:

$$\left.\begin{matrix}\text{tlenek żelaza } 6\,FeO \\ \text{kwas arsenawy } As_2O_3\end{matrix}\right\} \text{dają} \left\{\begin{matrix}3\,Fe_2O_3 \text{ tlennik żelaza} \\ As_2 \text{ arsen.}\end{matrix}\right.$$

Kwas arsenawy działaniem węgla i tlenku żelaza odtlenia się już przy temperaturze słabéj czerwoności, a arsen ulatnia się. Kwas arsenawy dodaje się dopiéro wtedy, gdy massa szklana jest już zupełnie stopiona i to w ten sposób, że kawał kwasu arsenawego spycha się żelaznym drągiem aż na dno. W skutek działania natychmiast wydzielających się par kwasu arsenawego, następuje spalenie węgla i zamiana tlenku żelaza na mniéj barwiący tlennik żelaza; odtleniony zaś arsen uchodzi.

3) Saletra najczęściéj dodaje się do massy szklanéj, jako saletra chilijska (azotan sodu). Przy wyrobie szkła ołowianego zastosowaćby można azotan ołowiu. W nowszych czasach proponowano téż azotan barytu, jako środek odbarwiający. Jego działanie równa się działaniu kwasu arsenawego.

4) Wyżéj już było wspomnioném, że minija również służy jako środek odbarwiający. Według Chambland a możnaby te chemiczne środki odbarwiające zastąpić przeprowadzeniem strumienia powietrza przez massę szklaną. W ten sposób nadto massa wprawiona w ruch i dostatecznie przemięszana, stałaby się jednorodniejszą.

5) Antymon jest środkiem, który nie tyle odbarwia, ile udziela szkłu żywego blasku. Dodaje się go pod postacią szarego siarku antymonu, cynobru antymonowego lub tym podobnych siarkotlenków antymonu.

Skorupy szklane. Surowe materyjały traktowane w poprzednim oddziale nigdy nie stapiają się same, lecz zawsze przynajmniéj z mniéj więcéj trzecią częścią skorup ze szkieł potłuczonych, których staranne zbieranie również jest ważném dla fabryk szkła, jak zbieranie gałganów dla fabryk papiéru. Przy oględném zbieraniu skorup niszczy się bardzo mało szkła tak, że fabrykant właściwie zajmuje się tylko przekształcaniem skorup szklanych. Ponieważ przy powtórném przetapianiu zawsze część alkalijów ginie, w skutek ulotnienia, przeto zawsze należy dodawać nową ilość tych ostatnich. Do massy topionéj na szkło również dodają tak zwanego szkła trzonowego i cybuchowego (*Herd—Pfeifenglas*), które tworzy się, jeżeli massa podczas topienia zawiele się burzy i przeléwa, psuje tygle szklarskie, albo je dziurawi i mięsza się z popiołem, albo nakoniec przylega do cybucha szklarskiego.

Tygle szklarskie. Tygle szklarskie, tygle muflowe, *Glashäfen*, w których przetapia się massę szklaną, wyrabiają się w saméj hucie, z trudnotopliwéj gliny i szamoty sproszkowanéj; mają one mniéj więcéj 0,6 metra wysokości i ściany grube na 9—12 ctm. Tygle te suszą się na wolném powietrzu między 12—15° w miejscu cienistém i ochronioném od przepływu powietrza. Podczas suszenia często ubija się dno tygla, jako jego najgrubszą część, dopóki ubijanie nie zmienia już massy, następnie przenosi się tygle do izby, w któréj temperaturę zwolna się podnosi do 30—40°. Skoro tam pozostawały z miesiąc, można je już przenieść do tak zwanych pieców temperowych (*Aufwärmeöfen*), które jednakże aż do 50° muszą być ostudzone. Wypalanie tygli w tych piecach odbywa się przy bardzo powolném podnoszeniu temperatury, dopóki tygle nie rozgrzeją się aż do czerwoności i w tym stanie przenoszą do pieców szklarskich posiadających mniéjwięcéj taką samą temperaturę. Poczém zwolna wzmacnia się ogień do stopienia szkła, co następuje dopiéro po 3—4 godz. Zwykle nowy tygiel ogrzewa się próżny, przez całą jedną robotę, co trwa 25—40 godzin, a dopiéro przy następnéj robocie napełnia się go zaprawą szklaną. W tym razie jednak alkaliczne składniki téj zaprawy (potaż, wapień, sól glauberska, soda) szkodliwieby działały na massę tygla, która jeszcze nie dosięgła najwyższéj swéj zbitości i tworzyłyby znaczną ilość glinkowego szkła, które zanieczyszczałoby i psuło szkło otrzymywane. I dlatego téż najodpowiedniéj jest używać do piérwszego topienia albo zaprawy zawierającéj bardzo znaczną ilość skorup szklanych, albo

nawet na pierwszy raz topić w tych tyglach same tylko szkło potłuczone. Tym sposobem na wewnętrznéj powierzchni tyglów tworzy się bardzo trudno topliwe szkło, które, jakby poléwa jaka, chroni tygle od dalszego zniszczenia. Robotę tę nazywają z e s z k l i w i a n i e m albo ż u ż l o w a n i e m tygli (*Aussäumen*, *Einglasen*).

Forma tyglów szklarskich jest rozmaitą. Przy ogrzéwaniu drzewem i gazem używane są tygle prawie cylindryczne, ku dołowi nieco zwężone (fig. 120). Przy ogrzéwaniu węglem kamiennym używa się tygli krytych sklepionych (*Haubenhäfen*), albo muflowych (fig. 121) w ten sposób przykrytych, że otwierają się tylko z jednéj

Fig. 120.



Fig. 121.



Fig. 122.

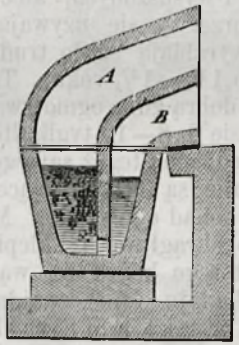
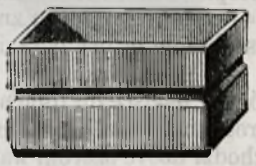


Fig. 123.



strony t. j. do otworu roboczego. Szczególny ten rodzaj tygli przedstawia figura 122. W środku są one rozdzielone ścianą. Zaprawa szklana nałożona przez otwór *A*, w części najwięcéj wystawionéj na działanie ognia, topi się i otworem znajdującym się u spodu ściany rozdzielającéj przepływa do części *B*, będąc do pewnego stopnia już oczyszczoną, ponieważ nieczystości (żółć szklarska i t. p.) pozostają w części *A*. Przy wyrobie lanych zwierciadeł do oczyszczania używają się czworokątne wanny (fig. 123) opatrzone w środku zagięciem do podnoszenia cęgami.

Piece szklarskie. Piece szklarskie dzielą się na: 1) właściwe piece szklarskie (*Schmelz oder Werköfen*), w których topi się zaprawę szklaną, a otrzymaną stopioną massę doprowadza do tego stanu, iż może służyć do wyrobu przedmiotów szklanych; 2) p i e c e p o b o c z n e często miewające połączenie z głównemi, a których budowa bywa rozmaita, stosownie do ich przeznaczenia.

Piece szklarskie można budować tylko z cegły ogniotrwałéj. Jako materyjał do tego używa się mięszanina białéj gliny z równą ilością przepalonéj i odsianéj gliny tegoż samego gatunku. Taka mięszanina nie posiada téj szkodliwéj własności jaką posiada zwyczajna glina, a mianowicie nie tak łatwo niszczeje przy temperaturze topienia szkła; daléj z powodu swéj pulchności jest ona złym przewodnikiem ciepła i przy gwałtowniejszém nawet zniżaniu się i podnoszeniu temperatury zachowuje się dosyć trwale. Do spajania naturalnie nie można tu używać zwyczajnéj zaprawy wapiennéj, gdyż wapno z gliną cegieł stopiłoby się na szkło i dlatego do spajania używa się tu taż sama glina co i do wyrobu cegieł. Cegły używają się albo jeszcze miękkie, albo wysuszone tylko na suchém powietrzu, albo już wypalone w cegielniach. Piece szklarskie muszą znajdować się na suchym gruncie, ponieważ mokry grunt nietylko że je zanadto studzi, w skutek czego zużywa się znaczniejszą

ilość paliwa, ale nadto studząc piec od spodu jest przyczyną, że massa szklana tylko na wierzchu dobrze się topi i wyjaśnia. Dlatego grunt zwykle wykłada się najpiérw grubą podłogą kamienną, a następnie cegłami. Po zamknięciu sklepienia, obcięciu i ogładzeniu ścian, piec przedstawia jednolitą massę z gliny ogniotrwałéj wagi 800—1000 cntr. Skończony piec suszy się przy temperaturze 12—15°, a wysychanie ułatwia się jeszcze za pomocą wyklepywania jego zewnętrznych i wewnętrznych powierzchni. Po 4—5 miesiącach piec jest już dosyć wysuszony na powietrzu i wtedy roznieca się w nim słaby ogień, który przez przeciąg miesiąca ciągle się wzmacnia (*Aufwärmen des Ofens*). Daléj sklepienie pokrywa się grubą warstwą z cegły palonéj (koszulą), a na nią znów nakłada się na 5—6 cali mięszaninę gliny ze słomą. Nakoniec temperatura się ostatecznie podnosi i piec gotów jest do przyjęcia tygli szklarskich. Nierównie częściéj do budowy pieców używają właściwie sformowanych i wysuszonych, albo nawet wypalonych cegieł. Piece szklarskie tak długo bez przerwy się używają, jak długo tylko wytrzymać mogą. Jednakże tam gdzie wyrabiają szkło trudnotopliwe i gdzie brak jest dobréj gliny, kampanija trwa tylko $1^1/_4$—$1^3/_4$ roku. Tam znowu gdzie wyrabiają łatwotopliwe szkła ołowiane i mają dobrą glinę ogniotrwałą, jeden piec może wytrzymać 4—5 lat. W piecu znajduje się 6, 8—10 tygli albo wanien szklarskich, które wszystkie muszą być ogrzane do jednego i tegoż samego stopnia temperatury i dlatego téż piece szklarskie właściwie są tylko stojącemi piecami płomienistemi, w których miejsce do topienia leży ponad ogniskiem. Miejsce do topienia jest albo czworograniaste, albo podługowato okrągławe i sklepione. Przez środek trzonu przechodzi dosyć szeroki kanał, którego końce na wązkich stronach pieca tworzą ogniska, a po obu stronach tego kanału (*Pipe*) znajdują się wązkie pasy muru zwane ł a w k a m i (*Bank*) albo m u r k a m i, na których ustawiają się tygle. Tygle na ławkach obejmuje tak zwany p i e r ś c i e ń (*Ring*) t. j. obmurowanie wysokości tygli, na którémto obmurowaniu spoczywa znowu tak zwana k a p a (*Ofenkappe*, *Kuppe*), pokrywająca piec. Na dolnéj części kapy nad pierścieniem przed każdym tyglem znajduje się o t w ó r r o b o c z y, którym robotnik wyjmuje oczyszczoną massę z tygli. Prócz tego w dolnéj części pierścienia znajdują się jeszcze o t w o r y (*Glutloch*), któremi tygle można na ławce ustawiać i obracać. Poprzednie i następne figury dają przykład czterograniastych pieców szklarskich (*Hohlglasofen*), a mianowicie fig. 124 przedstawia poziome przecięcie pieca na wysokości otworów roboczych; fig. 125 piec od zewnątrz od strony otworów roboczych; fig. 126 podłużne przecięcie, a fig. 127 poprzeczne przecięcie. W przecięciu poziomém litery *o o* oznaczają kanał ogniskowy (*Pipe*); *c*, c, *c*, *c*, *c*, *c* tygle szklarskie; *n*, *n*, *n*, *n*, *n* tygle przygotowywane do ogrzewania w piecu do topienia; *d*, *d*, *d* otwory robocze; *b* i *b* ławki; *i*, *i* piece chłodzące (*Kühlöfen*, *Vorwärmeöfen*); *h*, *h* piece temperowe; *e*, *e* zewnętrzne obmurowania, na których spoczywają ściany *f*, *f*; *l*, *l* zaś są małe ogniska do wzmacniania temperatury w razie potrzeby ogrzéwania pieców temperowych.

Figura 125 niewymaga żadnych bliższych objaśnień: ponad jednym z otworów roboczych znajduje się komin oznaczony literą *l*; *y*, *y*, *y*, *y* są kwadratowe kamienie; na nich spoczywają drewniane pokłady *z*, *z*, *z*, *z* unoszące drewniane rusztowanie, na którém suszą się szczapy drzewa przeznaczonego do opalania pieców.

Na fig. 126 lit. *f f* oznaczają ławkę, na któréj stoją tygle szklarskie *h*, *h*, *h*, tuż ponad któremi znajdują się otwory robocze; *n n* są obszerne izby do podgrzewania (*Schürlochgewölbe*). Na fig. 127, która przedstawia przecięcie poprzeczne, litery *b b* oznaczają kamień, stanowiący trzon pieca (*Fundament oder Sohlstein*); *c* i *d* ławki; *g* komin, jakkolwiek piece szklarskie zwykle nie miéwają komina dla utworzenia ciągu i właściwie komin *g* służy do odprowadzania na zewnątrz zbytecznego

Fig. 124.

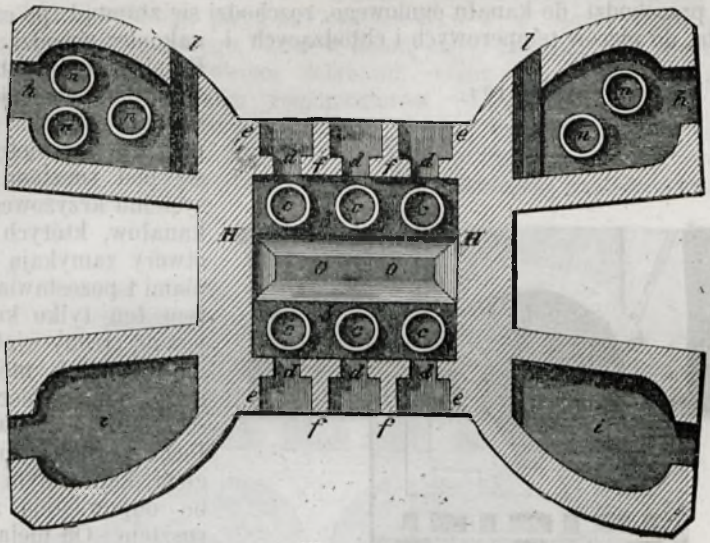


Fig. 125.

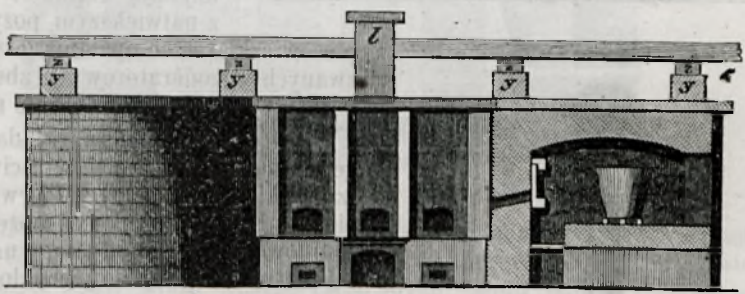
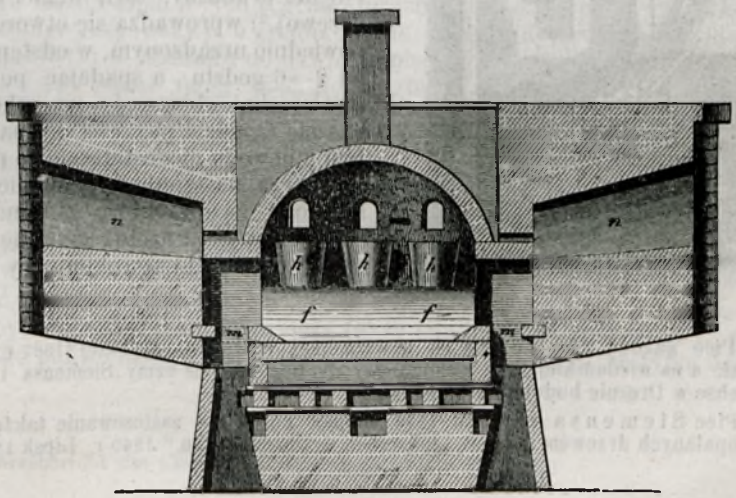


Fig. 126.



i przeszkadzającego robocie ciepła. Płomień, który z obu końców rusztu *m m* (fig. 126) przechodzi do kanału ogniowego, rozchodzi się ztamtąd po całym piecu do topienia, do pieców temperowych i chłodzących i nakoniec uchodzi do komina. Kominy zatém właściwie służą tylko pomocniczo do wywołania ciągu. Potrzebny przypływ powietrza odbywa się pod rusztem za pomocą systemu krzyżowego czterech kanałów, których zewnętrzne otwory zamykają się kamieniami i pozostawia się otwartym ten tylko kanał, który jest od strony wiatru. Pomimo tego tak niedokładnego urządzenia, w piecu ma miejsce bardzo żywe palenie. Piece jednakże opalane węglem kamiennym są opatrzone odpowiednio zmienionym rusztem. Od niejakiego czasu używają często i to nieraz z największym pożytkiem do pieców szklarskich opalania gazem i tak zwanych regeneratorów [1]), zbudowanych przez C. W. i Fr. Siemensa.

Fig. 127.

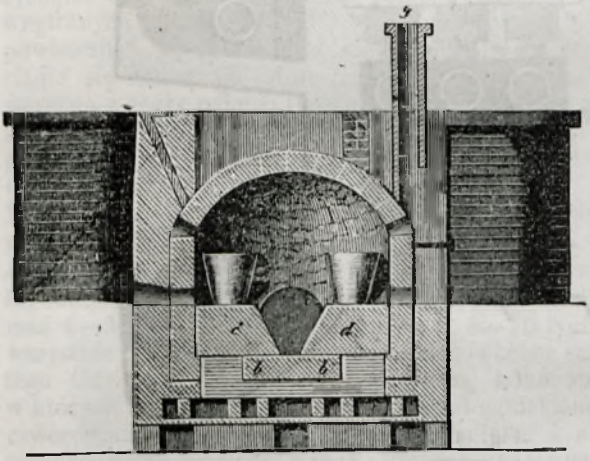
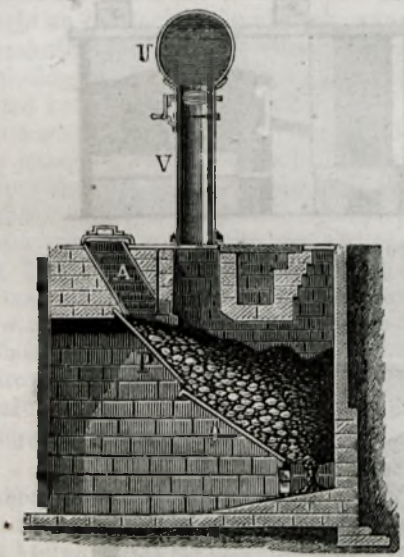


Fig. 128.



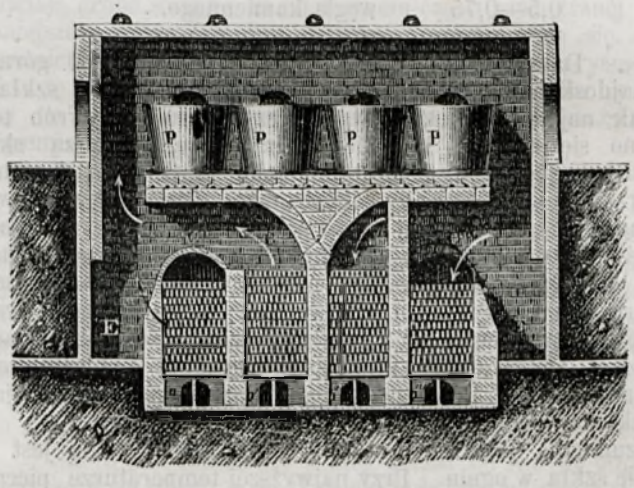
Piec Siemensa składa się z regeneratora (fig. 128) i właściwego pieca szklarskiego (fig. 129). Pierwszy jest od pieca całkiem oddzielony i może się nawet znajdować od niego oddalony na 30 i więcéj metrów, a gazy do pieca doprowadzają się za pomocą szerokiéj rury. Paliwo (węgiel brunatny, torf, węgiel kamienny, drzewo) [2]) wprowadza się otworem *A* odpowiednio urządzonym, w odstępach czasu od 2—6 godzin, a spadając po pochyłéj powierzchni zbiera się na schodowatym ruszcie *O*, gdzie po części się spala, a przytém z powodu niedostatecznego przypływu powietrza, następuje wydzielanie się znacznéj ilości gazów, które złożone głównie z tlenku węgla i azotu, ogrzane na 150 200° wchodzą do szerokiéj rury *V*, z bla-

[1]) Piec gazowy Siemensa na powszechnéj wystawie paryzkiéj (1867 r.) otrzymał złoty medal, a na wiedeńskiéj 1873 r. honorowy dyplom. Prócz firmy Siemensa i Boetinsa, także C. Nehse w Dreznie buduje piece gazowe.

[2]) Piec Siemensa od roku 1870 znalazł korzystne zastosowanie także i do hut szklanych opalanych drzewem (porów. „Jahresber. d. Chem. Techn.“ 1869 r. Lipsk 1870, s. 351).

chy żelaznéj, wysokiéj na 4—5 metrów, a ztamtąd poziomą rurą *U* uchodzą do pieca do topienia. Górna część tego pieca zawierająca tygle *P*, *P*.. jest całkiem podobną do zwyczajnego pieca szklarskiego, lecz w dolnéj części znajdują się regeneratory opatrzone i wypełnione kratowemi ścianami. Gazy z regeneratora przechodzą najpiérw jednym systemem regeneratorów rozgrzanych do czerwoności, ogrzéwają się w nim do jego temperatury i przechodzą do miejsca topienia szkła, gdzie spotykają się z gorącém powietrzem, które przeszło takiż sam rozgrzany system regeneratorów. Gorące produkty spalenia przechodzą następnie drugim sy-

Fig. 129.



stemem regeneratorów i ogrzewają je, a te znów za pomocą odpowiedniéj zmiany ruchu gazów służą późniéj do ogrzewania świeżo wprowadzanych gazów i powietrza. Nakoniec, zużyte gazy, skoro większą część swego ciepła oddały regeneratorom, uchodzą do komina. Doświadczenie nauczyło, że nawet szkło ołowiane bez nakrywania tygli można topić w tych regeneratorach, prowadzonych na węglu kamiennym, bez najmniejszéj obawy o zredukowanie ołowiu dymem. Oszczędność na materyjale opałowym w stosunku do dawnych pieców wynosi 30—50 proc. Świeżo znów Siemens podał nowy piec do ciągłego wyrobu bez tygli, który zapowiada świetne rezultaty [1]). Fr. Siemens (w Dreznie) 1870 r. zbudował piec mający postać wanny. Robotnicy nabierają szkło z jednéj wanny naładowywanéj bezustannie materyjałami na szkło i ogrzewanéj gąrącemi gazami z regeneratorów. Wanna nigdy nie jest pustą, bo w miarę wybierania szklanéj massy, dokłada się bezustannie świeżego materyjału. Temperatura może być znacznie wyższą jak w innych piecach i w skutek tego materyjały na szkło mogą być znacznie twardsze t. j. uboższe w kosztowne alkalija, a bogatsze w krzemionkę, co wpływa na większą wytrzymałość szkła otrzymanego.

Mogą być używane, jako materyjały także minerały jak spat polowy, granit, bazalt, zaś jako paliwo materyjały najtańsze, ponieważ tu gazem się tylko ogrzewa.

---

[1]) „Jahresbericht der Chem. Technologie 1870“ str. 281.

I dlatego z zaprowadzeniem tego sposobu ogrzewania i powyższéj budowy pieców oszczędność paliwa jest bardzo znaczną. I tak, przedtém do otrzymania 1 cntr. szkła potrzeba było:

8 cntr. drzewa,
6—8 „ węgla brunatnego,
3—4 „ „ kamiennego.

Obecnie zaś tylko:

1 cntr. drzewa,
2 „ brunatnego węgla czeskiego,
2 „ lignitu,
2 „ torfu,
0,5—0,75 „ węgla kamiennego.

Przygotowywanie zaprawy i topienie. Dawniéj krystaliczną krzemionkę, kryształ górny uważano za najdoskonalsze szkło i za zadanie fabrykacyi szkła poczytywano jak największe naśladowanie, czyli sztuczny wyrób tego minerału. Przyzwyczajono się uważać krzemionkę jako najgłówniejszą składową część szkła, a alkaliczne dodatki uważano tylko jako ułatwiające stopienie krzemionki, która sama przez się jest nietopliwą. Dlatego też alkalija używane w hutach szklanych nazywano topnikami, flusami (*Flussmittel*), które to wyrażenie zachowało się jeszcze do dziś między hutnikami. Nie było to jednak rzeczą nieznaną, że zwiększając ilość dodatków, zmniejsza się nietylko ilość używanego paliwa, ale też i szkło staje się łatwiéj topliwém i wytrzymałość jego słabnie. Przy wyrabianiu massy szklanéj należy głównie mieć na względzie to, ażeby obok nadania pewnego stopnia twardości, wytrzymałości i topliwości właściwéj każdemu rodzajowi szkła, używać jak najmniéjszéj ilości materyjału opałowego i wyrobić jak największą ilość massy szklanéj w jak najkrótszym czasie.

Dla zrozumienia przebiegu wyrobu szkła bardzo ważną jest znajomość zachowywania się szkła w ogniu. Przy najwyższéj temperaturze pieca szklarskiego (około 1200—1500°) szkło jest łatwo płynném i posiada mniéj więcéj konsystencyję gęstego soku cukrowego. Ta własność dla czyszczenia szkła jest bardzo ważną, ponieważ w takim stanie wszystkie nie stopione części mogą się albo osadzić na dnie, albo zebrać na powierzchni stopionéj massy i w tym stanie szkło może być odléwaném. Przy temperaturze czerwoności szkło jest nadzwyczajnie rozciągliwém i sprężystém i na téj własności polega mechaniczna przeróbka szkła. Dwa kawałki szkła rozpalone do czerwoności za pomocą prostego przyciskania można ze sobą doskonale złączyć. Przy wyrobie tkanin szklanych doprowadza się szkło do najwyższego stopnia jego rozciągliwości. Do tego używa się koła, na które zaczepione szkło nawija się z największą szybkością. Może być że szkło w przyszłości używać się jeszcze będzie do wyrobu włókien tkackich [1]). Jeżeli szkło stopione ostudzoném będzie bardzo powolnie, albo zadługo podtrzymane w stanie rozmiękczenia, to wtedy przemienia się w massę prawie całkowicie nieprzezroczystą, znaną pod nazwą szkła odszklonego (*entglastes Glas*), albo porcelany Réaumura. Chemiczny proces zachodzący przy odszkliwianiu, pomimo licznych prób, nie został jednak dotąd zbadanym. Dumas uważa odszkliwianie za pewien rodzaj krystalizacyi, wywołanéj powstawaniem nowych połączeń (w stosunkach prostych),

[1]) Nici szklane Brunfauta w Wiedniu, używane do wyrobu waty szklanéj, piór, zasłon, szlif, siatek i t. p. według wymiarów Fr. Kicka w Pradze Czeskiéj mają 0,006—0,012 milimetra w średnicy, a więc są jeszcze cokolwiek delikatniejsze od pojedynczych nitek kokonowych.

które przy temperaturze roboty nie są topliwe. Przyjmuje on, że względna nietopliwość pochodzi po części od ulotnienia się alkalijów, a po części od prostego rozdziału składników szkła, przyczém alkalija przechodzą do części nieodszklonych. Inni chemicy, a mianowicie Berzelius i Pelouze, a z nimi i większa część fabrykantów, sądzą, że tworzenie się porcelany Réaumura polega na krystalizowaniu szkła o niezmiennym składzie. Szkło ogrzewane do rozmiękczenia, a następnie gwałtownie ostudzone, staje się nadzwyczajnie kruchém i przedstawia pewną szczególną własność, którą najlepiéj widzieć można na łzach i flaszeczkach bolońskich, wyrabianych ze stopionego szkła, a które spuszczane do wody natychmiast najgwałtowniéj się studzą. Za odłamaniem końca łzy, ta ostatnia z pewnego rodzaju szmerem rozsypuje się na najdelikatniejszy proszek. Flaszeczki bolońskie posiadają grube ściany i za uderzeniem części zewnętrznéj nie tłuką się, lecz za najmniejszém wstrząśnieniem wewnątrz rozpryskują się. Już kawałek szkła lub krzemienia wrzucony we flaszeczkę wywołuje rozpryśnięcie się. Aby więc odjąć szkłu tę kruchość, a uczynić go więcéj wytrzymałém na zmiany temperatury, należy go studzić bardzo wolno. Do tego studzenia służą oddzielne piece zwane chłodzącemi.

Zeszkliwianie. Dawniéj przed przetapianiem zaprawy szklanéj, poddawano ją zeszkliwianiu, t. j. ogrzewaniu w oddzielnych piecach zwanych szkliwiarnikami (*Fritteofen*), aż prawie do stopienia, otrzymując w ten sposób tak zwane szkliwo (*Fritte*). Korzyści z zeszkliwiania leżą w tém, że tym sposobem oddala się z zaprawy znaczną ilość kwasu węglanego i pary wodnéj, które odchodząc dopiéro w piecu szklarskim, sprowadzałyby znaczne obniżenie temperatury. Nadto, ponieważ już w szkliwie większa część alkalijów łączy się z krzemionką, przeto szkliwo nie nagryza tak tygli jak surowa zaprawa. Daléj wreszcie za pomocą zeszkliwiania proszkowata zaprawa znacznie zmniejsza swą objętość, gdy tymczasem odrazu topiona mocno się wzdyma.

Topienie. Skoro piec puszczony w bieg ogrzał się już do odpowiedniéj temperatury — oczyszcza się ruszt, a do tygli nakłada się najpierw skorupy szklane, a następnie zeszkloną zaprawę i wszystko następnie stapia. Nakładanie odbywa się w 3 — 4 tyglach naraz. Skoro zaś wszystkie tygle są już pełne, robotnik (*Schürer*) doprowadza piec do temperatury najwyższéj, lecz zarazem i najrównomierniejszéj (*Heissschüren*). Gdy massa się topi, krzemionka łączy się z potasem, sodem, wapniem, glinem i ołowiem na szkło; ciała nie wchodzące w skład szkła zbierają się na powierzchni stopionéj massy, tworząc tak zwaną żółć szklaną (*Glasgalle*, głównie siarczan sodu i chlorki alkalijów), która zbiera się łyżką żelazną. Jeżeli jednak żółci wydzieliło się niewiele, to bez zbierania pozostawia się ją do ulotnienia. Dla śledzenia procesu jaki zachodzi podczas topienia, od czasu do czasu wyjmuje się próbę z massy szklanéj za pomocą żelaznéj sztaby (*Randkolben*) na końcu płasko zaklepanéj. Po zupełném stopieniu zaprawy przystępuje się do oczyszczania czyli klarowania (*Läutern*), t. j. przez pewien czas podtrzymuje się stałą temperaturę, przy któréj szkło pozostaje zupełnie płynném. Przez ten czas ciała nierozpuszczone osadzają się na dnie tygla, znikają pęcherzyki powietrza i ostatecznie zbiera się lub ulatnia reszta żółci i w nadmiarze użyty topnik, w skutek czego szkło nabiéra większéj twardości i trwałości. Gazy wydzielające się na początku sprowadzają bardzo korzystny ruch w massie szklanéj, mięszając na jednorodną massę jéj warstwy o nierównym ciężarze właściwym i różnym składzie chemicznym. Po ustaniu wydzielania się gazu, gęstsze części dążą do oddzielenia się, czemu szczególniéj jeszcze to sprzyja, iż dolna część tygla jest chłodniejszą od górnéj. Aby temu przeszkodzić mięsza się ją jak najdokładniéj albo za pomocą żelaznéj warząchwi, albo za pomocą tak zwanego bie-

g u n o w a n i a (*Polen*). Ostatnie polega na tém, że w massę stopioną zanurza się na dno kawał kwasu arsenawego, albo kawałek drzewa wilgotnego, kawałek buraka lub innéj jakiéj wodnistéj substancyj, w skutek czego następuje gwałtowne wydzielanie się pary wodnéj i gazów, przyczém wszystkie warstwy jak najdokładniéj się mięszają.

Studzenie. Po ukończeniu oczyszczania następuje s t u d z e n i e (*Kaltschüren*), t. j. zniża się temperaturę pieca o tyle, aby massa zgęstniała do stopnia najodpowiedniejszego do wydymania i przerabiania otrzymanego szkła. W téj temperaturze studzenia t. j. przy 700—800° piec musi być utrzymywany dopóty, dopóki trwa przerabianie szkła. Niekiedy robotnik na stopione szkło puszcza mały pierścień (pływak) z gliny, dla otrzymania tym sposobem czystéj powierzchni stopionego szkła, w którą mógłby zanurzać koniec swego cybucha. Czas potrzebny do klarowania stopionego szkła, bywa rozmaity. Jeden z pieców do szkła butelkowego trudno topliwego, pędzony na węglu kamiennym, potrzebował:

do stopienia massy 10—12 godzin
„ klarowania 4—6 „
„ przerabiania 10—12 „

tak, że w ciągu tygodnia można było robić 5—6 topień.

Wady szkła. Bardzo trudno otrzymać szkło zupełnie wolne od w a d. Najważniejsze wady są następujące: pasy, włókna, łzy albo krople, kamienie, pęcherzyki i gruzły. Pasy pochodzą od niejednorodności szkła, gdy podczas topienia wydzielone pojedyncze połączenia wzajemnie się nie rozpuściły, albo przy pewném zaniedbaniu w utrzymaniu odpowiedniéj temperatury z mięszaniny się wydzieliły. Przedmioty uważane przez takie szkło przedstawiają się jakby potargane. Trudno jest znaleźć większe kawały szkła całkowicie wolne od téj wady, a szczególniéj często natrafia się ją w szkłach znacznego ciężaru właściwego, a mianowicie w szkle ołowianém. Do pasów dołączają się zwoje i nici, pochodzące z zeszklenia gliny i charakteryzujące się swą zieloną barwą; czynią one szkło nader łamliwém, ponieważ krzemian glinu posiada inny współczynnik rozszerzalności jak krzemiany wapnia i sodu. Ł z a m i albo k r o p l a m i również nazywają cząstki szkła glinkowego tworzące się w skutek zeszklenia gliny, która tracąc swoje alkalija kroplami spada w tygle. Szkła zawierające takie krople, nie nadają się do żadnego użytku. Małe p ę c h e r z y k i, które się tworzą bardzo często, okazują, że szkło było niedostatecznie odklarowaném, lub też iż podczas klarowania nie było dostatecznie płynném. Większe pęcherze mogą się też tworzyć w skutek niezręcznego wyjmowania cybuchem massy szklanéj. Nakoniec w ę z ł y, najczęstsza wada szkła, mogą tworzyć się w najrozmaitszy sposób. Jeżeli np. ziarnko piasku nie rozpuściło się w massie szklanéj, jeżeli cząstka żółci szklanéj dostała się w massę, w tych razach bowiem siarczany alkalij lub chlorki alkalijów tworzą śnieżne płatki. Trzeci rodzaj węzłów (zwany kamieniami, *Steine*) pochodzi z kawałków pieca lub tygla, które odtrącone narzędziem robotnika, wpadają w massę szklaną. Nakoniec w skutek cząstkowego odszklenia szkło może być zamąconém, co bardzo jest szkodliwém przy przerabianiu. Najważniejszą wadą jest zbyt łatwy rozkład, który zdradza się matowaniem się szkła i opalizowaniem na powierzchni. Jest ono następstwem niewłaściwego składu, a mianowicie zawielkiego nadmiaru topników.

Podział szkła. Szkło według składu, wyrobu i przeznaczenia dzieli się w następujący sposób:

I. Szkła niezawierające ołowiu.

A Szkło taflowe. a) szkło szybowe:
a) szkło walcowe,
b) „ księżycowe.
b) szkło zwierciadłowe:
a) szkło zwierciadłowe wydymane,
b) „ „ lane.

B. Szkło dęte (butelkowe):
a) zwyczajne szkło butelkowe,
b) szkła medyczne i parfumerskie,
c) szkło na naczynia domowe (szklanki, kieliszki, karafki i t. d.),
d) szkło na rury szklane,
e) szkło do wyrobu retort, kolb szklanych i t. d.

C. Szkło prasowane.
D. Szkło wodne.

II. Szkła ołowiane.

A. Szkło kryształowe.
B. Szkła optyczne.
C. Emalija.
D. Stras.

III. Szkła zabarwione.

IV. Szkła ozdobne.

Szkła niezawierające ołowiu.

Massę szklaną stopioną w piecach i tyglach szklarskich, przerabia się na szkło taflowe i dęte. Szkło taflowe, tak nazywane, ponieważ wyrabia się pod postacią większych lub mniejszych tafli, używanych głównie do okien na szyby, co do składu swego bywa albo zwyczajném szkłem butelkowém, albo białém wyborowém. To ostatnie używane bywa tylko do wielkich grubych szyb, gdy z pierwszego robią cienkie zwyczajne szyby do okien, gdzie mniéj idzie o bezbarwność. Przy otrzymywaniu zwyczajnych szyb taniość jest rzeczą najważniejszą. Dlatego też do wyrobu tego szkła używane są nawet materyjały surowe nieoczyszczane, jak potaż i soda surowe, popiół drzewny, kamień kotłowy z solanek, sól glauberska, zwyczajny piasek i zwyczajne skorupy szkła potłuczonego.

W ogólności przyjąć można, że większa część hut szklanych do wyrobu taflowego szkła do okien używa 100 części piasku, 30—40 cz. przepalanéj sody oczyszczonéj i 30—40 węglanu wapnia. Zamiast sody używa się nieraz równoważnéj ilości soli glauberskiéj, dodając w tym razie odpowiednią ilość proszku węgla. W hutach szklanych westfalskich (1873) używają następujących stosunków:

siarczanu (96%) . .	1510	funtów
koksu	76	„
sody { 80% Na_2Co_3 i 20% Na_2SO_4 }	200	„
		„
węglanu wapnia . .	1430	„
piasku	4000	„

Benrath w rozmaitego rodzaju szkłach taflowych znalazł (1869 r.) następujący skład:

kwasu krzemnego	70,71	71,56	73,11
tlenku sodu	13,25	12,97	13,00
tlenku wapnia	13,58	13,27	13,24
gliuki i tlenniku zelaza . .	1,92	1,29	0,83
	99,46	99,09	100,18

Narzędzia. Najważniejsze narzędzia używane do wyrobu szkła taflowego i dętego są następujące:

a) C y b u c h, czyli rura do wydymania (fig. 130), jestto rura z żelaza kutego długości 1,5—1,8 metra, grubości 3—4 ctm., a 1 ctm. średnicy wewnętrznego

Fig. 130.



otworu. *a* jest otwór do ust, który musi być bardzo gładko oszlifowany, aby go można z całą łatwością obracać między wargami. Drewniany rękaw *c* długości 0,3—0,5 metra chroni robotnika od sparzenia się; koniec *b* służy do zaczerpnięcia szkła.

b) N a b e l e (*Heft* lub *Nabeleisen*) są to pręty żelazne 1—1,3 metra grubości, do których przyczepiają się przedmioty odcięte od cybucha. Na jeden koniec tego prętu nabiéra się cokolwiek szkła i dotyka do przedmiotu w miejscu, w którém chcemy go przyczepić i tym sposobem do końca nabeli niejako przylepia się go; daléj używa się tych narzędzi do przenoszenia przedmiotów do pieca chłodzącego. Niedawno jednak nabele próbowano zastępować cęgami.

c) M a r b e l e (fig. 131 i 132) są to kawałki drzewa zawsze zwilgacane, opatrzone okrągławém zagłębieniem i służące do obrównywania massy szklanéj przyczepionéj do cybucha. Często bywają one z żelaza lanego, mosiądzu lub piaskowca.

d) Z g a r n i a c z e (*Abstreichblech*, fig. 133) są to pewnego rodzaju kielnie łukowato wycięte, które służą do jak najdoskonalszego zgarniania massy szklanéj z cybucha na sam jego koniec, tak że właściwie cała massa szkła wisi na cybuchu za pomocą pewnego rodzaju szyi szklanéj.

Fig. 131.

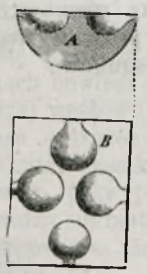


Fig. 132.

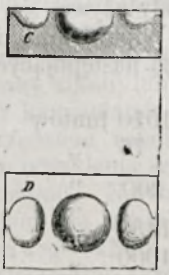


Fig. 133.



Fig. 134.



e) N o ż y c e (fig. 134) używają się do robienia dziur i wycinania otworów w gorącém szkle.

Nakoniec, dla ułatwienia nadania szkłu właściwych kształtów, używa się jeszcze form z drzewa, mosiądzu i gliny, złożonych z dwóch lub więcéj części. Sklarowane szkło przerabia się na szkło taflowe, księżycowe, albo walcowane.

Szkło księżycowe (*Mondglas*) w Niemczech tak nazywane (w Anglii *Kronglas*), jest najdawniejszym rodzajem szkła szybowego i posiada swoje nazwisko od formy pod jaką wchodzi w handel. Szkło takie w pierwotnéj swéj formie przedstawia tarczę, któréj grubość, wzrastając ku środkowi, w samym środku w promieniu około 20 ctm. tworzy wyraźne zagłębienie, tak zwany guzik lub oko wołowe (*Knopf*, *Nabel*, *Ochsenauge*). Następnie z takiéj tarczy, po obu stronach odcina się kawały służyć mogące za szyby do latarń, powozów i t. p.; kawały te mniejsze są od połowy całéj tarczy. Szkło księżycowe nietylko tém odróżnia się od szkła walcowego, iż jest znacznie cieńsze ale i świetniejszym swym połyskiem i to na obydwóch powierzchniach, a nadto i jednostajniejszą powierzchnią; ponieważ przy tém szkle nie potrzeba tak jak przy szkle walcowém używać rozciągania (*Strecken*), przyczém szkło nabiéra taflowatéj powierzchowności. Za to znów szkło to ma tę wadę, iż w ten sposób nie można otrzymywać szyb o dowolnéj wielkości, bo z tafli wielkiéj na dwa metry można wyciąć szybę mającą zaledwie 60 ctm. w krawędzi. Prócz tego przy szkle księżycowém z powodu obecności guzika w środku i nierównych brzegów na zewnątrz, otrzymuje się znacznie więcéj obrzynków jak przy szkle walcowém.

Wyrób szkła księżycowego. Do wyrobu szkła księżycowego używa się trzech robotników: pierwszy (początkujący) wyjmuje z pieca cybuchem tyle szkła, ile jest koniecznie potrzeba do wyrobu tafli; wtedy bierze cybuch drugi robotnik (*Forblaser*) i ten obrabia to szkło dopóki nie nada mu formy kuli, którą wówczas oddaje trzeciemu robotnikowi (*Fertigmacher*), otwierającemu tę kulę i robiącemu już szybę. Robota sama odbywa się zaś w następujący sposób: pierwszy robotnik zanurza w tygiel rozgrzany cybuch i kręci nim w kółko, dopóki w około jego główki nie zbierze się dosyć szkła, które wówczas wydobywa z pieca i na marbelu poziomo trzymając cybuch, wałkuje szkło dopóty, aż mu nada mniéj więcéj walcowatą formę, dmuchając jednocześnie cokolwiek w cybuch, aby przy jego główce wydąć małe, mniéj więcéj na 3 ctm. wydrążenie, mające głównie na celu ochronę cybucha od zatkania. Potém poraz drugi zanurza cybuch w tygiel, wałkuje go i znów po raz trzeci, czwarty i piąty powtarza tę robotę, która zależy od wielkości kuli jaką chce otrzymać. Ciężar massy na cybuchu wynosi 10—14 funtów. Przy dalszém nabiéraniu szkła nie zanurza się cybucha tak głęboko jak z początku, a to dlatego, aby szkło zbierało się więcéj u spodu jak przy główce cybucha i przezto nabierało skłonności do oddalenia się od cybucha, co też i następuje. Drugi robotnik wtedy przez dmuchanie i bujanie, obracanie i powtórne podgrzewanie nadaje nabranéj kuli postać sferoidy. A gdy ta cokolwiek przestygła wkłada ją znowu w piec (*Auslaufeofen*), osadza rurę cybucha w pewien rodzaj widelca znajdujący się przed otworem pieca i z ogromną szybkością obraca cybuch wraz z przyczepioną do niego elipsoidą, a skoro massa mięknieje, obraca jeszcze szybciéj; wtedy działaniem siły odśrodkowéj jednocześnie wydymane szkło rozpłaszcza się tracąc pierwotną postać elipsoidy, strona zwrócona ku ogniowi staje się prawie zupełnie płaską, a obwód jéj silnie wzrasta. Wtedy trzeci robotnik wyjmuje cybuch z pieca, opiera go poziomo na widelcu (*Gabel des Abschlagstockes*) i do środka przyczepia nabelę końcem, który przedtém zanurzał w miękkiém szkle, gdy tymczasem szyję téj wydętéj massy odcina od cybucha za pomocą kropli wody. Skoro to nastąpi, odciętą massę osadzoną na nabeli wkłada się znowu w otwór pieca i szybko obraca. Wszystko teraz zależy na tém, aby otwór (usta) tego pęcherza i jego obwód rozmiękły a twardą pozostała tylna, już płaska strona, do któréj przyczepioną jest nabela.

Rozmiękczone szkło przez obracanie oddala się od środka obrotu, usta rozszerzają się, aż nakoniec schodzą się z wyrównaném już dnem, tworząc płaską szybę średnicy mniéj więcéj 1,6 metra. Obracanie takiéj tarczy należy prowadzić aż do jéj stwardnienia. Skoro cokolwiek przestygła, kładzie się ją na suchy piasek i odcina od nabeli. Za pomocą widelca (*Scheibengabel*) przenosi się ją do pieca chłodzącego, w którym ustawia się 150—200 szyb w ten sposób, iż wszystkie mają położenie skośne do ściany pieca. Z gotowych tarcz wycinają się półksiężyce i środkowe kawały. Pierwsze służą na szyby do okien, drugie t. j. guziki czyli wołowe oczy na szyby do latarń ulicznych i powozowych.

Szkło walcowe. Szkło walcowe otrzymuje się przez rozcięcie cylindra, albo walca szklanego i rozwałkowanie tak rozciętego walca na taflę. Od swéj pierwotnéj formy to szkło nazywa się walcowém, ponieważ jednak rozcięte walce następnie tworzą taflę, ztąd nazywają go téż szkłem taflowém. Jakkolwiek nazwy szkło walcowe i taflowe w gruncie jedno i toż samo oznaczają, to jednakże pomiędzy nimi robią jeszcze tę różnicę, że pierwsza oznacza szkło ordynarniejsze, a druga (*Tafelglas, Solintafeln*) wyborniejsze. Przy szkle walcowém wysokość, przy szkle taflowém obwód walca ma największe wymiary.

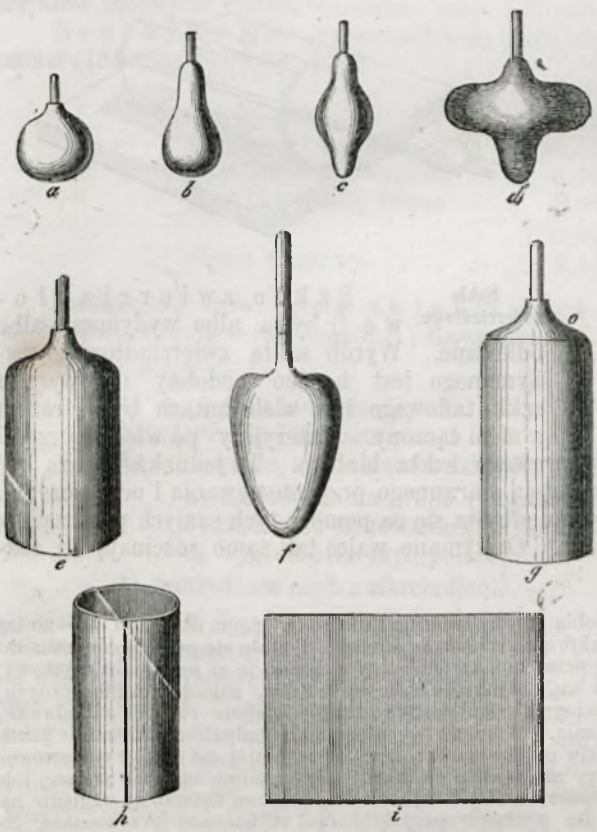
Wyrób walców należy do trudniejszych robót szklarskich. Robota szkła walcowego rozpada się na 2 główne peryjody:

1) wydymanie walca czyli cylindra;
2) rozwijanie tegoż.

W dostatecznie oczyszczone i odpowiednio przez ostudzenie zagęszczone szkło robotnik zanurza rozgrzaną główkę cybucha, wyjmuje trochę massy szklanéj i oparłszy poziomo cybuch na widelcu (*Pfeifenlager*) obraca nim dopóki szkło nie stężeje dostatecznie, aby nie mogło spływać z cybucha. Podczas tego dmuchając w cybuch wydyma mały pęcherzyk, aby tym sposobem uniknąć zatkania cybucha. Potém nabiéra nową ilość szkła, studzi go cokolwiek i to powtarza tyle razy, aż nabierze dostateczną ilość szkła do wydęcia walca. Podczas tego nabierania ogładza massę na marbelu, tak że nadaje jéj formę *a* (fig. 135). Teraz idzie o to, aby wydęcie przy główce cybucha tak zwiększyć, iżby przybrało formę szyjki butelkowéj, a to dlatego, aby massę szklaną poza nią znajdującą się, bez obawy rozmiękczenia szyjki, można było wygodnie ogrzewać i przez wydymanie nadać jéj formę walca. W tym celu szkło *b* robotnik wkłada w otwór zwilgoconego marbelu i szybko obracając, silnie dmucha. Tę robotę nazywają rozdzielaniem (*Durchbrechen*) massy szklanéj. Wtedy za podniesieniem cybucha do góry tworzy się szyja cylindra odpowiedniéj wielkości. Przez to rozdzielanie nabiéra szkło kształtu *c* i *d*. Skoro tylko szkło cokolwiek stężało, robotnik wkłada cybuch z tą massą w otwór roboczy i obraca tak szybko, że szkło niéma dosyć czasu ściekać w jedną lub drugą stronę, przyczém rozgrzewanie się szyjki dla utrzymania odpowiedniego jéj stężenia, reguluje się w ten sposób, iż utrzymuje się ją zewnątrz pieca. Skoro tylko szkło dostatecznie się rozgrzało, robotnik wydobywa cybuch z otworu roboczego, przenosi ponad głęboki rów (*Tafelschwenkgrube*), szybko nadaje jéj położenie pionowe i wahadłowato bujając ciągle dmie, dopóki nie nada jéj formy wydrążonego cylindra *e*, który u góry zamknięty jest szyją, a u dołu półkulistém dnem. Teraz potrzeba otworzyć ten cylinder. W tym celu po lekkiém ostudzeniu robotnik silnie dmucha w cylinder, następnie otwór ustny cybucha zatyka wielkim palcem i wsadza w piec dolną część cylindra; wtedy powietrze zawarte w cylindrze rozszerza się i dno cylindra rozdyma na pęcherz o bardzo cienkich ścianach, który ostatecznie rozdziera się, powstały brzeg natychmiast otapia, a przy szybkim obrocie w położeniu poziomém, działaniem siły odśrodkowéj, powstały otwór

rozszerza się aż do szerokości cylindra *g*. Gdy szkło dostatecznie już stężało, kładzie się go na widelec, pomocnik robotnika w cylinder wsuwa rozgrzany kij drewniany, a robotnik puszczeniem kropli wody na szyjkę przy łepku cybucha i lekkiém uderzeniem w cybuch odtrąca cylinder, który pozostaje na kiju pomocnika. Walce z bardzo cienkiego szkła nie potrzebują żadnego studzenia, ale wprost idą na skład, a następnie do oziębienia. Walce zaś z grubego szkła idą pierwéj do pieców studzących, a ztamtąd dopiéro na skład. Dla dalszego wyrobu przedewszystkiém odcina się od walca jego górną część (czepiec *o*) i w tym celu albo się ją obwija nitką stopionego szkła i puszcza kroplę wody, albo kładzie się na rozpalone okrągło zgięte żelazo (*Absprengeisen*) i do rozgrzanego miejsca dotyka się wilgotnym palcem. Odcięte w ten sposób czepce nanowo się stapiają. Rozcinanie podłużne odbywa się przy pomocy ostrego pręta żelaznego (*Aufsprengeisen*) w ten sposób, że robotnik ostrym jego kantem kilka razy pociera walec od zewnątrz wzdłuż i przez to silnie go w tym kierunku rozgrzéwa, następnie na jednym końcu tak rozgrzanéj linij nacina go ostrym kamieniem i puszcza w to miejsce kroplę wody, a wtedy walec pęka wzdłuż téj całéj linii.

Fig. 135.



Skoro, co zwykle bywa w ciągu trzech dni, przygotowano już dostateczną liczbę takich cylindrów, przystępuje się do ich rozwijania we właściwych do tego piecach (*Streck—oder Plattofen*), które bezpośrednio łączą się z piecami chłodzącemi. Fig. 136 przedstawia obydwa te piece w przecięciu poziomém. *D* piec chłodzący, *C* piec do rozwijania, kanałem *B* po żelaznych szynach nasuwają się walce *a*, *a*, *a*. Kanałem *B* uchodzi część gazów spalenia i rozgrzewa najpiérwszy cylinder prawie do rozmiękczenia. Najważniejszą cześć pieca do rozwijania stanowi gładka płyta *C* (*Streckplatte*) wypalona z gliny ogniotrwałéj lub cementu. Podobna płyta *D* znajduje się téż i w piecu chłodzącym. Aby uniknąć przylepiania się szkła do tych płyt, robotnik do ognia dorzuca bardzo drobno zmielonego gipsu lub proszku wapna, które porwane strumieniem gazów spalenia pokrywają cylindry swoim delikatnym pyłem. Wtedy robotnik bierze jeden z walców i na tafli *C*, wałkując go kawałkiem drewnianym (fig. 137), rozwija dopóty, dopóki nie otrzyma tafli szkła, którą ostatecznie wyrównywa za po-

mocą prasowania kawałkiem drzewa (*Polirholz*) i wtedy dla ostudzenia przesuwa na sąsiednią tablicę *D* do pieca chłodzącego. Wówczas inny robotnik, stojący przy otworze *d*, za pomocą odpowiedniego widelca podnosi już stwardniałą taflę i stawia ją pionowo w głębi pieca. Gdy już znajduje się w piecu tak poustawianych 30—40 tafel, wtedy robotnik zakłada żelazne sztaby *s s*, opiera o nie ustawione tafle i piec niemi napełniony zostanie. Wtedy zamykają się otwory obydwóch pieców i tym sposobem pozostawia się je powolnemu ostygnięciu, a po 4—5 dniach szyby wyjęte z pieca chłodzącego sortują się i pakują.

Fig. 136.

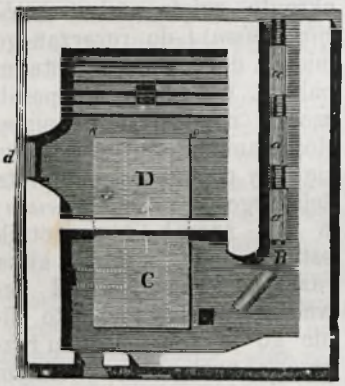
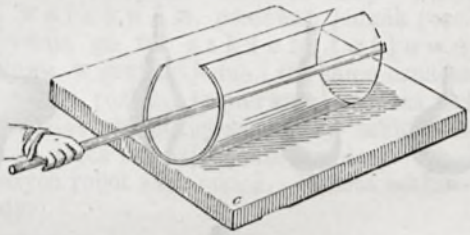


Fig. 137.



Szkło zwierciadłowe. Szkło zwierciadłowe [1]) bywa albo wydymane, albo odléwane. Wyrób szkła zwierciadłowego wydymanego jest bardzo podobny do wyrobu szkła taflowego i w wielu hutach bywa razem z niém łączony. Materyjały po większéj części są też same, jak do wyrobu wyborowego szkła białego. Tu jednakże muszą być jeszcze czyściejsze i dlatego wymagają starannego przygotowywania i oczyszczenia. Wydymanie szkła zwierciadłowego odbywa się za pomocą tych samych przyrządów co i wydymanie szkła taflowego. Otrzymane walce tak samo rozcinają się, roz-

[1]) Jeżeli w czém, to w wyrobie szkła zwierciadłowego w ciągu ostatnich 10—20 lat pokazuje się niezwykły postęp. Szkło zwierciadłowe staniało i stało się przystępniejszém do powszechnego użytku. Gdy jeszcze przed niedawnemi laty uważano je za przedmiot zbytkowy, dziś jako surowe szkło często używa się do oszkliwiania warsztatów, zabudowań fabrycznych, cieplarń, na dachy stacyj kolei żelaznych, schodów, korytarzy i w ogóle różnych zabudowań, w których brakuje bocznego oświetlenia. W stanie wypolerowania jednak zastosowanie szkła zwierciadłowego stało się nad podziw rozpowszechnioném, szczególniéj na szyby wystawowe, a także nawet i na zwyczajne szyby; mianowicie od czasu, gdy pomimo znacznie wyższéj ich ceny, szyby takie wyrobiły sobie pierwszeństwo nad szybami zwyczajnemi dętemi, ze względu na swój efekt świetny i elegancyję. Na wystawie paryzkiéj 1867 r. nabrano przekonania, że w ciągu następnych 10 lat szkło zwierciadłowe przynajmniéj u klas zamożniejszych i średnio zamożnych zastąpi zupełnie szkło zwyczajne w zastosowaniu do szyb. W ogóle jestto rzeczą uznaną, że ładne zwierciadło stanowi najpiękniejszą ozdobę mieszkania. Bardzo ważną rolę w postępie rozpowszechnienia się szkła zwierciadłowego odgrywają niedawno rozwinięte Towarzystwa ubezpieczające szyby zwierciadłowe przeciw nieznacznym stłuczeniom. We Francyi i w Anglii jest już bardzo rozpowszechnionym zwyczajem, że budujący domy umieszczają odrazu w mieszkaniach zwierciadła znacznych rozmiarów i wynajmują je wraz z mieszkaniem. Chociaż upiększenie to podwyższa nieco cenę komornego, jednakże daje lokatorom możność korzystania tanim kosztem z przyjemności inaczéj bardzo kosztownéj. Zwyczaj ten zasługiwałby na uwzględnienie tak u nas jak i w Niemczech. Nakoniec zastosowanie surowego szkła grubego na 3—5 centymetrów do wykładania sieni, chodników, w celu oświecania piwnic i suteryn; daléj zastosowanie takiego szkła do akwaryjów, farbierni, do przyrządów fermentacyjnych w gorzelniach i browarach, coraz bardziéj się rozpowszechnia.

wijają i studzą. Waga massy szklanéj jaką przy téj robocie robotnik nabiera wynosi do 45 funtów, z czego otrzymuje się taflę na 1,5 metr. długości, 1,0—1,1 metr. szerokości i 10—1,1 centm. grubości. Przeróbka takiéj tafli na zwierciadło odbywa się zupełnie tak samo, jak zwierciadeł lanych. Szkło używane do wyrobu zwierciadeł lanych jest sodowo-wapienne, zupełnie wolném jest od ołowiu i powinno być otrzymywane z najczystszych materyjałów. Wprawdzie szkło potasowo-wapienne znacznie przenosi szkło sodowo-wapienne tak co do bezbarwności, jak i co do połysku, lecz zalety te wypada znacznie drożéj opłacać. W Anglii, Belgii i Niemczech do wyrobu szkła zwierciadłowego używa się następujących materyjałów surowych: piasku, wapienia i sody, albo soli glauberskiéj.

B e n r a t h w szkle zwierciadłowém angielskiém (*a*) i akwizgrańskiém (*b*), znalazł (1869) następujący skład:

	(*a*)	(*b*)
krzemionki	76,30	78,75
sody (tlenku sodu). . . .	16,55	13,00
wapna (tlenku wapnia) . .	6,50	6,50
glinki i tlenniku żelaza . .	0,65	1,75
	100,00	100,00
ciężar właściwy.	2,448	2,456

Następujący opis wyrobu z w i e r c i a d e ł l a n y c h obznajmi nas ze sposobem używanym w St. Gobain [1]) i Ravenhead.

Wyrób dzieli się na:

1) stopienie i klarowanie,
2) odléwanie i studzenie,
3) szlifowanie, a to ostatnie dzieli się znów na:
   a) szlifowanie na grubo (*Rauhschleifen*),
   b) delikatne szlifowanie (*Feinschleifen*),
   c) wygładzanie czyli polerowanie;
4) nakładanie czyli zwierciadlenie.

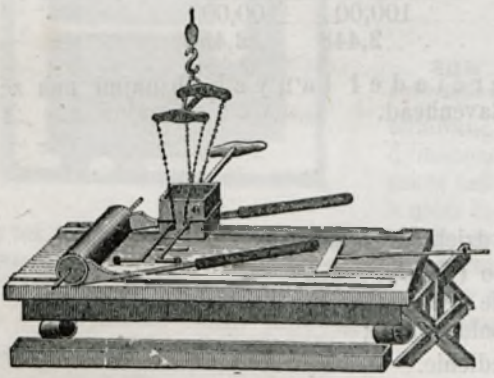
Topienie i klarowanie. Wanny do topienia i wyjaśniania bywają różnéj wielkości. Najpowszechniej mają one kształt krótkich słupów okrągłych, w przecięciu i na wierzchu opatrzonych pewnego rodzaju czepcem, z którym tworzą tak zwane tygle kupelowe. Czepiec każdego tygla, stanowiąc z nim jednorodną massę, posiada trzy otwory okienne oddalone od siebie na 120°. Wanny do klarowania są znacznie mniejsze od tygli i tworzą czterograniaste skrzynki opatrzone wycięciami dla cęgów. Do opalania używa się węgla w kawałkach, dostarczającego długi płomień i to w wielkich kłębach. Tygle i wanny nie ustawiają się razem w jednym piecu, lecz dla każdego rodzaju naczyń bywają oddzielne piece. Wanny są otwarte i obejmują dokładnie ilość szkła potrzebną na zwierciadło. Ponieważ do wylewania potrzeba je wyjmować dwa razy dziennie, przeto w piecach, w których się ogrzewają, obok otworu roboczego znajduje się jeszcze jeden otwór (*Aufbrechloch*) wielkości wanny, który przechodzi aż do trzonu t. j. ławki wewnątrz pieca. Po stopieniu zaprawy

[1]) Towarzystwo St. Gobain jest największe we Francyi, fabryki jego znajdują się w St. Gobain, Channy, Cisy i Monluçon (we Francyi), w Awizgranie, Stolbergu i Waldhofie pod Mannheim (w Niemczech). Anglija posiada fabryki w St. Helens i nad Tamizą. Belgija fabryki: Floreffe i St. Marie d'Oignies. Fabryki w Ober-Salzbrunn pod Waldenburgiem w górnym Szlązku, w Grünplan i Gelsenkirchen w Westfalii, przedstawiają przemysł ten w Niemczech.

szklanéj, na co potrzeba 16—18 godzin, czerpie się ją z tygli do wanien. Do tego używa się wielkiéj łyżki żelaznéj osadzonéj na długim drągu żelaznym, a do obsługi potrzeba aż trzech ludzi. Na klarowanie potrzeba 6 godzin, tak że w Ravenhead, gdzie jest zastosowany podwójny system topienia, odlewania i klarowania, odlewanie odbywa się dwa razy na dzień t. j. rano i wieczorem. W skutek klarowania znikają pęcherzyki powietrza, powstałe przy nalewaniu szkła w wanny, a nadmiar soli glauberskiéj ulatnia się. Po ukończeniu topienia i czyszczenia probuje się czy szkło posiada już odpowiednie własności do odlewania. W tym celu zanurza się w tygiel koniec żelaznego pręta i wyjmuje próbę. Wydobyta massa własnym ciężarem spadając tworzy nitkę, sama przyjmuje gruszkowatą formę i ztąd wnioskuje się o ile szkło nabrało już potrzebnéj do odlewania płynności. Skoro to już nastąpiło, podnosi się wannę za pomocą stosownego urządzenia i przenosi na stół do odlewania. Ten stół może poruszać się na kołach po szynach przebiegających równolegle do otworów roboczych pieca temperowego i studzącego. Za formę do odlewania tafli służy płyta metalowa (fig. 138).

Odlewanie i studzenie.

Fig. 138.



We francuzkich odlewniach zwierciadłowych płyty te są z jednéj sztuki miedzi albo bronzu, doskonale wyrównane i wypolerowane, długości 4 metry, szerokości 2,25 metra i grubości 12—18 centm., aby się nie paczyły (w St. Gobain jest płyta wagi 59—55000 funtów, która kosztuje 100,000 fr.). W Anglii używają płyty z lanego żelaza grubości 25 cntm. i tak wielkiéj, że na niéj można odlewać tafle zwierciadłowe długości 5 metrów, a szerokości 2,8 metra. Ponieważ szkło wylane na taką taflę i wyrównane za pomocą również metalowych ciężkich walców, w razie nizkiéj ich temperatury krzepłoby i nie dawałoby się rozprowadzać, przeto płytę trzeba przedtém odpowiednio rozgrzewać; zwykle spoczywa ona na 0,8 metra nad trzonem pieca. Grubość odlewanéj tafli wskazują miedziane listwy, które są tak długie jak płyta. Ich grubość wynosi przynajmniéj 8 milimetrów i wzrasta z wielkością zwierciadła. Listwy te kładą się na taflę przed samém odlewaniem i rozkładają bliżéj lub daléj od siebie, stosownie do wielkości mającego się odlać zwierciadła. Walec służący do wyrównywania bywa z bronzu lub żelaza, pełny lub dęty, doskonale równo wytoczony, ciężaru 5—6 cntr. Walec ten znajdując się w spokoju spoczywa na oddzielnéj podstawie, na równéj wysokości z płytą i jest do niéj przyciskanym. Przyrząd służący do podtrzymywania rozpalonéj wanny porusza się na windzie, którą przed każdym piecem można przymocować na umyślnie do tego osadzonych w murze pierścieniach i hakach żelaznych. Do obsługi płyty, wanny i przyrządu potrzeba 15 ludzi. Ta czynność dzieli się na:

a) wydobycie i przeniesienie wanny na stół do odlewu;
b) oczyszczanie płyty i pochylanie wanny;
c) właściwe odlewanie i przenoszenie odlewu do pieca studzącego.

Po odjęciu drzwi (*Vorstellthür des Schmelzofens*) wanna za pomocą cęgów zdejmuje się z ławki i ustawia na odpowiedniéj szufli (*Wagenschaufel*), a stojąc na niéj przechodzi po pewnego rodzaju kolei na stół do odlewania. Wtedy płytę sta-

rannie się obmiata, szkło w wannie ogarnia, tę ostatnią ze wszech stron oczyszcza i po kilku poruszeniach całą jéj zawartość już nieco zgęstniałą wylewa się tuż przed walec, który w téj chwili puszcza się w ruch. Zanim szkło jeszcze zastygnie, brzeg tafli ostatecznie utworzonéj wywija się do góry na 4—5 ctm. ponad kantówką żelazną, założoną jako linijał. Ten wygięty brzeg (*Randleiste*) służy za punkt oparcia dla żelaza, za pomocą którego tak otrzymaną taflę przesuwa się do pieca studzącego. Ponieważ stół do odlewania podnosi się przed czynnością tuż przed odpowiedni otwór pieca chłodzącego, przeto odlana tafla leżąc bezpośrednio przed tym otworem tworzy niejako przedłużenie jego trzonu i można ją gotową bez obawy jakichkolwiek zgięć wprost przesunąć do pieca. Podczas tego wydobywa się drugą wannę, która właśnie w téj chwili przychodzi ponad stół, gdy pierwsza wchodzi do pieca chłodzącego. Każdy piec chłodzący posiada trzy ogniska, a skoro wprowadzi się do niego 3 tafle, zamyka się szczelnie wszystkie otwory i na kilka dni pozostawia do powolnego ostygnięcia. Ostudzone tafle przechodzą do oddzielnego pokoju (*Beschneidezimmer*), gdzie za pomocą linijału i dyjamentu nieregularne brzegi natychmiast się odcinają. Rysy i skazy na powierzchni, pęcherzyki lub ziarnka piasku zawarte w tafli oznaczają się kredą lub lubryką i względnie do czystości powierzchni wycinają się tafelki różnéj wielkości.

Szlifowanie. Wycięte tafle są wprawdzie od strony stołu dosyć gładkie, lecz z wierzchu przedstawiają falowate wypukłości i dlatego z obu stron muszą być szlifowane i polerowane. Do piérwszego (*Rauhschleifen*) wkitowywa się surową taflę (*Bodenglas*) w gips na drewnianéj lub kamiennéj płycie czyli ławce szlifierskiéj (*Schleifbank*), a drugą mniejszą nad nią umieszczoną wkitowywa się również gipsem w pudło naładowane u góry kamieniami. Tę ostatnią kładzie się na piérwszą w ten sposób, iż obie wzajemnie stykają się swemi powierzchniami; pomiędzy obydwie posypuje się trochę odszlamowanego piasku, skrapia wodą i za pomocą maszyny górną taflę porusza się po dolnéj we wszystkich kierunkach. Skoro szlifowanie dosięgło już w najgłębsze miejsca nierówności i cała tafla przynajmniéj z grubszego jest już oszlifowaną i wyrównaną, odwraca się ją na drugą stronę. Jednakże do tak zwanego j a s n e g o s z l i f o w a n i a (*Klarschleifen*, *Douciren*) tak delikatnie wygładzającego powierzchnię, iż bez tego politura byłaby niemożebną, potrzeba tak ostrożnego zastosowania siły, że właściwie czynność tę potrzeba ręcznie odbywać. Do polerowania delikatnie już oszlifowanych tafli używa się znowu siły maszyn, przytém zarówno tafla jak i trący przyrząd poruszają się współcześnie lecz w kierunkach sobie przeciwnych. W poprzek tam i napowrót udziela się ruch przyrządowi trącemu, który składa się z koryta tak długiego, jak jest szeroki warsztat do polerowania i przeznaczonego zarazem do umieszczenia ciężarów regulujących ciśnienie. Na dolnéj powierzchni dna tego koryta znajdują się poduszki szlifierskie wybite skórą i ruchome około swego środka, będącego zarazem punktem ich osady. Polerowanie odbywa się za pomocą kolkotaru (tlenniku żelaza, czerwieni angielskiéj) i małéj ilości wody. W skutek szlifowania tafle tracą blizko połowę swéj grubości, a naturalnie i wagi. Jeżeli więc jaka fabryka luster wyrabia rocznie 400,000 stóp kwadratowych szkła zwierciadłowego, które waży około 16,000 cntr., to w skutek szlifowania ginie około 8,000 cntr. szkła, czyli co najmniéj 1,300 cntr. sody gryzącéj, co odpowiada 2,700 cntr. sody palonéj, wartości około 13,000 guldenów, czyli blizko 8,000 rsr. Zużytkowanie téj massy 8,000 cnt. szkła, które ginie bezpowrotnie wraz ze wszystkiemi kosztami przetapiania, odlewania i szlifowania, pozwoliłoby znacznie obniżyć cenę szkła zwierciadłowego, co odbyt jego znacznieby zwiększyło i wywarło stanowczy wpływ na rozwój jego wyrobu. Pomimo tych względów najczęściéj widzieć można ten kosztowny materyjał odpływający ze szlamem.

Zwierciadlenie. Z w i e r c i a d l e n i e (polewanie). Po wypolerowaniu tafle przeznaczone na zwierciadła, nakładają się właściwym amalgamatem cyny (*Beleg*), aby promienie światła, które i tak już po części od zewnętrznéj powierzchni odbijają się, jak najzupełniéj odbite zostały. Rtęć używana do polewania zwierciadeł musi być zupełnie czysta; cyna używa się w formie cynfolii, która musi być wyklepana z najlepszych rodzajów cyny, barwą swą zbliżających się do barwy srebra wypolerowanego i winna być również zupełnie czystą [1]). Robota polewania sama w sobie jest prostą, lecz wymaga uwagi, wprawy i czystości. Robotnik kładzie taflę przeznaczoną na zwierciadło na stół wyłożony suknem i za pomocą wycierania ściérką flanelową i potażem, oddala wszelki brud i tłuszcz. Następnie wyciera taflę lnianą ściérką i odwraca na drugą stroną dla odbycia takiéj saméj czynności. Strona tafli, przeznaczona do nałożenia, zostaje zwróconą do góry, a tymczasem robotnik przygotowywa cynfoliję. Przygotowanie to polega na tém, iż rozwija ją na umyślnym do tego stole kamiennym (*Bellegstein*), obcina po obu stronach tak, aby poza brzegi tafli wystawała nie więcéj jak na jeden cal i we wszystkich kierunkach wyciéra szczotką tak, aby nie było nigdzie najmniejszéj fałdy. Potém naléwa cokolwiek rtęci i za pomocą sukiennego wiechcia rozciera ją po cynfolii jak najrówniéj tak, że w skutek tego cała powierzchnia wygląda jakby wypolerowana. Stół ten kamienny ustawia się dokładnie poziomo, naléwa na cynfoliję tyle rtęci ile jéj tylko może nabrać, t. j. tyle, aby rtęć poza brzegi się nie wylewała (na to dla zwierciadła 30—40 stóp kwadratowych potrzeba 150—200 funtów rtęci, która tworzy warstwę grubą na kilka linij). Wtedy nakoniec, gdy już oddalono mętną powierzchnię metalu, z przedniego brzegu długą krawędzią, między cynfoliją a powierzchnią rtęci, ponad kawałkiem napiętéj materyi oddalającéj ostatnie ślady pyłu, nasuwa się taflę. W ten sposób zwolna postępuje się naprzód, utrzymując ciągle krawędzie tafli pod rtęcią. Tym sposobem zanieczyszczenie powierzchni rtęci staje się nieszkodliwém. Nasunięta tafla pływa na rtęci i od niéj za pomocą prasowania uwalnia się, a następnie pozostawia w spokoju przez 24 godzin, aby utworzona ortęć stwardniała (jak mówią „wyschła"). Następnie podnosi się taflę i ustawia na rusztowanie do odciekania (czyli suszenia), a późniéj kładzie się ją na łaty, podlaną stroną do góry, pochyla nieco silniéj jak pierwotnie na kamieniu. Pochylanie to zwiększa się ciągle, aż nakoniec tafla przychodzi prawie do pionowego położenia, w którém zwierciadła pozostawiają się przez 8—21 dni. 50 ctm. kwadratowych zwierciadła wymaga 2,023 grm. ortęci.

Zwierciadła srebrne. W nowszych czasach robiono liczne próby, aby zwierciadła wyrabiać za pomocą posrebrzania, zamiast za pomocą ortęciania. Metoda podana przez D r a y t o n a w r. 1844 jest następująca: 32 grm. azotanu srebra rozpuszcza się w 64 grm. wody, dodaje 16 grm. roztworu amonijaku, filtruje, a przesącz mięsza z 108 grm. alkoholu c. wł. 0,842 i dodaje 20—30 kropli olejku kassyjowego (*Cassiaöl*). Po ułożeniu tafli dokładnie poziomo, za pomocą kitu szklarskiego otacza się ją tak wysokim brzegiem, aby na nią można było rozlać warstwę cieczy grubą przynajmniéj na 0,5—1,0 ctm. Po wylaniu téj tak zwanéj s r e b r n é j c i e c z y (nr. 1) dodaje się 6—12 kropli redukującéj cieczy (nr. 2), skrapiając nią całą taflę we wszystkich kierunkach. Ciecz redukująca (nr. 2) składa się z 1 objętości olejku gwoździkowego i 3 objętości alkoholu. Im więcéj użyje

[1]) S t ö l z e l w Monachium w kilku próbach cynfolii używanéj do wyrobu zwierciadeł w Norymberdze, znalazł:

cyny	97,60	97.81	98,47
miedzi . . .	2,16	1,23	0,38
ołowiu . . .	0,04	0,76	0,84
żelaza . . .	0,11	0,10	0,12
	99,91	99,90	99,81

się olejku, tym prędzéj osadza się srebro. Strącanie albo osadzanie wymaga jednak blizko dwóch godzin czasu, a robotnik łatwo w tém może nabrać wprawy. Ciecz po części już odsrebrzoną, po odfiltrowaniu można powtórnie używać do posrebrzania. Na stopę kwadratową zwierciadła potrzeba 9 decigramów azotanu srebra. Do wyrobu najdoskonalszych (lecz nietrwałych) zwierciadeł [1]) Liebig używał amonijakalnego roztworu azotanu srebra pomięszanego z potażem lub sodą gryzącą i dodawał do tego cukru mlécznego. Mianowicie do 200 centymetrów kubicznych wodnego roztworu, zawierających 10 grm. stopionego azotanu srebra, dodaje się tyle tylko amonjaku, ile jest koniecznie potrzeba dla zupełnie klarownego rozpuszczenia strąconego tlenku srebra, a następnie dolewa się 450 ctm. kub. sody gryzącéj c. wł. 1,035. Wówczas nanowo powstały osad rozpuszcza się, powtórnie dodając znowu troszkę amonijaku, rozcieńcza się wszystko wodą do objętości 1450 cntm. kub., dodaje tyle rozcieńczonego roztworu azotanu srebra, aby utworzyło się cokolwiek trwałego osadu i ostatecznie rozcieńcza wodą do objętości 1500 ctm. kub. Tę ciecz na krótko przed użyciem mięsza się z pewną ilością roztworu cukru mlécznego (na objętość $^1/_6$—$^1/_8$ cieczy), zawierającego na 10 części (na wagę) wody 1 część cukru mlécznego. Taflę przeznaczoną do posrebrzania osadza się ruchomo w ten sposób, aby powierzchnią swą całkowicie mogła dotykać się cieczy i znajdowała się w odległości od dna naczynia przynajmniéj na 1,5 ctm. Redukcyja następuje natychmiast, z początku tafla pokrywa się czarną, a następnie srebrzysto błyszczącą warstewką zwierciadlaną. Na 226 ctm. kwadrat. znaleziono w ten sposób osadzonego srebra 0,0049 grm., a więc do posrebrzenia metra kwadratowego trzeba 2,210 grm. Posrebrzoną taflę przemywa się ciepłą wodą destylowaną i suszy w ciepłém miejscu. Raz wysuszona taka poléwa zwierciadlana przylega tak silnie, iż nietylko że jest bardzo trudno zeskrobać, ale nawet można ją polerować. Bardzo dobrze jest przed osadzeniem w ramy polewę zwierciadlaną pokryć lakierem lub co lepiéj jeszcze miedzią galwaniczną. Löwe do posrebrzania używa azotanu srebra, cukru z mączki (glukozy) i potażu; A. Martin azotanu srebra, amonijaku, potażu i cukru niekrystalicznego, otrzymanego działaniem kwasu azotnego na cukier zwyczajny; Petitjean tlenku srebra, amonijaku i kwasu winnego, a F. Bothe (w Görlitz) kwasu oksywinnego (*Oxyweinsäure*) [2]) zamiast kwasu winnego.

Złocenie szkła. Schwarzenbach w Bernie do tego celu używa złotanu sodu, który odtlenia za pomocą nasyconego roztworu etylenu w alkoholu.

Zwierciadła platynowe. Do wyrobu tak zwanych zwierciadeł platynowych, według Dodé, zamiast srebra używa się platyny. Cresvell i Tavernier założyli już nawet we Francyi fabrykę takich zwierciadeł. Wprzódy używano platyny na ozdoby na porcelanie, zastosowanie zatém jéj do pokrywania zwierciadeł okazało się niezbyt trudném. Powierzchnia platynowa osadzona na tafli zwierciadłowéj leży równie dobrze jak na porcelanie, a utrwalona za pomocą wypalania łączy się tak silnie, iż nie potrzebuje żadnych ochronnych tafli szklanych. Wypalanie jest robotą bardzo łatwą. Olejek lawendowy roztarty z chlornikiem platyny za pomocą pędzla nakłada się na taflę, którą następnie po wysuszeniu wypala się w pewnego rodzaju muffi i zwierciadło jest już skończone. Na taniość tych zwierciadeł wpływa jeszcze ta przyjazna okoliczność, iż do ich wyrobu można używać wszelkich wadliwych tafli, które jeźli się tylko po

---

[1]) Według Carey-Lea (1866) posrebrzanie zwierciadeł ma wypadać piękniéj i równomierniéj przy bezpośredniém działaniu promieni słonecznych.

[2]) Aposorbinowego?

jednéj stronie szlifować dają, przy zwykłéj fabrykacyi zawsze odrzucane być muszą. Tylna strona może mieć własności jakkiekolwiek, a nawet obie powierzchnie nie potrzebują być równoległe względem siebie. Delikatność warstewki platynowéj nietylko że daje dobre zwierciadło, ale nadto nadaje mu tę własność, że pod światło jest ono przezroczyste i można widzieć co się dzieje przed zwierciadłem znajdując się za niém. W Paryżu platynowane zwierciadła mają dosyć obszerne zastosowanie w sklepach, a nawet i mieszkaniach.

Szkło dęte. Do wyrobu szkła dętego (*Hohlglasfabrikation*) t. j. wszelkiego rodzaju naczyń dętych, przeznaczonych do przechowywania cieczy, używa się zwyczajnego zielonego szkła butelkowego, mniéj lub więcéj zabarwionego, albo też zupełnie wyborowego szkła białego, albo nawet szkła kryształowego. Ze zwyczajnego szkła zielonego, oprócz butelek i szkieł medycznych, wyrabiają jeszcze retorty i kolby. Ponieważ jednak butelki należą do przedmiotów najogólniejszéj potrzeby, a nadto najlepiéj do ich wyrobu nadaje się rodzaj szkła tak ciemno zabarwionego, iż w grubszych warstwach jest ono prawie nieprzezroczystém, przeto wyrób ich bywa niekiedy prowadzony zupełnie oddzielnie. Przeróbka szkła białego dostarcza wszelkiego rodzaju naczyń do picia, karafki, a nadto talérze, miski, wazy, świeczniki i t. d. Ze szkła kryształowego wyrabiają się takież same przedmioty jak i ze szkła zwyczajnego białego, lecz w stanie znacznie wyższéj doskonałości. Ta ostatnia gałąź fabrykacyi szkła, w któréj sztuka najwięcéj przeważa, stanowi tak zwaną gobeletryję.

Zaprawa szklana na zwyczajne szkło butelkowe składa się z piasku, sody, popiołów mydlarskich, popiołów drzewnych, soli glauberskiéj, soli kuchennéj, wapna z fabryk gazu do oświetlania, wapna, gliny, żużlu, bazaltu i innych minerałów, zawierających składniki szpatu polnego. Na szkła aptekarskie i medyczne używa się materyjałów wolnych od żelaza, a jeszcze czystszych na białe szkło. Jakkolwiek dla otrzymywania szkła butelkowego nie potrzeba tak starannego wyboru materyjałów surowych jak do wyrobu szkła białego, to jednakże ze względu na konieczną wytrzymałość, w obec silnego ciśnienia przy napojach musujących, wystawionych na działanie kwasów, składniki muszą być wybornie stopione, dobrze dobrane, uważnie wyrobione i starannie ostudzone.

Dla otrzymania szkła na kufle do piwa i tym podobne naczynia, w hucie I. Fahdt'a w Dreznie (1873 r.) zaprawa składa się:

z białego piasku . . .	500	K°
„ wypalonéj sody (85%) .	170	„
„ wypal. potażu (90—92%)	12,5	„
„ krédy duńskiéj . . .	57	„
„ tlenniku niklu . . .	12	„

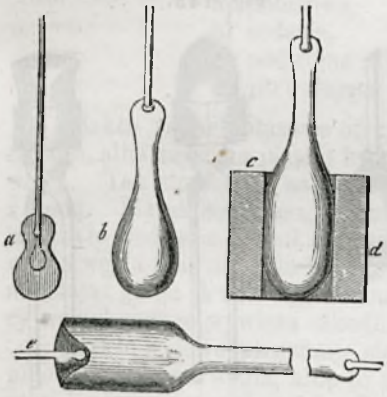
Topienie odbywa się przez 17 godzin w piecu Siemensa.

Przy analizowaniu rozmaitego rodzaju gatunków szkła dętego otrzymywano następujące wypadki:

ciężar właściwy	2,47	2,48	2,47	2,30	2,40
kwasu krzemnego . . .	74,71	74,66	75,94	74,37	74,26
tlenku potasu	—	4,32	—	12,48	—
„ sodu	15,74	11,01	15,15	3,42	14,06
„ wapnia	8,77	9,13	8,01	9,02	8,60
glinki	0,43				2,52
tlenniku żelaza	0,14	0,88	0,90	0,71	0,38
tlenniku manganu . . .	0,21				0,18
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Szczegóły wyrobu rozmaitych szkieł dętych, zależnie od formy do jakiéj muszą być doprowadzone w stanie rozmiękczenia, są bardzo rozmaite i tu możemy podać tylko kilka pojedynczych przykładów. Wyrób zielonych butelek odbywa się w następujący sposób: robotnik nabrawszy na cybuch dostateczną ilość szkła, walcując przednią część na marbelu nadaje jéj właściwą formę, a od czasu do czasu dmuchając w rurę szczególniéj zwraca na to uwagę, aby ściany nabrały jednakowéj grubości i zarazem, aby cała massa przybrała formę *a* (fig. 139). Wtedy pomieszcza ją w piecu, w otworze roboczym, dla nagrzania, zwracając raz na prawo, raz na lewo, aby nieprzegięła się na żadną stronę, a skoro dostatecznie rozmięknie, wykwalifikowany robotnik trzymając ją pionowo rozdyma jednocześnie, bujając nią wahadłowo. Tym sposobem brzuch flaszki rozszerza się i massa przyjmuję formę *b*. Potém wsadza się ją w drewnianą formę *c d* i silnie dmucha, a w miarę jak szkło wypełnia tę formę robotnik pociąga cybuch, by tym sposobem zachowując szyjkę butelki rozprowadzić całą jéj massę w formę żądaną. Następnie wyjmuje się butelkę z formy i kilkakrotnie wahadłowo porusza cybuchem, aby tym sposobem szyjka ostatecznie się wydłużyła i stężała. Dla nadania formy dnu i otworowi ogrzéwa się ją powtórnie, lecz tak, aby tylko dno rozmiękło, a tymczasem pomocnik rozgrzewa nabelę, nabiéra na jéj koniec cokolwiek szkła i odpowiednio ją trzymając naciska w środek dna (*e*), a cybuch odcina się od szyjki i odcięty brzeg zanurza w ogień, wyrównywając brzeg za pomocą zgarniacza, poczém obwija się go kawałkiem szkła. Gdy robotnik zaczyna nową flaszkę, pomocnik gotową przenosi do pieca chłodzącego i lekkiém uderzeniem odtrąca od nabeli. W ostatnich czasach zamiast nabeli zaczęto używać cęgów butelkowych (*Flaschenzange*, fig. 140).

Fig. 139.



Z poprzedniego jasném już być musi, w jaki sposób wydymają się kolby (balony) i retorty, jeżeli bowiem robotnik wydymając kolbę podnosi ją ponad głowę, brzuch jéj przechyla się w jedną stronę i tym sposobem powstaje retorta (fig. 141 *a* i *b*).

Fig. 140.

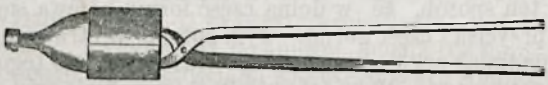
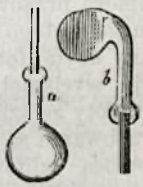


Fig. 141.



Przy otrzymywaniu z l é w e k (*Bechergläser*) najpierw wydyma się balon szklany o ścianach jak najcieńszych (fig. 142 *A*), który następnie przyczepiony do nabeli (fig. 142 *B*) odcina się od cybucha, odcięty brzeg rozmiękcza, obrównywa nożycami i wywija na zewnątrz (fig. 142 *C*). Tego rodzaju zlewki zwykle mają u dołu kawałek ostro odciętego szkła (od nabeli) i przy zmianie temperatury łatwo pękają. Dlatego też obecnie zwykle wyrabiają zlewki o równych i gładkich ścianach, przy pomocy odpowiednich do tego form (fig. 143 *a*), a ostateczne wykończanie odbywa się w cęgach (fig. 143 *b* i *c*).

Dla wyrobu r u r s z k l a n y c h najpierw wydyma się mały balon szklany, do dna którego pomocnik przyczepia nabelę i cofając się w tył oddala się jaknajprędzéj. Przy rurach grubszych robotnik musi ciągle dąć, obracając przytém cybuch, a ztąd i szkło. Wyciąganie ustaje skoro rura nabrała odpowiedniéj grubości i posiada kształt fig. 144. Gotowe rury dla wyprostowania układają się na podłodze i tną na kawałki długości 1,3—1,6 metra. Pręty szklane (bagietki, *Glasstäbe*) wyrabiają się zupełnie w podobny sposób, pomija się tylko wtedy wydymanie.

Fig. 142.

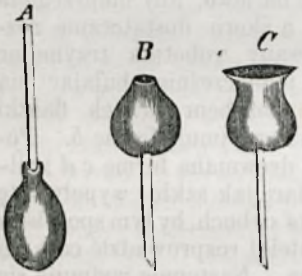


Fig. 143.

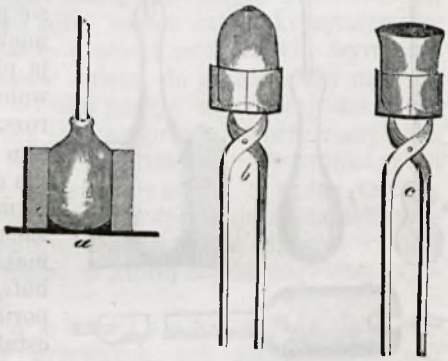


Fig. 144.



Szkło prasowane i lane. Pod nazwą szkła l a n e g o lub p r a s o w a n e g o rozumieją się przedmioty opatrzone różnego rodzaju ozdobami, wyrobione w formach, choćby nawet ku pomocy używano téż i wydymania. Formy mosiężne i grawirowane składają się z dwóch lub więcéj części. Szkła z jednym otworem i głębokiém wydęciem wyrabiają się w takich formach zupełnie w podobny sposób, jak zwyczajne naczynia dęte (np. butelki). Przedmioty formy miskowatéj wyrabiają się za pomocą prasowania w ten sposób, że w dolną część formy naléwa się nieco półpłynnego gęstego szkła i przyciska część górną. Tym sposobem otrzymujemy odcisk szklany użytéj formy, a nadmiar szkła, za pomocą właściwych do tego otworów, zostaje wyciśniętym na zewnątrz. W podobny sposób wyrabiają się téż i pełne przedmioty ze szkła, np. podstawki do noży i t. d. Ozdoby otrzymywane za pomocą prasowania są nieraz nierównie doskonalsze, a przytém tańsze niż otrzymywane za pomocą szlifowania, lecz brak im jest zawsze ostrych krawędzi i pożądanéj błyszczącéj powierzchni, właściwéj wyrobom rżniętym. W ostatnich czasach próbowano temu zaradzić i zamiast zwyczajnych form grawirowanych używają form, które naśladują tak zwane szlifowanie brylantowe (*Brillantschliff*). Zwykle zresztą szkło już z formy wychodzi z połyskującą powierzchnią, która w razie potrzeby, za pomocą szlifowania i polerowania, nabiera ostatecznie wymaganego połysku.

Szkło wodne. Pod nazwą s z k ł a w o d n e g o [1]) rozumié się krzemian alkaliczny, łatwo rozpuszczalny w wodzie. Że połączenie otrzymane w skutek stopienia

[1]) Rud. B i e d e r m a n n w „Amdl. Wiener Ausstellungsberichte“, Braunschweig 1875; Bd. III, Ab. 2 p. 217—234, skreśla stan fabrykacyi tego przetworu.

piasku krzemionkowego ze znaczną ilością alkalijów rozpływa się w wilgotném miejscu, to o tém wiedział już v. Helmont 1640 r. Glauber 1648 roku podaje, że dla otrzymania tegoż samego przetworu należy topić krzemionkę ze solą kamienia winnego (*Weinsteinsalz*, węglan potasu). Nakoniec v. Fuchs w 1825 r. odkrył połączenie kwasu krzemnego z alkalijami w którym krzemionka przeważa, a które nie rozpływa się na powietrzu, a jednak rozpuszcza się w wodzie i dlatego nosi nazwę szkła wodnego i znalazło obszerne zastosowanie.

Zwykle odróżnia się cztéry rodzaje szkła wodnego:

a) potasowe,
b) sodowe,
c) podwójne szkło wodne (potasowo-sodowe),
d) utrwalające szkło wodne.

Szkło wodne potasowe otrzymuje się topiąc 45 części czystego proszku kwarcowego, albo czystego piasku kwarcowego z 30 częściami potażu i 3 cz. proszku węgla. Tak stopioną a następnie sproszkowaną massę ługuje się wygotowując ją z wodą. Siarek sodu, mogący przypadkiem się znajdować, zobojętnia się wygotowując szkło wodne z tlennikiem miedzi, zędrą miedzianą lub glejtą ołowianą. Dodawanie węgla ma na celu ułatwienie oddzielania kwasu węglanego od potażu, zamieniając go na tlenek węgla i zarazem przyspieszając stopienie massy. Pozostający węgiel zawsze wywiera szkodliwy wpływ na szkło wodne.

Szkło sodowe otrzymuje się z 45 części proszku kwarcowego, 23 części sody palonéj i 3 części węgla, albo co najtaniéj, według Buchnera ze 100 części proszku kwarcowego, 60 części soli glauberskiéj i 15—20 cz. węgla. Kulhmann wyrabia szkło wodne sodowe rozpuszczając proszek krzemienny w ługu sodowym pod ciśnieniem 7—8 atmosfer. Według Liebiga zamiast krzemienia ze szczególniejszą korzyścią do wyrobu szkła wodnego można zastosować ziemię wymoczkową (*Trypla*, *Kieselguhr*), złożoną z krzemionkowych pancerzy wymoczków.

Podwójne czyli sodowo-potasowe szkło wodne według Döbereinera otrzymuje się topiąc 152 części proszku kwarcowego, 54 cz. sody palonéj i 70 cz. potażu; według v. Fuchsa ze 100 części proszku kwarcowego, 28 części potażu, 22 cz. sody palonéj i 6 cz. proszku węgla drzewnego. Daléj można je otrzymywać: 1) topiąc sól Seignette'a (winian sodu i potasu $C_4H_4O_6NaK+4H_2O$) z kwarcem; 2) z mięszaniny równéj ilości cząstek azotanu potasu i azotanu sodu z kwarcem; 3) z oczyszczonego kamienia winnego, azotanu sodu i kwarcu. Dziwna rzecz, iż ta ostatnia mięszanina jest łatwiéj topliwa, jak wszystkie poprzednie. Na potrzeby techniczne można też mięszać 3 objętości potasowego szkła wodnego z 2 objętościami sodowego szkła wodnego. Szkłem wodném utrwalającém (*Fixirungswasserglas*) nazywa Fuchs mięszaninę szkła wodnego potasowego zupełnie nasyconego ziemią krzemionkową z tak zwaną krzemosodową wilgocią (*Natriumkieselfeuchtigkeit*), otrzymywaną w skutek topienia 3 cz. sody palonéj z 2 cz. kwarcu; tego szkła używa się prawie wyłącznie tylko do utrwalania farb przy robotach stereochromicznych.

Szkło wodne roztarte na proszek i gotowane z wodą rozpuszcza się, wydając roztwór, który znany jest pod nazwą szkła wodnego preparowanego. Roztwór taki znajduje się w handlu jako 33 stopniowy, albo 66 stopniowy t. j. iż w pierwszym razie zawiera 33 cz. szkła wodnego stałego (suchego) i 67 cz. wody, a w drugim razie 66 cz. szkła wodnego suchego i 34 cz. wody. Kwasy, a nawet już kwas węglany, rozkładają szkło wodne wydzielając z niego galaretowatą krzemionkę, dlatego też należy go przechowywać w naczyniach dobrze zamkniętych.

Szkło wodne znalazło rozmaite i nawet ważne zastosowanie. Najpierw użyto szkła wodnego, jako środka ochronnego od ognia w teatrze w Monachium, do powlekania przedmiotów drewnianych, płóciennych i papierowych. Zwykle dodają do szkła wodnego jakiego barwnego ciała ogniotrwałego np. gliny, krédy, kości palonych, szkła sproszkowanego (mianowicie ołowianego), proszku żużlowego z pieców wielkich, z fryszerek, fluspatu, feldspatu i t. d. Trzydziesto trzy stopniowe szkło wodne przed pierwszém pociągnięciem rozcieńcza się podwójną ilością (na wagę) wody deszczowéj. Każdy przedmiot szkłem wodném pokrywa się za pomocą wielokrotnego nakładania, trzeba tylko, aby każda poprzednia warstewka doskonale przedtém wyschła, zanim się następną na nią nałoży, na co w każdym razie potrzeba co najmniéj 24 godzin. Do następnych pociągań używa się roztworu silniejszego, a mianowicie zawierającego równe ilości (co do wagi) szkła 33 stopniowego i wody deszczowéj. Drzewo, płótno, papiér i t. d., wielokrotnie pokryte szkłem wodném nie zapalają się, lecz tylko zwęglają, a oprócz tego znacznie zyskują na trwałości. Drzewo wystawione na zmiany atmosferyczne, lub znajdujące się w wilgoci, przy niedostatecznym przystępie powietrza, za pomocą powleczenia szkłem wodném lepiéj się utrzymuje i zabezpiecza od pleśni i robaków.

Pod względem technicznym najważniejszą z własności szkła wodnego jest ta, iż może służyć do spajania i kléjenia; daléj służy ono do nadawania większéj spójności pulchnym massom, do spajania pojedynczych cząstek i t. d. i pod tym względem nie znalazło dotąd jeszcze i w części nawet tak obszernego zastosowania na jakie zasługuje. Na tém polu możnaby go porównać z kléjem, a nawet nazywać kléjem mineralnym. Kréda ze szkłem wodném wydaje bardzo spójną massę, która po wysuszeniu nabiera prawie twardości marmuru. To tak silne twardnienie pochodzić może albo z działania siły przylegania, albo ztąd iż może się tu tworzyć jakie podwójne połączenie krzemianu potasu z węglanem wapnia. Dolomit zdaje się co do spójności jeszcze cokolwiek przenosić wapień. Fosforan wapnia (kości palone) daje również ze szkłem wodném bardzo spójną massę. Szkło wodne zarobione z wapnem gaszoném łatwo tężeje, a następnie wysuszone tworzy dosyć twardą massę; tworzy się tu krzemian wapnia, a potaż się wydziela. Tlenek cynku (biel cynkowa) i magnezyja działają szczególnie energicznie na szkło wodne i oczywiście działanie to jest chemiczne, przyczém krzemionka i część potasu łączą się z magnezem lub cynkiem, a część potasu zostaje wydzieloną jako tlenek lub węglan potasu. Gips zarobiony ze szkłem wodném natychmiast gęstnieje, a po wysuszeniu wkrótce wykwita siarczan sodu i siarczan potasu w znacznych ilościach, jednakże wysuszona massa jest mało co spójniejszą od zwyczajnego gipsu. To zachowanie się wyraźnie pokazuje, że przedmiotów gipsowych niewarto napuszczać szkłem wodném, aby je uczynić trwalszemi, ponieważ ono nie może w nie wsiąkać. Za to bardzo ważném jest zastosowanie szkła wodnego do wyrobu cementu, sztucznych kamieni budowlanych i do pociągania ścian. Sztuczne kamienie, po raz pierwszy fabrycznie wyrabiane przez Ransome, znajdują coraz więcéj rozpowszechnienia w Anglii, Indyjach i Ameryce. Zwykle otrzymują je zarabiając piasek z krzemianem sodu na plastyczną massę, którą odciska się w formy, a następnie traktuje chlorkiem wapnia. Tworzący się wtedy krzemian wapnia spaja ziarna piasku, a chlorek sodu przechodzi do roztworu i daje się wymyć zupełnie. Szkło wodne jako kit do szkła, porcelany i kamieni w każdym razie zasługuje na uwagę. W nowszych czasach zastowano też szkło wodne do wyrobu przedmiotów ksyloplastycznych i szczególniéj szkło wodne sodowe w znacznych ilościach na domięszkę do mydeł.

Stereochromija. Jedném z najważniejszych bez zaprzeczenia jest zastosowanie szkła wodnego do nowego rodzaju malowania ścian i pomników, które Fuchs nazwał stereochromiją (od στερεος mocny, trwały i χρώμα farba). Przy tego rodzaju malowaniu które zostało wprowadzone i rozwinięte przez Kaulbacha, szkło wodne tworzy spoiwo i zarazem grunt. Przy stereochromicznem malowaniu t. j. malowaniu ścian i pomników na podkładzie wapiennym, szczególniéj należy zwrócić uwagę na rodzaj tynku, spodni i wierzchni grunt. Przytém jest rzeczą najgłówniejszą, ażeby gruntowi nadać kamienną twardość i spoić na jednolitą massę ze ścianą. Piérwsze pomalowanie robi się wapnem i nietylko że pozostawia się je do zupełnego wyschnięcia, ale nawet przez przeciąg kilku i kilkunastu dni wystawia na działanie powietrza, aby wapno przejść mogło w węglan wapnia, a wtedy dopiéro traktuje się całą powierzchnię szkłem wodném. Do tego używa się albo szkła wodnego sodowego, albo szkła wodnego podwójnego, zmięszanego z taką ilością krzemosodowéj wilgoci, iż nie opalizuje już więcéj. W ten sposób umocowawszy grunt spodni, zakłada się wierzchni grunt przeznaczony już do przyjęcia obrazu. Grunt wierzchni powinien posiadać podobneż własności co i spodni. Warstewka ta powinna mieć około 1 linii grubości, winna być jak najrówniéj nałożoną, a po wyschnięciu jeszcze wyrównywa się ją za pomocą ostrego piaskowca, jużto dla roztarcia gruzełków i nierówności powstałych przez zmianę wapna na węglan, jużto dla nadania powierzchni właściwéj chropowatości. Skoro wierzchni grunt już wysechł pokrywa się go szkłem wodném, aby nadać mu odpowiednią konsystencyję i niejako spoić ze spodnim gruntem. Na tak otrzymaną i zupełnie wysuszoną powierzchnię nakładają się już wprost wodne farby, tylko przedtém ścianę skropić należy wodą; wtedy niepozostaje już nic więcéj jak ostateczne utrwalenie obrazu, do czego właśnie przeznaczoném jest szkło wodne utrwalające (*Fixirungswasserglas*). Ponieważ jednak farby trzymają się ściany tak słabo, iż do pokrywania szkłem nie można używać pędzla, dlatego téż używa się w tym celu pewnego rodzaju refreszysera, wynalezionego przez Schlotthauera, a udoskonalonego przez Pettenkofera, tak iż szkło wodne pada na obraz pod postacią niezmiernie delikatnych kropelek, a właściwie pyłu wodnego. Nareszcie ostatecznie już po upływie kilku dni, utrwalony obraz obmywa się alkoholem, dla oddalenia brudu, kurzu i cokolwiek wydzielonych swobodnych alkalijów. Na grunt do malowania Fuchs zaleca pewnego rodzaju cement złożony ze szkła wodnego, marmuru, dolomitu, piasku kwarcowego i wapna. Jako farby stereochromowe używają się: biel cynkowa, zieleń chromowa, zieleń kobaltowa (zieleń Rinmana), czerwień chromowa (zasadowy chromian ołowiu), żółta farba cynkowa, tlennik żelaza (jasno czerwony, ciemno czerwony, fijoletowy i brunatny), siarek kadmu, ultramaryn, ochra (jasna, mięsista i złota), *Terra de Siena*, umbra i t. d. Cynober trzeba pominąć, ponieważ farba ta wystawiona na działanie światła brunatnieje i ostatecznie staje się zupełnie czarną. Ultramaryna kobaltowa téż jest nie do użycia, ponieważ po utrwaleniu staje się znacznie jaśniejszą.

Stereochromiję należy uważać jako całkiem nowy rodzaj malarstwa; jéj zalety polegają na gruncie, który obok wszelkich szkodliwych wpływów zewnętrznych, wybornie może się utrzymywać na każdém miejscu, może opierać się działaniu dymu, kwaśnych par, gradu, najgwałtowniejszym zmianom temperatury i t. d., które najszkodliwiéj działałyby na wszelkie freski. Podstawę tego malowania stanowi szkło wodne, które użyte jako spoiwo, nietylko że umacnia grunt, lecz przechodząc w krzemionkowe związki i farby niejako z nim spaja, najsilniéj je umacniając. Dlatego téż stereochromija stanowczo zasługuje na pierwszeństwo przed malowaniem al fresco, którego grunt stanowi tylko zwyczajne wapno.

Szkło zawierające ołów.

Pod nazwą szkła kryształowego, obecnie ogólnie się rozumié szkło potasowe zawierające ołów. Piérwéj tém nazwiskiem oznaczano zwyczajne potasowo wapniowe szkło czeskie, które jeszcze dziś niekiedy nazywają lekkiém szkłem kryształowém dla odróżnienia od zawierającego ołów t. j. ciężkiego szkła kryształowego.

Szkło kryształowe najpiérw zaczęto wyrabiać w Anglii, a wyrób jego jest zależnym od zastosowania węgla kamiennego do opalania hut szklanych (1635 r.). Ponieważ zauważono, iż dym węgla kamiennego zmienia barwę szkła, przeto zaczęto przykrywać tygle pewnego rodzaju kupelą tak, iż tygiel przybrał formę jakby krótkiéj retorty; lecz ochroniwszy tym sposobem od przystępu dymu, nie można było rozgrzać tygla do odpowiedniéj temperatury. Musiano wtedy dodawać do zaprawy więcéj alkali, a w skutek tego szkło traciło na wartości; aby więc temu zaradzić trzeba było szukać ciała, które czyniąc szkło łatwiéj topliwém, nie czyniłoby go rozpuszczalném w wodzie, jak to ma miejsce przy dodawaniu większych ilości potażu: tym wymaganiom zadość uczynił tlenek ołowiu. Tym sposobem zastosowując tlenek ołowiu otrzymuje się szkło, które obecnie używane jest do wyrobu największéj liczby przedmiotów; obok silnego współczynnika załamania światła, odznacza się jeszcze swą bezbarwnością i blaskiem. Dla przykładu przytoczymy tu następujący przepis, na zaprawę do wyrobu szkła kryształowego w tyglach krytych, ogrzewanych węglem kamiennym:

piasku	300
potażu	100
skorup szklanych . . .	300
minii	200
braunszteinu	0,45
kwasu arsenawego . . .	0,60

W hutach szklanych w Edymburgu i Leith używają następującéj zaprawy:

wyszlamowanego i dobrze wypalonego piasku . . .	300
potażu	100
minii	150
glejty ołowianéj	50
cokolwiek braunszteinu i kwasu arsenawego	—

Dla nadania szkłu większéj topliwości dodaje się trochę saletry, byle nie w zawielkiéj ilości, ponieważ w tym razie niszczą się tygle. Jeżeli podczas topienia ulatniają się alkalija, to pochodzi to ztąd, iż użyte były w niewłaściwym stosunku, a mianowicie w nadmiarze. Dlatego też wypada zawsze tyle tylko używać alkalijów, ile życzymy sobie otrzymać w massie szklanéj, a nigdy nie brać więcéj. Duma s do wyrobu szkła kryształowego zaleca topienie mięszaniny 300 części piasku, 200 cz. minii i 95—100 cz. potażu. Wychodząc z tego założenia, iż podczas topienia nie powinno być żadnéj straty materyjału, stosunki powinny być następujące:

krzemionki	57,4	57
tlenniku ołowiu . .	36,3	36
potażu	6,3	7
	100,0	100

Zależnie od pieca i prawidłowości ogrzewania, topienie wraz z klarowaniem trwa 12—16 godzin. Po stopieniu zbierają się szumowiny (żółć szklana) i zaraz przystępuje do przeróbki. Szkło kryształowe przerabia się w podobny sposób, tylko znacznie łatwiéj jak szkło zwyczajne, ponieważ jest łatwiéj topliwém i trudniéj się matuje, a więc może być dłużéj i częściéj ogrzewaném. Przedmioty ze szkła kryształowego z ręki robotnika natychmiast przechodzą do pieców chłodzących, a z powodu znacznéj grubości ich ścian muszą być studzone bardzo powolnie. W tym celu w piecach chłodzących znajdują się 2 szyny żelazne, pokryte blachą lub taflami żelaznemi, na które wkładają się chłodzone przedmioty, a te ostatnie wzajemnie do siebie mogą być przyczepiane za pomocą haków. Najpiérw kładzie się przedmiot w najgorętszą część pieca na blachę przyczepioną do poprzednio już zajętéj, gdy z przeciwnéj strony t. j. z najzimniejszéj części pieca wyjmuje się piérwszą taflę z napełniającemi ją przedmiotami, pociągając zarazem naprzód i wszystkie tafle za nią położone. Benrath (a) i Faraday (b) analizując najlepsze szkła kryształowe znaleźli:

	(a)	(b)
kwasu krzemnego	50,18	51,93
tlenku ołowiu	38,11	33,28
potażu	11,61	13,67
glinki i t. d.	0,04	—
	99,95	98,88

Według Benratha (1868) skład szkła kryształowego odpowiada formule: $K_{10}Pb_7Si_{36}O_{84}$ (t. j. $5K_2O+7PbO+36SiO_2$).

Szlifowanie. Szkło kryształowe albo odciska się w formach mosiężnych, albo szlifuje (wyrzyna). Z powodu mniejszéj swéj twardości, nierównie lepiéj nadaje się ono do szlifowania, jak inne szkło. Szlifiernie w gruncie mają budowę zwyczajnych tokarń, koło rżnące (*Schneidescheibe*) jest z lanego żelaza, na obwodzie dobrze wytoczone, a nad niém w kadzi znajduje się piasek z wodą zarobiony i doskonale odszlamowany. Za otwarciem krana, bez przerwy na koło spadają krople wody, zawierające piasek. Rodzaje szlifowania są nader rozmaite. Najpospolitszém jest szlifowanie brylantowe, daléj muszlowe, z ostremi kantami, z walcami; szlifowanie na łuskę rybią, na mat, srebrne szlifowanie i t. d. Oszlifowane powierzchnie są chropowate i dlatego muszą być obrabiane na właściwém do tego kole kamiennem (*Glättscheibe*). Do brylantowego szlifowania powierzchnia tego koła ma budowę klinowatą, lecz do gładkich sześcianów jest płaską. Ponad takiemi kołami znajdują się wodne zbiorniki, z których podczas szlifowania woda ciągle dopływa, a na boku znajduje się gąbka, która powierzchnię kamienia utrzymuje w ciągłéj czystości. Gładko już wyszlifowane powierzchnie gładzą się na kole do polerowania (*Polirscheibe*) zbudowaném z drzewa lipowego w ten sposób, że jego włókna przebiegają w kierunku osi obrotu. Niekiedy do polerowania używają też różnych tarcz drewnianych i korkowych wyłożonych filcem. Ostatnią politurę otrzymuje się dopiéro na szczotkowéj tarczy (*Bürstscheibe*), mającéj 2 metry w średnicy i 10 centymetrów szerokości na obwodzie. Na taką szczotkę nakłada się proszek pumeksu zarobiony wodą i tym sposobem dokonywa się ostatecznego polerowania.

Szkła optyczne. Otrzymywanie szkieł optycznych, szczególniéj znaczniejszych rozmiarów jest tak trudném, iż pomimo niezmordowanych usiłowań, nie udało się dotąd wynaleźć sposobu otrzymywania ich w tym stanie jak tego wymagają optycy, fabrykanci mikroskopów, astronomowie, fotografi i t. d. Przezroczystość, twardość, większy lub mniejszy stopień załamywania światła, rozpraszania barw, własności

podnoszące wartość szkła pod względem optycznym, można szkłu nadawać bez żadnych trudów, tylko dokładna jednorodność massy, tak ważna przy wszelkiém zastosowaniu szkieł optycznych jest trudną do osiągnięcia. Pojedyncze części szkła choćby nawet bez wady, przy niejednorodności massy nie działają równomiernie; promienie światła schodzą wówczas z właściwego kierunku i szkło staje się bezużytecznem. Pasy i pręgi pochodzą z takiéj niejednorodności. Jeżeli taka nieprawidłowość jest już do tego stopnia wielką, iż można ją dostrzedz gołém okiem, to musi być jeszcze nierównie szkodliwszą przy lunetach, gdzie ma miejsce znaczne powiększenie. Byłoby błędem sądzić, iż te wady pochodzą od zanieczyszczeń. Również dobrze pręga jak i obok niéj znajdujące się cząstki szkła mogłyby służyć do użytku optycznego, gdyby tylko massa była jednorodna. Cały błąd leży tylko w nierównéj zbitości massy, niezależnie od jéj składu chemicznego. Ponieważ szkło składa się z materyjałów załamujących światło w różnym stopniu, przeto przy wyrobie szkła zawsze musi być taka chwila, gdy pokazują się pręgi i warstwy. Dlatego też mniéj na to należy zwracać uwagi, aby osiągnąć skład, który raz oznaczony został przy analizie dobrego szkła optycznego, ile na to, aby wykryć proces, przy którym nikną pręgi i znów zaczynają się tworzyć. Oprócz tego szkło może mieć i inne wady, mianowicie może być faliste, t. j. gdy jego massa przedstawia się jakby falowatą; właściwie jednak jestto tylko odmiana téj wady, która w swym dalszym rozwoju przedstawia się jako pręgi. Często znów spotykają się ślady szczególniejszéj budowy i krystalizacyi, których to wad najprawdopodobniéj możnaby uniknąć za pomocą starannego studzenia. Niekiedy szkło zawiera delikatne pęcherzyki powietrza, które powodują utratę światła zupełnie tak samo, jakby tam znajdowały się ciemne plamy równéj im wielkości. Z pomiędzy wszystkich największą wadę stanowią pręgi i falistości, które są najtrudniejsze do uniknienia, jakkolwiek łatwiéj w szkle optycznem niezawierającém ołowiu (*Crownglas*), niż w ciężkim flintglasie zawierającym ołów.

Flintglas zawiera $^1/_3$ (co do wagi), a nawet i więcéj tlenku ołowiu i tym sposobem nietylko, że posiada nader wysoki ciężar właściwy, lecz i znakomicie załamuje i rozprasza światło, a w połączeniu z krownglasem dostarcza tak ważne szkła achromatyczne. Flintglas jest bardzo łatwo topliwym i w wysokim stopniu posiada własność łatwego rozpuszczania innych materyj, co znów jest bardzo ważną przyczyną tworzenia się pręg i pasów. Najmniejsza zmiana w składzie sąsiednich cząstek natychmiast staje się widoczną. Zmiana w stosunku składowych części zaprawy szklanéj, która przy zwyczajném szkle nie przedstawia żadnéj różnicy widocznéj dla gołego oka, w flintglasie już wywołuje silne pręgi. Ztąd już mięszanina składowych części musi tu być nierównie dokładniejszą jak przy innych rodzajach szkła, lecz sama natura materyjałów surowych przysparza tu ogromne trudności. Tlenek ołowiu jest tak ciężki, a zarazem tak łatwo płynny, iż topi się i zbiera na dnie tygla, gdy tymczasem wszystkie inne lżejsze ciała pozostają na wierzchu. Przy zwyczajnych warunkach stopiona massa jest tak różnorodną, iż z jednego i tegoż samego tygla z różnych warstw można wyjmować szkło o zupełnie różnym ciężarze właściwym. Dlatego też Lamy próbował w szkłach optycznych ołów zastąpić talem (*Thalliumflintglas*), a według Cl. Winklera (w Freibergu) z korzyścią można we flintglasie ołów zastępować bizmutem.

Bontemps w Choisy-le-Roy pod Paryżem, przy wyrobie flintglasu postępuje w następujący sposób: zaprawę złożoną ze

100 kilogrm. białego piasku,
106 „ minii,
43 „ węglanu potasu,

stapia w małym piecyku w płomieniu węgia kamiennego. Fig. 145 przedstawia przecięcie pionowe, a fig. 146 przecięcie poziome takiego pieca. Każdy piec obejmuje tylko jeden kryty tygiel muflowy *B*, stojący na ławce *A*; *a* i *a* są otwory ogniskowe, *c* jest mięszadło żelazne osadzone w cylindrze z nietopliwéj gliny *d*; *f* służy do podtrzymywania mięszadła. Skoro mięszanina częściowo nakładana, po upływie 14 godzin stopiła się już zupełnie, wtedy zanurza się w tygiel mięszadło, poprzednio rozgrzane do czerwoności, aby za pomocą mięszania otrzymać jednorodną massę i ułatwić wydzielanie się pęcherzyków powietrza. Po upływie pięciu minut wyjmu-

Fig. 145.

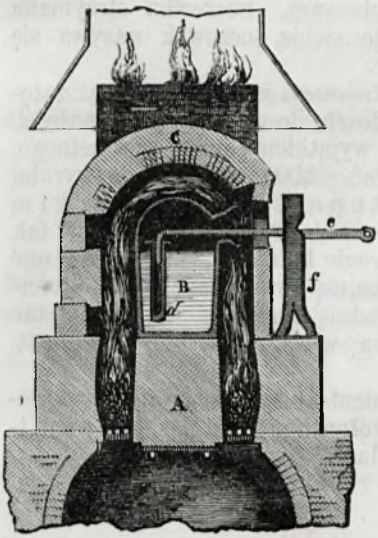
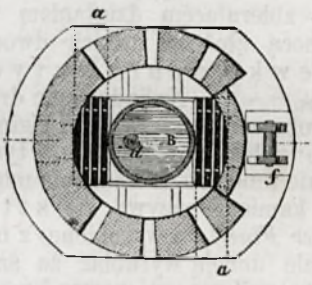


Fig. 146.



je się pręt żelazny *c*, pozostawiając rurę glinianą *d*; zamyka się tygiel i ogień wzmacnia. Po upływie pięciu godzin massę mięsza się znowu i tę robotę powtarza już następnie co godzinę, a tymczasem przez dwie godziny ogień ciągle się wzmacnia, aby pęcherzyki ostatecznie ujść mogły. W końcu nanowo wzmacnia się temperaturę aż massa stanie się łatwo płynną, poczém ogrzewanie zwalnia się i przy słabym dostępie powietrza ciągle mięsza aż massa stanie się gęstopłynną. Wtedy wyjmuje się rurę glinianą i zamknąwszy dobrze piec pozostawia się go na 8 dni do powolnego ostudzenia. Po upływie tego czasu wyjęte szkło szlifuje się i poleruje z dwóch stron przeciwległych sobie, aby w massie szkła rozeznać części jednorodne, które następnie się wycinają. Często po ostudzeniu znajduje się massę szklaną potrzaskaną na wiele części, wtedy grubsze kawałki za pomocą młotka ostrożnie rozbija się na jeszcze drobniejsze, w skutek czego wydzielają się zarazem i spójniejsze jednorodne kawałki, oddzielające się prawdopodobnie na granicach jednolitości swéj massy. Takie kawałki następnie formują się w szyby, z których szlifują się soczewki. To formowanie odbywa się w ten sposób, iż kawałki z których otłuczono już ostre kanty, rozkładają się w mufli lub na glinianym talérzu o wysokim brzegu, na powierzchni posypanéj delikatnym piaskiem i ogrzewają aż do równomiernego rozmiękczenia, a wtedy szybowato się rozpłaszczają. Według analizy D u m a s a, flintglas z Guinand składa się:

z krzemionki	42,5
„ tlenku ołowiu	43,5
„ wapna	0,5
„ tlenku potasu.	11,7
„ glinki, tlenniku żelaza i tlenku manganu	1,8
	100,0

Drugi rodzaj szkieł optycznych t. j. niezawierających ołowiu (*Crownglas*, *Kronglas*) według B o n t e m p s' a robi się ze 120 cz. piasku, 35 cz. potażu, 20 cz. sody, 15 cz. kredy i 1 cz. kwasu arsenawego.

W soczewkach z flintglasu załamywanie światła jest największe, na nieszczęście jednak i rozszczepianie promieni najznaczniejsze, tak iż obrazy przez nie wywołane zawsze otoczone są barwnym pierścieniem, który przeszkadza w każdém dokładném badaniu. W szkłach krownglasowych (wolnych od ołowiu) załamywanie światła, a zarazem i rozszczepianie promieni są znacznie mniejsze. Łącząc zatém wypukłą soczewkę flintglasową z wklęsłą soczewką krownglasową otrzymujemy obraz bezbarwny, ponieważ rozszczepiające działanie flintglasu zostaje zrównoważone zbierającém działaniem soczewki krownglasowéj. Soczewka otrzymana za pomocą złożenia takich dwóch dobranych do siebie soczewek nazywa się s o c z e w k ą a c h r o m a t y c z n ą.

Sztras. Naśladowanie drogich kamieni (*Amausen*) jest interesującą gałęzią wyrobu szkła, która już u Egipcyjan i Greków doszła do wysokiéj doskonałości. Obecnie gałąź ta stanęła na tym stopniu, iż z wyjątkiem opalu szlachetnego, wszystkie inne drogie kamienie można już naśladować. Massa służąca do wyrobu takich kamieni nazywa się s z t r a s e m albo t o p n i k i e m m o g u n c k i m (*Mainzer Fluss*), a wyrobione z niéj kamienie *Pierres de Strass*. We Francyi tak doskonale umieją wyrabiać ze sztrasu fałszywe drogie kamienie, iż złudzić one mogą oko najlepszego znawcy i trzeba używać pilnika (są bowiem miękksze od naturalnych) i wagi hydrostatycznéj (gdyż także posiadają znacznie większy ciężar właściwy niż naturalne), aby się upewnić czy się ma w ręku naturalny przedmiot, czy też sztuczny.

Za podstawę dla wszystkich tego rodzaju kamieni służy bezbarwny borokrzemian potasowo-sodowo-ołowiany, zawierający więcéj ołowiu niż flintglas. D o n a u l t-W i e l a n d przy rozbiorze bezbarwnego sztrasu znalazł:

krzemionki	38,1
glinki	1,0
tlenku ołowiu	53,0
tlenku potasu	7,9
boraksu	ślady
kwasu arsenawego . . .	
	100,0

Ten rozbiór prowadzi do formuły:

$$(3K_2O, 6SiO_2)+2(3PbO, 6SiO_2), \text{ czyli } Si_6K_6O_{15}+2Si_3Pb_3O_{15}.$$

Farbując taki bezbarwny sztras otrzymują się sztuczne kamienie drogie, dla których najważniejszym jest warunkiem, aby były jak najpodobniejsze do naturalnych kamieni drogich, a ztąd nietylko barwa, ale i jéj natężenie musi być ściśle utrafioném. Materyjały muszą być doskonale sproszkowane, a za pomocą odsiewania i powtórnego rozcierania jak najdokładniéj zmięszane. Aby otrzymać massę bez pręgów i pęcherzyków równomiernie stopioną, odbywa się topienie po jak najdokładniejszém zmięszaniu massy, w najlepszych tyglach, przy bardzo powolném wzmacnianiu ognia. Doszedłszy do najwyższéj temperatury, podtrzymuje się ją przez czas jakiś bez zmiany, a następnie massę pozostawia w ogniu jeszcze 24—30 godzin, aby zarazem zwolna stygła.

Topaz otrzymuje się: z białego sztrasu 1000 części
antymonu . . . 40 „
purpury złotéj . 1 „
albo białego sztrasu . 100 „
tlenniku żelaza . 1 „

Rubin można otrzymać z massy topazowéj, topiąc w tyglu heskim 1 jéj część z 8 częściami sztrasu i podtrzymując temperaturę stopienia przez 30 godzin. Cokolwiek mniéj ładny rubin otrzymuje się ze

sztrasu białego. . . . 1000 cz.
dwutlenku manganu . . 25 „

Szmaragd najłatwiéj można otrzymać. Następująca mięszanina bardzo dobrze nadaje się do naśladowania szmaragdu:

białego sztrasu . . . 1000 cz.
tlenniku miedzi . . . 8 „
tlenniku chromu . . 0,2 „

Dodając więcéj tlenniku miedzi i tlenniku chromu a nadto jeszcze tlenniku żelaza, można otrzymać szmaragd ciemniejszych odcieni podobny do perydotu.

Szafir otrzymuje się:

z białego sztrasu . . . 1000 cz.
„ tlenniku kobaltu. . . 15 „

Ametyst otrzymuje się z następującéj mięszaniny:

sztrasu. . . . . 1000 cz.
dwutlenku manganu . 8 „
tlenniku kobaltu . . 5 „
purpury złotéj . . . 0,2 „

Akwamaryn albo beryl—stapiając:

sztrasu. . . . . 1000 cz.
szkła antymonowego . 7 „
tlenniku kobaltu. . . 0,4 „

Karbunkuł czyli granat syryjski:

sztrasu . . . . . 1000 cz.
szkła antymonowego . . 500 „
purpury złotéj . . . . 4 „
dwutlenku manganu . . 4 „

Łatwo można spostrzedz, iż wyrób sztucznych kamieni, co się tyczy używanych tlenków metalicznych, jest jeszcze bardzo niezupełnym. Jeżeliby albo zamiast, albo obok już używanych zastosować jeszcze tlenki bizmutu, cynku, węglan barytu i strontu, a obok kwasu—krzemiany borany, fosforany i fluorki, to bezwątpie-

nia możnaby jeszcze otrzymać rozmaite szkła użyteczne i drogocenne. Toż samo powtórzyć można i co do barwiących tlenków. Próby dmuchawkowe dały nam poznać znaczną liczbę pięknie zabarwionych pereł, których odcienie są rozmaite, zależnie od redukującego lub utleniającego ogrzewania. Wyrób sztucznych kamieni drogich i zabarwionych szkieł, zdaje się że jeszcze nie nie korzystał ze znacznéj liczby barwiących tlenków, bo zresztą trudno jest nam sobie objaśnić dlaczego kwas wolframowy, molibdenny, tytanny, chromny, (nie zaś tlennik chromu), siarek potasu, węgiel i t. d., tak mało przy téj gałęzi przemysłu znajdują zastosowania.

Szkła zabarwione i malowanie na szkle. Szkła kolorowe dzielą się na zabarwione w całéj swéj massie i na bezbarwne, pokrywane warstewką zabarwionego szkła (szkła powlekane, dwojone—*Ueberfangglas*). Téj ostatniéj metody używa się przy tlenkach metalicznych jak tlenek miedzi, tlenek kobaltu, tlennik złota, a po części téż i tlennik manganu, które barwią szkło tak silnie, iż już przy bardzo nieznacznéj grubości szkło staje się prawie nieprzezroczystém. Za pomocą miejscowego wyszlifowania téj cienkiéj warstewki zabarwionego szkła, otrzymują się obecnie tak ulubione ozdobne wyroby szklane.

Wyrób jednostronnie zabarwionego szkła taflowego i dętego odbywa się w następujący sposób: w jednym i tym samym piecu ogrzewają się 2 tygle, w jednym z nich szkło białe ołowiane, w drugim szkło téż ołowiane, lecz zabarwione np. na czerwono tlenkiem miedzi i tlenkiem cyny. Ten ostatni głównie jednak służy tylko jako środek ochronny, zabezpieczający tlenek miedzi od utleniania się na tlennik, ponieważ w tym razie szkło zostałoby zabarwioném na zielono. Dodatek tlenku żelaza czyni szkło szkarłatno czerwoném. Robotnik najpierw zanurza cybuch w zabarwione szkło, lecz w ten sposób, iż tylko trochę szkła przyczepia się do cybucha, a następnie zanurza go w białe szkło, którego nabiera tyle, ile potrzeba do wyrobienia danego przedmiotu, poczém jak zwykle przerabia całą massę na szkło taflowe. Dla powlekania szkła dętego urabia się w tyglach szkło na sople, mniéj więcéj mające 1 cal długości, które w piecu ogrzewają się tylko do tego stopnia, iż można z nich nożycami odcinać kawałki dowolnéj długości. Zwykle odróżniają powlekanie od zewnątrz i powlekanie między warstwami. W pierwszym razie nabraną na cybuch massę szklaną za pomocą ogarniania właściwém płaskiém żelaznem narzędziem i podgrzewania, otacza się warstewką z odciętego kawałka zabarwionego szkła w sposób, aby warstewka ta była możebnie jednostajna. W drugim razie wyjmuje się cybuchem tylko trochę białego szkła, na niém rozgarnia zabarwione, a następnie znów zanurzając w białém szkle, nabiera się dostateczną ilość tego ostatniego. Przy wydymaniu rozdymają się równomiernie obadwa szkła. Czerwono zabarwione szkła otrzymuje się za pomocą purpury złotéj, tlenku miedzi i tlenniku żelaza. Szkło otrzymywane za pomocą złotéj purpury nazywa się złotém szkłem albo prawdziwém rubinowém. Dodając srebra i szkła antymonowego można otrzymać wszystkie możliwe odcienia od jasno różowego aż do purpurowego. Przez długi czas miano to przekonanie, iż nie można otrzymać szkła czerwonego przy pomocy jakiegokolwiekbądź innego przetworu, jak tylko purpury Kassyjusza. Dopiéro Fuss przed mniéj więcéj 25 laty okazał, iż równie dobrze można otrzymywać piękne purpurowe szkło, jeżeli go, a jeszcze lepiéj zaprawę szklaną przed wypaleniem zwilżyć chlornikiem platyny. Jeżeli szkło takie po stopieniu szybko będzie ostudzoném, to staje się ono również jak i w ten sam sposób traktowane szkło tlenku miedzi, całkiem bezbarwne. Następnie zaś przy łagodném ogrzéwaniu (jednak nie do rozmiękczenia) barwi się ono odrazu wspaniale purpurowo. Przebieg ten nazywany nalatywaniem lub nabieganiem szkła (*Anlaufen des Glases*), ma miejsce równie dobrze w atmosferze tlenu, jak wodoru lub kwasu węglanego. Według

doświadczeń W. Müllera (1871) nie można doświadczeniem okazać w jakim stanie znajduje się złoto w szkle rubinowém. W. Stein mniema, że w szkle rubinowém złoto znajduje się w cząsteczkowym stanie. P. Ebel (1874 r.) zdaje się potwierdzać to zdanie. Przy 1 cz. złota na 50,000 części zaprawy, zabarwienie jest jeszcze dosyć widoczném [1]). Tlenek miedzi używany do zabarwiania szkła otrzymuje się przy przepalaniu otoczyn miedzianych lub też używa się do tego zendry miedzianéj składającéj się głównie z tego połączenia. Jako zaprawa używa się tu szkło ołowiane, do którego dodaje się około 3 proc. tlenku miedzi. Ponieważ ten ostatni łatwo bardzo przechodzi w tlennik zabarwiający szkło na zielono (przechodzenie szkła, *Durchgehen des Glases*), przeto trzeba używać cokolwiek odtleniających ciał, a mianowicie zendry żelaznéj, opiłków żelaznych, sadzy, kamienia winnego lub biegunowania przy pomocy świeżego drzewa. Po ostudzeniu szkło miedziane jest bezbarwném z odcieniem zielonawym, a czerwona barwa i tutaj występuje dopiéro w skutek nalatywania. Zwykle to czerwono barwiące ciało oznaczają jako krzemian tlenku miedzi, lecz jestto tylko przypuszczenie nie oparte na żadném doświadczeniu. Tlennik żelaza dostarcza również czerwonéj farby, dosyć używanéj. Używa się go pod postacią czystego tlenniku, kamienia krwistego (*Blutstein*) lub ochry. Żółtą barwę a mianowicie topazową otrzymuje się za pomocą antymonianu potasu lub szkła antymonowego. Chlorek srebra, boran srebra i siarek srebra również dają żółte zabarwienie. Tlennik uranu dostarcza barwę żółto-zielonawą. Zwyczajną barwę żółtą przechodzącą w brunatno-czerwonawą, otrzymuje się za pomocą tlenniku żelaza. Niebieską barwę wytwarza się za pomocą tlenku kobaltu, a rzadziéj za pomocą tlenniku miedzi; zieloną za pomocą tlenniku chromu, tlenniku miedzi, a nakoniec tlenku żelaza, który zresztą daje zabarwienie mniéj czyste i ze słabym ogniem; kolor fijoletowy—tlennikiem manganu (braunsztejnu) ze saletrą; czarny—znaczną ilością tlenniku żelaza, a mianowicie z dodatkiem tlenniku miedzi, braunsztejnu i tlenku kobaltu; ładniejsze jednak czarne zabarwienie otrzymuje się za pomocą tlenniku irydu. Szczególniejszym jest wpływ siarków alkalicznych na zabarwienie szkła. Pierwéj sądzono, że żółte zabarwienie jakie się otrzymuje za pomocą domięszki do szkła zwęglonych lub zwęglających się ciał, np. kamienia winnego, drzewa brzozowego i t. d. pochodzi od obecności węgla, gdy tymczasem Splitgerber przeciwnie wykazał, iż sprowadza je siarka pochodząca ze zredukowania siarczanów, zanieczyszczających potaż lub sodę, używaną do wyrobu szkła.

Malowanie na szkle. Malowanie na szkle. Już w starożytności próbowano składać figury i inne przedmioty z zabarwionych szkieł, podobnie jak to był zwyczaj u Rzymian wykładać podłogi różnobarwnemi kamieniami i tym sposobem powstały pierwsze obrazy szklane, które właściwie są tylko mozajką szklaną, złożoną z pojedynczych kawałków różnobarwnego szkła, ujętych w listwy ołowiane. Malowanie na szkle w Niemczech dosięgło najpiérw największego swego udoskonalenia, a następnie rozwinęło się po całéj Europie, szczególniéj, gdy w XIII wieku ponad romańską i bizantyjską architekturą zapanował styl gotycki. Przedtém znano tylko okrągłołukowate okna średniéj wielkości, które nie mogły być zaciemniane malaturami szklanemi. Dopiéro od XIII wieku, gdy gotycki styl usunął wszystkie zbyteczne części ścian, okna między filarami zaczęły wypełniać całe przestrzenie i zaczęły tym sposobem dochodzić niekiedy do kolosalnych rozmiarów tak, że wypełniałyby kościoły zbyt rażącém światłem, gdyby ich nie zasłaniano

[1]) Porównaj: *Jahresbericht der chem. Technologie* 1871, p. 431.

takiemi pewnego rodzaju kobiercami szklanemi. Skoro sztuka raz już doszła do tego, zaczęto układać całe figury, a w XV wieku napotykają się już całe szeregi świętych i duchownych, oraz przedstawienia różnych zdarzeń historycznych, jak np. szyby wykonane przez familiję Hirschvogela w kościele św. Wawrzyńca i św. Sebalda w Norymberdze. Ten rodzaj malowania kwitnął jeszcze w czasach średniowiecznych przez cały XVI wiek, dopóki nie postawiono sobie za zadanie, aby efekta i oświetlenie malowania olejnego przenieść na szkło. Do epoki takiego błędu należą sławni malarze na szkle francuzcy i niderlandcy z XVI stulecia. Gdy nakoniec zaczęto nabierać pojęcia o niemożebności olejnego malowania na szkle, cały ten rodzaj sztuki zupełnie upadł i wszystkie jéj pracownie zostały zamknięte i dopiéro na początku tego stulecia nanowo podniosła się dawna sztuka malowania na szkle, mianowicie w Bawaryi, gdzie najpiérw wystąpił Frank w Norymberdze, a późniéj Helmle w Freiburgu w Bryzgowii, a zwłaszcza gdy Ludwik I król bawarski te pierwsze początki zaczął popierać. Od tego czasu w Monachium, Berlinie i Kolonii (Baudri) malowanie na szkle rozwinęło się tak świetnie i to już równie pod względem artystycznym jak i technicznym, jak to w czasach średniowiecznych nigdy jeszcze miejsca nie miało.

Istotę malowania na szkle można wyrazić w krótkich słowach. Jeżeli na taflę szklaną nałożyć łatwo topliwe i zabarwione tlenkami metalicznemi zaprawy szklane, a następnie dosyć silnie ogrzewać lecz w ten sposób, aby te zabarwione szkła stopiły się już wówczas zanimby się tafla topić zaczęła, to wtedy otrzymuje się najtrwalszy i efektowny obraz. Ponieważ barwiące topniki szklane wszystkie są przezroczyste lub przynajmniéj przeświecające, przeto malatury na szkle obliczają się na światło przechodzące i w tém też leży największa różnica tego rodzaju malowania od wszystkich rodzajów obliczanych zawsze na światło odbite. Artysta może tu używać współcześnie obydwóch powierzchni. Powierzchnia górna, zwrócona do widzów, pokrywa się najsilniejszemi cieniami. Zwykle na tę stronę nakładają się wszystkie cieniujące farby, a na przeciwną stronę jasne farby. Farby tu używane przeważnie są tlenkami metalicznemi i to po większéj części nawet też same, jakich używają do farbowania sztrasu. Ponieważ często za pomocą wypalania farby utracają swój ogień i czystość, które przy większych malaturach są niezbędnemi dla podniesienia efektu, przeto mianowicie przy większych obrazach, wystawionych na większe światło, używa się albo szkieł kolorowych, albo przynajmniéj powlekanych i na nich wytwarza się odpowiednie cienie za pomocą nakładania ciemniejszych farb. Teraźniejsze więc malatury szklane są też po części właściwemi malaturami połączonemi ze staremi mozaikami szklanemi. Temu mianowicie wszystkie obrazy szklane zawdzięczają swoje przepyszne i żywe barwy.

Tlenki metaliczne używane jako farby są bardzo rozmaite. Farby białéj w dawnych malaturach prawie nigdy się nie napotyka. W nowszych obrazach wybornie używają jéj, jako domięszkę do tonów mięsistych. W tym celu używają tlenku cynku lub antymonianu potasu. Do malowania na żółto używa się żółtéj farby antymonowéj, a następnie mięszanin z tlenniku żelaza, tlenku cyny, kwasu antymonawego, kw. antymonnego i tlenniku żelaza, lub też chlorku srebra, albo siarku srebra z siarkiem antymonu. Chromian ołowiu i chromian barytu wydają jasno żółte nieprzezroczyste zabarwienie. Do barwy czerwonéj używa się czystego tlenniku żelaznego (rumiana farba licowa), purpury złotéj, lub mięszaniny tlenku złota z dwutlenkiem cyny, chlorkiem srebra. Brunatną barwę otrzymuje się z tlenniku manganu, żółtéj ochry, umbry i chromianu żelaza (*Ferrochromat*). Do czarnéj barwy używa się tlenniku irydu, tlenku platyny, tlenniku kobaltu i tlenniku manganu. Do niebieskiéj tlenniku kobaltu albo azotanu kobaltu i potasu, a do jaśniejszych odcieni mięszaniny tlenniku

kobaltu, tlenku cynku i glinki; nakoniec do zielonéj tlenniku chromu i tlenniku miedzi.

Przy malowaniu na szkle odróżniają się miękkie i twarde farby szklane. Pierwsze nazywane też farbami lakowemi (*Lackfarben*) nie są bardzo łatwo topliwe a zeszkliwiają się w ten sposób, że posiadają nietylko blask i przezroczystość podobnie jakby szkło pomalowaném zostało farbą olejną, ale odznaczają się jeszcze znaczną miękkością. Farbami miękkiemi maluje się tylko na tylnéj stronie obrazu. Główną zaś własnością farb używanych na przedniéj stronie obrazu t. j. farb nadających cienie, jest twardość i półprzezroczystość. Topniki dla tych farb składają się z krzemionki, minii i boraksu. Farba z takim topnikiem najstaranniéj zmięszana, rozciéra się jeszcze z właściwym kitem (spojem) dobrze spływającym z pędzla, silnie przylegającym do szkła i w ogniu całkowicie się ulatniającym bez wzdymania się lub pękania. W nowszych czasach zaczęto używać jeszcze (jako *Vehikel*) olejków eterycznych, a mianowicie terpentyny rektyfikowanéj, jako płynny oléj (*Dünnöl*) i weneckiéj, jako gęsty oléj (*Dicköl*), a prócz tego olejku lawendowego, bergamotowego i gwoździkowego. Na tafle przeznaczoną do pomalowania z jednéj strony nakłada się cały obraz wraz z konturami i cieniami czerwonéj, czarnéj, brunatnéj farby, a następnie z drugiéj strony podkłada we właściwych miejscach iluminujące go farby przezroczyste; albo téż postępuje się tu tak samo jak przy malowaniu olejném, albo nakoniec łączy się te obiedwie metody, używając ich miejscami, zależnie od efektu jaki ma być wywołanym. Wszystkie cienie i kontury wykonane w ciemnych barwach, jak je nazywają w malarstwie podmalowaniem, dokonywają się na przedniéj stronie zwróconéj do patrzącego, a wszystkie miejsca zapełnione przezroczystemi farbami nakładają się z drugiéj strony. Półtony i przejścia nakładają się równie z jednéj jak i z drugiéj strony. W rzadkich tylko wypadkach na pojedynczych miejscach nakładają różne farby z obu stron, aby w ten sposób przy przechodzącém świetle wywołać szczególniejsze odcienia. Tak np. nakładając farbę żółto-złotą z jednéj strony, a purpurową z drugiéj, otrzymuje się szkarłatną barwę, z niebieskiéj i żółtéj zieloną i t. d. Na szkłach powlekanych rozmaite odcienia można wywoływać za pomocą odpowiedniego szlifowania do pewnego stopnia, lub téż aż do białego szkła. W ten sposób otrzymane białe powierzchnie można znów dowolnie malować. Również za pomocą malowania białéj powierzchni powlekanego szkła można otrzymywać rozmaite kolory; i tak np. otrzymuje się ładne zielone zabarwienie, zabarwiając na żółto niebieskie szkło powlekane z białéj strony za pomocą farby srebrnéj. Według dawnéj metody wypalanie pomalowanych szkieł odbywało się w ten sposób, że gotową już taflę kładziono w wannę żelazną między proszek wysuszonego wapna i ogrzewano do czerwoności. W nowszych czasach zaczęto używać do tego pieców muflowych. Dno mufli pokrywa się przynajmniéj na cal proszkiem wapna, a na to dokładnie poziomo kładzie się taflę lecz w ten sposób, aby się nie dotykała ścian mufli; na tę taflę nasypuje się drugą warstwę wapna, którą znów pokrywa się drugą taflą i t. d. aż do połowy wysokości mufli. Ogień potrzebny do wypalenia musi działać na muflę ze wszystkich stron jednakowo. Skoro mufla rozpali się do ciemnéj czerwoności, co zwykle następuje po 6—7 godzinach, a na próbie farby okazują się wybornie stopione i bez wad, wtedy oddala się ogień i muflę pozostawia do swobodnego ostygnięcia, poczém wyjmują się tafle, oczyszczają za pomocą obmywania ciepłą wodą i ostrożnie suszą.

Emalije mleczne, alabastrowe i lodowate. Pod nazwą emalij, pierwotnie przy wyrobie szkła, pojmowano równie bezbarwne jak i zabarwione, lecz zawsze w skutek domięszki tlenku cyny nieprzezroczyste. Według dawniejszych przepisów emaliję otrzymuje się w następujący sposób: ogrzewając w przystępie powietrza

alijaż złożony z 15—18 części cyny i 100 cz. ołowiu, otrzymuje się mięszaninę odpowiednich im dwóch tlenków, którą się proszkuje i odszlamowywa, a następnie stapia z jaką zaprawą szklaną. Podobnego rodzaju emalijowe własności można też szkłu nadawać za pomocą kwasu arsenawego, chlorku srebra, fosforanu wapnia, kryjolitu, fluspatu, glinkanu sodu i strąconego siarczanu barytu.

Powszechnie znane szkło mléczne (*Beinglas*) słabo przeświecającéj mlécznej barwy, zawiera fosforan wapnia pod postacią przepalanych kości, guana, sombrerytu albo fosforytu. Używa się go na daszki do lamp, na skale do termometrów i t. d. Szkło mléczne otrzymuje się dodając do zwyczajnego szkła na wyroby dęte, 10—20 proc. kości przepalonych (lub powyżéj wymienionych mineralnych fosforanów). Po stopieniu szkło takie jest zupełnie bezkolorowém i przezroczystém, lecz nabiera swych przeświecających własności, skoro na cybuchu zacznie być podgrzewaném i mléczne zabarwienie występuje tym silniéj, im częściéj następuje podgrzewanie. Tym sposobem można otrzymywać szkła od zaledwie opalizującéj mlécznéj barwy, aż do zupełnie mocnéj. Szkło takie tém się odznacza, iż ze światła sztucznego przepuszcza tylko promienie czerwone. Podobne do szkła mlécznego ale nieprzezroczyste i znacznie szlachetniejszéj powierzchowności jest szkło alabastrowe albo opalowe, albo niekiedy jeszcze z powodu iż w optyczném zachowywaniu się jest podobném do ziarn ryżu, nazywane jeszcze szkłem ryżowém lub ryżowo-kamiennem (*Reis* lub *Reissteinglas*); lecz ono nie posiada już tego czerwonawego odcienia właściwego szkłu mlécznemu. Szkło alabastrowe nie składa się ze szczególnéj zaprawy, lecz jest tylko właściwym stanem przejściowym szkła bardzo bogatego w krzemionkę, pochwyconym w chwili niezupełnego jeszcze stopienia, tak iż zamącenie powstaje w skutek nierozpuszczonych cząstek. Do wyrobu szkła alabastrowego używa się téj saméj zaprawy, jaka jest używana do wyrobu szkła kryształowego, lecz skoro tylko zaprawa stopioną została, wyjmuje się ją i skrapia. Po stopieniu nowéj ilości dodaje się dawną skropioną część, a oziębioną w ten sposób massę płynną jeszcze przerabia przy jak najniższéj temperaturze. Nieroztopione cząsteczki mogą być tylko mikroskopowéj wielkości, jako niedające się odróżnić ziarnka lub pęcherzyki. I w tém téż leży największa trudność wyrobu takich szkieł, ponieważ wszelkie zanieczyszczenia oddalają się dopiéro w skutek zupełnego przetopienia i oczyszczenia, które tu nie może mieć miejsca. Z poprzedniego łatwo spostrzedz, iż między szkłem alabastrowém, a porcelaną Réaumura, w rzeczywistości niéma żadnéj różnicy.

Szkło kryjolitowe czyli porcelana lana (*Heissgussporcellan*, *hot-cast-porcelain*), nowe szkło niedawno wprowadzone przez Pittsburga, według Williamsa otrzymuje się przetapiając następującą mięszaninę:

krzemionki	67,19 proc.
kryjolitu.	23,84 „
tlenku cynku . . .	8,97 „

Według Cheyneya kryjolit można zastąpić (naturalnie przy zupełnéj zmianie zaprawy) przez fluspat albo glinkan sodu. Benrath (1869 r.) w takiém szkle znalazł:

krzemionki	70,01 proc.
glinki.	10,78 „
tlenku sodu . . .	19,21 „
	100,00 proc.

Szkło kryjolitowe zbliża się już bardzo do francuzkiéj porcelany szklistéj (*Frittenporcellan*).

Szkło agatowe otrzymuje się ogrzewając kawałki różnobarwnego szkła aż do stopienia na gęsto płynną massę, a następnie po zamięszaniu natychmiast przerabiając. Szkło lodowate (*verre craquelé*) używane obecnie do przyozdobień, przedstawia na powierzchni szczeliny jakoby powstałe w skutek naturalnego popękania, otrzymuje się za pomocą zanurzania w wodę jeszcze do czerwoności rozpalonego przedmiotu. Następnie przedmioty takie co do swéj trwałości zabezpieczają się za pomocą podgrzewania, rozmiękczania, i wydymania, przyczém zarazem i rozpękliny szerzéj się roztwierają tak, iż cały przedmiot wygląda jakby wyrób z lodu. Niekiedy wypukłości znajdujące się między rozpadlinkami bywają chropowato oszlifowywane.

Hematinon. Starożytni pod nazwą hematinonu rozumieli massę szklaną używaną do wyrobu naczyń ozdobnych, mozajek i t. d. Już Plinijusz o niéj wspomina, a obecnie bywa dosyć często znajdowaną w wykopaliskach Pompei. Szkło to charakteryzuje się swą czerwoną barwą, któréj odcień leży w skali cieniów i między kolorami cynobru i minji. Jest ono nieprzezroczystém, twardszém od szkła zwyczajnego, dobrze się poleruje, posiada rozłam muszlowy i ciężar wł. 3,5. Przy przetopieniu znika to czerwone zabarwienie i nie można go już przywrócić za pomocą żadnego ze znanych środków. Hematinon nie zawiera cyny i prócz tlenku miedzi żadnego innego ciała barwiącego. Pettenkofer otrzymał hematinon topiąc krzemionkę, wapno, magnezyję paloną, glejtę ołowianą, zendrę miedzianą i zendrę żelazną. Zastępując w mięszaninie część kwasu krzemnego kwasem bornym, otrzymuje się massę, która po wyszlifowaniu i wypolerowaniu przedstawia budowę krystaliczną na tle ciemno czerwoném, prawie czarném. Ponieważ zaś towarzyszące temu niebieskawe dwubarwne migotanie podobném jest do migotania gwiazd na ciemno niebieskiém tle nieba, Pettenkofer więc nazwał massę tę zawierającą boraks astralitem. Obecnie, jak niektórzy utrzymują, w wyrobie hematinonu postąpiono tak dalece, iż nietylko że można go wyrabiać w dowolnéj ilości, ale nawet przy zachowaniu dostatecznych ostrożności odlewać wszelkiego rodzaju tafle i wydymać najrozmaitsze przedmioty. Hematinon daje się z łatwością kształtować, rznąć i szlifować, i odznacza się swą wytrzymałością i twardością.

Szkło awanturynowe. Szkło awanturynowe było pierwotnie otrzymywane tylko na wyspie Murano pod Wenecyją, a obecnie wyrabiają go w znacznéj liczbie fabryk niemieckich, włoskich, austryjackich i francuzkich dla przeróbki na rozmaite wyroby szmuklerskie. Jestto brunatnawa massa szklana, w któréj znajdują się rozsiane krystaliczne łuski miedzi (według Wöhlera, tlenku miedzi według Pettenkofera), nadające jéj szczególną mieniącą powierzchowność. Szkło awanturynowe jest nader łatwo topliwém i nieraz tworzą się żużle miedziane, mające wielkie podobieństwo do szkła awanturynowego. Fremy i Clemandot otrzymali szkło bardzo podobne do awanturynowego, lecz obficiéj zawierające kryształki miedzi w ten sposób, iż mięszaninę 300 cz. szkła potłuczonego, 40 cz. tlenku miedzi i 80 cz. zendry topili przez 12 godzin, a następnie stopioną massę łagodnie studzili. Bawarskie i czeskie huty szklane obecnie dostarczają równie pięknych szkieł awanturynowych, jak przedtém fabryki w Murano. Pettenkofer wprost z hematinonu otrzymywał szkło awanturynowe w ten sposób, iż do stopionéj jego massy dodawał tyle opiłek żelaznych, że prawie połowa tlenniku miedzi została zredukowaną i przy dalszém topieniu zbierała się następnie na dnie tygla jako regulus. Szkło takie świeżo stopione jest zielono-czarne, a przy powolném studzeniu przechodzi następnie we właściwe szkło awanturynowe. Pettenko-

fer sądzi, a jak się zdaje, z zupełną słusznością, że szkło awanturynowe jest mięszaniną zielonego szkła żelaznego z czerwonemi kryształami krzemianu tlenku miedzi i w skutek wzajemnego niszczenia się obydwu barw, następuje nieoznaczone brunatne zabarwienie szkła awanturynowego. Dlatego też tlenek żelaza jest również niezbędnym do wyrobu szkła awanturynowego jak tlenek miedzi, gdyż powierzchowność awanturynu, jest można powiedzieć, pośrednim wypadkiem optycznego działania obudwu. Dlatego zawsze można otrzymać szkło awanturynowe, rozpuszczając w massie szkła niezbyt trudno topliwéj równe ilości tlenków żelaza i miedzi, a następnie studząc massę w warunkach sprzyjających krystalizacyi. Tlenek miedzi przy powolném studzeniu wydziela się w stanie czerwonego krystalicznego połączenia, gdy tlenek żelaza barwiąc massę na zielono pozostaje w rozpuszczeniu. Pelouze za pomocą obfitego dodania chromianu potasu, skutkiem wydzielania się kłaczków chromu otrzymał awanturyn chromowy, szkło, które zresztą A. Wächter już 1849 r. zalecał jako polewę na porcelanę.

Inkrustacyje szklane. Inkrustacyje szklane powstają, jeżeli wypukłe przedmioty ze słabo wypalonéj nie polewanéj gliny lub massy słonińcowéj zawarte zostaną między dwiema rozpalonemi warstewkami szkła ołowianego. Otrzymany w ten sposób przedmiot wygląda jakby był zrobiony z matowanego srebra; matowy ten połysk pochodzi z niewielkiéj ilości powietrza, jaka się znajduje między powierzchnią naczynia glinianego i warstewką szkła. Sztuka wyrobu naczyń inkrustowanych została przypadkiem wynalezioną przez jednego z czeskich fabrykantów, który zauważył srebrny połysk kropli rosy na jakiejś roślinie grzybowatéj. Gdy szkło posiada odpowiednią barwę żółtą, to wyrobiony przedmiot nabiera powierzchowności złota matowanego.

Szkło filigranowe. Szkłem nitkowatém albo petinetowém czyli filigranowém nazywają wyroby z nieprzezroczystych nici lub z włókien szklanych, niekiedy tworzących pewien rodzaj naturalnéj tkaniny. Wyrób ich polega na tém, że pręt szklany okrągły lub kańczaty można bez zmiany jego formy w stanie rozmiękczenia wyciągać na nitki prawie cieńsze jeszcze niż włos. Przy wyrobie przedmiotów petinetowych zanurza się pręt ze szkła zabarwionego lub nieprzezroczystego w szkło przezroczyste, a następnie wyciąga w pręciki grubości pożądanéj do każdorazowego użytku, lub też łączy się naraz liczne takie pręty i wyciąga w pasy lub liny złożone, w których obok siebie przebiegają liczne nici lub włókna. Skręcając takie złożone pasy, w skutek tego pojedyncze nitki przebiegają wkoło siebie śrubowato, otrzymuje się lekko skręcone sznurki. Łącząc znów ze sobą wiele tak zwiniętych sznurków i następnie powtórnie je skręcając, otrzymuje się już pewnego rodzaju walce o podwójnie spiralnym przebiegu ich włókien. Jeżeli zaś takie sznurki ułożyć nie w walce lecz w cylindry i następnie dwa takie cylindry, w których pojedyncze sznurki przebiegają w kierunkach przeciwnych nasunąć na siebie, wtedy otrzymuje się pewien rodzaj kratkowatéj tkaniny. Ponieważ jednak nitki dotykają się tylko w miejscach wypukłych, przeto w głębiéj leżących przestrzeniach pozostaje powietrze zamknięte, które równomiernie rozszerzając się wytwarza okrągłe pęcherzyki znacznie przyczyniające się do upiększenia całości. Te to właśnie pęcherzyki szklane stanowią istotę szkła siatkowanego.

Millefiori. Millefiori przedstawia powszechnie znane wyroby ze szkła kryształowego np. przyciski do papiéru, gałki do lasek i t. d. zawierające wewnątrz swéj massy rozmaitego rodzaju różnobarwne przedmioty. Wyrób szkła millefiorowego polega mniéj więcéj na téj saméj zasadzie, na jakiéj polega wyrób szkła petinetowego. Jeżeli np. pręt ze szkła czerwonego zanurzać kolejno w massę szkła białego, niebieskiego i zielonego, to w przeczęciu poprzecznem przedstawi on czer-

wone jądro otoczone naprzemian białemi i zielonemi pierścieniami. Naciskając taki złożony i rozmiękczony pręt w regularnych odstępach za pomocą kańczastego żelaza, przecięciu nadajemy formę gwiazdy. Wyrób ozdób millefiorowych odbywa się w następujący sposób. Najpierw przygotowywa się tak zwane elementy, t. j. układają się zbiory prętów, które następnie można dowolnie między sobą kombinować. W tym celu weźmy np. krótką i grubą pałeczkę z czerwonego szkła, owińmy ją sześcioma nitkami ze szkła niebieskiego i za pomocą cęgów nadajmy jéj w przecięciu formę trójkąta. Przestrzenie między temi nićmi wypełniają się szkłem zawierającém tlenek cynku, a więc białém nieprzezroczystém tworzącém massę zasadniczą. I tym sposobem nici za pomocą téj massy łączą się w jedną. Rozgrzewając taką pałeczkę do rozmiękczenia, a następnie wyciągając w laseczki do 1,25—2,0 ctm. grubości, wszystkie cząstki odpowiednio zmniejszymy, niezmieniając jednakże wzajemnego ich położenia i przecięcie również przedstawi nam pierwotny rysunek z całą regularnością i ostrością swych konturów. Jeżeli znów podczas wyciągania będziemy pałeczkę nieco skręcać, to otrzymamy tym sposobem spiralne, które znów można jak najrozmaiciéj kombinować i t. d. Elementy następnie za pomocą dłuta i młota dzielą się na krótkie kawałki. Przy zwyczajnych robotach millefiorowych na taflę kryształową silnie rozgrzaną układają się krótkie kawałki (1—2 ctm. grubości) pociętych elementów na większy model, a następnie za pomocą nałożenia na nie drugiéj silnie rozpalonéj tafelki obejmują całkowicie w massę szklaną. Próżne naczynia, flaszki i t. d. najpierw słabiéj się tylko wydymają niż być winny, a dopiéro gdy zabarwione krążki zostały nałożone, powtórnie zanurzają się w stopione szkło i ostatecznie rozdymają, albo też krążki pomieszczają się między rzeczywiście podwójnemi ścianami. Najulubieńszemi millefiorowemi wyrobami są czeskie kuliste przyciski, zawierające w swém wnętrzu kwiaty lub różne pstre przedmioty. Otrzymują się one w następujący sposób: po ułożeniu krążków elementowych w odpowiednie formy, przyciska się je massą gęstopłynnego szkła nabranego na żelazny pręt, następnie wszystko powtórnie zanurza się w stopioną massę, aby całość przybrała formę kulistą, a po stężeniu i ostudzeniu jeźli tego okazuje się jeszcze potrzeba, to przez szlifowanie nadaje się jéj właściwą formę.

Perły szklane. Odróżniają dwa rodzaje fałszywych czyli szklanych pereł, mianowicie pełne czyli topione i puste czyli dęte. Piérwsze niekiedy nazywają też weneckiemi, ponieważ pierwotnie wyrabiane były głównie w Wenecyi. Do wyrobu małych pereł weneckich używa się rurek szklanych wyrabianych na wyspie Murano pod Wenecyją, mających około 1 ctm. średnicy, a których otwór wewnętrzny wynosi zaledwie $^1/_3$ ich grubości. Te rurki składają się po części z białego szkła mlécznego, a po części ze szkła emalijowego, otrzymywanego w skutek dodania tlenku cyny, które za pomocą domięszania różnych tlenków metalicznych można zabarwić na wszelkie możliwe kolory [1]).

---

[1]) Od czasu odkrycia Ameryki i drogi morskiéj około przylądka Dobréj Nadziei, handel ogólny przeszedł z włoskich rzeczypospolitych w obce ręce na inne targi europejskie i na nich weneckie perły zaczęły się coraz więcej pokazywać, a następnie rozchodzić po targach całego świata. I tak np. dziś znaczna ich część idzie do Amsterdamu i Liwerpoolu, zkąd znów wywożone zostają do Ameryki, osad angielskich i holenderskich. Nadzwyczajnie wielkie ilości tych pereł przechodzą do Afryki, gdzie Europejczykom służą za nader wygodny materyjał do zamiany na tamtejsze produkty. I tak np. Francyja w swoich prowincyjach w Senegalu wymienia je na piasek złoty, ambrę, drogie drzewa, futra, gumę i t. d. Prócz tego sama Francyja spotrzebowywa znaczne ilości pereł weneckich wyrabiając z nich woreczki, paski i t. d. Portugalczycy i Hiszpanie, którzy niegdyś spotrzebowywali znaczne ilości tych pereł dla swych kolonii, dziś używają ich mniéj. Znaczny za to ich wywóz jest do Niemiec. Handel temi perłami do Rossyi

Pełne perły. Aby z takich rurek wyrobić perły, najpierw rozdziela się je na małe kawałki, które się odsiewają. Lecz tym sposobem nie otrzymuje się kawałków okrągłych, tylko po większéj części cylinderki o ostrych brzegach wymagające jeszcze obrównania, ponieważ przerzynałyby nici. W tym celu wsypuje się je do naczynia zawierającego proszek węgla i mięsza. Węgiel służy tu do wypełniania otworków, aby się nie zasklepiły podczas mięszania. Następnie pomieszcza się je w naczyniach żelaznych o płaskiém dnie, rozgrzanych prawie do czerwoności i bezprzestannie mięsza żelaznym szpadlem. Za pomocą téj roboty ostre brzegi rozszerzają się i wygładzają, a skoro to nastąpiło, następuje studzenie, przemywanie czystą wodą przy ciągłém mięszaniu i suszenie. W większéj liczbie hut obecnie ostre kawałki szkła obrównywają ponad ogniem w przyrządach podobnych do młynków do palenia kawy. Przedtém jednak robotnik pomieszcza je w tak zwaném *Siribiti* t. j. mięszaninie węgla z wapnem starannie roztartéj na proszek i zwilżonéj wodą. Starannie mięszając je rękami, napełnia się ich otworki tą mięszaniną. Aby zaś podczas mięszania w bębnach uchronić je od zlepiania się, dodają delikatnego, lecz bardzo trudno topliwego piasku, który na brzegach morza Adryjatyckiego znajduje się w obfitéj ilości. Niedostatek tego piasku w innych miejscowościach jest prawdziwą dogodnością dla fabryk weneckich, ponieważ transport znaczniejszych jego ilości przedstawia za wielkie koszta. Zależnie od barwy i rodzaju pereł dodaje się mniejsze lub większe ilości mięszaniny tego piasku z węglem, następnie młynek zamyka, obraca i ogrzewa w umyślnym do tego piecyku. Obracanie bywa prędsze lub wolniejsze i płomień mocniejszy lub słabszy, zależnie od własności szkła i chwilowego stanu massy. Od czasu do czasu wyjmuje się próbę, aby zobaczyć czy perły dostatecznie się już obrównały, a skoro to nastąpiło przesypuje się je do żelaznego lub miedzianego naczynia i jeszcze czas jaki mięsza żelaznym szpadlem. Po ostudzeniu wysypują się perły na delikatne sito i tym sposobem oddzielają od domięszek. Aby jednak uwolnić je także od mięszaniny zatykającéj ich otworki, wsypuje się je do worka, który robotnik chwyta za oba końce i silnie wstrząsa. Urządzenie bębnów i całe to postępowanie jest pomysłem Luigi Pusinicha z r. 1817, lecz gdy początkowo obrównywano na raz nie więcéj jak 7—8 kilogrm.

---

ma swoje centralne punkta we Lwowie i w Brodach, gdy tymczasem Konstantynopol pośredniczy w ich wywozie do Persyi, Armenii i innych części Azyi. Dla krajów wschodniej Afryki Aleksandryja jest najważniejszym targiem pereł weneckich, gdzie znów do Berberyi nietylko przybywają perły weneckie dla krajów północno-afrykańskich, lecz ztamtąd bywają nawet za pomocą karawan rozwożone w głąb Afryki. Wywóz pereł z Wenecyi w 1868 r. dosięgał wartości 7,755,000 fr., a w 1870 r. 6,925,000 fr. w 1873 r. 7,206,900 fr., a 1874 r. 7,838,000 fr.; z tego wywieziono do:

Bombaju, Kalkuty, Singapory	1,860,000 fr.
Anglii.	1,470,000 „
Zanzibaru i wschodniéj Afryki	650,000 „
Północnéj Ameryki	570,000 „
Niemiec, Danii, Szwecyi	560,000 „
Zachodniéj Afryki	520,000 „
Francyi, Belgii, Holandyi	467,000 „
Południowéj Ameryki	430,000 „
Konstantynopolu, brzegów Czarn. morza.	425,000 „
Egiptu, Tripolis, Moroko	375,000 „
Rossyi	280,000 „
Włoch	78,000 „
Hiszpanii, Portugalii	75,000 „
Jawy, Sumatry	78,000 „
	7,838,000 fr.

pereł, to dziś można już odrazu obrównywać 14—16 kilogrm. Po obrównaniu perły przechodzą do rąk innych robotników, którzy je sortują, a szczególniéj oddzielają doskonale kulisto obrównane od mniéj regularnych. W tym celu wysypują je na stoły gładko wypolerowane i cokolwiek pochylone i lekko niemi wstrząsają. Wtedy zupełnie kuliste staczają się naprzód i spadają w podstawione naczynie. Daléj perły przechodzą do rąk robotników, którzy je polerują, a to odbywa się za pomocą wstrząsania ich w workach z otrębami zbożowemi, a uwolnione od nich nawlekają się na sznurki, lecz tę robotę odbywają już kobiéty. Robotnica wsypuje perły do kwadratowego naczynia i zanurza w niego wiązkę igieł, trzymając je równomiernie rozdzielone w ręku. Każda igła choćby najcieńsza posiada przewleczoną nitkę. Zebrawszy już dosyć pereł na igły przesuwa je na nici i powtórnie igły zanurza w perły. Nici w tym celu używane do pereł najdrobniejszych i najlepszych są jedwabne, do innych ze lnu angielskiego.

W górach bawarskich (*Fichtelgebirge*) i w czeskich okręgach szklarskich otrzymują tak zwane p e r ł y z w i j a n e w ten sposób, że robotnik zanurza długi pręcik żelazny ostrokręgowato zakończony i oblepiony gliną w stopione szkło, a nabrawszy dostateczną jego ilość obraca pręt tak długo, aż massa szklana przybierze postać kulistą, a po skrzepnięciu odtrącona od pręta tworzy perłę.

Perły dęte. Całkiem różne od pereł weneckich są tak zwane p e r ł y p r ó ż n e albo d ę t e, które co się tyczy blasku, kształtu, barwy i gładkości bardzo zbliżają się do pereł właściwych, a wynalezione zostały w r. 1656 przez mnicha francuzkiego niejakiego J a q u i n, który zauważył że z wody używanéj do mycia karpiów (*Cyprinus alburnus, ablettes*), pozostawionéj w spokoju, zbiera się osad składający się z łusk brzusznych i posiadający najpiękniejszy blask perłowy. To spostrzeżenie dało piérwszą myśl wyrobu pereł sztucznych. J a q u i n nałuskał ryb, a otrzymaną tym sposobem mięszaninę ich łusk z wodą nazwał e s e n c y j ą p e r e ł w s c h o d n i c h (*Essence d'orient*) [1]). Początkowo powlekał nią kulki z gipsu lub innéj jakiéj skrzepłéj brei. Ponieważ jednak ta powłoczka za ogrzaniem lub zwilgoceniem oddzielała się od nich, dlatego téż wkrótce wpadł na myśl, aby kulki szklane wewnątrz podobnie jak zwierciadła pokrywać tą esencyją. W ten téż sposób dziś jeszcze wyrabiają fałszywe perły.

Perły dęte posiadają albo formę oliwek, albo kulistą, albo migdałowatą, albo nakoniec są płaskie i bywają wydymane z rurek szklanych rozmaitéj grubości. Wyłamywanie otworków odbywa się za pomocą samych rurek, z których naprzemiany jedną zawsze przytapia się do sformowanéj już perły. Najwięcéj pereł robi się okrągłych. Tak zwane perły wole albo wyrostkowe (*Kropfperlen*) otrzymują się w ten sposób, że robotnik dotykając się perły rozgrzaną rurką, ściankę jéj wyciąga w jedną stronę, lub nagrzewając pojedyncze jéj punkta i wydymając wypukłości. Skoro perły są już tak zrobione, powleka się je wewnątrz esencyją. Potrzeba przeszło 4,000 ryb, aby otrzymać 1 funt łusek, które wydają nie więcéj jak 120 grm. esencyi perłowéj. Również dla otrzymania jednego funta téj esencyi potrzeba 18—20,000 ryb. Łuskają się tylko łuski srebrzysto białe, rozmiękcza się je przez kilka godzin w wodzie dla oddalenia znajdującego się na nich szlamu, a następnie pomieszcza w moździerzu i z kwandrans rozciéra z wodą, przez płótno ciecz wyciska i pozostawia w spokoju. Wtedy esencyja perłowa osadza się na dnie i po nowém przemyciu wodą, zmięszana z amonijakiem i karukiem, przechowywa. Amonijak ma chronić esencyję od psucia się.

---

[1]) Substancyja nadająca połysk perłom ma być identyczną z guaniną.

Aby wnętrze pereł napuścić tą esencyją, wciąga się ją w rurkę szklaną zakończoną rurką włoskowatą, którą następnie wkłada się w otwór perły i wdmuchuje cokolwiek cieczy. Tak naładowaną perłę obraca się na wszystkie strony, aby po jéj całém wnętrzu rozlać esencyję, poczém wrzuca do sita opatrzonego dnem z pergaminu i mięsza wraz z innemi perłami aż do wyschnięcia. Daléj przechodzą perły do suszarni. Aby je uczynić trwalszemi i cięższemi, a massę perłową silniéj umocować napełnia się je woskiem, który następnie przedziurawia się, a perły nawlekają na nici. W perły czerwone mające naśladować korale, w żółte lub innéj barwy napuszczają różnych farb zarobionych z gumą arabską, a w perły markasytowe lub zwierciadłowe mające połysk—metalicznych rozmaitych alijażów.

Hyjalografija. Sztuka wygryzania szkła została wynalezioną w Norymberdze w r. 1670, przez Henryka Schwankardt (albo Schwanhard). Odbywa się to w następujący sposób: za oblaniem proszku fluspatu kwasem siarczanym stężonym i lekkiém podgrzewaniem wydzielają się pary kwasu fluowodornego (FlH), które spotykając się ze szkłem działają na nie w ten sposób, że fluor łączy się z krzemem i uchodzi jako fluorek krzemu $SiFl_4$ pod postacią gazu, a tlen od krzemu z krzemionki tworzy wodę; działanie to można wyrazić następującém równaniem:

$$SiO_2 + 4FlH = SiFl_4 + 2H_2O.$$

Pozostałe zaś części składowe szkła pozostają w miejscach nagryzionych jako pulchny proszek, który z łatwością można oddalić. Piérwsza myśl wygryzania rysunków na taflach szklanych, a kwalifikujących się do odciskania, pochodzi od Hanna z Warszawy (1829) [1]. W piętnaście lat późniéj szkłorytnictwo czyli hyjalografija w zastosowaniu do druku nanowo podniesioném zostało przez Böttgera i Bromeisa, a daléj rozwiniętém przez Auera kierującego cesarsko-królewską drukarnią w Wiedniu. Do wygryzania na szkle nie można używać téj saméj powlekającéj massy (*Aetzungen*), jakiéj się używa przy rysowaniu na metalowych taflach, gdyż z łatwością ulega ona działaniu kwasu fluowodornego. Według Piila najodpowiedniejszą do tego zaprawę otrzymuje się rozpuszczając w olejku terpentynowym stopioną mięszaninę asfaltu z olbrotem (*Strichgrund*), albo rozpuszczając mięszaninę 1 cz. asfaltu z 1 cz. kalafonii w takiéj ilości olejku terpentynowego, iżby cała massa przybrać mogła mniéj więcéj konsystencyję syropu (*Deckgrund*). Tafla przeznaczona do nagryzania powleka się taką zaprawą, rysuje na niéj żądany rysunek, a następnie otacza brzegiem z wosku lub ramami drewnianemi pokrytemi woskiem tak, aby na taflę można było nalać kwas fluowodorny, na działanie którego tafla wystawia się tak długo, aż najdelikatniejsze strychy zostaną dostatecznie odznaczone. Wtedy zléwa się kwas fluowodorny, obmywa taflę wodą, suszy, a następnie głębiéj wygryzione miejsca pokrywa ochronną massą (*Aetzgrund*), a na miejsca przeznaczone do dalszego wygryzania naléwa się nową ilość kwasu fluowodornego. Powtarzając prawidłowo tę robotę otrzymuje się pożądane ogładzenie i głębokość pojedynczych linij. Gdy według Böttgera i Bromeisa wobec dokładnéj jednorodności massy szklanéj nie potrzeba się tyle obawiać podgryzania się kwasu fluowodornego w niewyryte miejsca, jak np. przy rytowaniu na stali lub miedzi, to w Wiedniu znów zauważono, że właśnie kwas fluowodorny więcéj jak jakikolwiek inny środek gryzący posiada własność wciskania się (*einzukeilen*) między taflę i massę ją pokrywającą (*Aetzgrund*). I to nawet uważać należy za najgłówniejszą przyczynę tego, że szkłorytnictwo dotąd nie znalazło

[1] Zasłużonego w Warszawie chemika i dyrektora mennicy.

żadnego ważniejszego zastosowania. Wygryzioną taflę od pokrywającéj ją massy uwalnia się za pomocą podgrzewania i obmywania olejkiem terpentynowym. Do odciskania wygryzionych rysunków szczególniéj nadaje się prassa litograficzna. Aby tafla nie pękała podczas odciskania, nakitowywa się ją na taflę drewnianą lub żelazną. Na kit do większych tafli używają mięszaniny świeżo wypalonego gipsu z klejem, a do mniejszych z korzyścią daje się zastosować mięszanina smoły z bolusem. Odciśnięte z tafli rysunki są nader czyste i delikatne, jednak brak im pewnéj twardości i siły, co przy szkle trudno jest usunąć, gdy tymczasem przy użyciu miedzi lub stali z łatwością temu można zaradzić. Jeżeli jednak szkło nie zdaje się kwalifikować do przedmiotów sztuki, to jednak z korzyścią mogłoby być zastosowaném do wyrobu mapp, banknotów i t. d. Wyrzynanie szkła w dekoracyjnych celach również odbywa się przy pomocy kwasu fluowodornego. Według metody Tessié du Motay i Maréchala w Metz, najlepiéj otrzymywać kwas fluowodorny z kąpieli złożonéj z 250 grm. kwaśnego fluorku potasu *(Fluorwasserstoff-Fluorkalium)*, 1 litra wody i 250 grm. zwyczajnego kwasu solnego. Do matowego wygryzania i pisania na szkle Kessler zaleca roztwór fluorku amonu, który też rzeczywiście oddaje bardzo wielkie usługi przy wyrzynaniu napisów na cylindrach, butelkach, rurach i t. d. Podług E. Dodé (1873) również i kwas borny może znaleźć zastosowanie do wygryzania szkła.

C. Tilghman zastosowywa do nagryzania szkła strumień piasku wyrzucanego siłą pary (*Sandstrahlgebläse*). Miejsca nie mające być zmatowanemi pokrywają się szablonami z kauczuku, żelaza i t. p. Tym sposobem można bardzo prędko szkła matować i większe rysunki bardzo dokładne wykonywać; tylko tam, gdzie wymagana jest wielka dokładność i drobny rysunek, sposób ten musi ustąpić dawnemu t. j. za pomocą fluowodoru.

Ceramika.

Glina i jéj przerabianie. Feldspat.

Do najważniejszych krzemianów [1]) występujących w naturze należą feldspaty, tworzące ważną składową część wielu skał, a mianowicie gnejsów, granitów i porfirów. Z feldspatu, miki i kwarcu przeważnie składa się warstwa skał pierwotnych, stanowiących najpierwszą skorupę ziemską. Feldspat potasowy nazywa się ortoklazem (65,4 proc. krzemionki, 18,0 proc. glinki i 16,6 proc. tlenku potasu); jeżeli potas jest zastąpiony sodem, to feldspat taki nazywa się albitem. Wiele feldspatów zawierają (według Alex. Mitscherlicha) 0,4—2,25 proc. barytu. Jeżeli feldspaty (albo niektóre odmiany amfibolu i piroksenu) działaniem wody, kwasu węglanego i zmian temperatury ulegają rozkładowi czyli, jak się w tym razie mówi, wietrzeją, to wydziela się krzemian potasu, który rozpuszczony w wodzie zostaje po części pochłanianym przez rośliny, prawdopodobnie stanowiąc główne źródło potasu znajdowanego w popiołach roślinnych, a po części działaniem kwasu węglanego rozkłada się, osadzając krzemionkę, gdy powstały węglan potasu przechodzi do roztworu. Skutkiem tych rozkładów, osad zawsze zawiera swobodną krzemionkę (rozpuszczalną w wodanie potasu), która niekiedy jest powodem tworzenia się

[1]) Wzory chemiczne krzemianów naturalnych można znaleźć w dziele K. Haushofera: *Die Constitution der natürlichen Silicate* (Braunschweig, 1874).

opalu, chalcedonu lub rogowca [1]). Nakoniec pozostający jeszcze przy tym roz-
Glina. kładzie krzemian glinki stanowi najważniejszą składową część tego co nazywamy g l i n ą. Ta ostatnia jednak na miejscu s w e g o p o w s t a w a n i a przedstawia tylko bardzo słabo plastyczną massę, którą nazywają k a o l i n e m albo g l i n k ą p o r c e l a n o w ą. Kaolin często bywa znajdowanym śród szczątków skał pierwotnych pomięszany z kwarcem lub miką, co wykazuje jego pochodzenie z feldspatów, składających pewien rodzaj granitu, porfiru i t. d. Skoro taka glina porcelanowa odpławiona prądem wody znów się osadzi, tworzy wówczas plastyczną zwyczajną glinę. Chemiczny skład rozmaitych kaolinów i glin jest bardzo różny, choćby już z tego powodu, że oprócz właściwéj plastycznéj substancyi zawierają one jeszcze rozmaite powyżéj wzmiankowane mechaniczne domięszki. Skoro jednak oddalimy te ostatnie jużto za pomocą szlamowania, już téż za pomocą krótkiego wygotowania z ługiem potażu gryzącego (w skutek czego oddala się swobodną krzemionkę), w największéj liczbie przypadków znajdujemy, że owa plastyczna massa na 2 cząstki krzemionki zawiera 1 cząstkę glinki i 2 cz. wody; ilość zaś swobodnego kwasu krzemnego bywa od 1—14 proc.

Wietrzenie feldspatów można przedstawić w następujący sposób:

$$1 \text{ cząstka feldspatu (np.) } Si_3O_8KAl, \text{ albo } \left.\begin{matrix}3\,Si\\ AlK\end{matrix}\right\}O_2$$

działaniem wody wydaje:

1 cząstkę ziemi porcelanowéj (kaolinu)—$Si_2Al_2O_7$
i 1 „ kwaśnego krzemianu potasu $Si_4O_9K_2$ t. j.

$$\left.\begin{matrix}Si_3\\ 2\,Al\\ K\end{matrix}\right\}O_8 + 2H_2O = Si_4O_9K_2 + (Si_2Al_2O_7 + 2H_2O = 2SiO_2 + Al_2O_3 + 2H_2O).$$

Ten zaś ostatni (t. j. kwaśny krzemian potasu) prawdopodobnie rozkłada się w ten sposób, że wydziela się krzemionka i powstaje pewien rodzaj połączenia rozpuszczalnego w wodzie, podobnego w swym składzie do szkła wodnego. Bardziéj znane miejscowości w których natrafiono na z i e m i ę p o r c e l a n o w ą w massach odpowiednich do eksploatacyi są następujące: 1) w królestwie bawarskiém okolice Aschaffenburga (Spessart), daléj Stollberg, Diendorf, Oberedsdorf i kilka innych miejsc w okręgu górnéj Frankonii (Schwefelgosse, Brand, Niderlamitz, Göpfersgrün) i w górnym Palatynacie (Beratzhausen i Ehefeld pod Ambergiem). Tak zwana pasawska ziemia porcelanowa pochodzi z Wegscheid w dolnéj Bawaryi, powstała w skutek zwietrzenia gnejsu (według F u c h s a spatu porcelanowego) i jest materyjałem dla fabryki porcelany w Norymberdze; 2) w Prusach Morl i Trotha pod Hallą z rozkładu porfirów dostarczają materyjału dla fabryki porcelany w Berlinie; 3) w Saksonii pod Schneebergiem (obecnie wyczerpane) i Meissen. Piérwsza powstała w skutek zwietrzenia granitów, druga w skutek zwietrzenia porfirów. W Meissen przerabiają ziemię porcelanową z Zeidlitz; 4) w państwie węgiersko-austryjackiém Zeidlitz pod Karlsbadem w Czechach, Brenditz na Morawach i Prinzdorf w Węgrzech; 5) we Francyi St. Yrieux pod Limoges rozłożone skały gnejsowe; 6) w Anglii St. Austle w Cornwallis zwietrzały granit. Tak zwany *cornisch stone*, który w garncarskich okolicach Anglii gra ważną rolę, jest nawpół

[1]) Tak np. w ziemi porcelanowéj w Oberzell pod Passową, znajdują się węzły opalu i półopalu. Także tak zwany w ę z ł o w i e c (*Knollenstein*) z okolic Hali prawdopodobnie powstał w podobny sposób.

zwietrzałym pegmatytem t. j. skałą złożoną z ortoklazu i kwarcu. Znajduje się on w Tregoning-Hill pod Helstone i odznacza się obecnością znaczniejszéj ilości krzemianu potasu, ztąd téż można go używać i do glazury; 7) w Chinach.

Już z natury rzeczy wypada, że zależnie od rodzaju skały z któréj glina powstała, zanieczyszczoną być ona musi rozmaitemi w niéj obcemi substancyjami. Od ilości właśnie i jakości tych ciał, równie jak od stosunku najważniejszych składowych części gliny (t. j. krzemionki i glinki), pochodzą różnice własności glin. Zanieczyszczenia natrafiane w gorszych gatunkach gliny są następujące: piasek (jużto jako piasek kwarcowy, już téż jako krzemionka rozpuszczalna w potażu lub nakoniec jako okruchy nierozłożonych minerałów), połączenia barytu, węglany magnezu i wapnia, tlennik żelaza, siarek żelaza i organiczne pozostałości. Glina występująca w młodszych formacyjach, a mianowicie na gruncie napływowym, natrafia się nierównie częściéj niż ziemia porcelanowa.

Własności gliny. Do technicznéj przeróbki najważniejsze własności gliny są: barwa, plastyczność, spoistość i ogniotrwałość. W stanie naturalnym barwa gliny bywa białawą, żółtawą, niebieskawą, albo siwawo-niebieskawą. Czysta glina jest białą, a barwy jéj pochodzą od zanieczyszczeń. Biała glina zawierająca niewielkie ilości tlenniku żelaza, po wypaleniu staje się żółtawą lub czerwonawą, jeśli zaś jéj barwa pochodzi od zanieczyszczenia ciałami organicznemi, to po wypaleniu w skutek rozkładu i ulotnienia się tych substancyj, niekiedy staje się białą. Inne znów rodzaje gliny za pomocą wypalania inaczéj zmieniają swą barwę, najczęściéj jednak stają się czerwonawémi lub czerwonawożółtawémi. Delikatniejsze przedmioty wyrabiają się tylko z gliny wypalającéj się na biało.

Plastyczność. Glina chciwie pochłania wodę, tworząc z nią ciągłą, spójną massę, która daje się urabiać w pewne formy czyli jest plastyczną i nadaje się do wyrobu delikatnych odcisków. Widocznie, że mniejszy lub większy stopień plastyczności gliny jest zależnym od ilości właściwéj gliny plastycznéj i zmniejsza się skoro ilość obcych domięszek, szkodzących plastyczności się zwiększy. Plastyczność jednak najmocniéj można zwiększyć, dodając odpowiednią ilość piasku, mniéj już przy pomocy wapna, a najmniéj tlennikiem żelaza. Gliny najbardziéj plastyczne nazywają t ł u s t e m i albo d ł u g i e m i (*lang*), ponieważ zarobione, tworzą spójną massę, łatwo dającą się rozciągać bez zerwania; przeważnie zaś c h u d e m i albo k r ó t k i c e m i (*kurtz*), glinami nazywają zarabiające się na chropowatą massę, łatwo rwącą się i mało plastyczną. Wszystkie gatunki glin kurczą się równie przy suszeniu jak i przy wypalaniu i ztąd pochodzi, że wyrobione z nich przedmioty albo się paczą, albo nawet pękają. Jedna i taż sama glina kurczy się témbardziéj, im była wilgotniejsza i im dłużéj zostaje wystawioną na działanie wysokiéj temperatury. Gliny tłuste kurczą się więcéj niż chude. Zmniejszenie powierzchni w skutek kurczenia się wynosi od 11—31 proc., a zmniejszenie objętości od 20—43 proc. W skutek wypalania spójność i twardość gliny wzrastają niekiedy do tego stopnia, iż wypalona glina ze stalą wydaje iskry, traci jednakże już przytém własność wydawania z wodą massy plastycznéj. Czysta glina (krzemian glinki) sama przez się nie jest topliwą. Według doświadczeń E. R i c h t e r a (1868 r.) nietopliwość gliny największą jest w razie obecności magnezyi, mniéj już w razie obecności wapna, jeszcze mniéj tlenniku żelaza, a najmniéj w obec potażu. Rozumié się samo przez się, że topliwéj gliny nie można używać do wyrobu bardzo twardych przedmiotów, które, jak np. porcelana lub cegły ogniotrwałe i tygle, mają wytrzymywać działanie wysokiéj temperatury. Niektóre gatunki trudno topliwéj lub ogniotrwałéj gliny, przy najwyższéj temperaturze hutniczéj ulegają zsiąkiwaniu się (*Zusammensintern*), przyczém massa wydaje się tak, jakby się miała stopić i nie przylega już więcéj do języka. Przy wyrobie niektórych

przedmiotów glinianych, niekiedy umyślnie ułatwia się takie zsiąkiwanie za pomocą dodania odpowiednich topników.

Rodzaje gliu. Gliny będące przedmiotem ceramiki zwykle dzielą w następujący sposób:

1) ogniotrwałe (ziemia porcelanowa i glina plastyczna),
2) topliwe (zwyczajna glina garncarska, foluszowa),
3) wapniste albo burzące się (margiel),
4) gliny ochrowe (lubryka, bolus).

Obok powyżéj wymienionéj ziemi porcelanowéj (kaolinu), g l i n a o g n i o t r w a ł a (fajkowa, plastyczna) jest najważniejszym rodzajem gliny; bywa ona rozmaicie zabarwioną, bardzo ciągłą, w wysokim stopniu plastyczną, wypala się na biało i nie topi się w ogniu pieców do porcelany. Zwykle występuje w formacyjach trzeciorzędowych wraz z różnemi innemi rodzajami gliny, piasku kwarcowego lub nawet pokładów węgla brunatnego. Dla praktyki jest bardzo ważném nie zapominać o tém, że często gliny nietylko z tych samych pokładów, ale nawet z jednéj i téj saméj kopalni posiadają rozmaitą topliwość i wytrzymałość na działanie ognia i w ostatnich czasach szczególniéj C. B i s c h o f, O t t o (starszy) i T h. R i c h t e r ze strony naukowo doświadczalnéj, a A. T ü r r s c h m i d t ze strony praktycznéj starali się przyczyny tego wykazać. Najbardziéj znane pokłady są przy Klingenbergu nad Menem (dolna Frankonija), nad Renem (Koblencyja, Kolonija, Lautersheim i Vallendar), Wiesloch w Badeńskiém, Budzisław na Szlązku, Schwarzenfeld (pod Schwandorfem), Amberg, Kemnath i Mitterteich w Bawaryi, Grossalmerode w Hessyi, Colditz i Hubertusburg w Saksonii, Einberg pod Koburgiem, okolice Namur w Belgii, Dreux we Francyi, Devonshire i Stourbrigde w Anglii.

Następujące analizy przedstawiają skład kilku glin ogniotrwałych, a mianowicie: 1) z Almerode w Kurhessyi (tygle do topienia); 2) Schildorf pod Passawą (tygle grafitowe); 3) Einberg pod Koburgiem (kapsle porcelanowe i cegły ogniotrwałe); 4) Stourbrigde; 5) Newcastle (cegły ogniotrwałe).

	1.	2.	3.	4.	5.
krzemionki	47,50	47,79	53,00	63,30	55,50
glinki	34,37	28,10	27,00	23,30	27,75
wapna	0,50	2,00	1,25	0,73	0,67
magnezyi	1,00	—	—	—	0,75
tlenniku żelaza . . .	1,24	6,55	1,75	1,80	2,01
wody	14,00	16,50	—	10,30	10,53

Glina garncarska. G l i n a g a r n c a r s k a posiada większą część zewnętrznych własności gliny plastycznéj; wiele jéj rodzajów zarabia się z wodą i tworzy massę dosyć ciągłą, lecz łatwo rozkruszającą się i pod wodą znacznie łatwiéj rozpadającą się. Często glina garncarska bywa mocno zabarwioną i nawet po wypaleniu nie staje się białą. Najczęściéj burzy się już od działania kwasu solnego, stanowiąc niejako przejście do marglu. Skutkiem tego iż zawiera wapno i tlennik żelaza jest topliwą i zależnie od ilości tych domięszek topi się przy wyższéj lub niższéj temperaturze na massę żużlowatą, ciemno zabarwioną. Szczególniéj napotyka się w najmłodszych pokładach skorupy ziemskiéj, często występując już nawet na jéj powierzchni, niekiedy znów w potężnych pokładach w formacyjach trzeciorzędowych i warstwowych. Czasami znajdują się w niéj resztki organiczne: piryt żelazny, gips i sferosyderyt nerkowaty i gliniasty.

Glina folarska. G l i n a f o l a r s k a albo f o l u s z o w a lub w a ł k i e r s k a (*Walkererde*) jest miękką, kruchą massą, pochodzącą z wywietrzenia dijorytów

i łupków dijorytowych. Z wodą rozpada się na delikatny proszek, nie tworząc jednak gęstwy plastycznéj, lecz za to chciwie pochłania tłuszcze i na téj to głównie własności polega jéj zastosowanie do wywabiania plam i czyszczenia sukna (*Walken des Tuches*) i t. d. Znajduje się pod Riegate w Surrey i pod Maidstone w Kent; daléj występuje w Vaels pod Akwizgranem, Rosswein w Saksonii, w Hessyi (niedaleko Kassel) w Czechach, na Szlązku, na Morawach i Styryi. Nadto używają jéj jeszcze przy wyrobie papierów kolorowych i obić papiérowych jako domięszkę do ultramaryny w skutek polecenia J. Philippsa w Kolonii, używa się jako środek wyjaśniający do miodu, tłuszczów i olejów.

Margiel. Margiel jest mechaniczną mięszaniną gliny z węglanem wapnia, prócz tego zawierającą jeszcze piasek (margiel piaskowy) i inne przypadkowe domięszki. Margiel, w którym węglan wapnia przeważa, nazywa się wapieniem marglowatym; w którym przewaga wapienia jest bardzo słaba nazywa się marglem wapnistym, a zawierający więcéj gliny niż węglanu wapnia marglem gliniastym. Z wodą rozpada się na proszek, tworząc mazistą lecz niespójną massę. Z kwasami mocno się burzy, przyczém rozpuszcza się zwykle więcéj niż jego połowa co do wagi; łatwo się topi. Margiel szczególniéj napotyka się w młodszych pokładach osadowych, a mianowicie w piaskowcu pstrym, kajprze, a także lijasie i formacyi kredowéj. Niektórych odmian marglu używają do wyrobów garncarskich, nie mających być silnie wypalanemi. Najważniejszém jednak jest jego zastowanie do gospodarstwa rolnego jako nawóz.

Glina ceglarska. Glina ceglarska (*Lehm*, *Löss*) stanowi przejście od gliny do piasku. Jestto glina pomięszana z piaskiem kwarcowym, mniejszą lub większą ilością ochry żelaznéj, a niekiedy nawet i wapna; posiada barwę żółtawą lub właściwą brunatnawą (ceglastą) po wypaleniu przechodzącą w czerwoną. Z wodą tworzy massę słabo plastyczną i jest mało wytrzymałą na działanie wyższéj temperatury. Jestto rodzaj gliny trafiający się najczęściéj, a ponieważ występuje szczególniéj w najmłodszych pokładach tuż pod powierzchnią ziemi, przeto wywiera wielki wpływ na pulchność gruntu. Bardzo podobnym do gliny jest tak zwany letten, występujący często w formacyjach napływowych i osadowych, również jak i napotykany w krajach nadreńskich tak zwany löss, jest téż tylko pewnym rodzajem delikatnéj gliny. Glina ceglarska oprócz do wyrobu cegieł używa się jeszcze, a mianowicie z dodatkiem słomy, do wylepiania i budowy ścian, ognisk i kominów, jakkolwiek w tym ostatnim razie nie spaja cegieł, podobnie jak zaprawa wapienna, lecz tylko służy do zatykania.

Bolus, ochrę, albo lubrykę (*Röthel*), będącą mięszaniną gliny z ochrą żelazną czyli tlennikiem żelaza, jako mającą w Niemczech i u nas niewielkie zastosowanie przy wyrobach właściwie glinianych, można tu pominąć bez dalszych uwag.

Ziemia wymoczkowa. W dodatku tu jeszcze wypada wspomnieć o tak zwanéj ziemi wymoczkowéj (iłkrzemionkowy, *(Kieselguhr)*, która, występując obficie, szczególniéj pod Oberohe w Hanowerskiém, używa się w ogromnych ilościach do wyrobu dynamitu, ultramaryny, szkła wodnego, emalij i polew, proszków do polerowania i szlifowania, do laku, papiéru i mydła, do lekkich cegieł, kitu kamiennego i t. d. Nakoniec od niedawna znów Refardt i Comp. w Brunświku zalecają jéj zastosowanie do wyrobu cegieł źle przewodzących ciepło i dlatego téż mogłaby być użytą przy budowaniu lodowni, kass ogniotrwałych, prochowni i t. d.

Skład kaolinu. Kaolin w stanie czystym t. j. tylko za pomocą przemywania uwolniony od większych ziarn kwarcu i t. p., przedstawia mięszaninę ziemi porcelanowéj

z resztkami różnych skał. Właściwa ziemia porcelanowa t. j. plastyczna część kaolinu posiada zawsze stały skład, a różnice pochodzą tylko od nieprzewidzianych obcych domięszek. Następujące rozbiory przedstawiają skład rożnych kaolinów:

miejscowość	resztki skaliste	krzemionka wolna	krzemionka połączona z glinką	glinka	woda.
St. Yrieux	9,7	10,9	31,0	34,6	12,2
Cornwallis	19,6	1,2	45,3	24,0	8,7
Devonshire	4,3	10,1	34,0	36,8	12,7
Pasawa	4,5	9,7	36,7	37,0	12,8
Aue	18,0	1,7	34,2	34,1	11,0
Mol pod Hallą . . .	43,8	4,4	21,6	22,5	7,5

Podział wyrobów glinianych. Zgodnie z własnościami wypalonéj massy glinianéj najnaturalniéj wypada podzielić wyroby gliniane na n i e p r z e s i ą k l i w e (*dichte*) i p o r o w a t e (przesiąkliwe, *poröse*). Nieprzesiąkliwe wypalają się tak silnie, iż massa ich zostaje nawpół stopioną, jakby zeszkloną (*aufgelöst, geflossen*), posiadają rozłam szklisty, są wpółprzezroczyste, przeświécające, nieprzesiąkliwe dla wody, a zakrzesane o stal dają iskry. Porowate wyroby nie są nadszklone w swéj massie i dlatego są pulchne, w rozłamie ziemiste, w dotknięciu proszkowate, a nieopatrzone polewą są przesiąkliwe dla wody i przylegają do języka. Wypalona massa tak nieprzesiąkliwa jak i porowata, bywa albo n i e p o l é w a n ą (*rauh*) i takie wyroby nazywają p r o s t e m i (*einfach*), albo pokryte pewnego rodzaju polewą czyli glazurą i takie wyroby nazywają się z ł o ż o n e m i, p o l e w a n e m i.

Wyroby gliniane można podzielić w następujący sposób:

1) N i e p r z e s i ą k l i w e w y r o b y.

A. W ł a ś c i w a czyli t w a r d a p o r c e l a n a. Przedstawia massę równomiernie nadszkloną, nie daje się narzynać nożem, jest drobnoziarnistą, przeświécającą, dźwięczną, białą, jednorodną i bardzo trudno topliwą. Rozłam ma muszlowaty drobnoziarnisty. Ciężar wł. 2,07—2,49. Massa jéj składa się z dwóch ciał, mianowicie z jednego nietopliwego t. j. kaolinu, który jéj nadaje własność odpowiednią do wytrzymania temperatury potrzebnéj dla otrzymania porcelany bez rozmiękniecia i z pewnego właściwego dodatku, stapiającego się na szkło, czyli tak zwanego t o p n i k a, złożonego z feldspatu z dodatkiem lub bez dodatku gipsu, kredy i kwarcu. Podług H. B e r c e n s a 1874 r. również i kaolin ma się stapiać. Polewa posiada właściwie tenże sam skład co i topnik i składa się również z feldspatu, niekiedy z niewielkiéj ilości gipsu, lecz nigdy nie zawiera ołowiu i tlenku cyny. Dla wyrobu prawdziwéj porcelany jest charakterystycznem to, że ostateczne wypalanie, przy którém staje się zbitą i wpółprzezroczystą, łączy się z początkowém wypalaniem w jednę tylko robotę.

B. D e l i k a t n a p o r c e l a n a czyli m i ę k k a albo s z k l i s t a (*Weichesporcellan, Frittenporcellan*). Jest łatwiéj topliwą jak prawdziwa porcelana; odróżniają tu następujące gatunki:

a) F r a n c u z k a czyli w ł a ś c i w a d e l i k a t n a p o r c e l a n a (*Frittenporcellan*), massa podobna do szkła mlécznego (niezupełnie stopiony krzemian potasu i glinu), otrzymywana bez dodatku glin (i dlatego niewłaściwie zaliczana do wyrobów glinianych), pokrywana polewą ołowianą, podobną do szkła kryształowego.

b) Miękka porcelana angielska złożona z kaolinu i plastycznéj gliny, wypalającéj się na biało (glina fajkowa), rogowców, i z topnika w bardzo rozmaitych stosunkach, zwietrzałego pegmatytu (cornish-stone), gipsu lub popiołu z kości (głównie fosforanu wapnia). Glazura składa się z cornish-stone, krédy, proszku z rogowca (skałki) i boraksu, najczęściéj z dodatkiem, a rzadziéj bez dodatku tlenku ołowiu. Ponieważ glazura jest tu znacznie łatwiéj topliwą niż sama massa, przeto ta ostatnia musi być najpiérw jak najsilniéj i długo wypalaną, zanim następnie, pokryta polewą, podda się powtórnemu, lecz już łagodnemu i krótkiemu wypalaniu dla utrwalenia na niéj polewy. Różnica natury polewy i massy porcelanowéj sprowadza mniejszą trwałość tych wyrobów i jest powodem łatwego pękania ich powierzchni.

C. Porcelana statuetkowa czyli biskwit (*Biscuit*).

a) Prawdziwa niepolewana porcelana.

b) Porcelana parian. Niepolewana porcelana z massy podobnéj do porcelany angielskiéj, lecz trudniéj topliwéj.

c) Karrara stojąca między parian i massą kamienną, barwy białéj i mniéj przezroczysta niż parian.

D. Wyroby kamienne (*Steinzeug*). Massa zbita, dźwięczna, bardzo drobno ziarnista, jednorodna, zaledwie przeświécająca i to tylko na krawędziach, biała lub zabarwiona. Białą massę kamienną można z powierzchowności odróżnić od porcelany tylko po tém, że zupełnie nie przeświéca.

a) Kamienna polewana massa porcelanowata składa się ze słabo ogniotrwałéj gliny, z dodatkiem kaolinu i rogowca; jako topnik używa się minerału feldspatowego; polewa zawiera boraks i tlenek ołowiu i jest przezroczystą.

b) Biała lub zabarwiona massa kamienna niepolewana jest podobną do poprzedniéj.

c) Zwyczajna massa kamienna z polewą solną. Nawpółstopiony pozór téj massy nie pochodzi od dodatku topników, lecz od silnego działania ognia na niezupełnie ogniotrwałą massę. Składa się ona z właściwéj plastycznéj gliny (gliny fajkowéj) saméj lub z pewną domięszką, która albo się całkiem nie kurczy w ogniu, albo zmniejsza znacznie kurczenie się gliny np. z piasku lub skorup, z wypalonéj massy kamiennéj. Polewą jest tu nalot z krzemianu sodu.

2) Porowate wyroby gliniane.

A. Fajans delikatny (*feine Fayence*) z przezroczystą polewą. Massa ziemista przylegająca do języka, cokolwiek dźwięczna, z polewą przezroczystą ołowianą, zawierającą boraks, feldspat i t. d.

B. Fajans z nieprzezroczystą polewą nazywany niekiedy steingutem przedstawia massę gliniastą lub gliniasto marglowatą, wypalającą się na żółto i pokrywaną nieprzezroczystą białą lub zabarwioną polewą cynową (emaliją). Tutaj należą majoliki i emalijowane fajansy średniowieczne, delfickie towary i t. d.

C. Zwyczajne wyroby garncarskie są wyrabiane z właściwéj gliny garncarskiéj lub marglu gliniastego, zawsze są czerwonawo zabarwione i porowate; polewa najczęściéj ołowiana i nieprzezroczysta i zależnie od jéj barwy bywają białe lub brunatne. Piérwsze używają się do wyrobu zwyczajnych naczyń kuchennych, drugie zaś tworzą tak zwane wyroby budzisławskie, albo waldenburskie.

D. Wyroby ceglarskie zwyczajne z terrakoty i z gliny ogniotrwałéj (tygle, rury, ozdoby architektoniczne, dzbany, urny starożytne i t. d.); massa ziemista mniéj więcéj jednorodna, zawsze zabarwiona (nie wypala się na biało), porowata, łatwotopliwa, mało dźwięczna i nieprzezroczysta; polewy używa się tu tylko w wyjątkowych razach.

I. Twarda porcelana.

Mielenie i mięszanie materyjałów. Twarda czyli właściwa porcelana składa się z białéj ziemi porcelanowéj i feldspatu, jako głównego topnika, do którego niekiedy dodają jeszcze kwarcu, krédy albo gipsu. Ziemia porcelanowa sama przez się nietopliwa wypalałaby się tylko na ziemistą nieprzezroczystą massę, gdy tymczasem domięszane topniki podczas wypalania przy wysokiéj temperaturze pieców szklarskich topią się, a otaczając cząstki kaolinu zatapiają zawarte między niemi pory. Według doświadczeń Ehrenberga można pod mikroskopem dokładnie rozróżnić kulki kaolinowe grzybowato nagromadzone wśród stopionéj massy. H. Behrens (1874 r.) zaprzecza temu. Oschatz i Wächter zauważyli już dawno, że porcelana jest szkłem. G. Rose doszedł do zmniejszenia c. w. porcelany działaniem silnego ognia i przyszedł do wniosku, że kaolin wchodzi w połączenie chemiczne przynajmniéj częściowo. Podług Berhensa jest to faktem. W żadnym okazie porcelany nie znalazł on kaolinu niezmienionego, zawsze był on nietylko przesiąknięty topnikiem, lecz jeszcze stopionym. Jedyny składnik prawie niezmieniony i w pierwiastkowym stanie jest kwarc. Znajduje się on tylko tutaj nadtopiony t. j. krawędzie jego kawałków są zaokrąglone i pokryte warstwą krzemianów. Materyjały do wyrobu porcelany nie znajdują się w ten sposób nagromadzone w naturze, iżby mogły być wprost bez dalszych przygotowań używane; kaolin, feldspat i kwarc należy przedtém rozetrzéć na proszek jak najdelikatniejszy, aby go nieczuć było przy rozcieraniu między palcami. Tak sproszkowane i odsiane materyjały oczyszcza się daléj od obcych ciał, szlamując je czyli odpławiając. Robota ta opiera się na tém, że plastyczne cząstki ziemi porcelanowéj tworzą z wodą ciecz mleczną zawierającą w mechanicznem zawieszeniu cząstki kaolinu, które zależnie od stopnia swego rozdrobnienia pierwéj lub późniéj się osadzają. Nadto gdy grubsze ziarnka lub cięższe domięszki zaraz opadają, organiczne zanieczyszczenia spływają na wierzch. Odszlamowane materyjały składają właściwą massę porcelanową. Czysty kaolin, jakkolwiek plastyczny, nie może mieć sam przez się zastosowania do wyrobu porcelany, albowiem wyrobione z niego przedmioty, przy suszeniu znacznie się kurczą, pękają, a w ogniu mięknią i osadzają się. Te wady znikają za dodaniem delikatnie odszlamowanego kwarcu, lecz dodatek ten zmniejsza plastyczność massy i utrudnia jéj kształtowanie, a oprócz tego tylko z tych dwóch składników złożona massa, przy wypalaniu twardnieje na porowatą massę, która z trudnością przyjmuje polewę. Dopiéro za dodaniem feldspatu otrzymuje się w massie porcelanowéj, podczas wypalania, pewien rodzaj szkła, które nietylko że zalepia pory, czyniąc ją nieprzesiąkliwą dla cieczy, ale jeszcze ułatwia przyjęcie i przyleganie polewy. Massa używana do wyrobu przedmiotów porcelanowych w berlińskiéj fabryce składa się tylko z kaolinu i feldspatu bez dodatku innych topników, a wyrobiona z niéj porcelana, według G. Kolbego (1863 r.) zawiera.

krzemionki	66,6 proc.
glinki	28,0 „
tlenku potasu . . .	3,4 „
tlenku żelaza. . . .	0,7 „
tlenku magnezu . .	0,6 „
tlenku wapnia . . .	0,3 „
	99,7 proc.

Skład zaprawy porcelanowéj jest następujący:

w Nymphenburgu		w Wiedniu		w Meissen.	
kaolinu z Pasawy . .	65 cz.	kaolinu z Zedlitz .	34 cz.	kaolinu z Aue .	18 cz.
piasku	4 „	„ z Pasawy .	25 „	„ z Sosa .	18 „
kwarcu	21 „	„ z Unghvar.	6 „	„ z Seilitz	36 „
gipsu	5 „	kwarcu	14 „	feldspatu. . .	26 „
skorup biskitowych .	5 „	feldspatu. . . .	6 „	skorup . . .	2 „
		skorup	3 „		

Mięszanie odważonych materyjałów najłatwiéj, a zarazem i najdokładniéj się odbywa, jeżeli gęstwę rzadką pompować z jednéj kadzi na sito, umieszczone ponad drugą kadzią, a z téj znów napowrót do piérwszéj.

Suszenie massy. Skoro zaprawa porcelanowa w kadziach opadła już na dno jako szlam (*barbotine*), a wodę która się na wierzchu zebrała już wypuszczono, należy ją zagęścić do odpowiedniéj konsystencyi. To zagęszczanie odbywa się za pomocą odparowania (*Abtrocknen*, *Massekochen*), wystawiając zebraną massę w umyślnéj na to kadzi, na działanie silnego strumienia powietrza. Jestto wprawdzie najprostsza metoda, ponieważ jednak można ją zastosować tylko w lecie, a właśnie rzadko która fabryka latem tyle może przygotować zaprawy, aby mogła obywać się bez suszenia jéj zimą, przeto próbowano uskuteczniać to przy pomocy sztucznego ciepła. Najpospolitsza metoda osuszania massy porcelanowéj jest tak zwana za pomocą absorbcyi czyli pochłaniania, do czego znów jako środek pochłaniający lub odwodniający używa się lekko wypalonéj gliny ceglarskiéj lub gipsu. Osuszanie za pomocą gipsu jest dosyć kosztownem, ponieważ pochłaniające powierzchnie często muszą być osuszane i odnawiane; nadto tego rodzaju osuszanie idzie dosyć wolno, bo tafle gipsowe, skoro raz nabrały dostateczną ilość wody, wewnętrzną stroną tyle tylko jéj przyjmują, ile utracają od strony zewnętrznéj. Daléj próbowano osuszać massę porcelanową przy pomocy ciśnienia. W tym celu pomieszcza się ją w skrzyniach zbudowanych z tafli porowatych i wyciąga się z pod nich powietrze albo za pomocą zgęszczania pary wodnéj, albo za pomocą strumienia wody. Na téj ostatniéj podstawie opiera się przyrząd Talabota. Od niedawna metodę osuszania za pomocą gipsu zaczęto zastępować spobem wprowadzonym przez Grouvelle'a i Honoré'go. Postępowanie to jest następujące: przeznaczony do suszenia szlam porcelanowy nakłada się w konopne worki i wystawia na długie działanie prass śrubowych lub lewarowych. Odprasowana massa zwykle posiada większą plastyczność niż osuszana zwykłemi sposobami lub za pomocą sztucznego ciepła; lecz ta metoda jest kosztowną, bo używane do tego worki łatwo murszeją i dlatego często trzeba je odnawiać.

Ugniatanie i gnojenie. Jakimkolwiek sposobem odwodniona massa porcelanowa nie jest jednak jednorodnie umięszaną i wysuszoną i dlatego zawsze zawiera miejscami pęcherzyki powietrza, które należy oddalić; pożądaną zaś jednorodność można dopiéro osiągnąć za pomocą u g n i a t a n i a i tak zwanego g n i c i a albo o d l e ż e n i a się massy (*Faulenlassen*, *Rotten*). Ugniatanie odbywa się albo za pomocą deptania, albo klepania. Massa porcelanowa wystawiona przez dłuższy przeciąg czasu na działanie wilgotnego chłodnego powietrza ulega pewnym zmianom chemicznym, pewnego rodzaju gniciu (gnojeniu), zyskując przytém znacznie na plastyczności. Dla ułatwienia gnojenia z korzyścią używają krwi bydlęcéj i wody torfowéj. B r o g n i a r t tém objaśnia ten korzystny wpływ, że powstają tu gazy, które przechodząc na wskroś całéj massy wprawiają w ruch wszystkie jéj cząstki, sprowadzając w ten sposób mięszanie się massy dorównywające w swych skutkach ugniataniu, krajaniu i t. d., a może je nawet przewyższające, ponieważ działanie swe wywierają właśnie na najdrobniejsze cząstki, że tak powiemy, niepozostawiając żadnéj na swojém miejscu. Przyczyny które przez gnicie i długie leżenie polepszają massę porcelanową nie są znane i wszystko cokolwiek o nich powiedziano jest hypotezą. I tak S a l v é t a t utrzymuje, że ponieważ przy gniciu massy porcelanowéj wydziela się wiele siarkowodoru, przeto pochodzić on musi z odtlenienia siarczanu wapnia działaniem ciał organicznych na siarek wapnia, który w zetknięciu z kwasem węglanym zawartym w powietrzu, przechodzi w węglan wapnia i wydziela siarkowodór. Ponieważ massa najpiérw czernieje, a następnie przy dalszém działaniu powietrza bieleje, pochodzić to może od tworzenia się siarku żelaza, który utleniony przechodzi do wody jako siarczan tlenku żelaza. Może być, że przy dłuszém cokolwiek przechowywaniu takiéj massy w obec wody następuje rozkład pewnéj części feldspatu. Według E. S o m m a r u g i (z Wiednia) siarki metaliczne powstałe z siarczanów przechodzą działaniem powietrza na siarkowodór i węglany, które w części zostają unoszone wodą odciekającą z massy, zyskującéj w ten sposób na swéj plastyczności.

Dostatecznie odleżałą i nanowo zbielałą massę kraje się na drobne wióry za pomocą drewnianego noża, lub pewnego rodzaju sierpowatego narzędzia i następnie uklepuje i ugniata znów na większe kawały.

Formowanie. Tak ugnieciona i zgnojona zaprawa idzie do oddzielnych izb, w których formuje się ją t. j. nadaje pożądane kształty. Formowanie odbywa się albo za pomocą toczenia na zwyczajnych kołach garncarskich, albo za pomocą odciskania i odlewania.

Toczenie. K o ł o g a r n c a r s k i e w najprostszéj swéj formie składa się z pionowéj osi żelaznéj opatrzonéj u góry drewnianém poziomém kółkiem do toczenia na niém wyrobów, a u dołu kołem ruchomém. Robotnik nałożywszy na górne koło zwilgoconą glinę, wprawia w ruch cały przyrząd, poruszając dolne koło i nałożoną massę lekko ręką przyciska. Naciskając wielkim palcem w środku na zewnątrz tworzy zagłębienie, które się rozszerza, skoro tamże to ciśnienie ustaje; naczynie zaś przybiera dzwonkowatą formę wtedy, jeżeli ciśnienie palcem znowu się powiększa. Chwytając za ściany robotnik może naczynie dowolnie podnieść lub zrobić cieńszém. Zanurzając rękę w tak zwany szlikier t. j. zaprawę porcelanową rozmąconą z wodą, utrzymuje się formowaną massę w stanie ciągłéj ślizkości. Glinę umacnia się albo wprost na kole drewnianém, albo na podkładzie gipsowym za pomocą szlikru. Przy wyrobie większych przedmiotów używa się pięści zamiast palca, a przy robieniu znaczniejszych wgłębień, sztab obwiniętych gąbką i będących właściwie niejako tylko przedłużeniem palca. Skoro forma tak wyrobionego przedmiotu zbliża się jak można najbardziéj do pożądanéj, wtedy robotnik zapełnia ją za pomocą rozmaitych narzędzi (*Stege*) z żelaza, szyfru, albo rogu, których

kształt jest zależnym od formy wyrabianego przedmiotu, poczynając od prostéj trójgraniastéj sztabki, aż do form powyginanych w najrozmaitsze linije. Sformowany przedmiot odcina się od krążka za pomocą drutu mosiężnego i ostrożnie przenosi na deskę, aby go na niéj wysuszyć.

Formy. Wszystkie przedmioty nie będące kształtu okrągłego np. owalne lub inne, nie wyrabiają się już na kołach garncarskich, lecz odciskają lub odlewają w odpowiednich formach gipsowych; w piérwszym razie używając prawie suchéj massy, w drugim zaś płynnéj. Robota rozpoczyna się od przygotowania modelu czyli patronu; pełne przedmioty potrzebują tylko jednego, puste często dwóch patronów. Materyjałem na model bywa glina, wosk, gips lub nawet metal. Lecz nie wiele ciał nadaje się do przygotowywania form. Massa porcelanowa przeznaczona do odciskania musi posiadać dostateczną plastyczność, aby mogła wypełnić wszystkie zagłębienia formy, a z drugiéj znów strony musi być dosyć twardą, aby wyjęty z niéj przedmiot nie pogiął się i dlatego też w formie już musi stać się spójniejszą i zbitszą. Ztąd więc wypada że do wyrobu form należy używać takich tylko materyjałów, które są porowate i są w stanie pochłaniać wodę. W tym razie tylko gips i palona glina posiadają odpowiednie do tego przymioty. Zwykle używa się gipsu i odróżnia dwa rodzaje formowania t. j. z l e p k o w a t e (*Ballenformerei*) i t a r c i c o w a t e (*Schwartenformerei*). W pierwszym razie massę porcelanową, w kawałkach odpowiedniéj wielkości odcinanych z głównego kawała, ugniata się w formy albo za pomocą palców, albo za pomocą odpowiednich drewnianych narzędzi tak, aby odciskany przedmiot posiadał jednakową grubość skorupowatą. Palcami nie ugniata się wprost, lecz przez delikatną ściereczkę. Jeżeli forma składa się z dwóch części, obiedwie połówki razem się składają i łączą za pomocą lekkiego przyciśnięcia. Talérze, filiżanki i inne podobne im przedmioty formują się za pomocą formowania tarcicowatego t. j. tarcic czyli płaskich cienkich kawałków porcelanowych, które otrzymują się albo za pomocą wyklepywania drewnianemi młotkami pokrytemi skórką baranią, albo za pomocą walcowania. Najlepiéj jednak połączyć te obiedwie metody, rozpłaszczając najpiérw kawałek massy porcelanowéj do pewnego stopnia za pomocą klepania, a następnie przewałkowywując wałkiem drewnianym między dwoma linijami, które to przewałkowanie zarazem służyć może za miarę do nadania pożądanéj grubości wałkowanéj tafelce. Od niedawna przygotowują już często takie tafelki za pomocą maszyn.

Formowanie za pomocą odlewania. Formowanie przedmiotów porcelanowych za pomocą odléwania gęstéj brei porcelanowéj, również polega na téj własności, że formy gipsowe mogą pochłonąć pewną ilość wody i tym sposobem spowadzić pewne stężenie odlanéj massy. Przeznaczoną do tego massę zarabia się z wodą na gęstą breję, która nie może zawierać najmniejszych pęcherzyków powietrza, ani gruzełków. Massę ze zbiornika wyléwa się w formy mające wewnętrzną powierzchnię poprzednio pokrytą za pomocą pendzla delikatną warstewką massy porcelanowéj. Przy nalewaniu jéj należy pilną zwracać uwagę, aby powietrze ze wszystkich zagłębień całkowicie wyszło. Skoro pochłonięcie wody spowodowało utworzenie się delikatnéj warstewki, wyléwa się pozostałą płynną breję, a na jéj miejsce naléwa nowéj i czynność tę powtarza się dopóty, dopóki nie otrzymamy ścian pożądanéj grubości. Według téj metody robią się rury i retorty porcelanowe. Niekiedy szablony nie bywają ruchome, lecz stale złączone, w skutek czego formowany przedmiot doznaje znaczniejszego i jednostajnego ciśnienia.

Poprawianie. Rzadko jednak zdarza się, aby odlany przedmiot odrazu można było już suszyć i wypalać, najczęściéj dokonywają się jeszcze rozmaite poprawki i przyozdobienia (*guillochiren*), a nakoniec przedmiot uzupełnia się dodając różne drobne cząstki, które przy poprzedniéj robocie musiały być pominięte.

Formowanie bez form. Niektóre przedmioty porcelanowe bywają wyrabiane bez form, wprost ręką jak np. kwiaty, przy których listki, łodygi, szypułki i kielichy, korony kwiatowe i inne części wyrabiają się za pomocą odpowiednich cążków (*Bossirgriffel*). Delikatne listki prócz tego bywają odciskane w znacznéj ilości w formach gipsowych. Niemożebność przygotowywania osobno wznoszących się łodyżek i szypułek kwiatowych, które tak przygotowane pogięłyby się, znacznie ogranicza wybór kwiatów do naśladowania tak dalece, iż uciekać się trzeba do formowania kwiatów bez łodyg, a następnie osadzać je na drutach. Listki formują też na wewnętrznéj części dłoni, któréj odciśnięte rysy do złudzenia naśladują t. z. nerwy na liściach. Innego rodzaju robotę ręczną stanowi przyozdabianie figur za pomocą koronek, haftów i t. d., które osiąga się za pomocą tiulu i potarganych materyi; w tym celu zwilża się je wodą, zanurza w szlikier, odpowiednio układa na przedmiocie porcelanowym i suszy. Podczas wypalania tkanina organiczna ulega zupełnemu zniszczeniu, a odcisk porcelanowy pozostaje. Podobnego rodzaju ozdoby można także otrzymać nakładając kawałkiem drzewa ołówkowato zaostrzonego na przedmiot gęstą breję porcelanową.

Suszenie. Przedmioty już wykończone co do formy, pomieszczają się w suszarniach, gdzie suszenie następuje zwolna przy temperaturze zwyczajnéj w cieniu, na wolném powietrzu. Ponieważ cząstki massy w miarę ulatniania się wody coraz bardziéj zbliżają się i cisną na siebie, przeto przy suszeniu następuje pewne zmniejszanie się objętości, które zresztą nie psuje ogólnéj proporcyi i nie nadweręża nadanéj formy, jeżeli tylko suszenie jest zupełnie równomiernem. Przedmioty przeznaczone do suszenia pozostają w suszarni na jednéj i téj saméj podstawce dopóty, dopóki nie utracą choć cokolwiek wody.

Polewa i polewanie. Tylko niewielka ilość przedmiotów porcelanowych i to po największéj części tylko figury i statuetki wychodzą w handel bez polewy, jako biskwit, gdy tymczasem prawie wszystkie wyroby porcelanowe bywają pokryte szklistą powłoką czyli glazurą albo polewą porcelanową.

Wszystkie polewy używane przy wyrobie przedmiotów glinianych można podciągnąć pod cztery następujące działy:

1) P o l e w y z i e m i s t e są przezroczystemi szkłami złożonemi z krzemionki, glinki i alkalijów; są bardzo trudnotopliwe i zwykle topią się dopiéro przy najwyższéj temperaturze, do któréj ogrzewa się dany przedmiot. Tego rodzaju jest polewa twardéj czyli właściwéj porcelany.

2) P o l e w y o ł o w i a n e czyli zawierające ołów są szkłami przezroczystemi, które niekiedy obok kwasu krzemnego jeszcze zawierają kwas borny; najczęściéj topią się przy niższéj temperaturze niż ta, przy któréj trzeba ostatecznie wypalać przedmioty niemi pokryte. Zwyczajne wyroby garncarskie i fajansowe są pokrywane tą polewą.

3) P o l e w y e m a l i j o w e są nieprzezroczyste, białe lub rozmaicie zabarwione i zawierają zwykle obok tlenku ołowiu i tlenek cyny; topią się one łatwo i służą do zakrywania nieprzyjemnéj barwy pokrywanych niemi glin.

4) P o l e w y l u s t r o w e (*Lüster*) ziemiste i alkalijowe, które pokrywając wyroby nadzwyczajnie delikatną warstewką i zarazem jakby nalotem, mają za zadanie nietylko ochronę i uczynienie massy nieprzesiąkliwą (jak np. polewa zwyczajnéj massy kamiennéj, otrzymana przy pomocy soli kuchennéj i pary wodnéj), lecz też często, a mianowicie jeżeli zawierają tlenki metaliczne, zarazem mają na celu i upiększenie tychże przedmiotów, nadając im połysk złoty lub miedziany.

Glazura porcelanowa. Od g l a z u r y czyli p o l é w y p o r c e l a n o w é j wymaga się, aby topiła się przy temperaturze, przy któréj massa porcelanowa zaczyna się zeszkliwiać, aby była białą i nieprzezroczystą, gładką i połyskującą; aby nie oddzielała się łatwo od massy i nie pękała, a więc aby posiadała prawie dokładnie ten sam współczynnik rozszerzalności co i massa porcelanowa; nakoniec poléwa ta powinna być twardą i wytrzymałą tak na krajanie, jak na ciśnienie i tarcie. Porcelanowa poléwa jest właściwie tylko massą porcelanową, zawierającą cokolwiek więcéj topnika tak, aby w ogniu, używanym do wypalania porcelany, mogła się stopić.

W Meissen poléwa składa się:

z kwarcu	37
„ kaolinu z Seilitz . . .	37
„ wapna z Pirny	17,5
„ skorup porcelanowych. .	8,5
	100,00

W berlińskiéj fabryce porcelany wyrabiają poléwę mającą skład następujący:

kaolinu z Morl (pod Hallą). .	31
piasku kwarcowego	43
gipsu	14
skorup porcelanowych . . .	12
	100

Nakładanie poléwy. Nakładanie poléwy może się odbywać czworakim sposobem: 1) zanurzając, 2) posypując, 3) oblewając i 4) za pomocą ulatniania albo napuszczania. Albo nakłada się na przedmiot glazurę zawierającą wszystkie potrzebne składniki, t. j. zanurzając i oblewając; albo do massy wyrobionego już przedmiotu dodaje się jeszcze pewne składniki wprost (t. j. posypując), albo wystawia się go na działanie par składników, które z massą przedmiotu wydają szkliste ciało tworzące poléwę. Do poléwania twardéj porcelany używa się wyłącznie metody piérwszéj t. j. za pomocą z a n u r z a n i a, a podobnież i przy poléwaniu delikatnego fajansu i niektórych zwyczajnych wyrobów garncarskich. Ta metoda wymaga jednak takiego stopnia dziurkowatości danych przedmiotów, aby mogły chciwie pochłaniać wodę; z drugiéj znów strony massa musi posiadać taką spójność, aby w skutek działania wody już więcéj nie miękła. Aby więc przedmiotom przeznaczonym do poléwania nadać te obiedwie własności, należy je przedtém lekko wypalić t. j. poddać tak zwanemu p i é r w s z e m u w y p a l a n i u czyli o p a l a n i u (*Verglühen*), poczém ostudzone przedmioty zanurzają się w poléwę zmieloną na delikatny proszek i zarobioną wodą do konsystencyi mniéj więcéj takiéj jak posiada mléko wapienne. Po wyjęciu przedmiotu woda wsiąka w massę, a na jéj powierzchni osadza się osad podobnie jakby na filtrze i pokrywa cały przedmiot równą warstewką.

Poléwanie za pomocą posypywania. P o l é w a n i e z a p o m o c ą p o s y p y w a n i a jest najprostszém i najtańszém, a używa się tylko przy tego rodzaju towarach, które trzeba sprzedawać po tak nizkiéj cenie, iż z powodu kosztów, nie można ich przedtém opalać dla nadania im odpowiedniéj wytrzymałości na działanie wody. W tym celu przedmioty świéżo sformowane, jeszcze wilgotne, obsypuje się delikatnym proszkiem glejty, minii, a niekiedy nawet galeny (*Glasurerz*); wtedy na ich

wilgotnéj powierzchni tworzy się delikatna powłoczka z tlenku ołowiu, który przy wypalaniu z krzemionką i glinką zawartemi w massie gliniastéj stapia się na pożądaną polewę, znajdując w nich potrzebne do tego składniki. Niedawno do posypywania radzono używać proszku blendy cynkowéj z siarczanem sodu (solą glauberską).

Polewanie za pomocą oblewania. Polewanie za pomocą oblewania używa się przy przedmiotach, których massa nie jest już dziurkowatą i nie może pochłaniać wody. Tego rodzaju są wyroby z miękkiéj porcelany francuzkiéj *(Fritten-porcellan)* i angielskiéj. Jednakże niekiedy używają też polewania za pomocą oblewania nawet i przy zwyczajnych wyrobach garncarskich i niektórych fajansowych. Polewę roztartą na mąkę zarabia się z wodą do konsystencyi gęstéj śmietanki i nalewa na przedmioty lub do ich wnętrza, a następnie za pomocą rozmaitych poruszeń stara rozprowadzić ją jak najjednostajniéj. Tym sposobem można wnętrze przedmiotu pokrywać inną polewą niż zewnętrzną jego stronę. I tak np. wiele wyrobów fajansowych wewnątrz ma białą polewę, a na zewnątrz brunatną.

Polewanie za pomocą napuszczania. Polewanie za pomocą napuszczania czyli za pomocą par, nadaje się w ten sposób, że przy końcu wypalania wytwarzają się pary metaliczne lub solne, które z krzemionką massy stapiają się na rzeczywiste szkło. W ten sposób polewane przedmioty, można powiedzieć są tylko jakby na swéj powierzchni polerowane, a cała ich forma pozostaje niezmienioną. Postępuje się tu dwojakim sposobem: albo poprostu rzuca się w płomień sól kuchenną i zielone lub wilgotne drzewo wytwarzające wiele dymu bogatego w parę wodną. Wtedy sól kuchenna ulatniając się i wypełniając komin swemi parami spotyka się z parą wodną i rozkłada na kwas solny i tlenek sodu, który z krzemionką massy glinianéj tworzy łatwiéj topliwe szkło czyli polewę powstającą tym sposobem równie dobrze na wewnętrznéj jak i na zewnętrznéj powierzchni naczyń. Ta metoda, jakkolwiek najprostsza, może być jednak używaną tylko przy polewaniu ordynarniejszych wyrobów wypalanych wprost w piecu bez kapsli. Jeżeli zaś wypalanie i polewanie ma się odbywać w kapslach czyli kasetach, wówczas zmienia się tę metodę w ten sposób, że wnętrze kapsli pokrywa się tém ciałem, które działaniem swych par ma wytworzyć polewę. Jedna z tego rodzaju mięszanin, bardzo często używana, składa się z potażu, glejty i soli kuchennéj. Wtedy podczas wypalania ulatnia się z jednéj strony tlenek sodu, z drugiéj zaś chlorek ołowiu, które z krzemionką massy wydają szklistą polewę. W Anglii używają też i kwasu bornego, który przy wyższéj temperaturze również się ulatnia. Ten rodzaj polewania w Anglii nazywają *Smearing*.

Polewy lustrowe i flowing colours. Należące tu jeszcze p o l e w y l u s t r o w e czyli połyski i f l o w i n g c o l o u r s angielski, przy pomocy których białą powierzchowność porcelanową zmienia się w rozmaity sposób, otrzymują się umieszczając w kapslach wyłożonych mięszaniną chlorku wapnia, chlorku ołowiu i gliną, naczyńka zawierające pewne tlenki metaliczne jak np. tlennik kobaltu. Wtedy bowiem tlenki te przechodzą na chlorki metaliczne, które ulatniając się natychmiast osadzają się na przedmiotach na wzór rosy.

Kapsle czyli kasety. Wyrobów porcelanowych i w ogóle wszelkich delikatniejszych wyrobów glinianych przy wypalaniu nie można wystawiać na bezpośrednie działanie ognia, bo unoszony płomieniem popiół i dym zanieczyszczałby je i z tego powodu wypalanie musi się odbywać pod zasłoną, a mianowicie w umyślnie do tego wyrabianych k a p s l a c h g l i n i a n y c h czyli k a s e t a c h *(Kasetten)*. Kasety wyrabiają się z gliny ogniotrwałéj, do któréj dodaje się wiele potłuczonych skorup kasetowych (*Charmotte*), albo piasku kwarcowego. Za pomocą tych domięszek znacznie utrudnia się kurczenie lub pękanie kaset. W kapslę

najpiérw kładzie się gładką tafelkę również z massy kasetowéj (*Pumbse*), a dopiéro na nią stawia się przedmiot: ta robota wymaga ogromnéj staranności. Przedmioty porcelanowe przeznaczone do wypalania muszą być w kasetach tak poustawiane, aby oprócz podstawy, która spoczywa na pumbsie, nigdzie więcéj nie dotykały się kasety i aby polewy nigdzie nie zetrzéć. Na piérwszéj kasecie robotnik ustawia drugą, następnie trzecią i t. d. układając tym sposobem pewien rodzaj słupa, który ostatecznie przenosi do pieca.

Fig. 147.

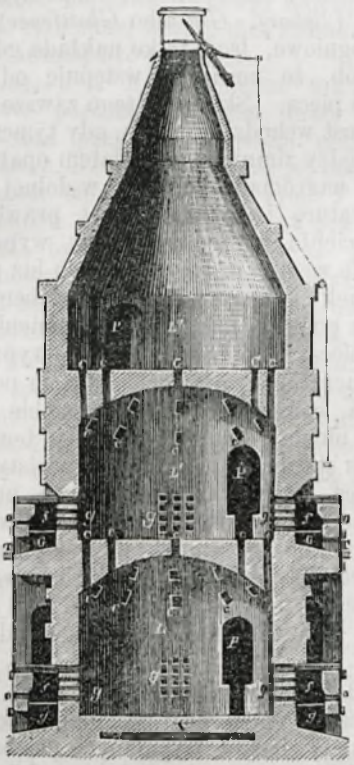
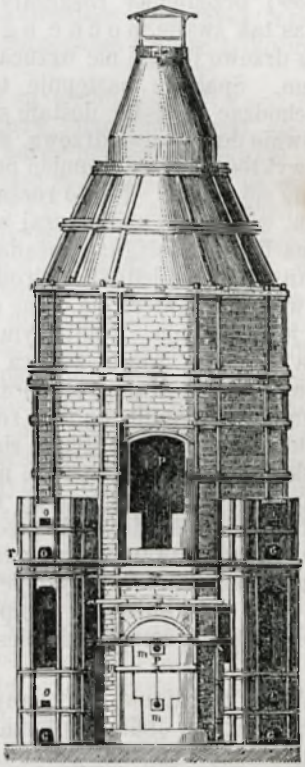


Fig. 148.



Piec porcelanowy. Urządzenie pieca porcelanowego w przecięciu pionowém przedstawia figura 147, a z profilu figura 148. Jestto pionowo stojący piec płomienisty o trzech piętrach i pięciu ogniskach do palenia drzewem. Właściwie przedstawia on pusty cylinder, którego górna pokrywa tworzy pewien rodzaj kopuły, zakończonéj w kierunku środkowéj swéj osi kominem. Wnętrza wszystkich pięter łączą się ze sobą za pomocą licznych otworów w oddzielających je płaskich sklepieniach. Obydwa piętra *L* i *L'* służą do ostatecznego t. j. najmocniejszego wypalania (*Gar-Glatt* albo *Starkbrennen*); górne piętro *L''* zwane koroną, służy do opalania. Tuż ponad podłogą każdego z pięter *L* i *L'* znajduje się pięć ognisk właściwie stanowiących czworograniaste skrzynie *f*, których jednę ścianę stanowi piec, a pod których spodem są ruszty. Z każdéj takiéj skrzynki ogniowéj otwory *g* prowadzą do wnętrza pieca. *G* jest popielnik, *T* otwór do popielnika, który zamyka

się podczas wypalania; *o* otwór, którym dorzuca się drzewo na ruszt. Połączenie s k r z y n e k o g n i o w y c h z piecem można zamykać za pomocą żelaznéj zasuwy. Piec wewnątrz jest zbudowany z cegły ogniotrwałéj (*Charmottesteine*), a od zewnątrz jest jeszcze ściśnięty żelaznemi szynami dla ochrony od pękania. Do każdego piętra prowadzą drzwi *P*, służące do wnoszenia i wynoszenia przedmiotów. Drzwi te po naładowaniu pieca zakładają się cegłą ogniotrwałą i zamazują gliną. Ogrzewanie rozpoczyna się najpiérw od dolnéj izby *L* w znajdujących się obok skrzynkach ogniowych za pomocą niewielkiéj ilości drzewa. Skoro jednak za pomocą tego słabego p i é r w s z e g o o g r z e w a n i a (*Flattirfeuer*, *Lavir* albo *Vorfeuer*) przedmioty rozgrzały się już do ciemnéj czerwoności, rozpoczyna się wówczas tak zwane m o c n e o g r z e w a n i e (*Scharf*, - *Gut* albo *Glattfeuer*). Następnie drzewo już się nie wrzuca w skrzynki ogniowe, lecz tylko nakłada górnym otworem. Spalenie następuje tu w ten sposób, że powietrze wstępuje od góry, a przechodząc ognisko dostaje się dopiéro do pieca. Skutkiem tego zawsze spala się głównie dolna część drzewa, a płomień wprost wchodzi do pieca, gdy tymczasem przy zwykłém paleniu płomień przechodząc między zimnym materyjałem opałowym znacznie się studzi. Nadto rozżarzony węgiel, nagromadzający się w dolnéj części ogniska, wywiązuje nadzwyczaj wysoką temperaturę i bez tego nawet prawie niepodobna byłoby osiągnąć pożądanego stopnia ciepła, potrzebnego przy wypalaniu porcelany. Skoro jednak nagromadziło się tyle węgla, iż przechodzi on już ponad ruszt, wówczas otwiera się dolne otwory skrzynek ogniowych i tym sposobem uzupełnia jego spalenie. Nadto tym sposobem za pomocą poziomego strumienia powietrza płomień więcéj zwraca się do osi pieca. Podczas mocnego wypalania ogniska skrzynek grają rolę prawdziwych gieneratorów, przy ich bowiem pomocy naprzemian otrzymuje się dwa rodzaje spalenia, które nawzajem są od siebie zależne. Dopóki piec nie rozgrzeje się do białości, niéma potrzeby badać jego temperatury; skoro to jednak nastąpi, należy wówczas starać się poznać rzeczywisty stan jego pod tym względem, co się robi za pomocą wyjmowania rozmaitych próbek. Jakkolwiek bowiem drzwi do pieca zamurowane zostały, to jednak pozostawia się jeszcze niezamurowaném tak zwane probiercze okno, którém wkładają się kawałki polewanéj porcelany w umyślnych na to kasetach. Z wyjętych takich kawałków ocenia się i miarkuje stan temperatury w piecu. Mocne wypalanie trwa 17—18 godzin; następnie zamyka się piec i pozostawia do ostudzenia, co wymaga od 3 do 4 dni.

Ażeby wypalanie porcelany mogło się udać, potrzeba nietylko bardzo wysokiéj temperatury, obfitości płomienia, ale jeszcze płomień musi posiadać odpowiednie własności chemiczne, ponieważ od tego zależy barwa wypalanych produktów. Dlatego téż kiedy piec znajduje się w pełnym biegu, to płomień musi zbliżać się ile to tylko jest możebném w swych własnościach do płomienia gazu drzewnego, t. j. powinien być świécącym i przezroczystym. W pierwszym peryjodzie ogrzewania płomień działa utleniająco, gdy w drugim t. j. przy mocném wypalaniu piec jest przepełniony odtleniającemi gazami.

Wypalanie porcelany za pomocą gazu. Ten rodzaj wypalania oddawna był próbowany, ale rezultatów dobrych nie dawał z powodu wielu rozmaitych trudności, których nie dało się długo usunąć. Dyrektor królew. pruskiéj fabryki wyrobów porcelanowych w Berlinie (przeniesionéj do Charlottenburgu) Möller wraz z inżynierem Mendheimem, trudności te w ostatnich czasach pokonali. Ich piec ogrzewany gazem daje najlepsze rezultaty. Przedmioty porcelanowe są jednostajnie wypalane, bez żadnych wad, oszczędność na paliwie i kasetach bardzo znaczna.

Wypróżnianie pieca. Skoro piec ostygł już dostatecznie, przystępuje się wtedy do wypróżniania, a przedmioty wyjęte z kaset poddają się dokładnym próbom, przyczém rozdzielają się na cztéry gatunki: a) najlepszy (*Feingut*), do którego należą przedmioty bez plamki, mléczno białe, wolne od pęcherzyków powietrza, z polewą zwierciadlanogładką, niepogięte i niespękane; b) średni t. j. mniéj biały z polewą nie tak gładką, lecz posiadający tylko bardzo drobne wady, które albo można zakryć za pomocą malowania, albo też które przy użyciu naczynia nic nie szkodzą; c) trzeci rodzaj stanowią tak zwane b r a k i albo wybiérki (*Ausschuss*) t. j. takie przedmioty, których polewa nie jest gładką, lecz chropowatą jak np. skorupa jajka, lub jest niezupełną, żółtawą, a massa jest nieczystą lub pogiętą; d) nakoniec do czwartéj grupy należą przedmioty zawierające pęcherzyki, rysy, ze znacznie zmienioną formą, niekwalifikujące się do sprzedania i które tylko między skorupy muszą być rzucone.

Wady porcelany i polewy. Najgłówniejsze w a d y porcelany są następujące: R y s y; massa porcelanowa jest mało plastyczna, przy suszeniu mocno się kurczy, a ztąd przy najmniejszém niejednorodném kurczeniu się nietylko iż psuje się jéj forma, lecz nawet między jéj cząstkami następuje rozdział, który po wypaleniu objawia się pod postacią rys. P a c z e n i e s i ę może ztąd pochodzić, że albo płomień działał za silnie na pewne cząstki, albo że skutkiem wadliwego składu, massa była za łatwo topliwa. F a l o w a t o ś ć (*Wund*, *Windung*); massa porcelanowa na ciśnienie była tak wrażliwą, że w miejscu, w którém cokolwiek więcéj była naciskaną, kurczy się nierównie mniéj niż gdzieindziéj i dlatego też na przedmiotach toczonych na kółkach garncarskich dopatrzéć się można spiralnych, według których robotnik przy kręceniu dotykał się palcami. P l a m y mogą pochodzić od ziarnek, które z kaset upadły na przedmiot i na nim się stopiły. Takie miejsca można niekiedy poprawić. Niekiedy znów plamy pochodzić mogą od działania dymu i są powodem, że przedmiot należy odstawić między braki. Ż ó ł t e z a b a r w i e n i e pochodzi częścią od działania dymu, częścią od utleniającego działania powietrza, które utlenia zawarte w porcelanie żelazo na czerwony tlennik żelaza.

W p o l e w i e p o r c e l a n o w é j można spostrzegać następujące wady: P ę c h e r z y k i; powstają one od wydzielania się gazów pochodzących z oddziaływania na siebie składników polewy, albo też od działania zbyt wysokiéj temperatury na normalnie złożoną massę porcelanową lub polewę. C h r o p o w a t o ś ć (*eierschalige Beschaffenheit*) jest wadą, która często przytrafia się polewie porcelanowéj zabierając jéj połysk i pochodzi ztąd, że polewa nie posiadała dostatecznéj topliwości, albo nie była dostatecznie wytopioną, albo nakoniec gdy działaniem odtleniających gazów, część alkalijów zawcześnie uniesioną została. Jeżeli nakoniec massa porcelanowa i polewa posiadają różną rozszerzalność pod działaniem ciepła, to na powierzchni pokazują się delikatne, tak zwane włoskowate rysy (*Haarrisse*), które jeżeli są liczne i okazują pewną prawidłowość w swém ułożeniu, nadają naczyniom taką wadę posiadającym nazwę krakelowanych (*vases craquelés*, *craquelirte Geschirre*).

Malowanie. M a l o w a n i e n a p o r c e l a n i e jest gałęzią malarstwa, w któréj efekt jest obliczony wyłącznie na światło odbite, a nigdy na załamane. Farby porcelanowe są to zabarwione szkła, które stopione na porcelanie nabierają trwałości i blasku. Do wytworzenia jakiejkolwiek farby potrzeba stanowiącego barwę właściwego tlenku metalicznego i topnika. Zależnie od ich zachowania się w ogniu dzielą je na farby o g n i o t r w a ł e i m u f l o w e. Pierwsze zawierają tlenki metaliczne, które albo są zupełnie ogniotrwałe, albo przynajmniéj do tego stopnia, że temperaturę mocnego wypalania w piecach porcelanowych mogą znosić bez

zmiany. Nakłada się je pod polewę i stapia razem z nią. Ponieważ jednak największa liczba tlenków metalicznych w płomieniu pieców porcelanowych jest lotną, pozostawiając tylko po sobie nieczyste zabarwienie, przeto największa część farb używanych do malowania na porcelanie należy do farb m u f l o w y c h, które zawsze nakładają się dopiéro po skończoném polewaniu, już na polewę, i wypalają w muflach.

Związki metaliczne używane do malowania na porcelanie są następujące:

tlennik żelaza na czerwono, fijoletowo, żółto i na kolor zwany sepią,
tlennik chromu na zielono,
tlennik kobaltu, azoton tlenku kobaltu i potasu } na niebiesko i czarno,
tlennik uranu na pomarańczowo i czarno,
tlennik manganu na fijoletowo, brunatno i czarno,
tlennik irydu na czarno,
tlennik tytanu, tlenek antymonu } na żółto,
tlennik miedzi, tlenek miedzi } na czerwono i zielono,
chromian tlenniku żelaza na brunatno,
chromian ołowiu, chromian barytu } na żółto,
chlorek srebra na czerwono,
chlornik platyny, chloroplatynijan chlorku amonu } do farb platynowych,
purpura złota na kolor purpurowy i różowo czerwony.

Z wyliczonych tych połączeń używają się do wypalania w mocnym ogniu jako ogniotrwałe tylko następujące: tlennik uranu, tlennik kobaltu, tlennik chromu, tlennik manganu, tlennik żelaza i tlennik tytanu. Większość tlenków już odrazu posiada pożądane odcienia, a mianowicie tlenniki żelaza, chromu i irydu i dla użycia potrzeba je tylko zarobić z topnikami, niektóre znów nabierają właściwéj sobie barwy dopiéro wówczas, gdy stopione z topnikami przejdą we właściwe krzemiany lub borany, t. j. utworzą odpowiednie szkła. I tak np. tlennik kobaltu i tlennik miedzi muszą pierwéj połączyć się z kwasem krzemnym i bornym, a kwas antymonawy z tlenkiem ołowiu zawartym w topnikach, zanim utworzy się niebieska, zielona lub żółta barwa. Takie farby nazywają t o p n i k o w e m i (*Schmelzfarben*), dla odróżnienia od topionych (*Frittefarben*), które przed zastosowaniem trzeba piérwéj nawpół zeszklić.

Wtapianie czyli wpalanie farb ogniotrwałych odbywa się przy wypalaniu przedmiotów porcelanowych jednocześnie z wypalaniem polewy a farb muflowych czyli topnikowych, w umyślnych do tego muflach (fig. 149), zbudowanych z massy kasetowéj i ogrzewanych do czerwoności w piecach muflowych; przednia część mufli służy jako drzwi do pomieszczenia przedmiotu; rura *o* do obserwowania temperatury i stopnia wypalenia, a rura *m* wznosząca się ze środka sklepienia mufli odprowadza wydzielające się pary olejku terpentynowego i lawendowego. Obiedwie rury można zamykać za pomocą korków glinianych. Figura 150 przedstawia piec muflowy w biegu, tak jak się go używa w rządowéj fabryce porcelany w Sèvres. Skoro mufla zaczyna rozgrzewać się do czerwoności, farby zaczynają się topić, a wtedy od czasu do czasu otwiera się otwór *o* dla wyśledzenia chwili, w któréj pokaże się zwierciadlana powierzchnia jako oznaka, iż farby stopiły się już całkowicie. Nigdy nie należy jednocześnie otwierać rury *m* i *o*, aby skutkiem zwiększonego ciągu nie dostał się do mufli strumień zimnego powietrza. Ponieważ farby

muflowe zawsze znajdują się na powierzchni polewy, przeto często stanowią dające się namacać wypukłości; a że prócz tego są tylko poprostu zabarwionemi szkłami ołowianemi, więc tém łatwiéj jeszcze ulegają zniszczeniu; gdy tymczasem farby ogniotrwałe tém są cenniejsze, iż znajdując się pod polewą nie przedstawiają żadnéj z tych niedogodności.

Fig. 149.

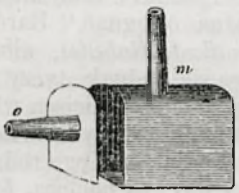
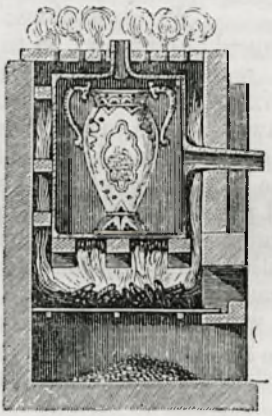


Fig. 150.



Ozdabianie. Złoto używane do pozłacania przedmiotów porcelanowych strąca się z jego roztworu w wodzie królewskiéj za pomocą siarczanu tlenku żelaza (koperwasu żelaznego), azotanu tlenku rtęci lub co najkorzystniéj, kwasu szczawiowego. Przed użyciem złoto musi być jak najdokładniéj umięszane ze swym topnikiem t. j. zasadowym azotanem bizmutu. Złoto muszelkowe albo malarskie, którego też niekiedy używają do pozłacania, składa się z odpadków prawdziwego złota listkowego. Te odpadki rozcierają się jak najdelikatniéj z jakiém ciałem łatwo rozpuszczalném we wrącéj wodzie, jak np. cukier, sól, miód i t. p. i taką pozłotę nakłada się na powierzchnię doskonale oczyszczoną z najdrobniejszych śladów tłuszczu, ponieważ w przeciwnym razie złotoby nie przylegało. Nakładanie odbywa się w muflach. Ponieważ złoto przytém nie topi się, lecz tylko za pomocą topnika umocowaném zostaje na porcelanie, przeto po wypaleniu nie przedstawia właściwego sobie blasku, który otrzymuje dopiéro przez polerowanie (z początku agatem, a następnie krwawnikiem *Vorpoliren* i *Reinpoliren*).

Błyszczące pozłacanie. Całkiem różném od powyższego jest pozłacanie błyszczące (*Glanzpoliren*) t. j. majseńskie, którego blask powstaje nie przez wygładzanie i polerowanie, lecz już odrazu przy wypalaniu. Zwykle otrzymują go przez wypalanie roztworu siarku złota, balsamu siarczanego lub złota piorunującego. Czy jakiś przedmiot pozłoconym został za pomocą strąconego złota metalicznego, czy też za pomocą preparatu odrazu wydającego błyszczącą powłokę, nie można tego dojść za pomocą pocierania palcami, skórką, rysowania ostrzem i t. d., lecz za potarciem włosami pozłota majseńska znika jakby starta pilnikiem, gdy zwyczajna nie doznaje żadnéj zmiany.

Posrebrzanie i platynowanie. Posrebrzanie i platynowanie mało się używa. Srebro z roztworu strąca się cynkiem lub miedzią, a platyna za pomocą gotowania z cukrem i potażem. Czernienia porcelanowych posrebrzeń, pochodzącego od wyziewów siarkowodornych, można uniknąć, jeżeli według Rousseau przed wypaleniem

pokrywać miejsca mające być posrebrzane cienką warstewką złota. Ma tu powstawać biały alijaż złota ze srebrem, który nie ulega działaniu siarkowodoru. Zresztą czynność ta wymaga wielu bardzo ostrożności, aby się udała. Zwykle zaś srebro i platyna rozcierają się z zasadowym azotanem bizmutu, nakładają, wypalają do stopienia, a następnie polerują. Błyszczącą powłokę platynową otrzymuje się nakładając mięszaninę chloroplatynijanu chlorku amonu z olejkiem lawendowym albo balsamem siarczanym i następnie wypalając.

Litofany. Przeświécalność porcelany zastosowano do świetlnych obrazów (*Lithophany*—l i t o f a n y), są to tafle cienkie i niepoléwane, odciskane w formach gipsowych w rodzaju płaskorzeźb, które skutkiem odpowiednich zagłębień i wypukłości przedstawiają w przechodzącém świetle rysunki z taką miękkością tonów, iż tego prawie żadnym innym sposobem nie można osiągnąć. Bardzo podobne do litofanów są tak zwane *Email ombrant* albo *Email de Rubelles*, albo *Lithoponien*. Są to różne fajansowe i porcelanowe wyroby, co się jednak tyczy odciskania są one wprost przeciwne litofanom, ponieważ najciemniejsze miejsca właściwie są najbardziéj wgłębione, a ztąd są najcieńsze i obraz nie może czynić właściwego wrażenia w świetle przechodzącém, lecz tylko w świetle odbitém. Tego rodzaju ozdób używają do zastaw stołowych i na kafle. Takie wyroby za pomocą form otrzymują wyciskane wgłębienia, które następnie wypełniają się wpółprzezroczystą massą glazurową, przyczém najgłębsze miejsca dostają najgrubszą warstwę polewy i dlatego przedstawiają się ciemniejszemi niż wypuklejsze warstewki, mniéj pokryte polewą.

II. Porcelana miękka (czyli delikatna albo szkliwowata).

Francuzka miękka porcelana. Odróżniają dwa gatunki delikatnéj porcelany, a mianowicie: właściwą czyli francuzką miękką porcelanę (*Frittenporcellan*) i angielską (*Weiches Porcellan*).

F r a n c u z k a czyli w ł a ś c i w i e m i ę k k a p o r c e l a n a (stanowiąca w zeszłym wieku piérwsze próby wyrobów porcelanowych we Francyi i we Włoszech) została w r. 1695 wynalezioną przez M o r i n a w Saint-Cloud pod Paryżem. Przedstawia ona szkliwowatą massę będącą niezupełnie stopionym krzemianem alkaliczno-ziemnym, bez dodatku kaolinu, z poléwą ołowianą podobną do szkła kryształowego. Właściwie zatém nie należy nawet do wyrobów glinianych, a podobieństwo jéj pochodzi tylko z niezupełnego stopienia jéj massy, która z powodu nadmiaru wapna i glinki jest bardzo trudno topliwą. Massę na ten rodzaj porcelany zwykle składają: 1) szkliwowata massa (*Fritte*) dostarczająca krzemionki i alkalijów; 2) margiel dla dodania gliny i 3) kréda jako domięszka wapienna.

Stosunki tych trzech składników bywają zwykle:

szkliwa. . .	75
marglu. . .	17— 8
kredy . . .	8—17

Szkliwo umięszane z kredą i marglem i zarobione wodą miele się na bardzo delikatny miał; pod postacią brei przechowywa się przez dość długi przeciąg czasu, następnie suszy, nanowo proszkuje i odsiéwa. Téj massie która sama przez się jest krótką t. j. nieplastyczną, nadaje się pewien stopień urabialności za pomocą dodawania mydła, rzadkiego kléju lub gumy. Delikatną porcelanę wypala się w kase-

tach przed pokrywaniem polewą, a ponieważ podczas wypalania kurczy się nader łatwo, przeto musi być w kasetach popodpieraną z różnych stron i dlatego też nawet wypala się ją zwykle w formach z gliny ogniotrwałéj kształtem swym dokładnie odpowiadających wypalanemu przedmiotowi. Już w opalniku (*Verglühofen*) t. j. w górnéj części zwyczajnego pieca piętrowego do wypalania porcelany, całkowicie się wypala. Polewę stanowi tu umyślnie przygotowane szkło kryształowe. Miękką porcelanę z łatwością można poznać po znacznéj ilości ołowiu, jaką zawiera jéj poléwa. Już w roztworze wątroby siarczanéj odpowiednio zagęszczonym przechowywany przedmiot z porcelany miękkiéj, po upływie pewnego czasu łatwo czernieje na powierzchni. Do miękkiéj porcelany francuzkiéj zbliża się szkło kryjolitowe, czyli porcelana lana (*Heissgussporcellan*).

Porcelana angielska. Porcelana angielska składa się z gliny plastycznéj, z ziemi porcelanowéj z Kornwallis (tak zwanego *China clay*), *Cornisch stone* (powstały ze zwietrzenia pegmatytu), krzemienia i popiołu z kości. Dodawanie tego ostatniego wprowadzone przez Ch. Spade 1802 r. w najnowszych czasach bywa zastępowaném dodawaniem naturalnego fosforanu wapnia, apatytu, fosforytu, staffelitu, nawasytu i sombrerytu. Domięszka ta zwiększa topliwość produktu. Poléwa składa się z *Cornisch stone*, krzemienia, krédy, boraksu i tlenku ołowiu. Ponieważ poléwa jest znacznie łatwiéj topliwą od téj massy, przeto tę ostatnią należy przy pierwszém wypalaniu odrazu całkowicie wypalić, zanim przy drugiém krótszém wypalaniu pokryje się ją poléwą i w tém mianowicie leży najwybitniejsza różnica między porcelaną twardą, a porcelaną angielską. Przy porcelanie twardéj stopień topliwości jéj massy i poléwy jest mniéj więcéj ten sam, a przynajmniéj różni się bardzo mało; gdy tymczasem dla porcelanie angielskiéj, a właściwie w ogóle dla porcelany miękkiéj czyli delikatnéj jest bardzo charakterystyczną znaczna różnica topliwości jéj massy i poléwy. Ztąd wypada, że porcelana angielska musi być nierównie mniéj trwałą i łatwiéj się rysować niż twarda; z drugiéj znów strony massa porcelany więcéj jest plastyczną, a z powodu łatwéj swéj topliwości wymaga słabszéj temperatury do swego wypalania, a więc jest téż i mniéj narażoną na paczenie się. Z powodu téj ostatniéj mianowicie własności, porcelana angielska ma pierwszeństwo przy wyrobie przedmiotów o bardzo cienkich ścianach, gdy z drugiéj znów strony przy pomocy poléwy ołowianéj można ją przyozdabiać najpiękniejszemi barwami. Wypalanie odbywa się na węglu kamiennym we właściwych piecach piętrowych, w kasetach. Poléwa zawsze zawiera ołów. Nakładanie poléwy odbywa się za pomocą zanurzania. W nowszych czasach kwas borny gra wielką rolę przy wyrobie poléwy na porcelanę angielską. R. A. Couper znalazł w trzech gatunkach angielskiéj porcelany:

krzemionki	39,88	40,40	39,68
glinki	21,48	24,15	24,66
magnezyi	—	0,43	0,31
tlenku wapnia . . .	10,06	14,22	14,18
fosforanu wapnia . } tlenku żelaza . . }	26,44	15,32	15,39
alkalij	2,14	5,28	5,79
	100,00	100,00	100,00

Parian i Carrara. Porcelana Paros albo Parian (nazwisko to wyprowadza się od wyspy Paros, sławnéj ze swych marmurów) jest niepoléwaną porcelaną statuetkową, z massy podobnéj do massy porcelany angielskiéj, lecz trudniéj od

niéj topliwéj, zawierającéj mniéj topnika, a więcéj krzemionki. Barwa massy posiada łagodny odcień żółtawy, powierzchnia jest jakby woskowatą i tłustawą w dotknięciu. Parian otrzymanym został dopiéro w r. 1848 przez Copelanda, jakkolwiek myśl naśladowania marmuru z Paros nie jest nową. Kühn w Meissen otrzymał, a fabryka w Nymphenburgu dawno już wyrabiała medale i statuetki, które posiadały wielkie podobieństwo do tego marmuru, składem swym należały jednak do gatunków porcelany twardéj. Skład parianu bywa bardzo rozmaity; niektóre próby zawierają fosforan wapnia, inne krzemian barytu, inne nakoniec tylko kaolin lub glinę i feldspat.

Karrara (nazwa od Karrary w Toskanii sławnéj ze swego marmuru) stoi między parianem a massą kamienną (*Steinzeug*), jest mniéj przezroczystą jak parian i cokolwiek bielszą.

III. Wyroby kamienne.

Wyroby kamienne (*Steinzeug*) bezpośrednio zbliżają się do porcelany z powodu spójności, dźwięczności, jednorodności swéj massy, drobnoziarnistego rozłamu; nie przylegają do języka i dlatego nie przepuszczają cieczy. Massa ich jest wpółzeszkloną, lecz nie w ten sposób jak porcelana i tylko na brzegach zaledwie cokolwiek jest przeświecającą. Delikatna biała massa kamienna odróżnia się od porcelany przeświecalnością. Odróżniają następne rodzaje wyrobów kamiennych:

1) porcelanowate poléwane,
2) białe lub zabarwione niepoléwane,
3) zwyczajne kamienne poléwane za pomocą soli kuchennéj.

Delikatna biała massa kamienna składa się z plastycznéj massy, wypalającéj się na biało, z gliny słabo ogniotrwałéj z dodatkiem kaolinu, krzemienia i jakiego feldspatowego minerału (zwykle *Cornish stone*) jako topnika. Poléwa zawiéra tlenek ołowiu, boraks i jest przezroczystą. Topnik massy kamiennéj zawsze znajduje się w znacznie większéj ilości niż w porcelanie i zwykle wynosi więcéj niż jéj połowę co do wagi. Dlatego też wyroby kamienne topią się w piecach do porcelany i muszą być wypalane przy temperaturze znacznie niższéj. Pomimo to jednak wyroby kamienne trzeba uważać jako mogące zastąpić porcelanę, ponieważ nieprzepuszczają cieczy i są nader tanie z powodu łatwego ich formowania i wypalania. Podług Salvétat (1874) we Francyi obecnie zamiast kaolinu często używają feldspatu.

Biała lub też zabarwiona niepoléwana massa kamienna czyli massa do wyrobów glinianych Wegdwooda, składa się z plastycznéj, mało ogniotrwałéj gliny, kaolinu, krzemienia i *Cornish stone*, a ten ostatni mianowicie wynosi blizko 50 proc., jest znacznie łatwiéj topliwą od porcelany i do wypalania potrzebuje znacznie niższéj temperatury. Zafarbowana massa kamienna po większéj części dobywa się z tych samych glinianek jak biała, lecz bywa albo w całéj swéj massie, albo przynajmniéj na powierzchni pokrywaną tak zwaną nalewką (*Angussfarben*). Takie nalewanie szczególniéj miewa miejsce, jeżeli glina jest zieloną lub niebieską, a farbowanie jéj w całéj massie byłoby ztąd bardzo kosztownem. Bardzo często przyozdabia się ją za pomocą odcisków z rozmaitych innych glin. Wyroby Wegdwooda zabarwione nazywają egipskiemi, bamboo, bazaltowemi, jaspisowemi, biskwito-kamiennemi (*Biscuitgut*) i t. d.

Zwyczajne wyroby kamienne. Zwyczajne wyroby kamienne równie należą do naczyń z massy nadszklonéj, jednakże to stopienie nawpół pochodzi nie od dodanego topnika, lecz od silniejszego działania ognia, na ich nie zupełnie ogniotrwałą massę. Skład jéj jest znacznie prostszym niż porcelany lub porcelanowatéj massy kamiennéj, wchodzi tu prawie wyłącznie tylko plastyczna glina do któréj domięszano jakiego ciała, które samo nie kurcząc się w ogniu, przeszkadzałoby jeszcze kurczeniu się całéj massy, np. piasku lub zmielonych skorup z wypalonéj massy kamiennéj. Wyroby tego rodzaju nie wytrzymują nagłych zmian temperatury i dlatego nie nadają się do użytku kuchennego, za to są wyborne jeżeli idzie o czystość i pewną chemiczną wytrzymałość lub moc. I ztąd też używa się téj massy na wyrób kamionek do wód mineralnych, flasz do kwasów, naczyń do użytku chemicznego i farmaceutycznego, donic do mléka, dzbanków do wody, naczyń do zarabiania owoców z octem i solą, przechowywania szmalcu i t. d. Barwa wyrobów kamiennych po większéj części bywa siwawą lub czerwonawo-żółtawą.

Piece. Jak wiadomo piece których używa się do wypalania wyrobów glinianych dzielą się na stojące i leżące. Pierwszych używa się do wypalania porcelany (patrz wyżéj), porcelanowatéj massy kamiennéj i fajansu. Aby w nich o ile można jak najzupełniéj spożytkować materyjał opałowy muszą być dostatecznie wysokie, a skutkiem tego wypalane naczynia należy ustawiać w wysokie słupy, do czego kapsle czyli kasety są niezbędne. Do wypalania zwyczajnych wyrobów kamiennych lub garncarskich byłoby to za kosztownem i dlatego w tym celu używają się tu p i e c e l e ż ą c e t. j. takie, w których położenie trzonu i kierunek ciągu są mniéj więcéj poziome lub pochylone do poziomu. Zwyczajne wyroby kamienne wystawiają się na bezpośrednie działanie ognia. Piece zwykle budują się z gliny surowéj. Figura 151 przedstawia pionowe przecięcie takiego pieca w kierunku linii *A B* w fig. 152, a fig. 153 w kierunku linii *C D*, mianowicie w ten sposób, że w głębi figury widać sklepioną kratowatą tylną ścianę pieca od strony *B*. Figura 154 jest również pionowém przecięciem w kierunku linii *C D*, lecz przedstawia wnętrze pieca od przedniéj jego strony *A*. Nakoniec fig. 152 przedstawia poziome przecięcie po kierunku linii *E F* oznaczonéj na fig. 151. *a a* g[illegible]iane sklepienie; *b* wnętrze pieca; *c* ognisko; *d* ruszt; *e* zewnętrzny otwór pieca do nakładania paliwa; *f* popielnik; *g* otwór dla powietrza idącego pod ruszt; *i*, *i* kraciasta ściana oddzielająca ognisko od pieca, któréj zadaniem jest jak najrównomierniejszy rozdział płomienia wchodzącego do pieca; *k* tylna ściana pieca sitowato podziurawiona, przez którą płomień przechodzi do komina *o*. Piec taki opala się węglem kamiennym.

Figura 155 przedstawia nieco zmienioną formę takiego pieca, używanego do wypalania kamionek do wód mineralnych. Jest on zbudowanym na łagodnéj pochyłości wzgórka, w najniższém miejscu znajdują się trzy ogniska *A* (sklepione i zbudowane z cegieł), poza któremi ustawiają się kamionki. W środku pieca znajduje się kratowata ściana *C* (okno), która służy do równomierniejszego rozdziału płomienia i powstrzymania nacisku przedmiotów ustawionych w wyższéj części pieca. Sklepienie i ściany *B* i *E* są ulepione z potłuczonych skorup kamiennych, zarobionych cementem. Komina niéma, a gazy i dym wychodzą wprost na powietrze przez podziurawioną ścianę *E*. Wypalanie zwykle trwa 8 dni.

Fig. 155.

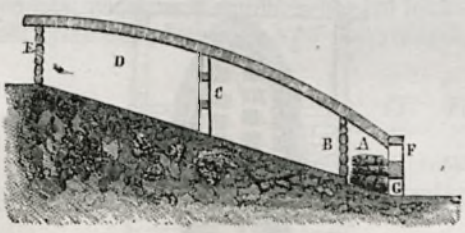


Fig. 151.

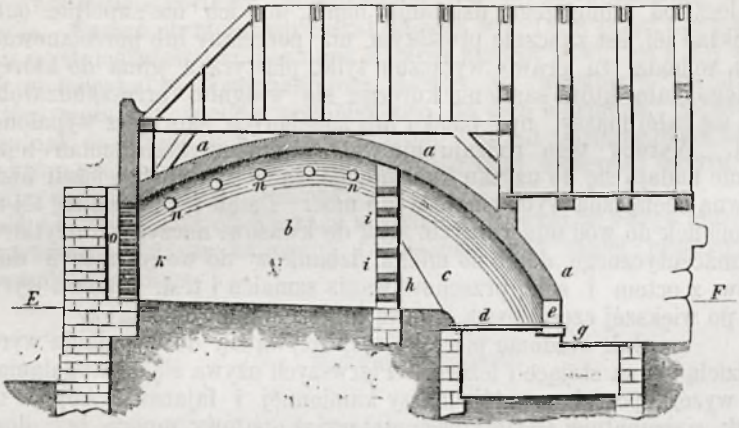


Fig. 152.

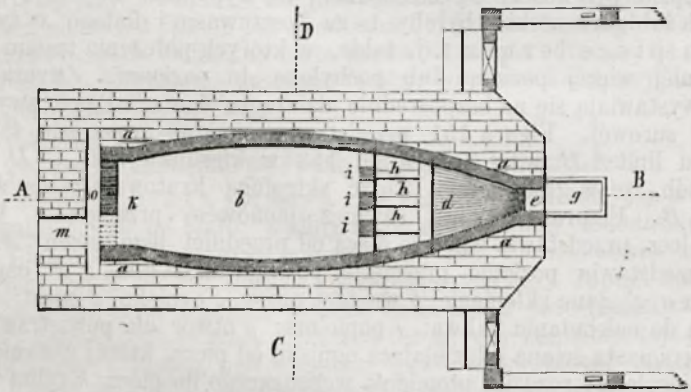


Fig. 153.

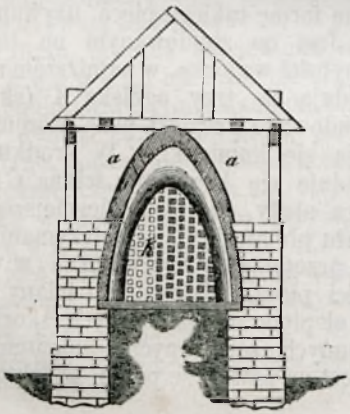


Fig. 154.



Wysoka temperatura, przy której wypalają się wyroby kamienne, sprowadza na ich powierzchni pewnego rodzaju zeszklenie, tak iż polewanie jest już niepotrzebném. A jeżeli się gdzie używa polewania, to więcéj dla nadania ładniejszéj powierzchowności jak z potrzeby. Najczęściéj osadzana tu poléwa bywa tylko nalotem, otrzymywanym za pomocą soli kuchennéj, co osięga się za pomocą dorzucania téj ostatniéj podczas wypalania. Polewanie przedsiębierze się dopiéro przy końcu wypalania, wówczas gdy temperatura doszła do swego maximum t. j. stopnia, jaki jest potrzebnym do ulatniania soli kuchennéj. W piecach leżących sklepienia opatrzone są pewną liczbą otworów dla dorzucania soli kuchennéj, które się zamykają skoro wrzucono połowę soli i pozostawiają zamknięte dopóki znów niewypadnie dorzucić drugiéj połowy. Para wodna rozkłada sól kuchenną na kwas solny i tlenek sodu, który z krzemionką gliny stapia się na poléwę (krzemian sodu). Właściwie jednak poléwa znajdująca się na wyrobach kamiennych nie jest pojedynczym tylko krzemianem sodu, lecz zawiera jeszcze glinkę czyli jest złożonym krzemianem sodowo-glinkowym. Według doświadczeń L e y k a u f a gliny zawierające przeszło 50 proc. krzemionki, tém łatwiéj rozkładają sól kuchenną, im więcéj zawierają krzemionki.

Do pieca średniéj wielkości używa się 80—100 funtów soli kuchennéj. Wyrabiający oddają pierwszeństwo nieczystym gatunkom soli. W ten sposób otrzymywana poléwa jest prawie bezbarwną i dlatego przedmioty zatrzymują swą barwę naturalną. Nierówne zabarwienie jakie daje się spostrzegać, a mianowicie wtedy gdy jedna strona jest zabarwiona dosyć ciemno prawie kasztanowato-brunatno, przeciwna strona jest zaledwie blado brunatnawą, otrzymuje się w ten sposób, że zaraz po nasypaniu soli dorzuca się na ogień kory brzozowéj, która dostarcza bardzo wiele dymu.

Lakierowane wyroby gliniane.

Pod równoznacznemi nazwiskami t e r r a l i t u i s y d e r o l i t u fabryki w północnych Czechach (A. Tschinkela, E. Eichlera, Conrada i Hauptmanna, W. Schillera i syna) [1]) i sławna firma V i l l e r o y i B o c h, w czterech fabrykach: w Dreznie, Wallerfangen, Septfontaines i Metlach, przygotowuje wyroby gliniane stojące między wyrobami kamiennemi, a fajansem delikatnym (*Steingut*) i zwyczajnemi wyrobami garncarskiemi, lecz niepokrywane poléwą, tylko poprostu zafarbowane lub bronzowane lakierem. Takie przedmioty można wyrabiać z zabarwionych glin, które zupełnie tak samo przerabiają się jak massa steingutowa. Szczególniéj w ten sposób wyrabiają lichtarze, dzbanki, wazony na owoce, na kwiaty, koszyczki, maślniczki, płaskorzeźby, koszyczki do owoców i t. d. Takie wyroby wysuszone wypalają się mocno w kasetach w zwyczajnych piecach. Od przygotowania massy aż do wysuszenia wymagają one wielkiéj troskliwości, aby jak najmniéj były narażone na zepsucie, ponieważ bardzo często należą do wyrobów sztuki. Farby lub bronz zarabia się lakierem bursztynowym, rozcieńcza olejkiem terpentynowym albo lnianym i nakłada za pomocą pendzla, poczém w muflach bardzo lekko wypala, przyczém właściwie ma się na celu tylko odpędzenie olejków eterycznych, zawartych w lakierach.

IV. Fajans.

Fajans czyli steingut angielski otrzymał swe nazwisko od miasta F a ë n z a we Włoszech środkowych, gdzie początkowo najwięcéj fabrykowano tego rodzaju

[1]) Fabryki syderolitów w Czechach zatrudniają tysiące ludzi (porówn. amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung, Braunschweig 1874; Bd. II, p. 432).

wyrobów. Arabowie w Hiszpanii wyrabiali fajansy już w IX stuleciu, a wyroby ich w muzeach znane są pod nazwą hiszpańsko-maurytańskich poteryj czyli wyrobów garncarskich. Z Hiszpanii sztuka ta przeszła na wyspę Majorkę i ztamtąd téż pochodzi majolika, pierwotna nazwa fajansu [1]); w XIII wieku sztuka ta przeszła do Włoch, gdzie od XV stulecia wyrób przedmiotów majolikowych świetnie się zaczął rozwijać, dopóki w XVII stuleciu nie nastąpił jego upadek. Najświetniejsze rezultaty owego czasu są roboty Lucca della Robbia (zmarłego we Florencyi 1481 r.). Rozwój wyrobu emalijowanych fajansów we Francyi głównie można sprowadzić do rezultatów jakie osiągnął Bernard de Palissy, wynalazłszy tak zwane „palissy“ fajansy, których początek datuje od połowy XVI stulecia. Osobliwością fajansów „palissy“ czyniącą je najwyszukańszemi przedmiotami sztuki garncarskiéj jest to, że figury i ozdoby zawsze są na nich wykonywane w rodzaju płaskorzeźb i kolorowane. Najoryginalniejszemi jednak z wyrobów palissy są tak zwane *Pièces rustiques* duże, płaskie naczynia, przyozdobione z natury rzeźbionemi i kolorowanemi rybami, wężami, żabami, rakami, żółwiami, roślinami i t. p.

Massa używana do wyrobu porowatych przedmiotów glinianych zaliczanych do fajansu jest ziemistą, przylegającą do języka, nieprzezroczystą, budowy mniéj więcéj pulchnéj i mało lub całkiem niedźwięczna. Głównie składa się z plastycznéj gliny albo jéj mięszaniny ze zwyczajną gliną garncarską, a wyroby tego rodzaju odróżniają się od zwyczajnych garncarskich lepszym doborem materyjałów, a oprócz tego jeszcze i delikatniejszém wykończeniem i obrobieniem mechaniczném. Odróżniają delikatny fajans (*Steingut*, półporcelana) i ordynaryjny fajans emalijowany. Fajans delikatny głównie składa się z plastycznéj gliny z domięszką proszku kwarcowego albo krzemiennego, kaolinu lub pegmatytu, a więc głównie ze składników feldspatowych. Składniki fajansu delikatnego są tego rodzaju, że mięszanina ich wypala się mniéj więcéj całkowicie na biało, a wypalone przedmioty pokrywają się zawsze poléwą bezkolorową przezroczystą, tak że barwa przedmiotów z delikatnego fajansu jest zawsze zależną od rzeczywistéj barwy ich massy. Massa wyrobów w rozmaitych krajach nazywana fajansową, w ogniu zachowuje się bardzo rozmaicie. Jedne są bardzo trudnotopliwe lub nawet całkiem nietopliwe i znoszą przy wypalaniu bardzo wysoką temperaturę, inne przeciwnie są bardzo łatwo topliwe i można je wypalać tylko przy bardzo nizkiéj temperaturze. Dlatego téż i skład ich poléwy zależnie od natury ich massy i przeznaczenia bywa bardzo rozmaitym.

Zwyczajny ordynaryjny fajans emalijowany co do swéj massy składa się ze zwyczajnéj gliny plastycznéj garncarskiéj, marglu (gliny i węglanu wapnia), albo kwarcu i piasku kwarcowego. Charakterystycznem dla jego massy jest obecność 15—25 proc. węglanu wapnia, który przy nizkiéj temperaturze, przy jakiéj wypalają się tego rodzaju wyroby, traci tylko część swego kwasu węglanego. Ztąd téż zwyczajny fajans łatwo odróżnić odwszystkich innych rodzajów glin po tém, że burzy się jeszcze po wypaleniu oblany kwasem. Budowa zwyczajnego fajansu jest pulchna i ziemista, barwa skutkiem obecności od 2—4% tlenniku żelaza silnie żółta, tak iż musi być pokrywanym poléwą nieprzezroczystą, złożoną z tlenku cynku, tlenku ołowiu, alkalijów i kwarcu. Właśnie obecność tak znacznéj ilości tlenku żelaza i wapnia są powodem, dla którego

[1]) Różnica głosek pochodzić tu może ztąd, że dawni pisarze toskańscy wyspę Majorkę nazywali Majoliką; i tak np. Dante: „*Tra isola di Capri e Majolica.*“

ten fajans trzeba wypalać przy temperaturze stosunkowo bardzo nizkiéj, ponieważ stopiłby się na szkliwo.

Fajans wypala się podobnie jak porcelanę dwa razy: piérwszy raz bez polewy, drugi raz z polewą. Lecz przy fajansach pierwsze wypalanie jest mocniejszém, gdy przeciwnie przy porcelanie mocniejszém jest drugie wypalanie. Wypalanie fajansów odbywa się w kasetach ustawianych w słupy na sobie, tak iż dno kapsla wyższego jest pokrywą kapsla pod nim się znajdującego, a miejsca ich zetknięcia zalepiają się gliną. Przy mocném wypalaniu, ponieważ fajansy nie powinny się topić lub mięknąć, można w jednym kapslu poustawiać na sobie kilka przedmiotów. Pojedyncze sztuki wymagają tylko podparcia w niektórych punktach, do czego służą tak zwane p i n n y (małe trójkanciaste pryzmy z niepolewanéj gliny), które dotykając się glazury w niewielu tylko punktach, pozostawiają po sobie zaledwie dające się spostrzedz ślady matowe. Zamiast kaset używają téż niekiedy i cylindrów u dołu i u góry otwartych (*Koken*), w których naczynia umocowują się za pomocą pinnów.

Mocno wypalone przedmioty fajansowe natychmiast polewają się, zanurzając je na kilka chwil w polewę zarobioną z wodą na rzadką breję. Materyały na polewę najpiérw stapiają się na szkło, które następnie miele się na delikatną mąkę i tę dopiéro zarabia wodą. Na składniki do polewy fajansowéj używają feldspatu (w Anglii *Cornish stone*), krzemienia, spatu ciężkiego, boraksu i kwasu bornego, szkła kryształowego, sody i saletry sodowéj, glejty, blejwasu, minii i szmalty. Skład polewy jest więc tu bardzo złożony, lecz jako najgłówniejsze części polewa zawiéra kwas krzemny, kwas borny, glinkę, tlenek ołowiu i tlenek alkaliczny.

W nowszych czasach do przygotowania polewy w Anglii z korzyścią zastosowano tizę (boran wapnia i sodu), minerał sprowadzany z Peru. W ogólności tlenek ołowiu służy do nadania polewie łatwiejszéj topliwości, gdy za pomocą dodania feldspatu (przy pomocy jego krzemionki, tworzącéj z wapnem krzemian wapnia lub glinki) chroni się ją od łatwego rysowania się, co zwykle jest charakterystycznem dla szkieł alkaliczno-ołowianych.

Przyozdabianie. Przyozdabianie fajansów odbywa się za pomocą: 1) pomalowania, 2) oblewania, 3) drukowania, 4) lustrowania. P o m a l o w a n i e odbywa się zwykle za pomocą pendzla i to albo pod polewą, albo na polewie; ponieważ jednak przy wypalaniu polewy temperatura jest o wiele niższą od temperatury pieców do porcelany, przeto większą część farb fajansowych można nakładać pod polewę. Jednakże prawdziwie artystyczne malowanie za pomocą pendzla nie byłoby tu na miejscu. Równie jak przy szkle są tu używane farby: tlennik chromu, tlennik kobaltu, tlennik żelaza, bezwodnik antymonawy i t. d. Barwy różowéj i purpurowéj, które przy malowaniu na porcelanie otrzymują się przy pomocy złotych przetworów, przez długi czas unikano przy malowaniu fajansów, dopóki w Anglii nie wynaleziono tak zwanego P i n k - c o l o u r (*Nelkenfarbe*, barwa gwoździkowa), w którym zdaje się że ciałem barwiącém jak i w pyropach jest tlenek chromu. Tę farbę otrzymuje się z mięszaniny:

kwasu cynnego	100 cz.
krédy	34 „
chromianu potasu . . .	3—4 „
krzemionki	5 „
glinki	1 „

i mięszaninę tę przez kilka godzin silnie się wypala. Otrzymana massa jest brudno różowo-czerwoną, lecz przybiera przyjemną barwę, jeżeli po odszlamowaniu przemywać ją wodą zawierającą nieco kwasu solnego.

O b l é w a n i e polega na tém, że naczynie pokrywa się poléwą rozmaicie zabarwioną, np. wylewając je wewnątrz na biało, a zewnątrz na niebiesko, czerwono, zielono, jakkolwiek właściwa massa fajansowa może nie posiadać żadnéj z tych barw. Massy służące tu do oblewania zwykle składają się z tłustéj gliny zarobionéj wodą na rzadką breję i barwiących tlenków metalicznych.

D r u k o w a n i e odbywa się przed polewaniem i zwykle bywa czarne, niebieskie lub pink-colour. Do drukowania na czarno używa się mięszaniny zędry żelaznéj, braunsztejnu, tlenniku kobaltu albo czarnéj farby chromowéj; na niebiesko—tlenniku kobaltu, który zależnie od tego czy ciemniejszą lub jaśniejszą barwę chcemy otrzymać, mięsza się z proszkiem krzemienia i spatu ciężkiego; mięszaninę stapia się na szkliwo (żużluje, *fritten*), a następnie mięsza z topnikiem złożonym z różnych ilości krzemienia i flintglasu. Rysunki wygryzione lub wyrznięte na taflach miedzianych lub stalowych i napuszczone odpowiedniemi farbami roztartemi z odgotowanym olejem lnianym odbija się na papier, który, aby uniknąć przesiąkania oleju, napuszcza się kléjem z siemienia lnianego. Odbity na papierze rysunek kładzie się na wypalone przedmioty fajansowe i ostrożnie na nich odbija przy pomocy gąbki lub kawałka filcu. Poczém przedmiot zanurza się na kilka chwil w wodę i ostrożnie odejmuje odmiękły papiér, a na fajansie pozostaje już odbity rysunek. Ponieważ w tym stanie przedmiot nie przyjąłby poléwy w miejscach pomalowanych, potrzeba go więc po raz drugi wypalić, aby zniszczyć ślady tłuszczu i zarazem farby tak umocnić, aby podczas poléwania drogą mokrą nic już nie mogły ucierpieć. Ponieważ jednak tafle miedziane i stalowe przy nacieraniu ich roztartemi szklanemi farbami i odbijaniu w tym stanie zużywają się bardzo szybko, dlatego należało szukać innego sposobu, któryby mógł usunąć tę niedogodność. Sposób ten na tém polega, że rozgrzane cokolwiek tafle nacierają się olejem lnianym, zawierającym nieco olejku terpentynowego i bez farby odbijają na cienki arkusz żelatyny, a następnie robotnik po tak odbitym rysunku toczy naczynie przeznaczone do druku (np. filiżankę); wtedy odciska się na niém rysunek pokostowy, który posypuje się farbą roztartą na delikatny proszek, suszy, nadmiarową farbę zgarnia bawełną lub pendzlem, gdy właściwie potrzebna farba przylega za pomocą pokostu, poczém jak zwykle następuje wypalanie i poléwanie.

Flowing colours. F l o w i n g c o l o u r s jest bardzo często używanym rodzajem przyozdabiania fajansu, a przedmioty tego rodzaju charakteryzują się bardzo ciemnym niebieskim rysunkiem, który rozpływa się na białém tle, udzielając mu téż niebieskawego odcienia. Całkowicie nieprzezroczyste wyroby przedstawiają się jakby zrobione były z massy przeświecającéj, podobnéj do porcelany. Otrzymuje się to zwykłym sposobem, drukując za pomocą tlenniku kobaltu; lecz wypalanie odbywa się w kasetach, których ściany wymazane są mięszaniną gliny z chlorkiem wapnia i chlorkiem ołowiu, albo téż taką mięszaninę w tygielku ustawia się w kasecie obok wypalanego przedmiotu. Tlenek kobaltu działaniem ulotnionych chlorków przechodzi w chlorek kobaltu, który po części ulatniając się zaraz się téż osadza na naczyniu pod postacią jakby mgły.

Lustr. Jeden z najulubieńszych sposobów przyozdabiania fajansu t. j. l u s t r, polega na tém, że przedmiot pokrywa się bardzo delikatnym błyszczącym nalotem metalicznym, który już odrazu przy samém wypalaniu nabiéra swego blasku, gdy tymczasem grubsze warstewki metaliczne dopiéro za pomocą polerowania stają się błyszczącemi. Znane są następujące rodzaje lustru: 1) m i g o t k a (*Glanzvergoldung*); 2) z ł o t y l u s t r i 3) b u r g o s l u s t r. Złotego lustru często używa się szczególniéj do pokrywania większych powierzchni fajansu; posiada mniéj blasku od migotki a więcéj od burgoslustru, który właściwie prawie nieróżniąc się od złotolustru, przedstawia nadzwyczajnie delikatne warstewki, popod któremi

rozeznać jeszcze można zadrukowane lub pomalowane miejsca i barwy. Ten lustr wymaga różowawéj polewy i sprawia podwójny efekt, t. j. malatury i pozłoty. Lustr platynowy otrzymuje się przy pomocy bezwodnego chlorniku platyny zarobionego olejkiem lewandowym lub innemi olejkami eterycznemi lub balsamem siarczanym. Możnaby też zastosować tu salmijak platynowy i tak zwane zasady platynowe. Lustr srebrny bywa albo lustrem żółtym, albo lustrem kantarydowym t. j. połysku podobnego do połysku skrzydełek kantaryd czyli much hiszpańskich. Salvétat sądzi, że chlorek srebra domięszany do powyżéj wzmiankowanych preparatów złotych, również wydawałby żółty metaliczny lustr. Jest rzeczą niezbędną, aby przedmiot po nałożeniu wypalać w odtleniającéj atmosferze. Lustr kantarydowy jest tegoż samego składu co i żółty, lecz musi być nakładanym nie na biały lecz na niebieski grunt, a gra kolorów ztąd wypływająca daje pożądane i ulubione zabarwienie kantarydowe. W podobny sposób nakładając ten żółty lustr na powierzchnie rozmaicie zabarwione, można otrzymywać lustry rozlicznego rodzaju. Lustr miedziany jest podobnym do burgoslustru, tak co do swéj powierzchowności, jak gry barw żółtéj z czerwonawą. Często spotyka się go na zwykłym fajansie hiszpańskim i majolikach z czasów Georgio. Może być, że ta tak nadzwyczajnie delikatna barwiąca warstewka składa się z krzemianu miedzi. Nazwę lustru ołowianego (*Bleioxyd* albo *Bleilüster*) dają tęczowato mieniącemu się zabarwieniu, które daje się spostrzegać na pewnych gatunkach fajansu opatrzonego polewą ołowianą. Takie naczynia podczas wypalania wystawiają się na działanie par odtleniających, które prawdopodobnie współcześnie działają i na tlennik żelaza zawarty w massie fajansowéj. Jeżeli do polewy dodać chlorku srebra, to i ten ostatni zostanie zredukowanym i otrzymuje się przepyszny lustr złoto-żółty aż do białego, zależnie od ilości użytego chlorku srebra.

Wazony etruskie. Wazony etruskie dawnych Rzymian zaliczają się też do fajansów, są one wyrobione z gliny żelazistéj zarobionéj z kwarcem, lekko wypalanéj i bywają jużto polewane łatwo płynną polewą, już też niepolewane. Wyroby te odznaczają się pięknością swych form i zdaje się, że musiały służyć więcéj dla ozdoby i przechowywania suchych przedmiotów (urny do popiołów, czary ofiarne, lampy, obrazy bogów, łzawnice), niż do cieczy. Tu należą też i wyroby delftyckie w XVII wieku dostarczane przez Holendrów. Głównie są to zastawy stołowe, których pojedyncze części przedstawiają zwierzęta i rośliny w takiéj formie jak się je na stół podaje.

Fajki. Do wyrobów fajansowych zaliczają się też i fajki gliniane, których wyrób przedstawia niejakie osobliwości. Glina tu używana tak zwana glina fajkowa jest mniéj więcéj biała, a nadewszystko wypala się na piękny biały kolor i nie zawiera żelaza, piasku, ani węglanu wapnia. A jeżeli jest się kiedy zmuszonym używać gliny wypalającéj się na kolor żółtawy, to podczas wypalania w pewnéj chwili wytwarza się mocny dym, który odtlenia żelazo, niszcząc żółte zabarwienie. Dla formowania fajki, na pewnego rodzaju stolnicy, przy pomocy małéj deseczki, glinę wałkuje się na cienkie wałki (*Weller*, *Welger*) znacznie grubsze na jednym z końców, albo też poprostu zakończone bryłą, z któréj następnie formuje się głowę fajki. Po lekkiém ich wysuszeniu tak jednak, aby posiadały jeszcze pewną plastyczność, przewiercają się drutem miedzianym (*Weiserdraht*) aż po samą głowę i wkładają w miedziane formy pokryte olejem lnianym, podobne do futerałów i złożone z dwóch połówek, które następnie mocno się ześrubowywa, przez co wyciska się nadmiar gliny. Następnie drut wyciąga się cokolwiek i za pomocą odpowiedniego narzędzia pokrytego olejem lnianym wyrabia otwór w głowie fajki, wyjmuje ją z formy za pomocą wspomnianego powy-

żéj zawartego w niéj drutu, wreszcie za pomocą noża uwalnia od przylegających kawałków i odcina przy munsztuku. Wtedy drugi już robotnik wygładza ją kawałkiem szkła, agatu lub krzemienia i rozłożoną na desce suszy na wolném powietrzu. Kasety do wypalania fajek zwykle mają formę próżnych cylindrów opatrzonych w środku pewnego rodzaju podstawką, o którą opierają się zwykle piramidalnie poustawiane fajki (12 tuzinów) końcem swych cybuszków jeszcze objętych pierścieniem. Często też kasety przedstawiają podługowate skrzynki gliniane, w których układają się fajki na przemian do siebie głowami i przesypują skorupami fajkowemi. Niekiedy wypalają nawet fajki zupełnie bez kaset. Ażeby munsztuk pozbawić dziurkowatości, ponieważ w tym razie przylegałby do ust, naciera się go mięszaniną mydła, wosku i wody klejowéj.

Filtry do wody (chłodnice).

Naczynia do chłodzenia wody (*Alcarrazas*) należą do wyrobów niepolewanych; zwykle posiadają one formę waz, wysokich na 25—50 ctmr. i służą głównie do chłodzenia wody w ten sposób, iż ta ostatnia przesiąkając przez ich pory na zewnątrz, skutkiem swego parowania, wywołuje obniżenie temperatury. Według Salliora tym sposobem można ochłodzić wodę o 15°, gdy tymczasem doświadczenia dokonane w Sèvres wykazały tylko 3—5° różnicy. Porowatość tych naczyń otrzymuje się za pomocą lekkiego ich wypalania, lub domięszania substancyj, które podczas wypalania zostają zniszczone, lub też soli kuchennéj, którą następnie wyługować należy. We Francyi takie chłodnice nazywają hydrocérames, a w Anglii napotykają się podobnego rodzaju wyroby zastosowane nawet do wina i masła (*aegyptian wine and butter cooler*). Massa ich składa się głównie tylko z gliny wypalającéj się bardzo dziurkowato, a przed użyciem wstawia się je na ½ godziny w wodę, aby ściany ich zupełnie się napoiły. Dzbany do chłodzenia wody w krajach gorących są już znane od bardzo dawna i prawdopodobnie w Indyjach Wschodnich dawniéj niż w Egipcie, Hiszpanii i Turcyi. Żeglarze nazywają je gargouletten (lekkie butelki), Egipcyjanie—kolles albo gullies, Hiszpanie—alcarrazas; w Levancie nazywają ich baldaques, a w kolonijach francuzkich canaris. Chłodnice są również rozpowszechnione w Chinach, Persyi, Syryi i Małéj Azyi, między żeglarzami wschodniemi i prawdopodobnie przez Arabów zostały wprowadzone do Hiszpanii. Wielka fabryka w Kenneh w Górnym Egipcie dostarcza wyrobów dla całego kraju. Jeden z członków komisyi naukowéj towarzyszącéj Napoleonowi I z Egiptu przywiózł do Francyi marglowatą glinę, z któréj wyrabiano te chłodnice i z niéj Fourmy zrobił podobnego rodzaju naczynia. W Bengalu chłodnice wyrabiają ze szlamu gangiesowego.

V. Zwyczajne wyroby garncarskie.

Zadaniem zwyczajnych wyrobów garncarskich jest zadośćuczynienie potrzebom kuchennym i domowym, a mianowicie klassy mniéj zamożnéj. Na taniość należy tu zwrócić największą uwagę. Ztąd wypada, że do ich wyrobu używa się różnego rodzaju gliny garncarskiéj i mianowicie zwyczajnéj marglowéj w braku lepszych rodzajów. Do tak zwanego białego garncarstwa używa się zwykle najpospolitszéj gliny garncarskiéj, do brunatnych i czerwonych wyrobów cokolwiek lepszéj, więcéj ogniotrwałéj. W ogóle występujące w naturze są zwykle za tłuste do wyrobu garnków i rzadko tylko natrafiają się gliny zawierające piasek lub inne chude ciała, które po udeptaniu i zarobieniu odrazu możnaby toczyć; najczęściéj trzeba umyślnie dodawać jeszcze tych domięszek, aby zmniejszyć cokolwiek tłustość

massy. Oprócz piasku używa się w tym celu krzemienia, kredy, szarmotty i popiołu z węgli kamiennych. Wyroby garncarskie toczą się na kołach garncarskich, zdjęte z koła suszą na wolném powietrzą i polewają. Obecnie używana polewa, nie była znaną w starożytności. Massa zwyczajnych wyrobów garncarskich prawie nigdy nie bywa białą lub żółtawą, lecz najczęściéj brunatno-czerwoną; polewa nigdy emalijowata lecz zawsze przezroczysta, częścią przypadkowo, częścią umyślnie zabarwiona. Ponieważ te wyroby wypalają się przy dosyć nizkiéj temperaturze, jużto z powodu łatwéj topliwości ich massy, już téż dla oszczędności paliwa, przeto i polewa musi być łatwo topliwą. Tego rodzaju polewą, mianowicie najpowszechniéj przy tych wyrobach używaną w Niemczech, jest polewa ołowiana, t. j. pewna odmiana szkła glinowo-ołowianego złożonego z siarku ołowiu (*Glasurerz, alquifoux*) i gliny (*Lehm*, glina z piaskiem). Surowe materyjały na polewę rozcierają się na delikatną mąkę w ręcznych młynkach, tak zwanych ż a r n a c h g a r n c a r s k i c h (*Glasurmühle*), podobnie zbudowanych jak zwyczajne młyny zbożowe. Podczas wypalania siarek ołowiu utlenia się, siarka uchodzi pod postacią kwasu siarkawego, a tlenek ołowiu z glinką i krzemionką gliny tworzy szkło glinowo-ołowiane. Z powodu znacznéj ilości tlenniku żelaza zawartego w glinie lub piasku, polewa taka jest zawsze zabarwioną.

P o l e w a n i e wysuszonych garnków odbywa się albo za pomocą zanurzania, albo oblewania, albo téż posypywania. W pierwszy sposób można bez uszkodzenia polewać tylko przedmioty wypalane, prócz tego sposób ten szkodliwy jest ze względu na robotników, których ręce napajają się ołowianą polewą. Dlatego téż najpowszechniéj używa się metody oblewania. Przedmiot zaś przeznaczony do polewania za pomocą posypywania pierwéj zanurza się w breję z tłustéj gliny, a dopiéro następnie posypuje się polewą delikatnie zmieloną. Lecz postępowanie to jest również jak pierwsze bardzo szkodliwém dla robotników, bo przy niém wdychają oni bardzo wiele ołowiu. Aby przy wypalaniu garnek nie przytopił się swém dnem, należy u spodu polewę oddalić jak najstaranniéj.

Gdyby używano tlenku ołowiu w odpowiednim stosunku do gliny i krzemionki, to p o l e w a o ł o w i a n a nie ulegałaby działaniu kwasów organicznych i nie byłaby szkodliwą dla zdrowia, lecz przy nadmiarze tlenku ołowiu, część polewy może się rozpuścić w ciepłym occie. I tak mianowicie B u c h n e r, A. V o g e l, E r l e n m e y e r i inni znaleźli, że ilość rozpuszczalnéj polewy różnych wyrobów glinianych nie zawsze jest tak nieznaczącą, jak o tém dotąd sądzono i używanie wyrobów glinianych nie zawsze jest korzystne dla zdrowia. Jakkolwiek pożądaném byłoby otrzymanie polewy bezołowianéj, posiadającéj zalety polewy ołowianéj, to z drugiéj znów strony nie można zaprzeczyć, iż niekiedy wady téj ostatniéj przedstawiano w zbyt złém świetle. Wszystkie owe wady znikłyby zupełnie, gdyby garncarze zamiast puszczać w handel jeszcze niezupełnie wypalone wyroby, wypalali je po raz drugi, lub gdyby lepiéj budując swe piece, cały ładunek mogli zupełniéj wypalać, lub nakoniec gdyby używali polewy racyjonalnie złożonéj. Najprościéj jednak prowadziłoby do celu dostarczanie garncarzom na polewę szkła ołowianego fabrycznie wyrabianego. Niedawno nie bez skutku robiono liczne próby zastosowania szkła wodnego lub jego mięszaniny z boranem wapnia zamiast polewy ołowianéj.

Wypalanie. Wypalanie wyrobów garncarskich pokrytych już polewą, odbywa się w płomienistych piecach leżących, długości 7—10 metrów, a wysokości $2^1/_4$ do $2^3/_4$ metra. Na jednym ich końcu znajduje się ognisko skrzynki ogniowéj, na drugim komin, w wierzchu sklepienie gliniane. Właściwy piec od ogniska czyli skrzynki ogniowéj jest oddzielony gęsto podziurawioną ścianą z cegieł. Wyroby poustawiane na trzonie wypalają się bez kaset, bezpośredniém działaniem ognia.

Zaraz przy wejściu płomienia, naczynia ustawiają się na podkładach wysokości jednéj stopy (*Brennscherben*) daléj ku wnętrzu na trzonie posypanym piaskiem. Z początku roznieca się słaby ogień, który następnie zwolna się wzmacnia. Opalanie trwa 11—12 godzin; wypalanie 4—5 godzin. Po skończoném wypalaniu po 18—24 godzinach można garnki już z pieca wyjmować.

VI. Wyrób cegły i drenów.

Cegły palone. Ceglarstwo, które dopiéro w ostatnich czasach dzięki niezmordowanym trudom T ü r r s c h m i e d t a otrzymało wyrozumowane podstawy, zajmuje się wyrobem cegieł, dachówek, kamieni chodnikowych i terrakotty. Z cegłą właściwą nie należy mięszać tak zwanéj surówki t. j. niewypalonéj cegły (*Lehmpatzen, Luftsteine, aegyptische Ziegel*), tylko wysuszonéj na powietrzu, a w wielu okolicach również używanéj do budowania.

Dla większéj jasności podzielimy ceglarstwo na 3-y działy, z których piérwszy traktuje o naturze materyjału, a dwa pozostałe zawierać będą:

1) o zarabianiu gliny,
2) o strychowaniu cegieł;
   a) odręcznie,
   b) za pomocą maszyn;
3) o wypalaniu wysuszonéj cegły.

Terrakotta. W najogólniejszém znaczeniu tego wyrazu pojmują się wyroby gliniane wypalane, niepolewane, żółto lub czerwono zabarwione, a więc i cegły; w ściślejszém jednak znaczeniu terrakottą nazywają tylko przedmioty sztuki i ornamenty architektoniczne (gzymsy, rozety i t. d.) przedstawiające tę wyższość nad kamiennemi, że im łatwiéj nadać artystyczne formy, i że przytém są puste, więc i o wiele lżejsze.

Glina ceglarska. 1) O m a t e r y j a l e s u r o w y m. Nie każda glina nadaje się do wyrobu cegieł, lecz za pomocą odpowiednich domięszek można uczynić użytecznemi do tego i rodzaje gliny, które same przez się nie dałyby się w ten sposób zużytkować. Jakkolwiek już z cech zewnętrznych można wyprowadzić mniéj więcéj dokładne wnioski o tém, czy daną glinę można używać na wyrób cegieł, lub nie, to jednakże koniecznie potrzeba dla próby zrobić cegłę i wypalić ją w umyślnym na to piecu. Przy tém wypalaniu należy cegłę pomieszczać w różnych miejscach pieca, aby zarazem można było poznać zachowanie się jéj przy różnéj temperaturze, bo temperatura przy któréj trzeba ją wypalać jest bardzo zależną od składu gliny. Gdzie jest wolny wybór między różnemi rodzajami gliny, wybiéra się naturalnie zawsze ten który najlepiéj wytrzymuje działanie ognia; z drugiéj strony konieczność wyprodukowania jak najtańszego produktu, zmusza do zużytkowania najtańszego materyjału. Z glin rozmaitego składu a mianowicie co się tyczy zawartości w nich węglanu wapnia, można téż otrzymywać i cegły żądanych własności, naturalnie wypalając je przy odpowiedniéj temperaturze. Cegłę zawierającą wiele węglanu wapnia można wypalać przy temperaturze znacznie niższéj, a więc z większą oszczędnością paliwa, lecz za to ustępować ona będzie co do pożądanéj siły i trwałości. Nie rzadko występują w glinie: mika, feldspat, wodan tlenniku żelaza, fosforan żelaza, obok roślinnych pozostałości. Mika, feldspat i tlennik żelaza do pewnego stopnia działają jako topniki, a więc są więcéj korzystne niż szkodliwe, bo ułatwiają zsiąkiwanie się massy przy wypala-

niu, byleby tylko znajdowały się równomiernie rozdzielone w całéj massie i nie było ich zawiele. Żwir krzemionkowy, większe kawałki wapienia i kryształy gipsu są bardzo szkodliwe. Żwir rozszerzając się przy wyższéj temperaturze rozsadza cegły podczas wypalania, które właśnie wówczas kurczą się. Wapień i gips są jeszcze szkodliwsze, bo te razem z gliną kurczą się przy wypalaniu, następnie przyciągają wodę i kwas węglany i rozsadzają cegły na zimno. Glina zawierająca siarek żelaza również nie powinna być używaną do wyrobu cegieł, bo siarek który przy wypalaniu pozostaje bez zmiany, następnie utlenia się na siarczan, który wykwita i sprowadza murszenie cegieł.

W Niderlandach, z Tamizy pod Londynem, przy ujściu Gangiesu i Nilu, do wyrobu cegieł używają szlamu osadzającego się przy ujściu rzek, mianowicie w miejscach gdzie przypływ i odpływ morza niéma już miejsca i gdzie jak się zdaje taki szlam bywa powodem tworzenia się delt. Od 1852 r. (za wpływem Bernhardiego w Eilenburgu) wyrabiają tak zwane wapienne cegły złożone z mięszaniny palonego wapna, piasku i wody. Tego rodzaju cegły często bywają używane jako materyjał budowlany.

Przygotowywanie gliny. Kopanie gliny odbywa się w lecie lub w jesieni, ponieważ wówczas glina zwykle nie jest tak wilgotną i ciężką, a więc robota jest tańsza i łatwiejsza. Wydobytą glinę rozgarnia się w warstwy niezbyt grube i jeżeli tylko można, pozostawia w tym stanie dłuższy przeciąg czasu na działanie powietrza, wilgoci i zmian ciepła, a szczególniéj mrozu. Jest mianowicie bardzo korzystném jeżeli glina często silnie przemarza, potém odtaje i znów przemarznie, bo w skutek tego nabiera szczególniejszéj pulchności. Odleżałą glinę zarabia się z wodą po raz drugi, lecz już na tak zwane błoto (*sumpft*). W tym celu nakłada się ją w doły 4 metry długie, 2 metry szerokie i 1,3 metra głębokie i oblewa taką ilością wody, aby mniéj więcéj powierzchnia jéj stała na 6 ctm. ponad gliną. W ten sposób napaja się glinę wodą, od czasu do czasu mięszając i dolewając wody. Po dostatecznem rozmiękczeniu przystępuje się do deptania, co zwykle odbywa się na miejscu otoczoném mocnemi ścianami z bali. Najpiérw rozgarnia się warstwę gliny nie grubszą jak na 9—12 ctm. i tę udeptuje, przyczém wyrzucają się różne twarde ciała jak żwir, nerki wapienne i t. d. i od czasu do czasu przewraca się udeptaną massę i oblewa wodą. Na pierwszą warstwę rozgarnia drugą, późniéj trzecią i tak daléj, aż nakoniec grubość warstwy czyni już niemożebném dalsze deptanie. Przy tém jeżeli glina jest zbyt tłusta odbywa się téż mięszanie gliny z piaskiem, lecz unika się tego ile możności, ponieważ w skutek tego koszt cegły się powiększa. Najkorzystniéj zaś jest, jeżeli się ma obok tłustéj gliny chudą i można je razem mięszać za pomocą deptania. Jeżeli zaś mamy tylko bardzo chudą glinę, to można ją uwolnić od nadmiaru piasku szlamując ją i w ten sposób czyniąc ją odpowiednią do wyrobu cegły. To szlamowanie czyli odpławianie odbywa się dwojakim sposobem, t. j. albo zarabia się glinę w gliniance na pewien rodzaj brei, pozostawia jakiś czas w spokoju, aby osadziła się część piasku, a następnie górną gliniastą massę przeléwa do drugiego dołu, a z piérwszego wyrzuca piaszczysty osad; albo téż, według drugiéj metody, chudą glinę zarabia się z wodą na bardzo rzadką breję, w skrzyniach drewnianych opatrzonych w różnéj wysokości otworami zatykanemi szpuntami i zależnie od tego czy piasek jest grubo lub drobno-ziarnisty, pozostawia się w spokoju, tak przygotowaną breję przez 2—5 minut. Po upływie tego czasu kolejno wyjmują się szpunty a gliniastą wodę zwolna spuszcza do dołu, w którym po odparowaniu wody pozostaje glina, uwolniona od nadmiaru piasku i już dobra do wyrobu cegły. W Anglii, a mianowicie w Londynie, gdzie cegły stanowią prawie jedyny materyjał budowlany, a domy na zewnątrz rzadko tylko bywają tynkowane, glinę na cegły oczyszczają jak można najstaran-

niéj. Massę z pokładów aluwijalnych leżących w kotlinie Londynu ponad tak zwanym London-clay uwalniają od domięszanego żwiru krzemionkowego, nerek wapiennych i t. d. za pomocą najprostszych przyrządów szlamujących i względnie do okoliczności zarabiają z tak zwanym cyndrem węglanym (mięszanina drobnego koksu z popiołem), albo z piaskiem.

Deptanie bywa już obecnie zastępowaném za pomocą odpowiednich maszyn (*Knetmaschinen*) i przyrządów do szlamowania. Jedną z najprostszych i najodpowiedniejszych jest maszyna Henschela z Kassel, za pomocą któréj glinę z wodą zarabia się w zakrytém drewnianém korycie, w pośrodku którego obraca się oś, opatrzona promienisto rozchodzącemi się ramionami. Skutkiem obrotu walca, ramiona jego rozgniatają glinę i zarabiają ją na breję, którą następnie przepuszcza się przez sito. Na zupełnie innéj podstawie opiéra się budowa tak zwanych prass glinianych, które przedstawiają skrzynie bardzo silne, opatrzone sitowatemi lub kratowatemi otworami. Te skrzynie napełniają się mokrą gliną, którą następnie przy pomocy silnego tłoka wyciska się na zewnątrz otworami w ścianach, gdy w skrzyniach pozostaje żwir i grubsze zanieczyszczenia. Ta metoda wymaga wiele siły, lecz okazała się nader skuteczną i dlatego dała powód do budowania rozmaitych maszyn opartych na téj saméj zasadzie.

Strychowanie. Strychowanie, czyli formowanie cegieł ręką, jest robotą bardzo prostą, używa się do tego form z drzewa lub żelaza lanego, które, z powodu kurczenia się cegły podczas suszenia i wypalania, muszą być większe niż mające się otrzymać cegły. Na fig. 156 *B* przedstawia widok takiéj formy widzianéj z góry; *A* zaś jéj przecięcie poprzeczne.

Niekiedy formom nadają taką szerokość, iż można odrazu strychować dwie cegły (fig. 157), jakkolwiek to częściéj tylko zdarza się przy wyrobie kamieni chodnikowych. Robotnik w formę posypaną piaskiem wrzuca bryłę gliny, którą silnie wygniata, aby dokładnie wypełniła wszystkie kąty i za pomocą umyślnéj do tego przygotowanéj małéj deseczki (*Streichholz*) fig. 158, zgarnia to co wystaje ponad formę, poczém sformowaną cegłę wyrzuca z formy i zostawia do osuszenia.

Fig. 156.

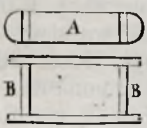
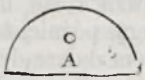


Fig. 157.



Fig. 158.



Skoro cegła na wolném powietrzu wyschła już do tego stopnia, że bez obawy zepsucia jéj kształtu można ją podnieść, dla zupełnego wysuszenia ustawia się ją na kant w kratowate ściany, aby nie była wystawiona na zbyt gwałtowne zmiany powietrza. We Flandryi, Brabancie i Holandyi suszą cegły na wolném powietrzu, pokrywając je tylko matami słomianemi. Umiejętne wysuszenie cegły wywiera wielki wpływ na jéj jakość. Jeżeli np. suszenie odbywa się zaprędko, to niemożna uniknąć nierównego kurczenia się, paczenia i pękania cegieł. Cegły podczas suszenia muszą jak najlżéj być oparte, ponieważ punkt oparcia mniéjby się kurczył i z tego powodu cegły w środku pękałyby. Przyleganiu cegieł najlepiéj przeszkadza przekładanie ich od czasu do czasu, lub podsypywanie piaskiem. Działalność robotnika jest tu całkiem zależną od jego zręczności i siły fizycznéj. Jako maximum dziennéj produkcyi jednego robotnika, tak zwanego strycharza formującego cegły można liczyć (z obsługą razem 5—10 osób) 1000 sztuk cegieł.

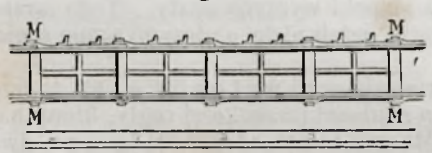
Maszyna do wyrobu cegieł. Formowanie cegieł za pomocą maszyny [1]) aby z korzyścią dało się zastosować, musi być tańszém niż formowanie ręczne. Jeżeli przyjmiemy, że robotnik w towarzystwie dwóch pomocników, jednego dziecka i obsługi może dziennie wyrobić 5—6000 cegieł, trudno jest zbudować maszynę, któraby w tym samym czasie wyrobiła 30,000 cegieł i żeby praca jéj mniéj kosztowała niż dwudziestu robotników. Cegielnia pracująca za pomocą maszyny wymaga bardzo wielu warunków, a mianowicie wielkiego kapitału nakładowego na zakup gruntu, na pokrycie podatków i utrzymanie maszyny, licznéj do niéj obsługi i konieczności bezustannego jéj biegu, co znów wymaga zapewnienia olbrzymiego zbytu wyrobionych cegieł. Tego rodzaju zbyt jest możebnym tylko albo w bliskości miast portowych, rzek spławnych, wielkich miast lub miast znajdujących się w chwili gwałtownego swego rozwoju, bo zresztą dalszy przewóz cegieł jest rzeczą zadrogą. Wszystkie te warunki razem zestawiwszy trzeba szczególniejszego i szczęśliwego zbiegu okoliczności, aby maszynowa cegielnia mogła korzystnie funkcyjonować i współzawodniczyć z ręczną pracą. Dlatego też cegielnie maszynowe napotykają się tylko tam, gdzie robotnik jest najdroższy.

Wszystkie rodzaje maszyn cegielniczych, budowanych w ciągu ostatnich dziesięciu lat, dadzą się sprowadzić do czterech następujących:

1) naśladujące ręczne strychowanie cegieł;
2) strychujące w ciągłym ruchu kołowym;
3) wybijające cegły;
4) dostarczające nieprzerwany pas gliny oznaczonéj szerokości, z którego następnie za pomocą noża lub drutu odcinają się pojedyncze cegły.

1) Maszyny pierwszego rodzaju t. j. naśladujące robotę ręczną składają się z formy z żelaza lanego, którą maszyna wprawia w ruch tam i napowrót. W piérwszéj części swego ruchu forma podsuwa się pod léj napełniony gliną i sama się nią napełnia; w drugiém położeniu zawartość w formie zostaje ugniecioną za pomocą pewnego rodzaju tłoka; w trzeciém forma zsuwa się z dna swego i podchodzi pod stępel, który wypycha sformowaną cegłę, poczém taż sama robota powtarza się z drugą cegłą. Jako przykład tego rodzaju maszyny, opiszemy tu maszynę Carville'a (Issy pod Paryżem). Materyjał na cegłę ze skrzyni *A* (fig. 159) służącéj do zarabiania gliny wychodzi pod walec *B*, który za pomocą stałego strumienia wody ze zbiornika *C* utrzymuje się bezustannie zmoczony, aby glina do niego nie przylegała. Z léja *D* zostają cegły posypywane piaskiem zanim dostaną się pod przyrząd prassowy, działający przy pomocy drąga *F* i przeciwwagi *G*. Formy poruszają się po łańcuchu bez końca *I*, który złożony z kawałków blaszanych tworzy dno form, przy pomocy walców *J J* podsuwanych pod prassę, z pod któréj wypchnięte cegły spadają na deski i na nich daléj przechodzą do suszarni. Wodą zawartą w *N* formy zostają wymyte, a za pomocą léja *K* posypane piaskiem, zanim znów pod walcami napełnią się gliną. Fig. 160 przedstawia szczegóły łańcucha złożonego z form i przyrządu wprawiającego stępel w ruch, skoro nadejdzie chwila wyrzucenia cegły z formy.

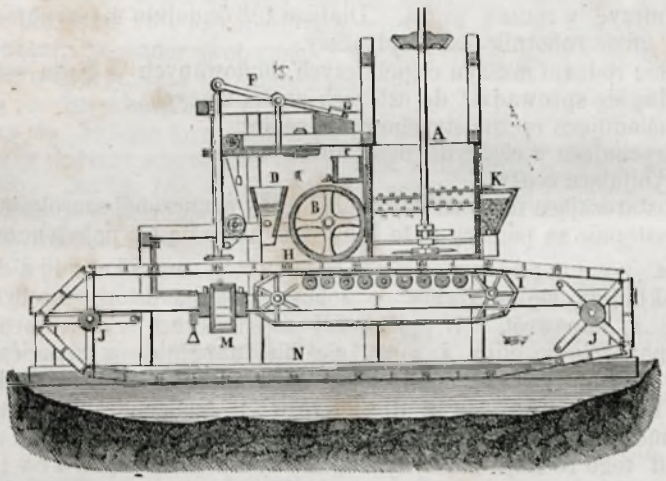
Fig. 160.



[1]) Porówn. traktat o tym przedmiocie Emila Teiricha z Wiednia, umieszczony w „Jahresbericht“ 1868 p. 407 i w „Berichte über die Wiener Weltausstellung“ z 1873 r.

2) Maszyny drugiego rodzaju czyli kołowe, przy których formowanie cegieł odbywa się za pomocą nieprzerwanego ruchu kołowego, są podobne do poprzednich; jednakże tém się różnią, że zamiast jednéj, znajdują się tu liczne formy, które poruszają się albo na poziomém kole obracającém się około pionowéj osi, albo znajdują się na powierzchni bocznéj cylindra, który się obraca około poziomej leżącéj swéj osi głównéj. Przy niektórych maszynach tego rodzaju ciężki walec z lanego żelaza rozpoczyna prasowanie, które daléj postępuje za pomocą podsuwania się formy między dwa niezupełnie równoległe walce blaszane. Przy maszynach kołowych napychanie gliny dokonywa się albo za pomocą lewara, albo też za pomocą równi pochyłéj. W maszynach cylindrowych formy posiadają dno ruchome, które coraz więcéj wgłębia się w formę, skoro takowa przybiera najniższe swe położenie.

Fig. 159.



3) Maszyny trzeciego rodzaju czyli stęplowe odróżniają się tém od poprzednich, że z materyjału na cegły najpiérw wyrabia się długie tablice grubości cegły, na które spada forma jakby zwyczajny stępel i wyrzyna cegły. Tego systemu szczególniéj wówczas używa się z korzyścią, jeżeli idzie o otrzymywanie cegieł rozmaicie przyozdabianych.

4) Nakoniec maszyny czwartego rodzaju czyli wstęgowe, są to maszyny na których wytwarza się wstęgę glinianą grubości i szerokości cegły, którą następnie rozcina się na pojedyncze cegły. Maszyn takich odróżniają jeszcze dwa podrodzaje, zależnie od tego czy wstęga gliniana otrzymuje się za pomocą wyciskania gliny czworograniastym otworem, czy też za pomocą walców. Prócz tego obcinanie może odbywać się albo zaraz, skoro tylko wysunie się kawałek posiadający odpowiednią wielkość, albo też od jednego razu wycina się wiele cegieł. Ucinanie odbywa się albo nożem, albo drutem. Na téjże saméj zasadzie opierają się maszyny i do wyciskania rur glinianych, obecnie używanych do drenowania.

Maszynę Terrasson-Fougères'a można sprowadzić do czwartego rodzaju, jakkolwiek strychowanie odbywa się w niéj bez obecności jakiéjkolwiek części maszyny, którą możnaby nazwać formą. Na łańcuchu bez końca przy pomocy walca *A* (fig. 161) tworzy się wstęga gliniana, która występując z pod

cylindra, za pomocą pionowo naciągniętych drutów otrzymuje właściwą szerokość i następnie po wałkach *D*, *D* przechodzi do przyrządu (fig. 162), który przez wynalazcę nazwany został falwerkiem (*Fallwerk*). Falwerk jest pewnego rodzaju ramą drewnianą opatrzoną 11 drutami żelaznemi lub mosiężnemi utrzymywanemi w naprężeniu za pomocą ciężarków *F*. Druty te przy spadku falwerku służą za noże. Każdy z drutów musi być doskonale wyprężonym, a wszystkie muszą leżéć na jednéj płaszczyznie i znajdować się w dokładnie równéj od siebie odległości, odpowiadającéj szerokości cegły. Skoro cegły całkowicie zostały odcięte, falwerk

Fig. 161.

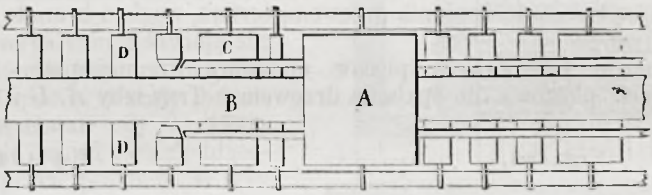
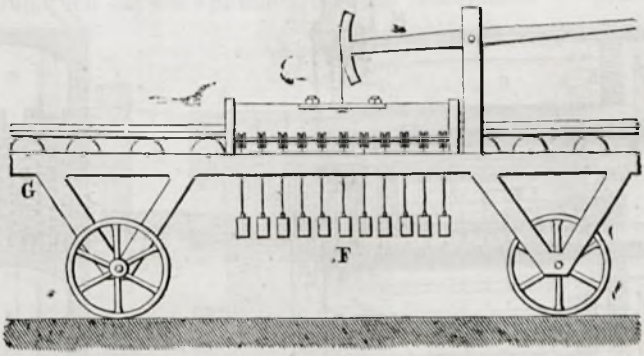


Fig. 162.



podnosi się, a nowa massa znów się pod niego podsuwa. Tym sposobem formowanie i odcinanie bez przerwy jedno po drugiém następują. Deski na których znajdują się sformowane cegły, po tychże samych wałkach przechodzą daléj do suszarni. Przyrząd *G* spoczywa na 6-u kołach, przez co łatwo może być przeprowadzanym na każde miejsce fabryki.

Cegły z suchéj gliny. Cegły prasowane wyrabiają się za pomocą prasowania z gliny prawie całkiem suchéj, któréj naturalna wilgoć jest aż nazbyt wystarczająca, aby przy znacznem ciśnieniu jakiemu się ją poddaje otrzymała pożądaną spójność swéj massy. Tym sposobem otrzymuje się zbitsze cegły, które będąc silniejszemi, mogą być znacznie mniejszéj grubości. Jedną z najdoskonalszych maszyn do wyrobu cegieł prasowanych jest maszyna Nasmytha i Mintona, przy któréj najważniejszém jest urządzenie ekscentryka wprawiającego w działanie odciskające formy. Przy każdym jego obrocie sproszkowana glina musi być zgniecioną, poczém ciśnienie znów musi się zmniejszyć, aby powietrze zawarte między cząstkami gliny mogło wyjść, a wtedy

następuje ostateczne prasowanie. Przy wyrobie tego rodzaju prasowanych cegieł z suchéj gliny pokazuje się, że jeżeli potrzebny stan sprasowania ma być osiągniętym wprost za pomocą ciśnienia, to część powietrza zawartego w massie, przy zmniejszaniu się ciśnienia znów usiłuje się wydostać i ztąd cegły pękają blaszkowato. Przy pomocy nowéj maszyny Julienne'a do wyrabiania cegieł z suchéj gliny, jeden człowiek i jedno dziecko mogą wyrabiać dziennie, pracując dziesięć godzin, do 4,000 sztuk cegły.

Wypalanie. Wypalanie cegieł całkowicie wysuszonych na wolném powietrzu, odbywa się albo w piecach umyślnie do tego zbudowanych (*Brennöfen*), albo w milerzach (*Feldöfen*). Piece działające peryjodycznie są albo: a) otwarte szybowe, b) sklepione, albo nakoniec c) do ciągłego wypalania (*continuirliche Oefen*). Bywają one urządzone do opalania drzewem, torfem, węglem brunatnym lub węglem kamiennym.

Z rozmaicie budowanych pieców opiszemy tu najlepsze. Figura 163 przedstawia piec piętrowy do opalania drzewem. Trzy izby *A*, *B* i *C* leżące po-

Fig. 163.

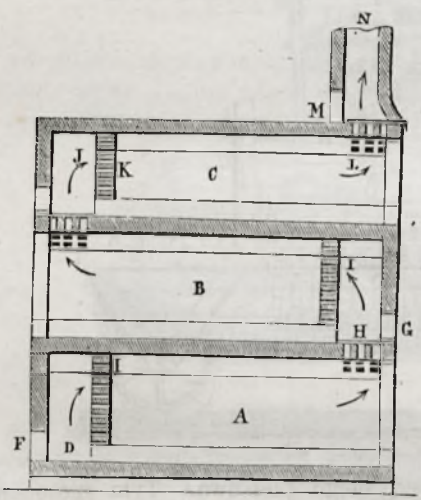
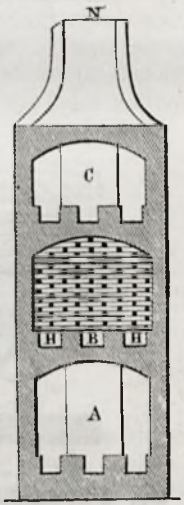


Fig. 164.



nad sobą kolejno się opalają; ognisko *D* (drzwi *F*) dostarcza długiego płomienia, który przez podziurawioną ścianę *I* przedostaje się do izby *A*, a ztamtąd przez otwory *H* do ogniska zasilanego przy pomocy drzwi *G*, zkąd znów przez izbę *B*, ognisko *I* i przez ścianę *J* przechodzi do najwyższéj izby *C*. Samo wypalanie reguluje się przy pomocy wysokości komina *N*, która zmniejsza się w miarę wysokości pięter wprowadzanych w bieg. Figura 164 przedstawia przecięcie pieca z wązkiéj jego strony z widocznem ogniskiem *H*; fig. 165 poziome przecięcie na wysokości średniego piętra. Ta budowa pieców zapewnia znaczną oszczędność paliwa, ponieważ unika się tu poprzedniego nagrzewania cegieł znajdujących się w izbach *B* i *C*.

Figura 166 przedstawia przecięcie z wązkiéj strony w kierunku ogniska, bardzo dobrego otwartego pieca; fig. 167 uzupełnia rysunek jego. Znajdują się tu 3 ogniska, z których *P* jest środkowém. Ogniska nie posiadają rusztów i są osłonio-

ne za pomocą łuków *ooo*, tworzących przerywane sklepienie, przez które rozproszony płomień przechodzi do właściwego pieca *B B*, u góry otwartego. Cegły prze-

Fig. 165.

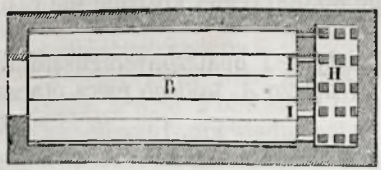
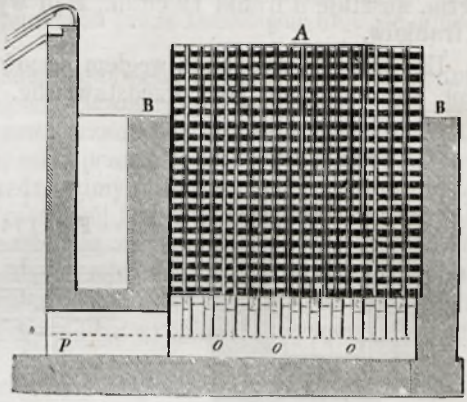


Fig. 166.



znaczone do wypalania ustawiają się swemi wązkiemi kantami na łuki *ooo* w ten sposób, iż cegły innych warstw naprzemian się krzyżują i dostatecznie są od siebie oddalone, aby przepuścić płomień. W celu zapobieżenia zawielkiéj stracie ciepła, układa się cegły znacznie wyżéj ponad piec. Jakkolwiek przy tego rodzaju piecach strata ciepła jest bardzo znaczną, to jednak lubią ich używać z powodu łatwego nakładania i wyjmowania z nich cegły.

Fig. 167.

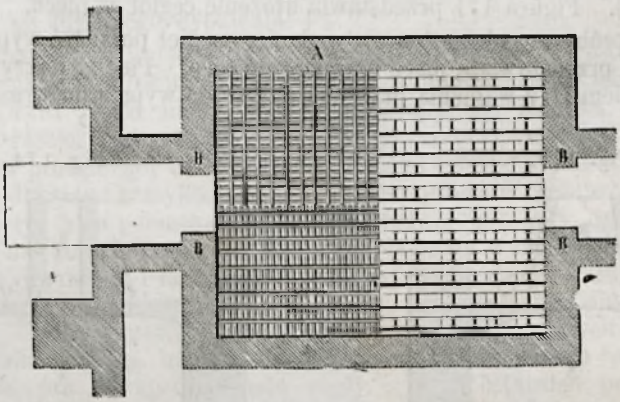


Fig. 168.

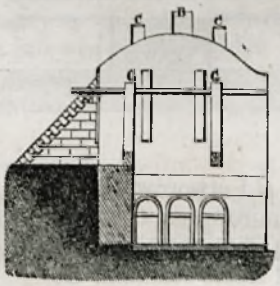
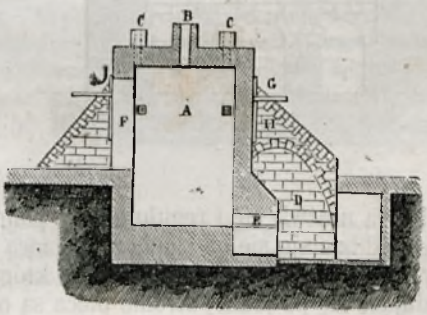


Fig. 169.



Wypalanie cegieł przy pomocy drzewa jest naturalnie znacznie droższém, jak przy pomocy węgla kamiennego. I tak według Carville'a w piecu przedstawionym na fig. 168 i 169 wypala się 80,000 cegieł przy użyciu 160 hektolitrów węgla kamiennego. Ponieważ jeden hektolitr węgla kamiennego waży 80 kilogrm., a 100 kilogrm. kosztuje 3 franki 12 cntm., ztąd wypalenie 80,000 cegieł kosztuje nie całe 400 franków.

Używając do wypalania węglem pieców zamkniętych i opatrzonych rusztami, nadaje się im formę, jaką przedstawia fig. 170. Wnętrze *A* takiego pieca otacza

Fig. 170.

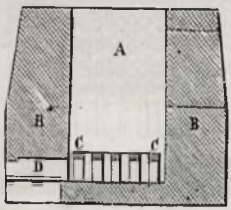
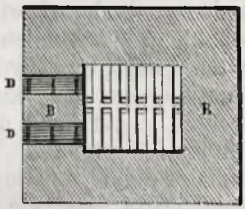


Fig. 171.



Fig. 172.



się grubemi murami *B*, cegły przeznaczone do wypalania układa na trzonie *C* w ten sposób, aby między niemi płomień mógł wygodnie przechodzić. *D* i *D* są dwa ruszty (fig. 172). Figura 171 przedstawia ułożenie cegieł w piecu.

Robiono próby czy nie można z wypalaniem cegieł połączyć wypalania wapna, a fig. 173 i 174 przedstawiają piece używane do tego. Piec *A* pokrywa się łukowatém sklepieniem *C* z wapienia przeznaczonego do wypalania wraz z cegłą; ciąg

Fig. 173.

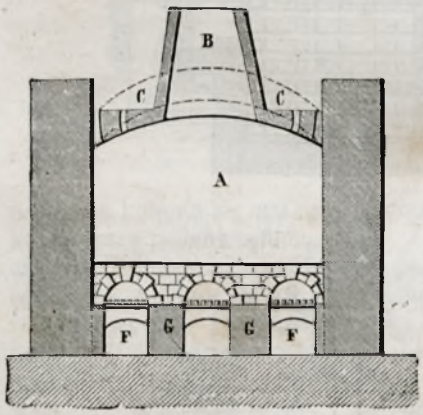
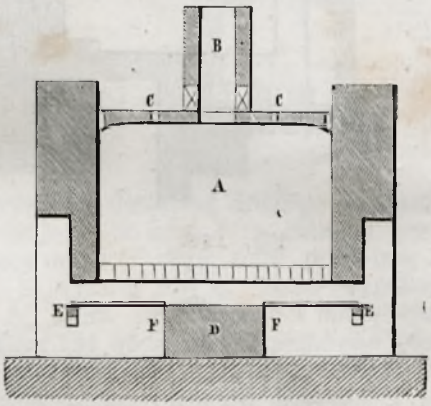


Fig. 174.



powietrza ułatwia się i reguluje przy pomocy komina *B* i otworów ciągowych; sześć ognisk oddzielają się od siebie za pomocą silnego podmurowania *D*; materyjał opałowy nakłada się na ruszty *E*, pod którymi znajdują się popielniki *F*. Ogniska znajdujące się po jednéj stronie pieca są oddzielone od siebie ścianami *G*.

Piece do ciągłego wypalania. Z pomiędzy projektowanych pieców do ciągłego wypalania cegły, utrzymał się piec pierścieniowaty Hoffmanna i Lichta (1858 r.) [1]), a również Pawła Löffa. Piec ten w rzucie poziomym przedstawia pierścieniowaty kanał, w przecięciu pionowém bywa rozmaitéj formy; na licznych punktach jest dostępnym od zewnątrz, dając się w tych miejscach ładować i na tyluż punktach przez zamknięcie daje się oddzielać od stojącego komina.

Jeżeli przedstawimy sobie część kanału zamkniętą z obu stron przez zasunięcie szybra, a więc z obu stron oddzieloną od pozostałéj części kanału, a połączoną tylko z kominem i odpowiednim otworem z zewnętrznem powietrzem, to powietrze wchodząc tym otworem zanim ujdzie kominem, musi przejść przez całą massę cegieł wypełniającą tę część pieca. Jeżeli teraz przedstawimy sobie cały piec wypełniony cegłą w ten sposób, iż powietrze wchodząc do piérwszéj jego połowy spotyka już wypalone cegły przeznaczone do ostudzenia, a następnie zasilając płomień (który podtrzymuje się przez dorzucanie z góry paliwa między ułożone cegły) przechodzi do drugiéj części kanału między cegły jeszcze niewypalone, a ztamtąd uchodzi kominem, to:

a) powietrze wchodzące do pieca, studząc wypalone cegły samo się mocno rozgrzéwa;
b) przez to jest w możności przy téj saméj ilości paliwa wytworzyć nierównie więcéj ciepła (z powodu zupełniejszego spalenia i że samo już mniéj studzi płomień);
c) niezużyte powietrze uchodząc do komina spotyka na swéj drodze massę cegieł, którym oddaje całą ilość unoszonego sobą ciepła i podgrzéwa je do tego stopnia, iż następnie potrzeba już tylko bardzo mało paliwa, dla ich zupełnego wypalenia.

Ponieważ cegły znajdujące się najbliżéj drzwi są najmocniéj ostudzone, przeto podczas wypalania daléj ułożonych można je już wyjmować, a na ich miejsce ustawiać nowe. Drzwi przed niemi będące otwierają się, zamyka zasuwę przed drzwiami pierwszemi (od strony uchodzącego ciepła), otwiera się również i następny kanał prowadzący do komina, a działający dotąd kanał i zasuwę przed nowootwartemi drzwiami zamyka. Tym sposobem płomień zostaje o jedne drzwi naprzód posunięty, a za pomocą ciągłego powtarzania téj roboty, ognisko, a także wyjmowanie i nakładanie cegieł bez przerwy obchodzą w około cały piec. Przy jednoczesném wyjmowaniu i ładowaniu pieca, naturalnie dwoje drzwi do tego służących muszą być jednocześnie otwarte, a tylko pozostałe pozamykane.

Ceglarstwo polowe. Jako przeciwstawienie cegielni stale działających odróżniają cegielnie polowe, używane w miejscowościach bardzo oddalonych od cegielni stałych, tak że sprowadzanie cegły z tych ostatnich przedstawiałoby znaczne koszta. Naturalnie w bliskości urządzanéj tak cegielni znajdować się musi glina dobra do wyrobu. Cegły wyrabiane w cegielniach polowych nazywają cegłami polowemi *(Feldsteine)*. Wypalanie tych cegieł odbywa się w rozmaity sposób, stosownie do tego czy cegielnią prowadzi się za pomocą torfu, drzewa lub węgla kamiennego. Używając drzewa lub torfu ustawia się cegły w podobny sposób jak zwykle w zwyczajnych piecach, lecz już nie między ścianami, tylko w kopce (milerze) obejmujące niekiedy do 50,000 sztuk cegły. Milerze wewnątrz

---

[1]) Szczególniejsze koleje jakie przechodził patent na piec Hoffmanna i Lichta w Prusach, przedstawiają ciekawy przyczynek do historyi przemysłu niemieckiego. Porównaj C. Reuleaux, *Auch eine Alabamafrage*, Berlin, 1872. Carl Beelitz.

opatrzone są licznemi kanałami dla płomienia, od zewnątrz są one pokryte gliną, a od strony wiatru jeszcze matami słomianemi. Opalanie odbywa się za pomocą kanałów przechodzących przez cały kopiec i nakoniec otwierających się na pokrywie. Przy tém postępowaniu nie można tego uniknąć, iż temperatura w środku massy jest znacznie wyższą niż pod pokrywą. Jeżeli używa się węgla kamiennego, to kanały muszą być znacznie węższe, ponieważ służyć winny tylko do palenia się węgla, którym się je wypełnia. Każdą warstwę cegieł posypuje się cienką warstewką miałkiego węgla kamiennego, potém ustawia się na niéj drugą warstwę cegieł i t. d. Kopiec pokrywa się pokładem z gliny, w którym robią się otwory dla regulowania przystępu powietrza. Podczas wypalania, kopiec lekko się zapada, co jednakże przy jego niewielkich rozmiarach, nie przynosi żadnéj szkody.

Klinker. Cegła holenderska nazywana klinkrem jest cegłą wypaloną aż do stanu wpół stopienia i jakby zeszkloną w swéj massie; odznacza się ona swym szklistym rozłamem, zielonawą lub ciemno-brunatną barwą i tą własnością, iż całkiem nie nasiąka wodą.

Dachówki. Do wyrobu dachówek potrzeba lepszéj i lepiéj przygotowanéj gliny, jak do wyrobu cegieł. Gdy na cegły zarabia się glinę za pomocą deptania, na dachówki zwykle używają gliny zarobionéj za pomocą oddzielnych młynów. Co się tyczy strychowania massy, nie wiele o tém można nadmienić. Zwykle wypala się dachówkę razem z cegłami, umieszczając ją tylko w górnych warstwach pieca, ponieważ z powodu iż jest znacznie cieńszą, wymaga niższéj temperatury do swego wypalania. Chcąc cegłom i dachówce nadać siwawe zabarwienie, przy końcu wypalania dorzuca się na ogień zieloną i wilgotną olszynę z liśćmi, a powstrzymawszy dalsze wypalanie, natychmiast zamyka wszystkie otwory. Powstający przy tém dym osadza węgiel w porach cegły i to jest powodem jéj siwawéj barwy, a może być, że i zawarty w jéj massie tlennik żelaza ulega odtlenieniu na czarny tleno-tlennik. Wyrób cegieł chodnikowych w ogólności jest podobnym do wyrobu dachówek; odymianie za pomocą olszyny niekiedy nadaje cegłom tym przyjemne siwe zabarwienie; są one czworokątne lub sześciokątne i używają się do wykładania podłóg w kuchniach, piwnicach, przedpokojach i t. d. Z dachówek używańsze są następujące rodzaje: a) karpiówka (*Biberschwänze*) płaska opatrzona nosem, którym zaczepia się o łatę; układa się jedna ponad drugą i dzieli na całą i połówkową, stosownie do jéj wielkości; b) mało u nas używane tak nazywane w Niemczech *Blendsteine*, różniące się od karpiówki tém, że nie posiadają nosów do zaczepiania o łaty, lecz dziury do przybijania do łat; c) dachówki kapowe (*Kaff* albo *Kappziegel*) zamiast okien przeznaczone dla ułatwienia przystępu światła do wnętrza, różnią się tém od karpiówki, iż będąc jednakowéj z nią długości są trzy razy szersze i w środku posiadają otwór z wywiniętemi do góry brzegami [1]); d) holenderka (*Passziegel*, *Pfannenziegel*, *Schlussziegel*) w przecięciu jakby leżąca litera ∞ : boczny brzeg jednéj dachówki zwracający się na wewnątrz chwyta za brzeg boczny drugiéj dachówki wywijający się na zewnątrz; wprawdzie taka dachówka pokrywa dach bardzo szczelnie, lecz dokładny jéj wyrób jest bardzo trudny i oprócz tego jest ona zbyt ciężką; e) nakoniec odróżniają jeszcze jeden rodzaj dachówki t. j. tak zwane niewłaściwie

---

[1]) Na wystawie wiedeńskiéj 1873 r., p. Cegielski ze swojéj fabryki z Ćmielowa przedstawił jako własny swój wynalazek podobnego rodzaju dachówkę z massy kamiennej, lecz opatrzoną kulistą szybą, tak iż musi się na dachu zebrać warstwa śniegu gruba przynajmniéj na półtory stopy, aby mogła zaciemnić takie okno.

cegły dęte (*Hohlziegel*), formy półprożnego cylindra, które dzielą jeszcze na cegły leśne (*Forstziegel*) i tak zwany gąsiory (*Kehlziegel*): zresztą rzadko tylko bywają one używane do pokrywania całych dachów, chyba przy niektórych budowlach leśnych.

Cegła dęta. Zastosowanie cegieł dętych pochodzi już od najdawniejszych czasów. Tak zwane garnkowate (*Töpfgewölbe*) sklepienia są niczém więcéj jak ścianą cegieł dętych dla zmniejszenia ich wagi, a ztąd i ciśnienia na ściany, które je miały unosić. Tego rodzaju cegły (*Töpfe*, garnki) mają 21—24 ctm. wysokości, 9—12 ctm. w średnicy, są wewnątrz próżne i silnie wypalone. Zaprowadzenie prass do drenów dało sposobność zarzucenia formy garnkowéj i zaczęto wyrabiać właściwe cegły próżne wewnątrz, które obok korzystnego swego formatu łączą zalety pierwotnych garnkowatych. Cegły puste wyrabiane za pomocą prass drenowych, najpospoliciéj przedstawiają cegły zwyczajnéj formy, lecz opatrzone licznemi kanałami, przebiegającemi w kierunku ich długości, a w rzadkich tylko wypadkach kanały przebiegają w kierunku poprzecznym.

Cegły puste w porównaniu do cegieł zwyczajnych przedstawiają następujące zalety: 1) do swego wyrobu wymagają tylko 60—70 proc. materyjału; 2) można je wyrabiać prędzéj, bo za pomocą prass; 3) wysychają prędzéj i jednostajniéj, ponie-

Fig. 175.

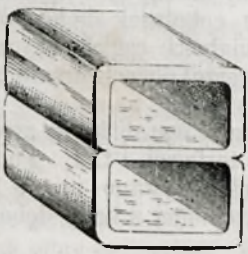
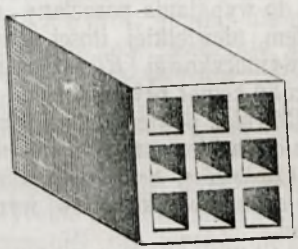


Fig. 176.



waż wysychanie odbywa się i od wewnątrz; 4) wypalanie wymaga znacznie niższéj temperatury tak, iż oszczędza się od 20—30 proc. paliwa; 5) transport jest znacznie tańszym; 6) mur z téj cegły zbudowany wysycha łatwiéj i prędzéj. Fig. 175 przedstawia najczęściéj używany rodzaj takiéj cegły, fig. 176 inną jéj odmianę.

Lekkie cegły pływające. Tak zwane cegły pływające, inaczéj dziurkowate cegły (*Schwammsteine*), nie tonące na wodzie, były znane już w starożytności. Posidonijusz a po nim Strabo piszą o pewnego rodzaju ziemi znajdowanéj w Hiszpanii, któréj używano jako proszek do polerowania srebra i z któréj wyrabiano tam cegły pływające po wodzie. Coś podobnego miało być też na jednéj z wysp morza Tyreńskiego i w różnych punktach Azyi. Witruwijusz Pollio wyraża się o tych cegłach jako o materyjale z powodu swéj lekkości szczególniéj dobrym do budowania, a i Pliniusz wspomina też o cegłach z téj pumeksowatéj, lecz plastycznéj massy, jako o przedmiocie wielkiéj ważności. Na fakt ten przeszło półtora tysiąca lat prawie niezwracano uwagi, ponieważ materyjał do tego potrzebny napotykano rzadko tylko i to w niewielkich ilościach; dopiéro w r. 1791 Giovane Fabroni z ziemi krzemionkowéj zwanéj mąką górską pod Santafiora w Toskanii zaczął wyrabiać cegły pływające, wybornie spajające się za pomocą zaprawy wapiennéj i doskonale wytrzymujące działanie wody. Nadto tego rodzaju cegły tak źle przewodziły ciepło, iż jeden ich koniec można było trzymać w ręku, gdy drugi był rozpalony do czerwo-

ności. Fabroni zrobił tego rodzaju doświadczenie, iż wewnątrz starego zabudowania zbudował skrzynię z tych cegieł i napełnił ją prochem strzelniczym, a następnie naładowawszy drzewem całe zabudowanie, podpalił wszystko i okazało się że chociaż spaliła się podłoga na której ta skrzynia spoczywała i ona sama się zapadła, to jednak proch się nie zapalił. W tymże samym czasie Faujes pod Coiron we Francyi odkrył też pewien rodzaj mąki górskiéj, która posiadała takież same własności jak i toskańska; lecz cegły tego rodzaju znalazły zastosowanie dopiéro w r. 1832, popierane przez hrabiego de Nantes i Fourneta dyrektora górnictwa w Lyonie. Ten ostatni podniósł ważność tych cegieł dla marynarki. Kuchnie, prochownie, ogniska maszyn parowych, miejsca w których przechowuje się spirytus, nafta i t. d. można przy pomocy tych cegieł znakomicie zabezpieczać. Również ważne są te cegły przy budowli sklepień pieców do topienia i w ogóle wszelkich pieców, w których ma być wysoka temperatura, ponieważ te cegły ani się topią, ani kurczą znacznie. Dawniéj taką mąkę górską uważano za ciało nieorganicznego pochodzenia, a jéj występowanie jako bardzo przypadkowe i dlatego rzadko zastosowano ją technicznie. Kützing jednak okazał, że te rodzaje ziemi, swe szczególne własności zawdzięczają nagromadzeniu krzemionkowych pancerzy wymoczków i w Niemczech występują dosyć często. Gdy cegła zwyczajna waży 2,70 kilogrm., to ciężar jednéj cegły z ziemi wymoczkowéj berlińskiéj wynosi zaledwie 0,47 kilogrm. (zaledwie mało co więcéj niż 1 funt ross.). Cegły lekkie pokryte woskiem pływają po wodzie jakby korek, a w najsilniejszym ogniu do wypalania porcelany nie topią się, zaledwie cokolwiek się kurcząc. Za dodaniem niewielkiéj ilości gliny nabierają wytrzymałości cegieł zwyczajnych. Ziemi wymoczkowéj (*Kieselguhr*) z Oberohe (w Hanowerze) obecnie często używają do wyrobu cegieł pływających.

Również pewien rodzaj lekkich dziurkowatych cegieł wyrabiają ze zwyczajnéj gliny z dodatkiem proszku węgla, trocin, torfu, ziemi torfowéj i t. d. Podobnych cegieł (*Lohsteine, Schwammsteine*) już w XIV i XV wieku używano np. w Norymberdze do budowy kominów, wyrabiając je z gliny zarobionéj z korą dębową lub plewami.

Od kilku lat w Kolbermoor (w Bawaryi południowéj) wyrabiają tak zwane cegły tufowate z mięszaniny torfu z gliną piaszczystą.

Cegły ogniotrwałe. Cegły ogniotrwałe czyli szarmota (*Charmottesteine*) bywają używane do budowy wszelkich ścian, wystawionych na działanie ognia wydającego tak wysoką temperaturę, iż przy niéj topią się zwyczajne cegły. Cegły ogniotrwałe wyrabiają się z gliny bogatéj w krzemionkę i glinkę, a zawierającéj bardzo mało tlenku wapnia, żelaza i alkalijów. Aby zwiększyć jeszcze ich ogniotrwałość, a zmniejszyć kurczliwość i przeszkodzić rysowaniu się podczas wypalania, mięsza się glinę z wypaloną już szarmotą, piaskiem, węglem, koksem i t. d. Przy wyrobie cegieł ogniotrwałych należy zwrócić uwagę na to, że głównie dwa są powody topliwości: pierwszym jest już sama wysoka temperatura, drugim zaś chemiczny wpływ różnych ciał, które jak np. popiół, pary alkaliczne, alkalija i tlenki metaliczne (szczególniéj tlenek żelaza) działają jak topniki. W pierwszym razie można używać domięszek krzemionkowych, w drugim tylko ogniotrwałych składników glinkowych z wyłączeniem krzemionkowych. Prócz powyższych własności, ogniotrwałe cegły muszą jeszcze znosić bez szkody nagłe zmiany temperatury i być dosyć mocne, aby mogły wytrzymywać silne ciśnienie.

Z gliny ogniotrwałéj wyrabia się nietylko cegły, ale jeszcze odrzwi do pieców, kasety do porcelany i massy kamiennéj, mufle do wypalania malowideł na porcelanie; tynkuje się nią wnętrza pieców fabrycznych, rury dla ochrony kominów, rury do wodociągów, naczynia i przyrządy dla fabryk chemicznych, farbiarni, papierni

(przyrządy do wywiązywania chloru, do dekantacyi, parownice, tafle do odwadniania, krany i t. d.), retorty do gazu, gzymsy do kominów, wanny kąpielowe, naczynia do kwiatów, rury do wychodków i pissuarów, koryta dla bydła, beczki na wodę do domowego użytku i do kwaszenia kapusty, puste tablice dla izolowania od wilgoci przy budowlach i t. d. Kilka analiz glin ogniotrwałych wykazały następujący skład:

	1.	2.	3.	4.	5.
krzemionki	63,09	88,1	88,43	69,3	77,6
glinki	29,09	4,5	6,90	29,5	19,0
tlenku wapnia . . .	0,42	1,2	3,40	—	—
tlenku magnezu . . .	0,66	—	—	—	2,8
tlenniku żelaza . . .	2,88	6,1	1,50	2,0	0,3
tlenku potasu	1,92	—	—	—	—
tlenku sodu	0,31	—	—	—	—
kwasu tytannego . .	2,21	—	—	—	—
	100,00	100,0	100,00	100,0	100,0

1. glina z Dowlais; 2. cegły z pieca do topienia miedzi w Wales; 3. w Pembroke; 4. z pieca wielkiego; 5. z pieca płomienistego. Tak zwane cegły Dina albo cegły kwarcowe (*Dinasteine*, *Quarzziegel*, *Dina-Bricks*), które wyrabiają w Anglii (ze skały Dina w Vale of Neath w Glamorganshire), a także wyborowe i w Niemczech, składają się z piasku kwarcowego i 1 proc. wapna; nie należą zatém wprawdzie do ogniotrwałych wyrobów glinianych, lecz zasługują tu na wzmiankę, bo słabo się kurcząc, bez stopienia znoszą najwyższe temperatury, używane przy metalurgicznych robotach i stanowią dlatego bardzo drogocenny materyjał do budowy pieców do wyrobu stali szwejsowych, płomienistych, do szkła, do porcelany i t. d.

Rury gliniane. Rury gliniane służą albo do wodociągów, albo jako dreny do sztucznego odwadniania i nawadniania łąk. Do wyrobu drenów można używać zwyczajnéj gliny ceglarskiéj, lecz przygotowanéj staranniéj niż zwykle do cegły. Należy glinę kopać w jesieni, następnie starannie urobić i oczyścić ze wszystkich kamyków, bryłek i wszelkich obcych domięszek. Przy dobréj glinie wystarcza jedno zarobienie rękami ze szlamowaniem połączone i udeptanie; obecnie jednak, a mianowicie przy prowadzeniu roboty na większą skalę używają do tego maszyny. Prostszém i tańszém od maszyny jest jednak sito Claytona t. j. tafla opatrzona okrągłemi otworami, którą można zastosować do każdéj maszyny do wyrobu drenów i zwykle zanim się przystąpi do właściwego wyrobu, przeprowadza się glinę przez to sito, a sam wyrób odbywa się w prassach drenowych (*Drainröhrenpressen*), których budowa jest bardzo łatwą do zrozumienia. Jeżeli bowiem wprasowywać glinę w walec opatrzony w środku stale umocowanym słupem, to wyciśnięta na zewnątrz massa przedstawia formę dreny. Stępel wprawia się w ruch albo za pomocą śruby, albo za pomocą systemu kół i drąga, albo prassą hydrauliczną, albo nakoniec za pomocą pary. Rury z pod prassy wychodzą albo poziomo, albo pionowo. Piérwszy kierunek może być używanym właściwie tylko przy rurach mniejszéj średnicy, rury bowiem szersze spłaszczałyby się. Z pomiędzy rozmaicie zbudowanych prass drenowych, najbardziéj rozpowszechnione są: Claytona, Wiliamsa, Whitchcada i Ainsliego.

Tygle. Od tygli do topienia przedewszystkiém wymaga się, aby znosiły wysoką temperaturę bez topienia się i bez zsiąkiwania; aby wytrzymywały nagłe zmiany temperatury i opierały się działaniu popiołu i niektórych substancyj, dzia-

łających podobnie jak topniki, np. tlenku ołowiu i t. p. Są one zbudowane po największéj części z gliny i grafitu, niekiedy z węgla, słoninowca, glinki i t. d. Z pomiędzy najbardziéj znanych są: heskie, grafitowe, szarmotowe i angielskie. Heskie czyli almerodzkie tygle wyrabiają się z 1 części gliny (71 proc. krzemionki, 25 proc. glinki i 4 proc. tlenniku żelaza) i $^1/_3$—$^1/_2$ części co do wagi piasku kwarcowego. Są one ogniotrwałe i bez trzaskania wytrzymują nagłe zmiany temperatury i mogą być używane do niektórych czynności chemicznych, jakkolwiek do wielu innych massa ich jest zagruboziarnistą i zbyt porowatą. Z powodu zaś iż zawierają znaczną ilość krzemionki, to alkalija, tlenek ołowiu i t. p. łatwo je dziurawią. Również nie nadają się do tego rodzaju roboty, gdzie, jak np. przy wytapianiu drogich metali, produkta otrzymane trzeba zbierać starannie. Tygle szarmotowe składają się z gliny zarobionéj z szarmotą, kwarcem i t. p. ciałami. Tygle grafitowe czyli ipserskie, albo passawskie wyrabiają w Norymberdze (w Caspar Gruber), w Hafnerzell pod Pasawą i w Achenrain w Tyrolu z 1 cz. gliny ogniotrwałéj (z Schildorfu pod Pasawą) i 3—4 cz. grafitu naturalnego; wytrzymują one najgwałtowniejsze zmiany temperatury i bardzo mało się kurczą. W angielskiéj fabryce *Patent Plumbago Crucible-Company* w Battersea pod Londynem i w norymberskiéj fabryce używają grafitu z Ceylon. Tygle angielskie wyrabiają w Stourbridge z 2 cz. gliny i 1 cz. koksu. Tygle zawierające węgiel działają odtleniająco i dlatego też przedewszystkiém używają się do wytapiania metalów. Obecnie do tegoż celu dosyć często używają tygli wapiennych i krédowych (przy wytapianiu platyny według metody Deville'a), albo też (przy topieniu stali i żelaza) według Carona tygli magnezyjowych. Te ostatnie szczególniéj wyrabiane za pomocą ugniatania magnezyi w formy, są trwałe i całkiem nietopliwe. Gaudin do podobnych celów zaleca tygle z mięszaniny glinki (z bauksytu lub kryjolitu) z magnezyją, które możnaby nazywać tyglami spinelowymi. Również bardzo zasługują na uwagę tygle bauksytowe, otrzymywane przez Andouina z bauksytu (patrz wyżéj) i tygle z gaizy, skały krzemionkowéj znajdującéj się pod krédą w Ardennach.

Wapno.

Wapno. Wapno (tlenek wapnia CaO=56) w połączeniu z kwasem węglanym jako węglan wapnia czyli wapień, należy do związków chemicznych najbardziéj rozpowszechnionych w naturze. Wapno występuje we wszystkich trzech królestwach naturalnych, tworzy składową część kości zwierząt kręgowych, główną massę w skorupach muszli, w zwierzokrzewach, powłoki na niektórych roślinach wodnych, np. rodzaju *chara* i t. d. W największéj ilości jednak występuje w państwie mineralném jako wapień ziarnisty, marmur, spat wapienny, aragonit, kréda i zwyczajny wapień zbity. Z pomiędzy wyliczonych, techniczne zastosowanie w swym stanie rodzimym znajdują tylko marmur, a mianowicie na wyroby rzeźbiarskie i do wywiązywania kwasu węglanego w fabrykach wód mineralnych; szpat wapienny przy wytapianiu rud, szpat islandzki (odmiana szpatu zwyczajnego) do wyrobu niektórych instrumentów optycznych; kréda, jako materyjał do pisania i malowania, przy wyrobie sody, do wyrobu cementu hydraulicznego i jako materyjał budowlany. Wapień zbity (kamień wapienny), który zależnie od swego geologicznego pochodzenia odróżnia się jako przechodowy, alpejski, cechsztejnowy, liasowy, jurajski, muszlowy i t. d. bywa często pomięszany z gliną, tlennikiem żelaza i innemi tlenkami metalicznemi i ztąd bardzo rozmaicie zabarwiony. Kamień litograficzny jest żółtawo zabarwionym wapieniem łupkowatym, który

występuje w Solenhofen i Pappenheim w Bawaryi i, jak już samo jego nazwisko oznacza, używa się do litografii. Pewien rodzaj kamienia wapiennego pomięszanego prawdopodobnie z pozostałościami rozłożonych i zniszczonych części zwierzęcych, wydający przy pocieraniu lub za uderzeniem pewien zapach bitumiczny nazywają kamieniem śmierdzącym; zwykle bywa on barwy zadymiono siwéj. Kréda czyli wapień ziemisty tworzy obszerne i potężne pokłady w Niemczech, Francyi, Anglii i u nas w Lubelskiém. Ehrenberg okazał, że kréda składa się z wapnistych pancerzy wymoczków. Tutaj też należy i wapień marglowaty (opoka), charakteryzujący się tém, iż zawiera glinkę. Z węglanem sodu węglan wapnia tworzy minerał gay-lussyt ($CaCO_3+Na_2CO_3$), z węglanem barytu barytokalcyt ($CaCO_3+BaCO_3$), a z węglanem magnezu często u nas natrafiający się dolomit ($CaCO_3+MgCO_3$); w dolomicie ilość węglanu magnezu niekiedy dochodzi aż do 3 cząstek na jedną cząstkę węglanu wapnia.

Własności. Węglan wapnia w jakiejkolwiek byłby formie, zawsze jest nierozpuszczalny w wodzie czystéj; lecz rozpuszcza się w wodzie, zawierającéj kwas węglany, przechodząc wtedy w dwuwęglan wapnia. Jeżeli z takiego roztworu w skutek ulatniania się, ujdzie połowa kwasu węglanego, węglan wapnia osadza się napowrót i zależnie od formy jaką wówczas przybiera otrzymuje różne nazwy. W ten sposób osadzający się wapień przybiera niekiedy dość grubo-krystaliczny układ, a mianowicie tworząc sople i naciek i (stalaktyty i stalagmity) w grotach wapiennych. Wysiąkiem wapiennym (*Kalksinter*) nazywają blaszkowato-krystaliczny węglan wapnia powłóczący powierzchnie różnych skał, a naskorupienia wapienne nazywają tufami wapiennemi. Węglan wapnia silnie ogrzewany w zamkniętéj rurze porcelanowéj topi się, a następnie za oziębieniem krzepnie na massę krystaliczną niezmienionego węglanu wapnia. Jeżeli jednak ogrzewać węglan wapnia w rurze otwartéj, to w skutek dyssocyjacyi kwas węglany ulatnia się, a pozostaje nietopliwy tlenek wapnia czyli wapno palone (CaO); 100 części węglanu wapnia wydają 56 części wapna palonego. Wypalony węglan wapnia nic nie traci na objętości. Wapno palone jest najodpowiedniejszą formą wapna do użytku technicznego.

Wypalanie. Wypalanie wapna odbywa się:

a) w milerzach,
b) w piecach polowych,
c) w piecach wapiennych:
   a) o twardém paliwie,
   b) o gazowém paliwie.

Wypalanie w milerzach czyli kopcach, odbywa się w ten sposób, że wapienie, bez poprzedniego rozkruszania, układają się w kopce co do swéj budowy, podobne do używanych do wypalania węgla i podobnie się też wypalają. Milerz pokrywa się ziemią lub darniną, a ogień w ten sposób rozprowadza, aby większe kawały wapienne i wewnątrz dobrze zostały wypalone. Regulowanie przystępu powietrza, rozgrzewanie, wypalanie i studzenie odbywa się tu zupełnie tak samo, jak przy milerzach węglanych. Według P. Löffa milerz wapienny miéwa wysokości 4,5 metra i obejmuje 52,5 metrów sześciennych kamienia wapiennego wydającego 35,5 mtr. sześc. wapna i 2,6 mtr. sześc. pyłu wapiennego. W piecach polnych podobnych do milerzy, większe kawały kamienne tak się ustawiają, iż tworzą pewien rodzaj kanału, ponad którym nasypują się drobne kamienie. Łatwo już można spostrzedz, iż wypalanie wapna w milerzach i piecach polnych rzadko można zastosować, z powodu iż otrzymuje się tym sposobem tylko z trudnością dobrze wypalone wapno. Dlatego też prawie wszędzie do wypalania wapna używają umyślnie do tego budowanych pieców zwanych piecami wapiennemi,

najczęściéj opalanych drzewem lub innym jakim twardym materyjałem. Jedynie bowiem w cukrowniach, gdzie potrzebują bardzo czystego wapna, zaczęto obecnie używać opalania gazowego (według planu S t e i n m a n n a).

Forma pieców bywa bardzo rozmaitą. Najczęściéj bywają cylindryczne lub jajowate. W ogólności piece do wypalania wapna dzielą na:

a) przerywane (peryjodyczne, *discontinuirliche Oefen*),
b) ciągłe (*continuirliche Oefen*).

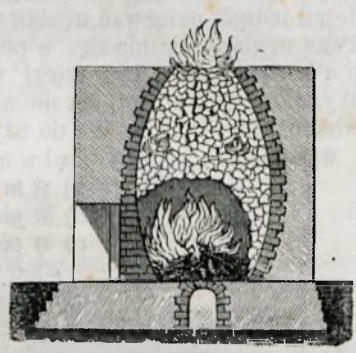
W piecach przerywanych po ukończeniu wypalania pozostawia się je do ostygnięcia, aby wydobyć wypalone wapno; w piecach ciągłych wypalanie prowadzi się bez przerw, bo ich budowa pozwala na wydobywanie wypalonego wapna przy jednoczesném ich naładowywaniu świeżym kamieniem wapiennym. Piece ciągłe bywają znów dwojakie: albo takie, w których wapień bywa pomięszany z paliwem, albo oddzielony od niego. Jakkolwiek piece ciągłe przedstawiają ogromną oszczędność paliwa, to jednakże tam tylko z korzyścią można je zastosować, gdzie jest zapewnionym trwały zbyt wypalanego wapna. W miejscach zaś gdzie nie można prowadzić wypalania regularnie bez przerwy, pierwszeństwo trzeba oddać piecom przerywanym.

Piece przerywane. P i e c e p r z e r y w a n e niekiedy posiadają ruszt, lecz najczęściéj nie bywają nim opatrzone. Figura 177 i 178 przedstawiają dwa piece przerywane zwykłéj budowy. Stawiają się one na wzgórkowatéj spadzistości, albo co lepiéj jeszcze tuż obok łomów, lub nawet wśród samychże łomów wapiennych. Najczęściéj budują kilka pieców obok siebie tak, aby jedna ściana była

Fig. 177.



Fig. 178.



zawsze wspólną dla dwóch. Chcąc wypalać wapno buduje się w ich wnętrzu łukowato sklepioną jamę wysokości 1,3—1,6 metra z kamieni wapiennych, umyślnie na to wyszukanych, czasem posługując się do tego odpowiedniemi podkładami z desek. Ta jama służy za ognisko i na jéj ściany dokładają się pozostałe wapienie przez górny wylot pieca. Do opalania używa się materyjałów dostarczających długi płomień (krzaków, gałęzi, torfu i t. p.) i ogrzewanie prowadzi zwolna, podtrzymując wilgotny dymiący płomień. To tak zwane d y m i ą c e w y p a l a n i e (*Rauchfeuerung*) ma na celu powolne rozgrzanie kamieni; unika się tym sposobem pękania większych kawałów, składających sklepienie, a tém samém i zapadnięcia się całéj massy. Zwolna dopiéro wzmacnia się płomień, zadymione kamienie stają się coraz jaśniejszemi, a płomyki wydobywające się wylotem na zewnątrz przestają kopcić. Skoro wapienie pod wierzchnią pokrywą przedstawią się jako pulchna massa roz-

palona do białości, a zawartość pieca zapadnie się mniéj więcéj o $^1/_6$ swéj pierwotnéj objętości, uważa się wypalanie za skończone. Zwykle jedno wypalenie zajmuje 36—48 godzin czasu.

Że piece z rusztami, z powodu prędszego i zupełniejszego spalania się w nich paliwa, zasługują na pierwszeństwo, tego nawet i dowodzić nie potrzeba.

Wszystkie jednak piece przerywane dostarczają nierówno wypalonego wapna i ogromnie marnują paliwo. Jeden z rodzaju pieców przerywanych, używany w Hanowerskiém, zdaje się że jest najpraktyczniejszym. Figura 179 przed-

Fig. 179.

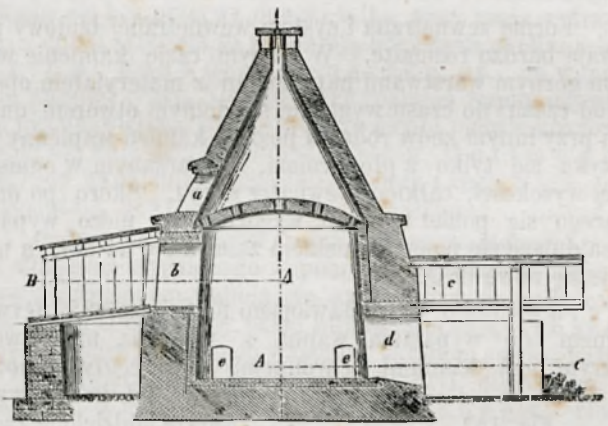
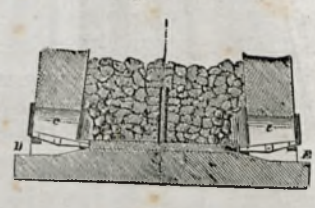


Fig. 180.



Fig. 181.



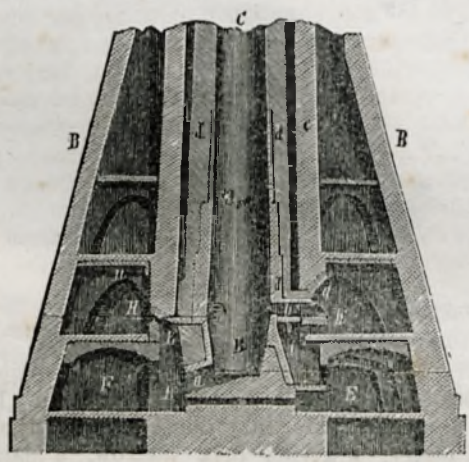
stawia pionowe przecięcie takiego pieca. Figura 180 rzut poziomy, a fig. 181 dolną jego część w rzucie pionowym. Do wypalania służy dolna izba *A* u góry sklepiona, szeroka w dolnéj średnicy 4 metry, w górnéj 3,12 metrów, a mająca wysokości 3,5 metra. U dołu znajdują się cztéry otwory ogniskowe *e*, *e*, *e*, *e* z rusztami (do węgla kamiennego z Velpe albo brunatnego z Fürstenwald) jak to przedstawia figura 181. *B* pomost do nasypywania kamienia wapiennego; *b* otwór, który podczas wypalania jest zamurowanym; *d* otwór do wywożenia wypalonego wapna, również zamurowany podczas wypalania; *o* dach ponad przystępem do otworów ogniskowych i otworu *d*; *a* wejście do pokrywy pieca i otworów ciągowych

jego sklepienia. Ten przystęp jest koniecznym głównie dlatego, aby można było widzieć wydobywające się płomyki z pojedynczych otworów ciągowych i tym sposobem za pomocą odpowiedniego ich zatykania zwracać siłę ognia w właściwą stronę. Z figury 181 już bez dalszego opisu łatwo można poznać w jaki sposób nasypuje się wapień w piece, aby przy każdém ognisku utworzyć się mógł pewien rodzaj sklepienia, które służy do lepszego rozdziału ognia. W środku zwykle pomieszcza się kawał drzewa, które spalając się pozostawia próżną cylindryczną szparę, również korzystnie działającą na równomierny rozdział ciepła. Przez pierwsze 6 godzin utrzymuje się bardzo łagodny płomień, poczém przystępuje się do silnego wypalania, które przerywa się dopiéro wówczas, gdy z otworów sklepienia zaczną się wydobywać żółte płomyki i gdy żywe rozpalenie całéj massy stanie się widoczném.

Ciągłe piece wapienne. Forma zewnętrzna i system wewnętrznéj budowy pieców ciągłych bywają bardzo rozmaite. W jednym razie kamienie wapienne nakładają się wylotem górnym warstwami naprzemian z materyjałem opałowym, a wypalone wapno od czasu do czasu wygarnia się dolnym otworem umyślnie do tego przeznaczonym; przy innym znów rodzaju pieców, kamień wapienny nie mięsza się z paliwem, spotyka się tylko z płomieniem, wytwarzanym w ognisku umieszczoném na pewnéj wysokości, całkiem wewnątrz szybu. Skoro po otwarciu otworu u dołu znajdującego się ponad trzonem, wygarnie się nieco wypalonego wapna, wtedy wapno znajdujące się ponad ogniskiem zssuwa się na dół, a na jego miejsce od góry dosypuje się nową ilość.

P i e c a c i ą g ł e g o przedstawionego na figurze 182 używają w Rüdersdorf pod Berlinem do wypalania wapna z wapienia muszlowego. Wnętrze tego pieca pokryte jest ścianami ochronnemi *d* z cegły ogniotrwałéj, a ściany te od kominowych ścian *e*, są jeszcze oddzielone za pomocą szpary, wypełnionéj popiołem i gruzem, aby w ten sposób z jednéj strony lepiéj odosabniać ciepło, z drugiéj równoważyć rozszerzanie się futryny. Ściany *B B* są częściami dodatkowemi, niekoniecznie potrzebnemi, i ograniczają tylko dodatkowe galeryje *H F*, służące do suszenia drzewa, przechowywania wapna i t. d. Podczas wypalania dolna część *B* pieca jest wypełniona wapnem już wypaloném, które od czasu do czasu wygarnia się na trzon *k*, za pomocą otworów *a a* i dla ułatwienia tego trzon jest łukowaty. Wysokość wnętrza pieca wynosi 14,12 metra; ognisko *h* znajduje się mniéj więcéj na wysokości 4 metrów ponad trzonem. Jako paliwo używa się drzewa lub torfu. Ognisk bywa 3 lub 5 opatrzonych popielnikami. *E* jest to duży ogólny zbiornik popiołu, do którego w pewnych odstępach czasu zgarnia się popiół z *i*; płomień do pieca dostaje się otworem *b*, kanał *k* prowadzi od otworów ciągowych do izby; *H* służy do wywołania ciągu powietrza, potrzebnego dla ochrony od nadmiaru gorąca robotników wygarniających wypalone wapno. Piece ciągłe otrzymują jeszcze dodatko-

Fig. 182.



we nazwisko zależne od liczby otworów ogniskowych; mówi się więc np. trzy lub pięcioogniskowy piec ciągły i t. p.

Chcąc taki piec wprowadzić w bieg, pomija się zupełnie ogniska *h*, a nałożywszy drzewa na trzon nasypuje się kamienia wapiennego aż do wysokości otworu *b*. Skoro drzewo się już wypaliło, a piec dostatecznie rozgrzał dla utrzymania potrzebnego ciągu, napełnia się go wtedy całkowicie kamieniem wapiennym i roznieca ogień na ogniskach *h* za pomocą torfu. Takim sposobem następuje całkowite wypalanie kamienia, którego nasypuje się tak pełno, iż na górnym wylocie tworzy jeszcze kopiec wysoki blizko na półtora metra. Skoro wypali się już górny kamień, wygarnia się wówczas znajdujący się na spodzie pieca pod poziomem ognisk; znajdujący się u góry zapada się, a na jego miejsce dosypuje się nowego kamienia i tak wypalanie prowadzi się bez przerwy dopóki tylko piec może wytrzymać.

Piec do podwójnego użytku. Jeżeli tylko na to pozwalają miejscowe okoliczności, urządzają się p i e c e d o p o d w ó j n e g o u ż y t k u, np. do wypalania jednocześnie wapna i cegły. Niekiedy do wypalania wapna używają nawet gazów uchodzących z pieców wielkich lub straconego ciepła pieców koksowych. Od kilku lat coraz częściéj używają pierścieniowych pieców H o f f m a n n a i L i c h t a (patrz ceramikę) do wypalania wapna lub cementu i cegły, lecz przy tym rodzaju pieców, często pozostają niewypalone kamienie wapienne.

Własności wapna wypalonego. Podrzędne składowe części kamieni wapiennych mają wielki wpływ na własności wypalonego wapna. Jeżeli kamień wapienny był dosyć czystym węglanem wapnia, to za oblaniem go wodą rozgrzéwa się bardzo silnie i gasi się na tłustą breję; takie wapno nazywają t ł u s t é m w a p n e m. Przeciwnie znów, w miarę jak kamień wapienny składem swym zbliża się do dolomitu ($CaCO_3+MgCO_3$) i zawiera mniéj lub więcéj magnezyi, otrzymana breja wapienna jest rzadszą i krótszą, a takie wapno nazywa się c h u d é m. Obecność 10% magnezyi wyraźnie daje się już ocenić w ten sposób, a wapno zawierające 25—30 proc. magnezyi nie da się już używać. Wapno tak jak wychodzi z pieca nie jest równomiernie wypaloném, jedne kawałki bywają niedostatecznie wypalone i wewnątrz zawierają całkiem niewypalone jądro (i te tylko są właściwie wypalone), inne znów były wystawione na zamocny ogień i te nazywają u nas w i l k a m i (*todtgebranndt*). Tworzenie się wilków może pochodzić albo ztąd, że przez zbyt nagłe ogrzewanie utworzył się zasadowy węglan wapnia ($C_2O_5Ca=(2CO_2)CaO$), czyli otrzymano półwypalone wapno, którego według przekonania wapniarzy już daléj nie można wypalić (umyślnie otrzymane to połączenie przy dalszém silném wypalaniu utraca wszystek swój kwas węglany), albo że przez zbyt nagłe silne wypalanie, krzemionka i glinka, zwykle towarzyszące wapnu uległy stopieniu tworząc na powierzchni cząstek wapna powłokę nieprzenikliwą dla wody. Popiół z materyjału opałowego bywa téż niekiedy przyczyną tworzenia się wilków, które następnie z wodą nie gaszą się.

Gaszenie wapna. 100 cz. wypalonego wapna za oblaniem wodą łączą się z 32 cz. co do wagi, wody, tworząc wodan wapnia ($CaO=56$; $H_2O=18$),

$$CaO+H_2O=CaH_2O_2=Ca\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}=Ca(OH)_2$$

co odpowiada mniéj więcéj 3-m objętościom wapna i 1 objętości wody. Przy tém połączeniu chemiczném, temperatura samowolnie podnosi się do 150°, a wapno ostatecznie rozpada się na biały proszek (*Mehlkalk*, *Kalkpulver*), który przybiéra trzy razy większą objętość jak ta, jaką przedtém posiadał kamień wapienny. Do celów technicznych zwykle używa się znacznie więcéj wody niż koniecznie potrzeba do zgaszenia wapna (utworzenia mąki wapiennéj), czyli zamiany tlenku

wapnia na wodan wapnia ($Ca(OH)_2$). Przy gaszeniu wapna idzie szczególniéj o jaknajdoskonalsze jego rozdrobnienie i możebne zwiększenie jego objętości. Używając ilości wody tylko odpowiedniéj do utworzenia wodanu, otrzymuje się proszek dosyć ostry w dotknięciu; używając jéj mniéj, otrzymuje się już wyraźnie piaskowaty proszek, który następnie wydaje z wodą złą breję. I ztąd też jest całkiem niekorzystnie najpierw w koszu zanurzać wapno pod wodę, aby się zlasowało na proszek, a następnie zarabiać go na breję, wtedy bowiem ono nie wiele powiększa swoją objętość, czyli jak się mówi, mało r o ś n i e (*gedheit*). Gasząc wapno potrójnym ciężarem wody, rozcieńcza się je jeszcze bardziéj (lasuje) przez dodanie równéj ilości wody i spuszcza w d o ł y w a p i e n n e do g n o j e n i a czyli właściwie do odleżenia się i pewnego rodzaju osuszenia i zagęszczenia. Jest to bowiem jednym z najważniejszych warunków, aby ściany dołów wapiennych posiadały dostateczną dziurkowatość dla szybkiego pochłonięcia nadmiaru wody z wapna. L a s o w a n i e i g n o j e n i e w a p n a przedstawiają liczne korzyści: Raz, iż zawsze znajdujące się w świeżo zlasowaném wapnie jeszcze niezgaszone cząsteczki, przez dłuższe leżenie gnojonego wapna ostatecznie się gaszą i rozdrabniają, a powtóre iż w tym stanie można je przechowywać przez dłuższy przeciąg czasu, bez obawy utworzenia się węglanu wapnia. Zwykle powierzchnię gnojonego wapna pokrywa się deskami, na które jeszcze posypuje się warstwę piasku grubą na kilka centymetrów. Lecz gnojenie wapna przedstawia jeszcze jedną korzyść, a mianowicie, że w skutek przesiąkania wody w ściany dołów, następuje pewne wyługowanie wapna z rozpuszczalnych w wodzie soli alkalicznych, które zawsze towarzyszą wapnu. Nadto w ten sposób unika się wietrzenia i wykwitania ścian, do których budowy użyto takiego wapna.

Szczególniejszego rodzaju jest tak zwane s u c h e g a s z e n i e, które polega na tém, że wapno pokrywa się wilgotnym piaskiem i pilną na to zwraca uwagę, aby na żadnym punkcie nie miało bezpośredniego zetknięcia z powietrzem, czyli inaczéj mówiąc, nie miało ani jednego punktu piaskiem niepokrytego. Gaszone wapno tak chciwie zatrzymuje wodę, że między 250—300° wcale jeszcze nie zmienia swego ciężaru. Wodan wapnia, czyli wapno gaszone, zarobione z wodą na bardzo rzadką brejkę, stanowi tak zwane m l é k o w a p i e n n e, które odsączone wydaje nasycony roztwór, zawierający na 778 cz. wody 1 cz. wapna gaszonego, czyli w o d ę w a p i e n n ą. W zetknięciu z powietrzem pochłania ono kwas węglany i wodę, która następnie znów zostaje wydzieloną działaniem kwasu węglanego i ostatecznie otrzymuje się obojętny węglan wapnia. I dlatego też wapno gaszone należy dla ochrony od powietrza przechowywać w dołach zakrytych. Woda wapienna posiada odczyn alkaliczny, który pochodzi w części od samego wapna, a w części ztąd, iż najpowszechniéj wapno zawiera sól kuchenną i krzemian sodu, które działaniem wapna wydzielają sodę gryzącą.

Zastosowanie. Z a s t o s o w a n i e wapna jest dosyć rozmaitém i polega we wszystkich niemal przypadkach na tém, że wapno jest silną zasadą, którą można łatwo otrzymywać, a za pomocą prostego oblewania wodą doprowadzać do stanu rozdrobnienia, po większéj części najkorzystniejszego do zastosowania technicznego. Z powodu wielkiego powinowactwa wapna do kwasu węglanego używa się go do wyrobu tlenku potasu i tlenku sodu. Daléj wapno gaszone służy do wyrobu amonijaku z salmijaku, chlorku wapna, do strącania magnezyi z ługów pokrystalicznych solankowych, do oczyszczania gazu do oświetlania od kwasu węglanego, a po części i siarkowodoru; do nawapniania zboża przed siewem, do rafinowania i wydzielania cukru z soku burakowego; przy wyrobie sody do rozkładu soli glauberskiéj (wobec węgla); w garbarstwie do pozbawienia włosów i przygotowania skór, przy blichowaniu wełnianych wyrobów, przy farbowaniu indygiem, jako domięszka

do szkła; do wyrobu świéc stearynowych i palmowych (*Palmitinkerze*), do wyrobu sody, ałunu i siarczanu glinu z kryjolitu, przy wyrobie glukozy, do zobojętniania kwasu siarczanego, do wyrobu kitu sernikowego, do polerowania i do wytapiania metali jako topnik.

Własność wapna, iż przed dmuchawką tlenowodorną (t. j. w płomieniu mięszaniny dwóch objętości wodoru z jedną objętością tlenu) świeci nadzwyczajnie jasno, zastosowano do robót geodezyjnych, oświecania mikroskopów i t. d. Najważniejszém jest jednak zastosowanie wapna do zaprawy wapiennéj.

Zaprawa wapienna.

Zaprawa wapienna. Pod nazwą zaprawy albo zaroby wapiennéj czyli łączywa wapiennego (*Mörtel, Speise*) służącego do spajania cegieł i obrzucania i tynkowania murów, pojmuje się breję wapienną, zarobioną z piaskiem lub jakim piaskowatym dodatkiem. Zwyczajna zaprawa wapienna twardniejąca w powietrzu nazywa się zaprawą powietrzną, a twardniejąca w wodzie wodną czyli hidrauliczną.

a) *Zaprawa powietrzna.*

Zapr. powietrzna. Wapno gaszone pozostawione samo sobie na wolném powietrzu, zwolna wysycha, przyciąga kwas węglany, przyczém silnie się kurczy i pęka. Jeżeli powstrzymać działanie powietrza, a poddać wapno umiarkowanemu ciśnieniu, to wodan wapnia ($Ca(OH)_2$), po wyschnięciu nabiera twardości marmuru. Dlatego też gdyby cegły lub inne kamienie budowlane przedstawiały powierzchnie zupełnie gładkie, do ich spojenia wystarczałaby delikatna warstewka samego wapna bez domieszek. Ponieważ jednak powierzchnie spajanych cegieł i kamieni zwykle przedstawiają znaczne nierówności, przeto wypada używać grubszych warstw wapna, które znów przy swém wysychaniu kurczą się i pękają. Aby więc uniknąć tego kurczenia się, pękania i zmniejszyć ilość zużywanego wapna dodaje się piasku lub ciał jemu podobnych, które z wapnem spajają się na silny konglomerat (zlepieniec) i przechodząc w pewne połączenia chemiczne z cegłami i kamieniami budowlanemi, spajają się w jednolitą całość. Zwykle zwyczajną zaprawę wapienną przygotowuje się zarabiając gnojone wapno z piaskiem, w danym razie z dodatkiem wody, na jak najlepiéj umięszaną massę, aby w niéj nie można już było znaleźć żadnych bryłek wapiennych. Używając piasku na domięszkę, zwykle oddają pierwszeństwo ostrokańczastemu, ostremu przed gładkim zaokrąglonym, jakkolwiek trudno znaleźć dostatecznie usprawiedliwioną tego przyczynę. Że breja wapienna lepiéj przylega do ziarn z chropowatą powierzchnią, jest to jasném, lecz że kańczastość nie może zwiększyć wzajemnego spajania się ziarn, to również jest prawdą. Natura w brekczyjach przedstawia nam gładkie i ostre kawałki spojone z równą siłą, niéma więc powodu sądzić, aby zaprawa powietrzna, która właściwie jest tylko sztuczną brekczyją miała się inaczéj zachowywać. Stosunek piasku do wapna jest wielkiéj wagi dla rodzaju i stopnia twardnienia wyrabianéj zaprawy. W praktyce liczą 3—4 metrów kubicznych piasku na 1 m. kub. stężałéj brei wapiennéj (z wapna tłustego), przy chudém jednakże wapnie zawierającém magnezyję, ilość ta schodzi na 1—2½ mtr. kub. piasku, ponieważ obce domięszki same się tu już zachowują tak samo jak piasek. Przed samém użyciem takiéj zaprawy zwilgacа się powierzchnię cegieł wodą, aby tym sposobem uniknąć pochła-

niania wody z zaprawy, którą następnie narzuca się na cegłę za pomocą kielni. Zaprawy używa się zawsze w nadmiarze, aby zapełnić wszystkie szpary, a następnie naciska nową cegłę na już ułożone, aby tym sposobem wycisnąć z pomiędzy nich nadmiar użytéj zaprawy.

Twardnienie zaprawy. Jakkolwiek wystarcza kilka dni, aby mury nabrały dostatecznéj mocy, to jednakże twardnienie zaprawy odbywa się tak wolno, iż niekiedy po kilkuset latach nie dochodzi ono jeszcze do swego maksymum. Co się tyczy teoryi twardnienia, to w bardzo rozmaity sposób próbowano je objaśnić. Że samo wysychanie nie wystarcza do stwardnienia, o tém łatwo można się przekonać wysuszając zaprawę na kąpieli wodnéj lub ponad lampą; otrzymuje się bowiem wtedy nie twardą, lecz kruchą massę, łatwo rozcieralną. Zaprawa może tylko wówczas spajać, gdy przechodzi w kamienistą massę. Fuchs za przyczynę twardnienia przyjmował powstawanie półwęglanu wapnia ($CaCO_3 + CaH_2O_2$), który ma przechodzić w zwyczajny węglan wapnia (CO_3Ca). Nowsze badania okazały błędność tego poglądu, ponieważ ilość kwasu węglanego, znaleziona przez A. Vogela i A. Bauera w stwardniałéj zaprawie wapiennéj, często zaledwie odpowiada ilości potrzebnéj dla węglanu wapnia, gdy znów kiedyindziéj przewyższa o 20, a nawet czasem o 70 proc. tę ilość (według analiz A. Schröttera). Nakoniec jednak doświadczenia Al. Petzholdta i A. Schröttera wykazały, że w miarę twardnienia zaprawy zwiększa się i ilość rozpuszczalnéj krzemionki w niéj zawartéj. Jednakże i ta zamiana piasku kwarcowego na krzemionkę rozpuszczalną jest też tylko podrzędném zjawiskiem, bo piasek kalcytowy i odszlamowana kréda, użyte do wapna zamiast piasku krzemionkowego, wydają również kamienistą massę. Zresztą nie należy też i tego zapominać, że twardnienie następuje bardzo wolno i zawsze przechodzi dwa stadyja. W pierwszém gęstwa krzepnie na stałą massę (*Anziehen*, *Binden*), w drugiém następuje właściwe kamieniste twardnienie massy przedtém narzynalnéj gwoździem. Nakoniec z doświadczeń W. Woltera, dokonanych w ostatnich czasach, i zestawiając wypadki osiągnięte przez poprzednich badaczy (a mianowicie W. Michaëlisa), można sobie cokolwiek lepszą zdać sprawę z procesu twardnienia zaprawy. Najpiérw następuje utrata wody. W skutek takiego wysychania, cząstki wapna dostają się w sferę wzajemnego między sobą przyciągania międzycząsteczkowego i mocno łączą się ze sobą, i mówi się wówczas, że wapno skrzepło („*habe angezogen*"), a pochłanianie kwasu węglanego aż dotąd słabe zaczyna wzrastać, a z nim siła i twardość łączywa. Chwila ostatecznéj utraty wody jest zarazem granicą pochłaniania kwasu węglanego i znakiem ostatecznego stwardnienia. W tém stadyjum działanie kwasu węglanego polega na tém, iż ostatecznie powiedzieć można, że on spaja cząstki wapna w jednolitą massę węglanu wapnia, a stałe przyleganie węglanu wapnia do cegły i piasku jest tylko dalszym faktem łączenia się cząstek wapna między sobą, z cegłą i z piaskiem. Zatém twardnienie zaprawy wapiennéj jest najpiérw wypadkiem mechanicznego zbliżenia się cząstek, a następnie chemicznego procesu polegającego na tém, iż kwas węglany łącząc się z wapnem, spaja jego cząstki. Zresztą jako uzupełniający jeszcze proces, można też uważać i powolne ciągłe działanie wapna na krzemionkę i powstawanie ztąd krzemianu wapnia. Pochłanianie kwasu węglanego jest bardzo powolném, przy grubszych murach wymaga setek lat i dlatego nic dziwnego, że wśród starych grubych murów, niekiedy można znaleźć jeszcze swobodne wapno nie połączone z kwasem węglanym.

b) *Zaprawa wodna.*

Zaprawa hidrauliczna. Niektóre gatunki wapna jeżeli zawierają więcéj niż 10 proc. krzemionki, po wypaleniu przedstawiają tę własność, iż wydają chudą breję, która dłużéj pozostawiona w zetknięciu z wodą krzepnie. Tego rodzaju wapno nazywa się hidrauliczném, a zarobiona z niego zaprawa — hidrauliczną, albo wodną.

Wapno hidrauliczne. Wapno hidrauliczne przed wypaleniem, czyli hidrauliczny kamień wapienny (wapień hidrauliczny) przedstawia mięszaninę węglanu wapnia z krzemionką albo jakim krzemianem, a mianowicie i to najczęściéj z krzemianem glinu, który nie rozpuszcza się i nie rozkłada w kwasie solnym. W skutek wypalania wapień hidrauliczny doznaje takichże samych zmian, jakim ulegają krzemiany nierozpuszczalne w kwasie solnym, po wypaleniu z węglanami alkalicznemi, a mianowicie staje się wtedy prawie całkowicie rozpuszczalnym w kwasie solnym i traci swój kwas węglany. Fuchs, Feichtinger, Harms, Held, W. Michaëlis, C. Bender, Fr. Schott, A. Krippi Fr. Knapp robili liczne doświadczenia, których wypadki zgodnie wykazują, że tylko krzemionka galaretowata, czyni wapno hidrauliczném, a domięszki glinki i tlenniku żelaza dopiero wówczas przyczyniają się do twardnienia wapna, jeżeli za pomocą ogrzewania aż do stopienia połączą się z krzemionką. Zaprawę hidrauliczną otrzymują albo

1) zarabiając wapno hidrauliczne z wodą i piaskiem, albo
2) mięszając zwyczajne wapno z cementem.

Przy gaszeniu wapna hidraulicznego następuje pochłanianie wody bez znacznego wywiązywania się ciepła i powiększania objętości. Zaprawy wodnéj używa się w podobny sposób jak i zaprawy powietrznéj, tylko potrzeba breję wapienną w tym razie zawsze świeżo przygotowywać, a powierzchnię kamieni i cegieł należycie zmoczyć i mury utrzymywać w wilgoci. Im silniéj i lepiéj przyciska się cegły do siebie przy ich nakładaniu, tym silniejszy będzie mur po stwardnieniu wapna; jeżeli zaś tylko lekko je na siebie nakładać, to w skutek nasiąknięcia wody, łączność ich znacznie osłabnie, tak iż po następném wyschnięciu otrzymuje się bardzo mało zbitą massę.

Cement. Z poprzedniego można już spostrzedz, że jeżeli do wapna zwyczajnego w odpowiedni sposób dodawać krzemionki, to możnaby sztucznie wyrabiać zaprawę wodną. Tego rodzaju mieszaniny nazywają cementem, który ze względu na swe pochodzenie bywa: 1) naturalny, który już w stanie naturalnym, bez poprzedniego wypalania (wypalony działaniem ognia wulkanicznego), można wprost używać do zaprawy; 2) sztuczny, który należy wytworzyć za pomocą wypalania odpowiednio złożonych mięszanin. Do naturalnych cementów należą skały wulkanicznego pochodzenia, a mianowicie tras (*Duckstein*) puzzuolany i santoryn.

Tras jest pewną odmianą tufu trachitowego, znalezioną w wielkich massach w Brohlthal i Nettethal pod Andernach. Właściwie tras jest niczém inném jak rozkruszonym i rozmiażdżonym pumeksem, którego dostarczają liczne stożkowate wzgórza wulkaniczne nadreńskie. Często zawiera on większe kawały pumeksu, a oprócz tego kawałki żelaza tytanowego, żelaziaka magnetycznego, łupku gliniastego i t. d. Już od trzeciego wieku naszéj ery używano trasu do wyrobu zaprawy hi-

draulicznéj i lepiono z niéj sześciany, które dziś jeszcze można napotykać w ścianach starych fortec, kościołów, zamków, wieży i t. p. Skład trasu z Brohlthal jest następujący:

	części w kwasie solnym	
	rozpuszczalnych	nierozpuszczalnych
krzemionki	11,50	37,44
tlenku wapnia	3,16	2,25
tlenku magnezu	2,15	0,27
tlenku potasu	0,29	0,08
tlenku sodu	2,44	1,12
tlenniku glinu	17,70	1,25
tlenniku żelaza.	11,17	0,75
wody	7,65	—
	56,68	42,98

P u z z u o l a n y są ciałem w pewnym stopniu pokrewném z trasem i występują w Puzzuoli pod Neapolem; daléj znajdują się w dosyć obszernych pokładach na zachodnio-południowéj stronie Apeninów, w okolicach Rzymu do Viterbo i pontyńskich bagien. Tworzą one pulchną, siwawą lub żółtawo-brunatnawą matową massę, rozłamu drobno-ziarnistego, prawie ziemistego i w 100 częściach zawierają:

krzemionki	44,5
glinki	15,0
tlenku wapnia	8,8
tlenku magnezu.	4,7
tlenniku żelaza (zawierającego tytan). .	12,0
tlenku potasu i tlenku sodu	5,5
wody	9,2
	99,7

Z powodu bardzo małéj ilości wapna, puzzuolany same przez się nie tworzą zaprawy hidraulicznéj i dlatego przed użyciem trzeba je mięszać ze zwyczajném wapnem powietrznem. Przy budowie latarni morskiéj w Eddystone używano równych ilości sproszkowanéj puzzuolany i na proszek zgaszonego wapna.

S a n t o r y n jest cementem często używanym do robót wodnych na brzegach Dalmacyi, a pochodzi z wysp greckich Santoryny, Terassyi i Asprosyny; z zewnętrznéj powierzchowności nader podobny do trasu, odróżnia się od niego tylko znacznie słabszą swą rozpuszczalnością w kwasie solnym. Według doświadczeń G. F e i c h t i n g e r a (1870 r.) należy uważać santoryn za mięszaninę cementu z piaskiem. Właściwy cement można oddzielić za pomocącą ostrożnego odszlamowania, a wtedy pozostaje piasek złożony z ziarn pumeksu i obsydyjanu i tylko temu najdelikatniejszemu miałowi t. j. znacznéj ilości znajdującéj się w nim krzemionki bezkształtnéj, santoryn winien jest swe własności cementowe.

Sztuczne cementy. Wysoka cena cementów naturalnych i rzadkie ich występowanie dały powód, iż zaczęto szukać sposobów wyrobu sztucznych produktów, mogących je zastąpić: to dało powód do wyrobu s z t u c z n y c h c e m e n t ó w. I tak: najpiérw P a r k e r próbował otrzymać cement wypalając nerkowate kamienie napotykane w łupku glinianym ponad kredą na brzegach Tamizy, na brzegach wyspy Sheppey, Wight i t. d. i w r. 1796 otrzymał patent na imię P a r k e r

W y a t t i komp. na wyrób cementu w Anglii. Opierając się na tém założył fabrykę, która jeszcze po dziś znajduje się w stanie kwitnącym, a wyrabiany w niéj c e m e n t nazywa się a n g i e l s k i m albo r z y m s k i m *(Roman-Cäment)*. Owe nerkowate kamienie gliniaste wypalają się w piecach podobnych do tych, jakie są używane do wypalania wapna przy temperaturze prawie wystarczającéj do ich zeszklenia, a następnie za pomocą młynów rozcierają na delikatny proszek, który przyciąga chciwie wodę i kwas węglany i dlatego natychmiast odsiéwa się i ładuje w beczki. Cement rzymski można zarabiać wodą bez dalszych domięszek, a tak zarobiony twardnieje już po 15—20 minutach. To szybkie twardnienie, a następnie ogromna wytrzymałość stwardniałego cementu angielskiego są przynajmniéj 5 razy większe niż przy zwyczajném wapnie i dlatego czynią go nader drogocennym materyjałem budowlanym. Taki cement niewątpliwie szybko wyrugowałby z użycia zwyczajną zaprawę wapienną, gdyby nie wysoka cena, która tam tylko pozwala na jego użycie, gdzie już nie wystarcza zwyczajna zaprawa. W Niemczech L e u b e w Ulmie wyrabia również cement rzymski, odznaczający się wyborowemi swemi własnościami.

W. M i c h a ë l i s przy analizie powyższych cementów znalazł:

	1.	2.	3.	4.
tlenku wapnia (CaO) . .	58,38	55,50	47,83	58,88
tlenku magnezu (MgO) . .	5,00	1,73	24,26	2,25
kwasu krzemnego (SiO_2) .	28,83	25,00	5,80	23,66
tlenniku glinu (Al_2O_3) . .	6,40	6,96	1,50	7,24
tlenniku żelaza (Fe_2O_3) . .	4,80	9,63	20,80	7,97

Te analizy są obliczane na cement wolny od kwasu węglanego i wody.

Nr. 1. cement z wapienia z Krienberge pod Rüdersdorfem, należącego do górnego piętra wapienia muszlowego, występującego w stanie mocnego zwietrzenia; nr. 2. z nérkowatego wapienia z wyspy Sheppey, znalezionego w żółtéj, zbitéj i twardéj massie; nr. 3. z wapienia pokrywającego pokłady rudy ołowianéj na Szlązku pod Tarnowicami, należącego do formacyi wapienia muszlowego, barwy niebieskawo-siwéj, rozłamu zbitego, przechodzącego w krystaliczny; nr. 4. z tłustego i chudego wapienia z Hausbergen.

C e m e n t p o r t l a n d z k i czyli p o r t l a n d c e m e n t (nazwisko pochodzi od podobieństwa barwy i wytrzymałości tego cementu do barwy i wytrzymałości kamieni używanych do budowy portów) przedstawia proszek łuskowato-krystaliczny, koloru zielonawo-siwego i został najpiérw wyrabiany przez J ó z e f a A s p d i n a w Leeds, według wydanego mu patentu na Angliją, w następujący sposób. Zwyczajny kamień wapienny używany w Leeds do budowy dróg, proszkuje za pomocą maszyn lub nawet używa się wprost gruzu i błota z dróg i wypala w piecach wapiennych, a następnie zarabia z równą ilością (co do wagi) gliny na plastyczną massę, którą po wysuszeniu wypala się znów w piecu wapiennym, dopóki nie odejdzie wszystek kwas węglany. Wtedy roztarta massa na delikatny proszek, jest już gotową do użytku. Właściwie ten sposób znajdujący się obecnie w chwili największego swego powodzenia, jest P a s l e y' a. Ten ostatni (1826 r.) najpiérw nauczył się wyrabiania cementu przez wypalanie pewnéj mięszaniny rzecznéj gliny (z Medway-Fluss), która skutkiem przypływu morza bywa napojoną solą kuchenną [1]) z kredą, albo kamieniem wa-

[1]) Glina z rzeki Medway, z powodu iż zawiera chlorek sodu, prawdopodobnie jest najodpowiedniejszą do wyrobu cementu; ztąd też P e t t e n k o f e r podawał myśl, czy z wiel-

piennym. Obecnie w podobny sposób wyrabiają ze szlamu morskiego osadzającego się przy ujściach rzek i tworzącego tam delty, cement całkiem takiż sam, jak portlandcement.

Wyrób cementu portlandzkiego zwykle odbywa się w ten sposób, że dokładną mięszaninę surowych materyjałów (wapienia i gliny) po jéj wysuszeniu wypala się w formie cegieł. Piece szybowe do tego używane mają wysokości 14—30 mtr., a średnicy wewnętrznéj 2,3—4 mtr. Na wysokości mniéj więcéj 1—1,3 metra nad ziemią znajduje się silny ruszt, którego kraty można oddalić po ukończeniu wypalania. Mniéj lub więcéj zesiąkła massa, przy studzeniu albo sama opada, albo téż opadanie jéj ułatwia się przy pomocy drągów. Piece ładują się warstwami, naprzemian materyjał opałowy i materyjał do wypalania. Jako paliwo zwykle używa się koksu. Dla każdego materyjału należy wypróbować właściwą temperaturę białości; zasilnie wypalony cement nie łączy się już z wodą. Zmiany barwy dające się spostrzegać podczas wypalania, mogą służyć za wskazówki właściwych granic. Przy żywszém, mniéj więcéj godzinę trwającém ogrzewaniu do czerwoności, wapno już w części rozkłada glinę, massa posiada barwę jasno-brunatną, lecz źle twardnieje, a oblana wodą silnie się rozgrzéwa i rozpada się na powietrzu podobnie jak wapno zwyczajne. W miarę wzrostu temperatury massa coraz bardziéj brunatnieje, jéj wytrzymałość na działanie powietrza wzrasta z własnością twardnienia, a słabnie rozgrzewanie się przy mięszaniu z wodą. Wszystko to okazuje, że pierwotnie otrzymany tlenek wapnia, przy dalszém wypalaniu coraz bardziéj przechodzi w chemiczne połączenia ze składowemi częściami gliny. Przy temperaturze białości massa przybiera barwę siwą z zielonawym odcieniem (z powodu powstawania prawdopodobnie żelazanu lub krzemianu wapnia), który wzrasta przy dalszém jeszcze podnoszeniu się temperatury. Do téj chwili dobroć cementu zwiększała się, bo twardość i wytrzymałość cementu są w prostym stosunku, w pewnych granicach, do zbitości wypalonéj massy. Jeżeli ogień daléj się jeszcze wzmacnia, to cement przybiera więcéj siwawo-zielonawą barwę, prawie niebieskawo-siwawą i nie jest już wówczas do użytku. Przy coraz większém podnoszeniu temperatury, massa zbija się coraz bardziéj, można powiedzieć staje się bazaltową i nakoniec topi na ciało podobne do obsydyjanu. W pierwszém stadyjum massa przedstawia jasno-żółto-brunatny proszek, w drugiém t. j. normalném— ostry siwawy z zielonawym odcieniem, w trzeciém—ołowiano-siwy, a w ostatniém t. j. w stanie zeszklenia, jasny, biało-siwy ostry proszek jakby ze szkła. Ztąd całą swą uwagę należy na to zwrócić, aby można otrzymać ową siwawą massę pumeksowatą, a jak najmniéj kawałków żółtawo-brunatnych i zeszklonych. Kawałki powinny dobrze „wyglądać", t. j. po ostudzeniu nierozpadać się, co szczególniéj zdarza się przy cementach niebieskawo-siwych i przepalonych, jakkolwiek téż niekiedy i przy dobrze wypalonych i w tym razie przyczyna tego leży tylko w chemicznym ich składzie. Im więcéj wapna zawiera mięszanina (im jest bardziéj zasadową), tym pewniéj wypala się normalnie i tém mniéj kruszy po wypaleniu. Mięszaniny bogate w glinę po swém wypaleniu rozpadają się mniéj więcéj łatwo, niekiedy całkowicie. Cement z dobrze wypalonéj massy przedstawia proszek jasno-brunatny, nadzwyczajnie delikatny; przepalony cement jakkolwiek jest również delikatnym proszkiem, lecz posiada barwę niebieskawo-siwą. Według W. Michaëlisa można uniknąć przepalania cementu dodając wapna lub alkalijów, jeżeli tylko nie wytworzyło się już wspomnione niebiesko-siwe zabarwienie. W praktyce jednak z powodów ekonomicznych można myśléć tylko o dodawaniu wapna. Im dokład-

kim pożytkiem niemożnaby zastosować niektórych margli do wyrobu cementu, traktując je solą kuchenną.

niéj będzie zmięszana glina z wapieniem, tym więcéj można go dodać, a jestto tym korzystniéj, że dodatek ten pozwala na lepsze wypalanie. Z drugiéj strony niéma nic niebezpieczniejszego dla dobroci cementu, jak zwiększyć zbytecznie ilość wapna, przy złém mechaniczném umięszaniu; wtedy bowiem zamiast usunąć jednę wadę t. j. kruszenie, sprowadza się jeszcze inne jak pękanie i rozpadanie się. Dlatego też w każdym razie należy zwrócić najpilniejszą uwagę na jak najdokładniejsze mięszanie. Cementy zawierające więcéj wapna powolniéj przylegają, lecz twardnieją dokładniéj. Od chwili skrzepnięcia, cement twardnieje, zwiększając bezustannie swą objętość tak w wodzie, jak i na wolném powietrzu; w powietrzu nie tracąc nic ze swych składników, w wodzie zaś znaczną ich część, ponieważ nie jest całkiem nierozpuszczalnym. Przedewszystkiém jednak woda wymywa alkalija (gryzy). Do wypalania portlandzkiego cem. (szczegóły w dziełach W. Michaëlisa i Pawła Löffa) [1]) obecnie dosyć często używają pieców pierścieniowych. Cement zmielony na delikatny proszek przechowuje się jeszcze czas jakiś przed użyciem, ponieważ w skutek odleżenia [2]) wartość i własności jego mają znacznie zyskiwać.

Cement portlandzki zarobiony z wodą, zaczyna krzepnąć już po upływie kilku minut; po kilku dniach jest już dosyć twardym, a w kilka miesięcy twardnieje już do tego stopnia, że za uderzeniem twardém ciałem wydaje dźwięk, jakby glina palona. Również jak gips, bez piasku cement nadaje się do odlewania różnych architektonicznych ozdób, a zarobiony z piaskiem użyty być może do tak zwanych sztucznych kamieni. Obecnie Grüneberg proponuje używanie cementu do wyrobu naczyń krystalizacyjnych, a Posch do budowy zbiorników dla ciepłych i zimnych solanek.

Wyrób sztucznego cementu w Niemczech. Z poprzedniego okazuje się, że wyrób cementu jest możebnym niemal w każdéj miejscowości. I rzeczywiście obecnie wyrabiają go w Niemczech w bardzo wielu miejscach, mięszając glinę z kredą, formując następnie mięszaninę w cegły, która się wypala i miele, a otrzymany tym sposobem cement, odpowiada wszelkim wymaganiom, bez potrzeby sprowadzania materyjałów surowych z odleglejszych miejscowości. I tak np. cement potrzebny do mostów dla kolei sasko-bawarskich, wyrabiano mięszając równe części mąki ceglanéj z piaskiem i mąką wapienną. Mięszanina taka przed użyciem była zarabiana z wodą na możebnie gęstą breję. Daléj do wyrobu zaprawy hydraulicznéj używają jeszcze niektórych margli (między innemi znajdujących się pod Kufsteinem w Tyrolu, obdarzonych wyborowemi do tego własnościami), popiołów z węgli kamiennych i torfu, massy pozostającéj przy wyrobie ałunu z łupku ałunowego i ziemi ałunowéj, żużli z pieców wielkich, wypalonych wyrobów garncarskich, sproszkowanego krzemienia i chalcedonu [3]) i t. d. Jakkolwiek zasady według których trzeba wyrabiać cement hidrauliczny, uważane są za dokładnie znane, to jednakże często liczne próby się nie udają. Najpowszechniéj przyczyna tego spoczywa w niewłaściwéj temperaturze wypalania, w braku dostatecznie dokładnego umięszania, a co najważniejsze w nieznajomości składu chemicznego ciał mięszanych. I tak np. nie każdy margiel nadaje się do wyrobu cementu hidraulicznego,

---

[1]) Porównaj W. Michaelis: *Die hydraulischen Mörtel*, Lipsk 1869 r. i Paweł Löff: *Bau von Kalk-, Cäment-, Gyps- und Ziegelöfen*, Berlin 1873 r.

[2]) Porównaj C. Bender: *Jahresbericht* (von Wagner) 1870 r. p. 363.

[3]) H. Früh ling (1870 r.) wyrabia z wypalonego chalcedonu szczególniejszy, tak zwany chalcedonowy cement, który zarobiony z 1 objętością brei wapiennéj i z 2 objętościami białego piasku służy do wyrobu białych błyszczących ozdób, bardzo podobnych do szlifowanego marmuru.

lecz powinien posiadać właściwy stosunek domięszanéj gliny (najlepiéj 25 proc.), a domięszana glina musi posiadać odpowiednie własności, a mianowicie zawierać wiele krzemionki i to jak najbardziéj rozdrobnionéj; nadto powinna być jak najlepiéj rozdzieloną w całéj massie węglanu wapnia.

W Niemczech, dopiéro w roku 1850 Gierow zaczął wyrabiać w Szczecinie cement dorównywający angielskiemu portland-cementowi; następnie H. Bleibtreu pierwotnie pod Szczecinem na wyspie Wollin zbudował drugą fabrykę cementu 1852 r., a późniéj znów w Bonn, których to fabryk wyroby spotrzebowywane są w wielkich ilościach. Daléj wyrabiają cement hydrauliczny bracia Heyn w Luneburgu; A. Licht i Comp. w Tczewie (Dirschau) pod Gdańskiem; Towarzystwo *Bonner Bergwerks- und Hüttenverein* w Obercassel powyżéj Bonn; Kraft i Saulich w Perlmoos pod Kufsteinem w Tyrolu; Cammin-Gristow na Pomorzu, Böcking i Dietsch w Malstadt pod Saarbrücken, Dyckerhoff i syn w Bieberich nad Renem, tak iż przemysł niemiecki co się tyczy cementu wkrótce może być uważanym za niezależny od Anglii. Zgodnie z W. Michaëlisem przytoczymy tu następujące analizy niemieckiego i angielskiego portland-cementu, obliczone na produkt nie zawierający wody ani kwasu węglanego.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
krzemionka . . .	24,07	23,22	24,19	25,98	23,00	25,63	22,92	23,81	22,86
wapno (tlen. wapnia)	59,06	62,81	61,91	60,33	61,64	61,74	55,06	57,83	55,28
glinka (tlennik glinu).	6,92	5,27	7,66	7,04	6,17	6,17	8,00	9,38	9,03
tlennik żelaza . . .	3,41	2,00	2,54	2,46	2,13	0,45	5,46	5,22	6,14
magnezyja (tl. magn.)	0,82	1,14	1,15	0,23	—	2,24	0,77	1,35	1,64
tlenek potasu . . .	0,73	1,27	0,77	0,94	—	0,60	1,13	0,59	0,77
tlenek sodu. . . .	0,87		0,46	0,30	—	0,40	1,70	0,71	—
siarczan wapnia . .	2,85	1,30	—	1,52	1,53	1,64	1,75	1,11	3,20
glina } piasek }	1,47	2,54	1,32	1,04	1,28	1,13	2,27	—	1,08

Nr. 1. portland-cement z fabryki White i Brother; nr. 2. cement ze Szczecina; nr. 3. i 4. cement z Widau; nr. 5. sternecement z Pomeranii; nr. 6. cement ze Szczecina (wszystkie 6 analizowane przez Michaëlisa); nr. 7. cement angielski (analizowany przez Hopfgartnera); nr. 8. cement z fabryki Bonner Bergwerks und Hüttenverein i nr. 9. cement z fabryki Kraft i Saulich w Perlmoos, obadwa analizowane przez Feichtingera.

Porównywając składy procentowe tych różnych cementów ze składem angielskiego portland-cementu, napotykamy tylko bardzo drobne różnice, które jednak nie są bez znaczenia. Niemiecki portland-cement posiada tę samą barwę co i angielski, równie szybko twardnieje pod wodą, a twardość jakiéj nabiera, nie ustępuje twardości produktów angielskich. Obserwowane pod mikroskopem cząstki niemieckiego portland-cementu przedstawiają takież same listkowate i łupkowate ułożenie, jakie Pettenkofer najpierw zauważył w angielskim cemencie portlandzkim. Ponieważ również jak angielski jest wypalanym aż do zsiąkiwania się gliny, cząstki jego są również zbite. Co się tyczy sposobu wyrabiania tyrolskiego portland-cementu, to Feichtinger podaje o tém następujące szczegóły: w bliskości Kufsteinu znajdują się pokłady marglu tak obszerne, iż rocznéj produkcyi 200,000 cntr. wystarczyłoby na 600 lat. Cement tyrolski jest naturalném wapnem hidrauliczném, gdy wszystkie portland-cementy angielskie są czysto sztucznemi produktami. Jestto pierwszy wypadek, iż w wielkich alpejskich pokła-

dach marglu znaleziono margiel, który za pomocą prostego wypalania wydaje równie dobry cement jak i angielski portland-cement i ztąd z niejaką pewnością sądzić można, iż w wielu jeszcze innych miejscach znajdować się musi margiel równie przydatny do wyrobu portland-cementu. Dlatego też skład marglu tyrolskiego z pod Kufsteinu zasługuje na szczególniejszą uwagę, a jest on następujący:

	części w kwasie solnym	
	rozpuszczalne	nierozpuszcz.
węglanu wapnia	70,64	—
węglanu magnezu	1,02	—
tlenniku żelaza	2,58	1,40
glinki	2,86	3,08
gipsu	0,34	—
wody i ciał organicznych . . .	0,79	—
tlenku potasu	—	0,55
tlenku sodu	—	0,82
krzemionki	—	15,92
	78,23 +	21,77 = 100,00

Część nierozpuszczalna w kwasie solnym, stanowiąca tu tak zwaną glinę, wynosi tylko 21,77%, gdy tymczasem większa część marglów zwykle więcéj gliny zawiera; z drugiéj znów strony w praktyce panuje przekonanie, że najlepsze są margle zawierające 25—30 proc. gliny. Ten margiel od innych odróżnia się jeszcze składem swéj gliny, co znów, jak powszechnie wiadomo, ma najważniejszy wpływ na dobroć cementu. Porównywając skład gliny z marglu tyrolskiego ze składem gliny z Medway-Flusse używanéj do wyrobu angielskiego portland-cementu, znajdziemy na 100 części krzemionki (SiO_2):

	w glinie z pod Kufsteinu	z Medway-Flusse.
glinki	19,34	17,0
tlenniku żelaza . . .	8,79	21,6
tlenku sodu	5,15	3,0
tlenku potasu . . .	3,45	2,8
	36,73	44,4

Ztąd wypada, że w glinie z pod Kufsteinu krzemionka jest już w połączeniu ze znaczną ilością zasad, które razem wynoszą zaledwie o kilka procent mniéj jak w glinie Medway-Flusse, lecz zawsze znacznie więcéj niż się to zdarza w marglach. Z tego też powodu glina z marglu z pod Kufsteinu łatwo topi się w ogniu i łatwiéj daje się rozłożyć. Do dobroci gliny z pod Kufsteinu przyczynia się jeszcze i to, że magnezyi znajduje się w niéj tylko bardzo niewielka ilość, a pogląd, że obecność większéj ilości magnezyi jest szkodliwą, zdaje się tutaj znajdować potwierdzenie. Wszystkie wyborowe gatunki wapna hidraulicznego zawierają bardzo małe ilości magnezyi. Nakoniec porównywając skład procentowy tyrolskiego portland-cementu z marglem, z którego został wypalonym, spostrzegamy, że w cemencie zwiększyła się ilość kwasu siarczanego, co ztąd pochodzić może, iż węgiel brunatny używany do wypalania zawiera siarek żelaza.

Jako dodatek do cementów wypada tu jeszcze nadmienić, że angielska k o n k r e t a (*Concrete*, sztuczny kamień) jest właściwą zaprawą wytrzymałą

pod wodą, nigdy jednak swoją twardością nie dorównywa mięszaninie cementu z piaskiem. Składa się ona ze zwyczajnéj zaprawy wapiennéj, kamieni i gruzu i służy do zapełniania rozmaitego rodzaju obszalowania, przestrzeni między dwiema ścianami drewnianemi (mury lane, (*Gussmauern*), albo zwyczajnemi ścianami z cegieł lub piaskowców. Zwykle do wyrobu konkrety używa się chudego wapna (zawierającego glinę), które zarabia się z 2—3 objętościami grubego i miałkiego piasku. Według P a s l e y a otrzymuje się lepszy produkt, jeżeli 1 objętość świeżo wypalonego wapna w kawałkach nie większych od pięści umięszać z $3^1/_2$ objętościami ostrego piasku i około 1,5 objętości wody. Mularze zwykle używają drugiego przepisu, ponieważ sucha mięszanina lepiéj mięsza się z wodą i krzepnie powolniéj. Konkreta po upływie kilku godzin krzepnie już dostatecznie, aby natychmiast można było przystępować do budowy na niéj choćby nawet najcięższych murów. Na podmurowaniu z konkrety, grubém na 1,3—2 metrów, na błotnistym gruncie znajdują się w Londynie wystawione największe budowle, choć do otrzymywania konkrety używano wapna niegaszonego.

Tak zwany c e m e n t S c o t t a [1]) otrzymuje się działaniem par palonéj siarki na wapno palone, rozgrzane do czerwoności. Twardnieje on z wodą na kamienistą massę. F r. S c h o t t [2]) okazał, że cement S c o t t a można otrzymać nierównie łatwiéj za pomocą stopienia palonego siarczanu wapnia z potażem gryzącym. Najlepiéj podobno jest jeżeli jak najdokładniejszą mięszaninę prawie równéj ilości cząstek (chemicznych) tych obu składników ogrzewać do białości t. j. mniéj więcéj do zupełnego stopienia. Zamiast gipsu można używać dobrze zwietrzałych odpadków sodowych.

U nas w kraju w Grodźcu pod Będzinem znajduje się fabryka cementu (własność p. C i e c h a n o w s k i e g o), która zwłaszcza od czasu jak jéj kierunek objął p. K o n a r z e w s k i, dostarcza produktów w niczém nieustępujących zagranicznym.

Twardnienie cementu. Przy t w a r d n i e n i u c e m e n t ó w, które nieraz już były przedmiotem najstaranniejszych badań, można odróżnić dwa dla praktyki najważniejsze przejścia: najpierw k r z e p n i ę c i e t. j. gdy zarobiona breja przechodzi w stan stały, lecz jest jeszcze tak miękką, iż z łatwością można ją gwoździem zrysować, a następnie t w a r d n i e n i e wymagające już dłuższego czasu, t. j. gdy massa w skutek dłuższego działania wody przechodzi niejako w kamień.

Szczególniéj zbadaniem odczynu chemicznego zachodzącego przy twardnieniu cementu hidraulicznego zajmowali się: F u c h s, P e t t e n k o f e r, W i n k l e r, F e i c h t i n g e r, H e l d, L i e v e n, S c h u l a t s c h e n k o, A d. R e m e l é, B e r n o u l l i, F r. K n a p p, F. W o l t e r s, H e e r e n, W. M i c h a ĕ l i s, S c h ö n a i c h - C a r o l a t h, C. B e n d e r, Fr. S c h o t i inni. Niektórzy z badaczów odróżniają dwa rodzaje cementu hidraulicznego, zależnie od przebiegu odczynów chemicznych, jakie zachodzą podczas twardnienia. Do pierwszéj klassy, t. j. do tak zwanych r o m a n c e m e n t ó w należą mięszaniny wapna z domięszkami (właściwe cementy): puzzoulany, trasu, santorynu, mąki ceglanéj i takie zaprawy wodne, które otrzymują się za pomocą wypalania marglu. Wszystkie te zaprawy w świeżym stanie zawierają wapno gryzące. Pierwszy F u c h s okazał, że twardnienie romancementu ma za przyczynę związek wapna z krzemionką i że ze wszystkich cementów hidraulicznych można za pomocą kwasów wydzielić krzemionkę galaretowatą. Toż samo miéwa miejsce przy związ-

[1]) Patrz A. W. Hofmanna „Ausstellungsberichte.“ Braunschweig 1875, 2 Lieferung.
[2]) Porówn. „Jahresbericht der chem. Technologie“ 1871 p. 520; 1872 p. 421 i 429.

kach kwasu krzemnego z wapnem. Krzemiany, które wprost nie wydzielają krzemionki galaretowatéj działaniem kwasu solnego, po dłuższém zetknięciu z wapnem i wodą, ulegają następnie temu działaniu: alkalija (gryzy) wywierają korzystny wpływ na tworzenie się i twardnienie zaprawy hidraulicznéj. Co do piérwszego, to działanie ich polega na tém, iż ze szczególniejszą łatwością wchodzą w połączenia z krzemionką (kwarcem) i rozkładają krzemiany, zresztą trudno lub całkiem nieulegające działaniu kwasów. Co się zaś tyczy twardnienia, to działanie ich jest pośredniém, łącząc się bowiem z krzemionką, następnie zwolna podstawiają się wapnem. Szkło wodne z całą łatwością już na zimno odstępuje wapnu swój kwas krzemny, wydzielając swobodne alkali (gryz). Zresztą przy twardnieniu cementu alkalija (gryzy) zostają wypłukane. K u h l m a n n, który zajmował się wyrobem cementu hidraulicznego i kamieni sztucznych, podaje, iż tłuste wapno można zamienić na cement hidrauliczny za pomocą dokładnego domięszania 10—12 proc. krzemianu alkalicznego (gryzowego), albo też za pomocą traktowania szkłem wodném. Zebrawszy razem rezultaty tych wszystkich poszukiwań, odnoszących się do twardnienia cementu, okazuje się, że polega ono na tworzeniu się zasadowego krzemianu wapnia z krzemionki, znajdującéj się w pewnym rodzaju rospuszczenia,— kwaśnego krzemianu i wapna, przyczém część kwasu krzemnego może być zastąpiona glinką lub tlennikiem żelaza. Twardnienie prawdopodobnie nie jest wypadkiem poprzedniego tworzenia się wodnego krzemianu, ponieważ odwodnione zeolity powinny znów twardnieć pod wodą, co jednakże nie miéwa miejsca. Obok wodo-krzemianów tworzy się zawsze mniejsza lub większa ilość węglanu wapnia, co jednak zdaje się, niéma wpływu na twardnienie cementu hidraulicznego. Zdaniem tłumacza nie należy tu mięszać zachowania się zeolitów, bo gdy one przedstawiają połączenia chemiczne ostatecznie już sformowane, to spoiwo wodne zdaje się zawierać składniki dopiéro przygotowane do wzajemnego odczynu, który następuje podczas twardnienia. Pogląd ten jeszcze bardziéj potwierdza fakt, że cement stwardniały już raz, następnie powtórnie wypalony więcéj nie twardnieje.

Proces zachodzący przy twardnieniu portland-cementu próbowali objaśnić W i n k l e r i F e i c h t i n g e r, jakkolwiek obadwaj w różny sposób. Według piérwszego właściwy krzemian oznaczonego składu rozpada się skutkiem działania wody na wolne wapno i takie połączenia krzemionki z wapnem i glinki z wapnem, jakie można zwykle otrzymywać drogą mokrą, a wydzielone wapno łączy się z kwasem węglanym powietrza, na węglan wapnia. Ztąd też stwardniały cement portlandzki zawiera też same połączenia co i stwardniały cement rzymski i powstaje działaniem wody odwrotnie, t. j. skutkiem częściowego rozkładu j u ż g o t o w e g o krzemianu wapnia. Ich nierozpuszczalność w wodzie i ich wzajemne ułożenie przy powolném powstawaniu sprawiają, iż pierwotny proszek przechodzi w spójną zbitą massę. Z doświadczeń W i n k l e r a wypada, że krzemionkę możnaby zastępować glinką lub tlennikiem żelaza. Glinka nie zmniejsza wprawdzie stopnia twardnienia cementu, lecz czyni go łatwiéj ulegającym działaniu kwasu węglanego. Podczas twardnienia woda bezustannie wymywa wapno, dopóki nie utworzą się połączenia $Si\,Ca\,O_3$ i $Ca\,Al_2\,O_4$. To ostatnie połączenie rozkłada się działaniem kwasu węglanego, lecz obecność tego ostatniego tak długo może mieć miejsce, dopóki znajduje się jeszcze swobodne wapno. G. F e i c h t i n g e r jest znów innego jak W i n k l e r poglądu. Doświadczenia piérwszego zmuszają go do przypuszczenia, że twardnienie wszystkich zapraw wodnych polega na łączeniu się wapna z krzemionką, lub z gotowemi nienasyconemi krzemianami. We wszystkich wapnach hidraulicznych zawsze znajduje się swobodne wapno. To stwierdza następujące doświadczenie. Jeżeli cement portlandzki zarobić na gęstą breję z jak naj-

bardziéj stężonym roztworem węglanu amonu, i, przy częstém kłuceniu, pozostawić przez dłuższy przeciąg czasu, to jednak cement nie twardnieje, lecz tylko większa część wapna przechodzi w węglan wapnia. Następnie po wymyciu nadmiaru węglanu amonu, wysuszeniu i traktowaniu wodą czystą, cement taki już nie twardnieje inaczéj jak dopiéro za dodaniem znowu zabranego mu wapna. Tenże sam rezultat otrzymuje się, jeżeli portlandzki cement zamiast węglanem amonu traktować kwasem węglanym. W tym celu w wysokim cylindrze zarabia się cement ze znaczną ilością wody i przeprowadza w ciągu 1 — 2 godzin strumień kwasu węglanego, a tym sposobem większa część wapna przechodzi w węglan wapnia (niekiedy do 27 proc.). Tak traktowany portlandzki cement również nigdy nie twardniał, skoro jednak dodano wapna, twardniał jakby zupełnie świeży. Gdyby więc prawdziwym był pogląd Winklera, to dodatek wapna nie powinien sprowadzać twardnienia. Prócz tego doświadczenia te okazują, że w portlandzkim cemencie znajdują się też nienasycone jeszcze krzemiany lub krzemionka wolna, wolne wapno i że w cementach portlandzkich twardnienie polega na tegoż samego rodzaju łączeniu się krzemionki z wapnem jak w cementach rzymskich [1]).

Tak zwany selenitowy cement Scotta w ostatnich czasach był badany przez Fr. Schotta, podług którego przygotować go można gasząc zwyczajne tłuste wapno gipsem zawieszonym w wodzie. Dobrze jest używać do tego wapna, które się nie nazbyt szybko gasi.

Pewną ważność posiadają i magnezyjowe cementy. O hidraulicznéj własności magnezyi już wspomina Macleod w 1826 roku, a następnie Vicat. W 1866 r. H. Deville sprawdził powyższą własność, mianowicie zauważył on, że palona magnezyja w kawałkach wystawiona przez długi czas na działanie strumienia wody, przechodzi w związek węglanu z wodanem tlenku magnezu, ciało alabastrowe, przeświecające, podobne do marmuru i brucytu. Doświadczenia pokazały, że najlepiéj do tego celu otrzymywać magnezyję przepalając w temperaturze czerwoności chlorek magnezu.

H. Deville otrzymał pewien rodzaj marmuru mięszając magnezyję z wapieniem. Dolomity stosownie wypalone również mogą być cementami. Trzeba aby tu węglan wapnia pozostał nierozłożony, lecz tylko węglan magnezu.

Podług Crace-Calverta magnezyjowo-wapienne skały z Anglesea służące do wyrobu cementów magnezyjowych składają się:

	a.	b.	c.
z węglanu magnezu	61,15	55,23	15,86
„ wapnia	21,41	33,99	72,23

i różnych ilości krzemianów.

Magnezyjowo-wapienna skała pod Jena składa się podług Reichardta:

z węglanu wapnia	50%
„ magnezu i innych części rozpuszczalnych w kwasie solnym	27%
z krzemianów i piasku	11%

[1]) Fr. Knapp pomieścił traktat o cementach w A. W. Hofmanna „Ausstellungsberichte.“ Braunschweig 1875, 2 Lieferung.

O gipsie.

Gips w naturze. Gips jest wodnym siarczanem wapnia, złożonym według formuły SO_4Ca+2H_2O; zawiera w 100 częściach:

	tlenku wapnia	32,56
siarki 18,60 } tlenu 27,91 }	kwasu siarczanego	46,51
	wody	20,93
		100,00

Gips należy do ciał najbardziéj rozpowszechnionych w naturze i jużto sam, jużto z anhidrytem (karstenit SO_4Ca) tworzy wielkie pokłady, a niekiedy całe wzgórza. Pokłady gipsu zwykle należą do formacyi osadowych i niektórych napływowych.

Zwykle odróżniają następujące odmiany gipsu: 1) spat gipsowy (gips blaszkowy, szkło damskie, lód damski, selenit, marieneis), do którego zalicza się gips wykształcony w wyraźne kryształy i gips budowy blaszkowato-krystalicznéj; 2) gips włóknisty (włóknisto-krystaliczny, jedwabisto-błyszczący); 3) gips ziarnisty budowy krystalicznéj, mniéj więcéj grubo lub drobno-ziarnistej, którego najczystsze odmiany nazywają alabastrem; 4) gips zbity (kamień gipsowy), zbita przeświecająca massa, rozłamu zadziorowego; 5) piana gipsowa (*Schaumgyps*) łuskowato-krystaliczny i 6) gips ziarnisty (*Gypserde*, *Gypsgut*, *Mehlgyps*).

Własności. Gips rozpuszcza się w 445 częściach wody 14° C., a w 420 cz. ciepłéj na 20,5° C. Rozpuszczalność gipsu wzrasta wobec salmiaku. Na szczególniejszą uwagę zasługuje zachowanie się gipsu względem ciepła. Według Zeidlera nie sprawdza się fakt podany przez Grahama, że gips w próżni przy 100° C traci połowę swéj wody, przechodząc w połączenie SO_4Ca+H_2O (12,8 proc. wody). Przy dłuższém ogrzéwaniu tylko przy 90° już odchodzi 15 proc. wody, dla odpędzenia reszty potrzeba jednak temperaturę podnieść do 170° C. (Zeidler, 1866). Gips ogrzéwany na wolném powietrzu inaczéj się jednak zachowuje; zaczyna tracić wodę dopiéro powyżéj 100°, co znów całkowicie następuje już poniżéj 132°. Gips, który w skutek wypalania utracił wszystką swoją wodę, nazywa się gipsem palonym (*Sparkalk*) i posiada tę własność, iż może napowrót przybrać utracone obiedwie cząstki wody i przytém krzepnąć [1]). Gips wypalany powyżéj 204° nazywa się przepalonym (*todtgebrannt*), t. j. utraca własność natychmiastowego krzepnienia po zarobieniu z wodą; po niejakim czasie jednak jak to okazały doświadczenia Fr. Schotta (1871 r.), własność ta powraca i wówczas zwolna gips taki przechodzi w twardą massę. Zatém za pomocą miernego wypalania gips nabiéra własności hidraulicznych.

Jedną cząstkę wody w gipsie można zastąpić potażem lub inną jaką zasadą i to jest powodem, że nawet niewypalany jeszcze proszek gipsu krzepnie po oblaniu go wodnym roztworem siarczanu potasu, węglanem potasu i t. p., co nawet prędzéj

[1]) Według Zeidlera palony gips handlowy używany w przemyśle do wyrobu odlewów gipsowych i stiuku, nie jest bezwodnym siarczanem wapnia, lecz zawiera ¼ (=5,27 proc.) pierwotnéj swéj ilości wody.

następuje jak przy zarabianiu czystego palonego gipsu czystą wodą; przy użyciu dwuwinianu potasu, cała massa natychmiast gęstnieje na massę również twardą jak otrzymywana z wody i gipsu palonego. Przy użyciu siarczanu potasu tworzy się podwójna sól składu $K_2SO_4 + CaSO_4 + H_2O$, gdy odlewy z mięszaniny gipsu z dwuwinianem potasu nie tworzą jednorodnego ciała, lecz mięszaninę kryształków kamienia winnego z kryształkami gipsu (S c h o t t). Chloran potasu, azotan potasu i sole sodowe nie sprowadzają gęstnienia gipsu. Jeżeli zgęstniały gips otrzymany w sposób powyżéj podany, znów sproszkować i na nowo traktować siarczanem lub węglanem potasu, to nanowo gęstnieje. Prawdopodobnie z téj własności możnaby korzystać w tym razie, gdy się jest zmuszonym zużytkować niegęstniejący już dobrze, stary lub źle wypalony gips, używając do zaprawiania go węglanu potasu zamiast czystéj wody.

Wypalanie. W y p a l a n i e ma na celu całkowite oddalenie wody z gipsu za pomocą ogrzewania. Wszystkie ulepszenia w wypalaniu gipsu proponowane w ostatnich czasach, opierają się na tém spostrzeżeniu, że twardość wypalonego gipsu i zaprawy gipsowéj są w stosunku prostym do twardości kamienia przeznaczonego do wypalenia. Twarde kamienie gipsowe wydają zbity i twardy gips; miękkie—miękki gips.

Przy doświadczeniach nad wypalaniem gipsu robionych na większą skalę, P a y e n przyszedł do następujących rezultatów: a) 80° C. jest najniższą temperaturą, przy któréj można wypalać gips z korzyścią jeszcze, jakkolwiek bardzo powolnie; b) temperatura 110—120° C. całkowicie wystarcza do odciągnięcia mu całéj ilości wody i tym sposobem w technicznem znaczeniu wystarcza do całkowitego wypalania; c) dla jednorodnego wypalania należy używać gipsu w proszku lub drobnych kawałkach, nadto przy wypalaniu gipsu w większych kawałach potrzeba więcéj paliwa. Do zupełnego ulotnienia się wody wystarcza w każdym razie temperatura 110—120°, lecz potrzeba przytém sproszkowany gips rozgarniać na warstwy grubości 6—8 cmt., które często muszą być jeszcze mięszane i odwracane. Dlatego też z korzyścią do tego zastosowano piece płomieniste, w których ciepło promieniujące od ich sklepienia bez dalszego zużywania paliwa, pozwala na utrzymanie stałéj temperatury 120°. Chcąc jednak wypalić tylko niewielkie ilości gipsu, należy sproszkowany gips przy ciągłém mięszaniu wypalać w kotle żelaznym ponad słabym ogniem, dopóki nie ustanie wydzielanie się pary wodnéj, co łatwo poznać po osadzeniu się kropli pary, za zbliżeniem ponad kocioł zimnéj tafelki szklanéj.

Piece do wypalania. Do wypalania gipsu na wielką skalę używa się właściwych p i e c ó w zwanych g i p s o w e m i, przyczém jednak w ogólności należy zwracać uwagę na to, iż nigdy nie można gipsu wypalać układając go naprzemian warstwami z paliwem, ponieważ w tym razie odtleniłby się na siarek gipsu:

$$CaSO_4 + 4C = CaS + 4CO.$$

Figura 183 przedstawia bardzo prostą lecz najczęściéj używaną budowę pieca gipsowego; składa się on z 4 grubych ścian *A* pokrytych u góry płaskiém sklepieniem, posiadającém kilka otworów ciągowych *a*, *a*. W dwóch naprzeciw siebie stojących ścianach znajdują się otwory ogniskowe. Wewnątrz pieca budują się z dużych kamieni gipsowych odpowiednie kanały dla ognia, a na wierzch tych kanałów sypie się drobny gips i w otworach ogniskowych podtrzymuje słaby ogień za pomo-

Fig. 183.

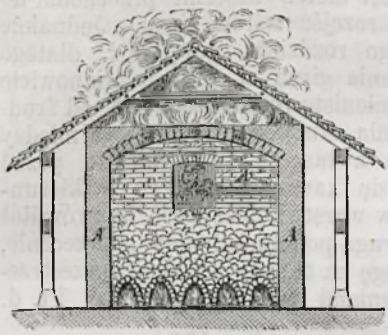
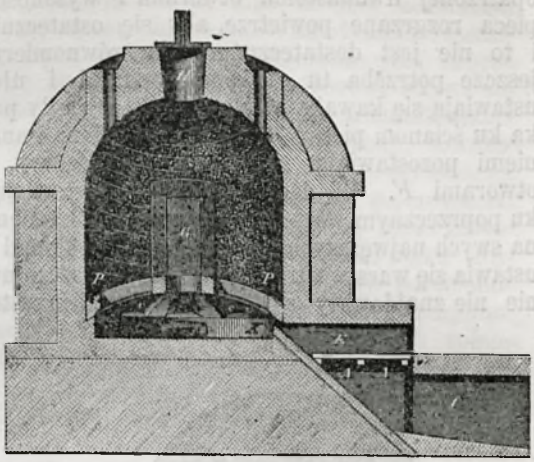


Fig. 184.



cą chrustu. *b* jestto otwór do ładowania i wypróżniania pieca, otwór ten pozostaje zamknięty podczas wypalania. Bardzo dobrym do wypalania gipsu jest piec zbudowany przez Scanegatty'ego (fig. 184). Wnętrze na wysokości 1 stopy ponad dnem jest rozdzielone na dwie nierówne części sklepienia *P*, *P*. W piérwszą nasypuje się gips za pomocą otworu *H* i drzwiami *G;* dolny oddział jest właściwie izbą płomienną opatrzoną ogniskiem *E*. Otwór ciągowy *C* znajduje się ponad popielnikiem oddzielonym od niego rusztem *A*, na którym pali się węgiel kamienny. Płomień otworami *X* i *c*, *c*, *c* wyłamanemi w sklepieniu *P* przechodzi do gipsu, a wywiązujące się pary wodne uchodzą otworami ciągowemi znajdującemi się w górném sklepieniu. Tego rodzaju piec obejmuje około 54 metr. kub. gipsu, a ponieważ przy jego użyciu wypalanie odbywa się nie tyle działaniem płomienia, ile przegrzanego powietrza, przeto łatwo zawsze można uniknąć przepalenia.

Obecnie rozpowszechniający się piec Dumesnila, którego fig. 185 przedstawia poziome przecięcie tuż ponad trzonem, a fig. 186 pionowe przecięcie, jest budowy podobnéj do budowy pieca Scanegatty'ego. Głównie składa się z dwóch części, t. j. dolnéj stanowiącéj ognisko i górnéj, czyli właściwego pieca. Ognisko składa się z popielnika *A*, drzwi *B*, rusztu *C*, izby płomiennéj *D* i kanału *H* prowadzącego na zewnątrz. *Z* boku pod sklepieniem rozchodzi się 12 kanałów *E* wygiętych ku górze i doprowadzających rozgrzane powietrze do pieca. *J* jest zagłębieniem do którego schodzi robotnik, jeżeli chce się dostać do popielnika. Za podstawę pieca służy podmurowanie *I*. Boczne ściany *K* wewnątrz cylindryczne, zewnątrz koniczne, są utworzone przez dwa pokłady kamieni zewnątrz obrzuconych gipsem. Wierzch tworzy sklepienie *L* z kominem z blachy żelaznéj *P*, *P*, opatrzonym klapą *Q* regulowaną za pomocą łańcuszka *U*, *U*. Prócz tego znajdują się jeszcze symetrycznie rozstawione cztéry otwory ciągowe *O*, które można dowolnie zamykać za pomocą umyślnych do tego przykrywek; służą one do równego rozdziału ognia. W ścianie pieca znajdują się dwa naprzeciw siebie położone otwory: jeden *M* w ścianie bocznéj do nakładania dolnych warstw i wypróżniania pieca, drugi *N* do nasypywania górnych warstw gipsu. *M* zamyka się drzwiami z lanego żelaza od wewnątrz wylepionemi gliną; *N* drzwiami z mocnéj blachy żelaznéj. Dla utrzymania w całym piecu jak najrówniejszéj temperatury, bardzo ważnym jest znajdujący się między kanałami *E*, ponad ogniskiem pewien rodzaj

kopuły z wypalonéj gliny ogniotrwałéj, od góry zamkniętéj pokrywą *G*, a z boku opatrzonéj dwunastoma otworami *F* wysokości 0,7 metr., któremi przechodzi do pieca rozgrzane powietrze, aby się ostatecznie rozejść wśród gipsu. Jednakże i to nie jest dostateczném dla równomiernego rozdziału gorąca i dlatego jeszcze potrzeba tu do pomocy użyć i ułożenia gipsu w piecu. Mianowicie ustawiają się kawały w ten sposób w rzędy promienisto rozchodzące się od środka ku ścianom pieca, iż najwęższa ściana kamienia służy za podstawę, a między niemi pozostawiają się dostateczne szpary, a zwłaszcza obszerniejsze przed otworami *F*. W drugiéj warstwie ustawiają się kamienie gipsowe w kierunku poprzecznym względem ustawionych kamieni w warstwie piérwszéj, lecz również na swych najwęższych powierzchniach. Ponad drugą podobnież, znów poprzecznie, ustawia się warstwa trzecia zwracając jeszcze uwagę na to, aby próżne jéj przestrzenie nie znajdowały się ponad wolnemi przestrzeniami warstwy pierwszéj i t. d.

Fig. 185.

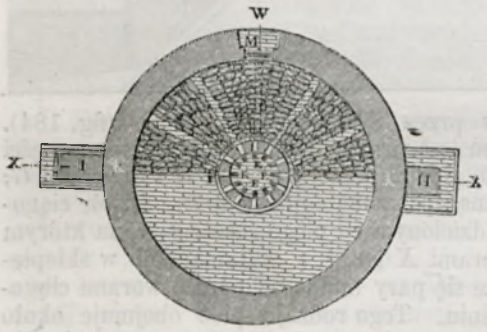
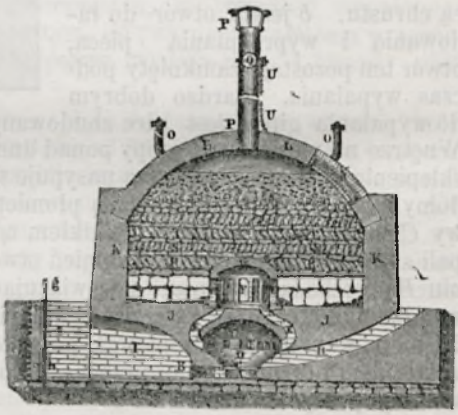


Fig. 186.



Następnie zapełnia się wolne miejsce przed drzwiami *M*, które potém starannie się zamykają. Dalsze napełnianie pieca odbywa się już przy pomocy otworu *N*, sypiąc najpiérw warstwy grubszych, a następnie coraz drobniejszych kamieni. Ukończywszy napełnianie, przystępuje się do ogrzewania. W przeciągu piérwszych cztérech godzin utrzymuje się bardzo łagodny ogień, a następnie w ciągu ośmiu godzin mocniejszy. Po upływie 12 godzin przerywa się dalsze ogrzéwanie, zamyka wszystkie otwory i po wierzchu rozgarnia 5—6 mtr. kub. grubego proszku gipsu. Tym sposobem znacznie osłabia się ciąg w piecu a zarazem straconém ciepłem wypala i te dosypane 5 mtr. kub. gipsu. Pozostawiwszy piec do wystygnięcia na drugie dwanaście godzin, przystępuje się następnie do wyjmowania wypalonego gipsu.

Mielenie. Natychmiast po wypaleniu proszkuje się gips, jeżeli jeszcze przed wypaleniem nie był sproszkowanym. Proszkowanie nie przedstawia trudności, bo w skutek wypalania gips staje się tak miękkim, jakby zmurszałym, iż z całą łatwością daje się rozcierać między palcami. Na małą skalę proszkowanie odbywa się drewnianemi tłuczkami, poczém następuje odsiéwanie; na wielką zaś skalę proszkuje się w młynach stępowych między walcami, lub nakoniec w zwyczajnych młynach o poziomych kamieniach, w podobny sposób urządzonych, jak do mielenia mąki zbożowéj, tylko bez pytli. Zmielony gips spada bezpośrednio ze skrzyni otaczającéj kamienie do beczek podstawionych u dołu. Niekiedy przesiewany jeszcze gips, ostatecznie ubija się w suchych beczkach i przechowywa chroniąc od wilgoci.

Zastosowanie. Zastosowanie gipsu jest dosyć rozmaite. Niepalony gips niekiedy bywa używany jako kamień budowlany, ponieważ jednak gips nie jest absolutnie nierozpuszczalnym w wodzie, przeto rozpuszcza się w części działaniem deszczu i wilgoci, i dlatego też zastosowanie gipsu do budowania, słusznie jest zabronione przez rząd. Zbity drobno-ziarnisty gips biały (alabaster gipsowy) używa się do wyrobu toczonych i szlifowanych różnych przedmiotów i ozdób architektonicznych. Z alabastru Volterra we Francyi wyrabiają prześliczne wazony; również służy on do wyrobu pereł rzymskich. Podobnież i gipsu włóknistego używają na ozdoby damskie, wzmacniając jego blask za pomocą szlifowania i polerowania. Niekiedy używają gipsu włóknistego na piasek do posypywania pisma, gipsu blaszkowego do polerowania i czyszczenia srebra. Prócz tego delikatna mąka gipsowa używa się do farb pastelowych i jako dodatek do massy porcelanowéj. Niepalony gips służy do przemiany węglanu amonu na siarczan amonu. Gips zawiera 46,5 proc. kwasu siarczanego (18,6 proc. siarki); o próbach robionych w celu wydzielania tych ciał z gipsu, była już mowa. Równie palony jak i niepalony gips mają zastosowanie w rolnictwie jako materyjały nawozowe, a szczególniéj do posypywania łąk, koniczyny, innych roślin pastewnych i strączkowych.

Dawniéj przyjmowano, że działanie gipsu na rośliny polega na tém, iż pochłania on amonijak, który miałby się ulatniać na gruntach nie gipsowanych. Wydzielający się przy gniciu i znajdujący się w powietrzu węglan amonu zostaje ustalony i w skutek działania gipsu tworzy się siarczan amonu i węglan amonu. To objaśnienie działania nawozów gipsowych jest jednak niewystarczającém. Doświadczenia W. Mayera okazały, że gliny, tlennik żelaza i t. p. zawarte w ziemi, nierównie lepiéj ustalają amonijak niż gips. Przy użyznianiu gipsem uważa się 5 cntr. za dostateczną ilość na 1 aker angielski. Przypuszczając, że cała ta ilość posłużyła do pochłaniania węglanu amonu, to i tak nie pochłonęłaby go więcéj jak 2,7 cntr., gdy tymczasem doświadczenia Mayera wykazują, że akr

ziemi z Hawanny	zawierają	227 cntr.
„ wapnistéj z Schlessheimu (pod Monachium)		158 „

amonijaku. Według nowszych doświadczeń Liebiga (1863 r.) wypada, że gips tym sposobem przyczynia się do wegetacyi roślin, iż swém wapnem zastępuje w nich magnezyję i potaż; te materyje bowiem obficiéj występują w gruntach wobec gipsu. Wypada sobie też przypomnieć, iż proszek gipsu, nawet niepalonego sprowadza gęstnienie roztworów niektórych soli potasowych (według Schotta powstawanie soli podwójnych). W obec powyższéj teoryi działania gipsu na rośliny, własność ta ma pewną doniosłość.

Odlewy gipsowe. Jedném z najbardziéj rozpowszechnionych jest zastosowanie gipsu do robienia odlewów i odcisków. Do tego używa się rzadkiéj brei, właściwie mléka gipsowego, złożonego z 1 cz. gipsu palonego i $2^1/_2$ cz. wody; jakkolwiek bowiem za pomocą wypalania gips traci tylko 20% wody, to jednakże jest w stanie z $2^1/_2$ cz. wody tworzyć całkiem twardą breję, ponieważ powstałe kryształy mechanicznie zatrzymują użyty nadmiar wody. Przy dobrze wypalonym gipsie breja gęstnieje już po 1—2 minutach, z lekkiém wydzieleniem ciepła. Wyrób odlewów gipsowych bywa łatwiejszy lub trudniejszy, zależnie od kształtu i wielkości danego przedmiotu. Używane do tego formy często też są z gipsu, a dla uniknięcia przylegania nalanéj massy, napuszczają się przedtém olejem. Dla uniknienia niewygodnéj roboty z formami używają też często elastycznych form kléjowych. Często też form gipsowych używają do odléwania wyrobów z cynku, bronzu lub do odcisków galwanoplastycz-

nych, na modele przy wyrobie przedmiotów porcelanowych, fajansowych i t. d. Nakoniec gipsu używają też do wylewania den w beczkach do oliwy, oleju i t. p.

Chcąc zwolnić twardnienie gipsu dodaje się kléju, który zarazem nadaje odlewom większą twardość, czyni je w pewnym stopniu półprzezroczystemi i z powierzchowności nieco podobnemi do marmuru. Tego rodzaju wyroby często używają się na ozdoby architektoniczne i noszą nazwę marmuru gipsowego (stiuk, *Stucco*). Ściany z tego marmuru otrzymują się w ten sposób, iż zwyczajną ścianę pokrywa się gipsem zarobionym z wodą kléjową i troszką siarczanu tlenku żelaza, po wyschnięciu wygładza pumeksem, nakłada drugą warstwę gipsu zarobionego z mocniejszą wodą kléjową, potém suszy, a następnie poleruje za pomocą szmatek płóciennych i trypli, wreszcie napuszcza oliwą. Dla otrzymania zabarwionych ścian stiukowych, zarabiają massę stiukową z różnemi farbami, jak np. kolkotarem, miniją, indygiem i t. d., a różno-zabarwioną massę gipsową układa się w warstwy, następnie przecina, otrzymując tym sposobem stiuk wstęgowo zabarwiony. Kuhlman poleca roztwór manganianu potasu (*mangansaures kali*) dla otrzymywania bardzo ładnych kamieni sztucznych. Mięszanina delikatnie zmielonego gipsu z potłuczonym gipsem blaszkowym (spatem gipsowym), zarobiona wodą kléjową dostarcza tak zwanéj scaliogli (od scaglia łuska), w ostatnich czasach często używanéj do ozdób architektonicznych.

Gips głównie pod nazwą analinu (sztucznie otrzymany w skutek strącania kwasem siarczanym z roztworów chlorku wapnia) używa się w papierniach jako mineralny surogat massy papierowéj.

Utwardnianie. Gips utwardnia się w rozmaity sposób, a jeden z najdawniéj do tego używanych polega na tém, że albo palony gips zarabia się wodą kléjową lub roztworem gumy arabskiéj, albo też gotowe już przedmioty zanurzają się w tego rodzaju roztworach. Następnie radzono zanurzać przedmioty gipsowe na 15—30 minut w roztwór 600 grm. ałunu w 3,000 grm. wody, a po wydobyciu i ostudzeniu skropić roztworem ałunowym, tak aby pokrył się warstewką kryształów, następnie wysuszyć, wypolerować papierem piaskowym i następnie za pomocą wyciérania wilgotną ściéreczką nadać ostateczną politurę. To postępowanie uproszczono późniéj w ten sposób, że wprost gips wychodzący z pieca traktowano roztworem ałunu, suszono i powtórnie wypalano. Tak otrzymywany gips ałunowy po zmieleniu gęstnieje równie łatwo jak i zwyczajny, twardość produktu dopiéro wówczas występuje, gdy zarobionym zostanie z roztworem ałunowym zamiast z czystą wodą, a wyrabiane przedmioty, po zupełném wysuszeniu otrzymują twardość marmuru i półprzezroczystość alabastru. Ani wrząca, ani zimna woda nie zmniejszają twardości gipsu ałunowego, czyli jak inni go nazywają cementu marmurowego. Parian cement jest gipsem utwardnionym za pomocą boraksu, co się dzieje w ten sposób, iż gips napuszczony całkowicie roztworem 1 cz. boraksu w 9 cz. wody wypala się przez przeciąg 6 godzin, a następnie miele. Jeszcze lepszy ma się otrzymywać skutek, używając roztworu 1 cz. kamienia winnego w podwójnéj ilości wody.

Utwardnianie gipsu za pomocą szkła wodnego jest trudném do wykonania; gips zarobiony ze szkłem wodném natychmiast gęstnieje, następnie wykwita z niego w znacznych massach siarczan potasu i siarczan sodu, a po wysuszeniu nie jest twardszym od zwyczajnego. Dlatego też przedmiotów gipsowych dla ich utwardnienia nie można napuszczać szkłem wodném, roztwór jego z powodu tworzenia się zaraz na powierzchni nieprzenikliwéj powłoczki, nie może nawet wsiąkać w massę. Lepsze za to rezultata otrzymują sie z anhidrytem lub przynajmniéj z przepalonym gipsem. Knauer i W. Knopp (1865 r.) do utwardniania gipsu mięszali szkło wodne z potaso-sernikiem (sernikiem potasowym), a obecnie ra-

dzono używać w tym samym celu kwasu fluowodornego (albo krzemofluorku potasu). Według C. Puschera można zwolnić gęstnienie, jeżeli do palonego gipsu dodać 2—4 proc. proszku z korzenia ślazowego i zarobić to wszystko tylko z 40 proc. wody.

Od powyższych metod utwardniania gipsu odróżniają się następne, polegające nie na dodawaniu obcego ciała, lecz na szczególniejszém traktowaniu saméj tylko massy gipsowéj. Tu mianowicie należy metoda Fissota, zresztą nadająca się tylko do przemiany kawałków gipsu na sztucznie utwardnione kamienie do budowli; według téj metody nadaje się kamieniom gipsowym pożądaną formę, następnie wypala, studzi i zanurza na ½ minuty w wodę, a wydobywszy na kilka minut na powietrze, zanurza następnie poraz drugi w wodę, lecz już na 1—2 minut czasu, poczém kamień na powietrzu nabiéra znacznéj twardości. Jak się zdaje, metoda ta polega na pewném zlepianiu się pojedynczych cząstek przy krystalizacyi.

Całkowicie gotowe i wysuszone przedmioty gipsowe traktowane stearyną lub parafiną (według Angersteina, lepiéj rozpuszczonemi w nafcie albo ligroinie) nabierają twardości i półprzezroczystości, tak iż po wypolerowaniu są bardzo podobne do wyrobów z pianki morskiéj napuszczanéj woskiem. Ponieważ do tego gips musi być zupełnie czystym i wyroby tego rodzaju są zwykle drobne, przeto w tym razie najlepiéj jest tu używać spatu gipsowego, jak najstaranniéj chroniąc go podczas wypalania od wszelkich zanieczyszczeń. Dla nadania massie, jeżeli tak wyrazić się można, pewnego rodzaju ciepła i życia, dodaje się do kwasu stearynowego, albo do parafiny cokolwiek gumiguty i krwi smoczéj (*Drachenblut*), co sprowadza lekko różowo-żółte zabarwienie. Nakoniec niedawno znów do powlekania wyrobów gipsowych radzono używać roztworu wosku w siarku węgla.

DZIAŁ IV.

CIAŁA ROŚLINNE I ICH ZASTOSOWANIE TECHNICZNE.

TECHNOLOGIJA WŁÓKIEN ROŚLINNYCH.

Włókno drzewne. Wszystkie tkanki roślinne składają się z właściwego ciała zwanego włóknikiem drzewnym, błonnikiem albo wreszcie drzewnikiem. Drzewnik występuje w roślinach pod najrozmaitszemi postaciami. W największéj ilości, lecz przeniknięty różnemi ciałami inkrustacyjnemi, znajduje się w drzewie tworząc włókna drzewne. Jeżeli takie włókna są bardzo wydłużone, jak to ma miejsce np. we lnie, konopiach, pokrzywie i bawełnie, to stanowią bardzo cenny materyjał na różne wyroby tkackie, do wyrobu papiéru, bawełny strzelniczéj i t. d. Działaniem kwasu siarczanego drzewnik przechodzi w dekstrozę (glukozę), na czém polega jego zastosowanie w fabrykacyi spirytusu. Że skład czystego drzewnika, znajdującego się w drzewie, bawełnie, lnie i papiérze jest jeden i tenże sam, przekonać się można z następujących rozbiorów:

drzewnik z	drzewa	bawełny	lnu	papiéru
	z a w i é r a :			
węgla	43,87	43,30	43,63	43,87
wodoru	6,23	6,40	6,21	6,12
tlenu	49,90	50,30	50,16	50,01
	100,00	100,00	100,00	100,00

Części roślinne, używane do wyrobu włókien przędzalnych, składają się z pęczków włókien, które przedewszystkiém powinny być mocne i giętkie, rozdzielne i o ile możności z łatwością ulegać działaniu czynników bielących. Tym

czterem głównym warunkom odpowiadają przedewszystkiém len, konopie i bawełna, a następnie niektóre surogaty lnu i konopi, które w ostatnich dwudziestu latach na międzynarodowych wystawach zyskały ogólne uznanie.

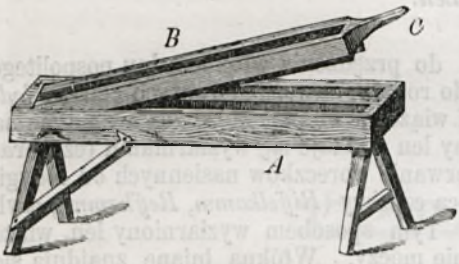
a) *Len.*

Len. Len jest przygotowaném do przędzenia włóknem lnu pospolitego (*Linum usitatissimum*), rośliny należącéj do rodziny gwoździkowatych (*Caryophyllacae*). Dojrzały len wyrywa się z ziemi i wiąże w snopki, które zostawiają się na polu aż do zupełnego wyschnięcia. Suchy len poddaje się wyziarnianiu (czochraniu), to jest robocie mającéj na celu oderwanie woreczków nasiennych od łodygi. Wyziarnianie (*riffeln*) odbywa się za pomocą czochry (*Riffelkamm*, *Reffkamm*), czyli grzebienia opatrzonego żelaznemi zębami. Tym sposobem wyziarniony len, wiąże się w niezbyt grube pęki, które się następnie moczy. Włókna lniane znajdują się tuż pod korą rośliny i są z sobą spojone ciałem lepkiém (nazwaném przez J. K o l b a pektozą). Przedewszystkiém należy wydalić z lnu pektozę tak, aby nie uszkadzając zbytecznie włókien, otrzymać je po mechanicznem traktowaniu w stanie zdatnym do przędzenia. Uskutecznia się to za pomocą moczenia, skutkiem czego według J. K o l b a, powstaje fermentacyja pektynowa, która przeprowadza pektynę w kwas pektynowy. W tym celu pęki lnu wkłada się do wody bieżącéj lub stojącéj, a nakładając na nie kamienie lub inne ciała ciężkie, utrzymuje się je pod powierzchnią wody. Skutkiem tego następuje rodzaj gnicia, które rozkłada ciała zlepiające włókna, nie niszcząc bynajmniéj samego włókna. Sposób ten nosi nazwę moczenia w o d n e g o. Według innéj metody rozkłada się wyziarnione łodygi lnu w cienkich warstwach na polu i wystawia się na działanie powietrza atmosferycznego. Jeżeli deszcze są rzadkie, należy warstwy te często polewać wodą. Sposób ten nosi nazwę moczenia p o w i e t r z n e g o. Obydwa te sposoby kosztują wiele czasu i są niezdrowe, ponieważ gazy wywiązujące się podczas gnicia zatruwają powietrze, a przy moczeniu wodném także i wodę, skutkiem czego ryby giną. Po wielu próbach przedsiębranych z rozmaitemi przetworami chemicznemi (potażem gryzącym, rozcieńczonym kwasem siarczanym), najpraktyczniejszym okazał się sposób wprowadzony przed niedawnemi laty przez S c h e n c k a w Irlandyi, m o c z e n i a z a p o m o c ą c i e p ł é j w o d y. Obecnie sposób ten został i na stałym lądzie wprowadzony. Moczenie według tego sposobu odbywa się w dużych kadziach, w których wodę za pomocą pary ogrzéwa się do 25°—30°, skutkiem czego po upływie 60—90 godzin moczenie jest zupełnie ukończone. Korzyści jakie się tym sposobem osiąga są następujące: 1) moczenie przechodzi z rąk rolnika trudniącego się uprawą lnu, do osobnych zakładów, przez co otrzymuje się produkt lepszy i jednostajniejszy; 2) skutkiem mniejszéj o 10 procent straty na wadze w porównaniu z moczeniem zimném, zysk jest znacznie większy; 3) przez fabryczne prowadzenie tego rodzaju moczenia, nakłady i koszta są znacznie mniejsze. W najnowszym czasie zaczęto używać pary wodnéj do moczenia lnu. Ten sposób m o c z e n i a p a r o w e g o wprowadzony przez W a t t a i B u c h a n a ma jeszcze większe przedstawiać korzyści od moczenia wodą ciepłą.

Łamanie lnu. Len wymoczony składa się z drzewnika i kwasu pektynowego. Po ukończoném moczeniu i wysuszeniu należy oddzielić włókna od paździerzy i rozmiękczonego rdzenia. Uskutecznia się to za pomocą ł a m a n i a czyli międlenia, trzepania i czesania. Przez międlenie części drzewne zostają złamane,

a włókna skutkiem swojéj gibkości nie ulegają prawie żadnemu uszkodzeniu. Narzędzie służące do łamania lnu, zwane międlicą (fig. 187), składa się z dwóch części wchodzących w siebie dokładnie; część górna *B* (bijak) złożona jest z dwóch listw drewnianych, które w jednym końcu połączone są w ten sposób z podstawą, że można niemi poruszać jak na zawiasach. Listwy te zaostrzone są u dołu, a w drugim końcu złączone są rękojeścią *C*. Podstawa *A* posiada w całéj swéj długości dwa otwory, które tak są urządzone, że przy spuszczeniu górnéj części, listwy dokładnie wchodzą w otwory. Robotnik trzymając pęk lnu w poprzek międlicy na podstawie, spuszcza szybko listwy, ciągnąc len do siebie. Skutkiem tego łodygi łamią się, a włókna przechodzą nieuszkodzone pomiędzy listwami górnemi i bokami podstawy. Części drzewne odpadają w części podczas międlenia, a w części wytrzęsają się po ukończoném międleniu.

Fig. 187.



Przy ręcznem międleniu niepodobna zapobiedz znacznéj stracie lnu, skutkiem czego dobrze urządzone międlice mechaniczne zasługują na pierwszeństwo.

W Belgii w miejsce międlicy używają do łamania lnu klepacza karbowanego, który równocześnie wymłaca len. Jestto czworoboczna kłoda drewniana (fig. 188), przytwierdzona do długiego zakrzywionego drąga. Spodnia strona (fig. 189) klepacza opatrzona jest poprzecznemi, równolegle od siebie leżącemi wyżłobieniami. Robotnik końcem stopy przytrzymuje jeden koniec snopka, bijąc silnie klepaczem część swobodną, przyczém przetrząsa często, aby o ile możności jednostajnie zmiażdżyć łodygi. Wymiędlony lub wyklepany len, zanieczyszczony jest zawsze paździerzami, których nie można oddalić przez proste przetrząsanie, lecz należy poddać go osobnéj robocie zwanéj trzepaniem. Do tego służy trzepaczka składająca się z dwóch przyrządów (fig. 190 i 191). Piérwszym jest deska przytwierdzona pionowo do podstawy i opatrzona wycięciem, w które wkłada się len mający być trzepa-

Fig. 188.



Fig. 189.



Fig. 190.

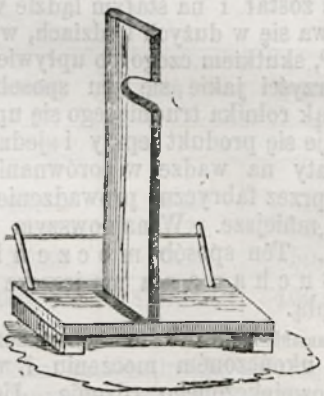


Fig. 191.



Fig. 192.



ny, a to w ten sposób, że z jednéj strony wisi zupełnie wolno, z drugiéj zaś robotnik przytrzymuje go ręką. Nóż (fig. 191) jest z twardego drzewa, na końcach wyostrzony i opatrzony rękojeścią. Robotnik uderza tym nożem wzdłuż wiszącego lnu przetrząsając czasami, aby o ile możności paździerze oddalić. W niektórych okolicach w miejsce trzepaczki lub po użyciu takowéj obrabiają len, osobno do tego urządzoném zgrzebłem (fig. 192). Jest to cienkie ostrze *o* z blachy żelaznéj, oprawione w drewnianą rękojeść *p*. Robotnik trzyma lewą ręką pęk lnu na kolanie pokrytém skórzanym fartuchem, a prawą posuwa zgrzebłem. Pomimo najstaranniejszego trzepania len nie jest przydatny do przędzenia, bo oprócz że jeszcze zawiera paździerze, łyko nie jest dostatecznie podzielone na pojedyncze włókna; krótsze włókna zmięszane są z długiemi i wiele z nich jest bardzo poplątanych. Ostatnia przeto czynność jest tak zwane czesanie. Ma ono na celu: 1) zupełne oddalenie paździerzy; 2) dokładne podzielenie łyka na jednostajne włókna; 3) oddzielenie krótkich włókien; 4) równe i równoległe ułożenie długich włókien. Narzędziem do czesania jest szczotka, która składa się z ostrych stalowych zębów osadzonych na stałéj drewnianéj podstawie. Zwykle używa się kilku rodzajów szczotek, w których zęby są rzadziéj lub gęściéj ustawione. Robotnik uderza pękiem lnu o szczotki, najprzód o rzadkie, a następnie o gęstsze.

Krótsze włókna pozostałe na szczotce, noszą nazwę kłaków albo pakułów i używane bywają do robót powroźniczych i na gorszą przędzę. Czesanie bywa zwykle ostatnią czynnością w przyrządzaniu włókien lnianych. W niektórych wyjątkowych razach, jeżeli chodzi o szczególną czystość i cienkość włókna, trzepie i czesze się raz jeszcze i wygotowuje w mydlinach.

Przecięciowy zbiór trzepanego lnu i siemienia lnianego na jeden hektar wynosi 492 kilogrm. lnu i 440 kilogrm. siemienia lnianego.

100 kilogramów wymoczonego i wysuszonego lnu
ważą po wymiędleniu . . . . . 45—48 kilogrm.
„ „ wytrzepaniu . . . . . 15—25 „
„ „ wyczesaniu . . . . . 10 „

Przytém otrzymuje się 5—10 kilogr. paździerzy i 5—15 kilogr. pakuł.

Przędzenie lnu wyczesanego ma na celu zamienić go w przędzę. Uskutecznia się ono albo za pomocą kołowrotka (p r z ę d z e n i e r ę c z n e), lub za pomocą maszyn (p r z ę d z e n i e m e c h a n i c z n e). Zadaniem przędzenia jest wyciągnięcie i jednostajne ułożenie włókien w nić jednakowéj grubości i nadanie téj nitce skrętu. Przędzenie na kołowrotku jest powszechnie znaném. Przędzenie mechaniczne może być podzielone na następujące czynności: 1) wyczesany len układa się we wstęgę złożoną z równych i równolegle leżących włókien, które są podstawą przyszłéj nitki; 2) wyciąga się wstęgę, przez co włókna nabierają cienkości i układają się równolegle względem siebie; 3) wyciągnięta wstęga wyciąga się jeszcze bardziéj skręcając ją nieco, przez co zamienia się częściowo na przędziwo, które 4) przez silniejsze wyciąganie i skręcanie zamienia się ostatecznie na przędzę. P a k u ł y bywają także mechanicznie przędzone, najprzód czesze się je podobnie jak bawełnę skrobaczką, która je zamienia na wstęgę. Inne czynności są te same, jak przy przędzeniu lnu. Przędza lniana zwija się i w stanie surowym lub bielona przechodzi do warsztatów tkackich. Skręcone włókna jakiejkolwiekbądź przędzy, noszą nazwę nici.

Do tkania przędzy przytwierdza się nitki równolegle obok siebie (pasma) i przeprowadza się prostokątnie przez nie inne nitki (w ą t e k lub z a s n o w a) tak,

że powstaje gęsta tkanina. Zwracając wątek na obydwóch brzegach tkaniny tak, aby obejmował krańcowe nitki pasma, otrzymuje się tak zwany rąbek.

Najważniejsze tkaniny lniane są gładkie, białe, noszące nazwę płócien. Często także używają tkanin kiprowanych i wzorzystych (deseniowanych). Do przygotowania tkanin kolorowych zabarwiona przędza powinna już być ułożoną przy nawijaniu, a w czasie samego tkania, które jest daleko trudniejsze od tkania białych tkanin, robotnik powinien podnosić tyle płoch, ile jest zawartych w zasnowie zabarwionych nitek. Adamaszek lniany, używany na bieliznę stołową, który posiada ozdobniejsze wzory, jako to: kwiaty, portrety, widoki, jak również drelich lub cwelich, muszą być tkane na warsztacie Jacquarda. Cwelich ma dwie dobre strony, adamaszek lniany zaś ma tylko jednę. W cwelichu zasnowa tworzy figury, w adamaszku przeciwnie tworzy je pasmo. Batyst jest niezbyt gęstém płótnem utkaném z najcieńszéj przędzy. W tym celu hodują len ze szczególną uwagą, aby nabrał oznaczonéj długości, a samo tkanie uskuteczniano dawniéj w bardzo jasnych i wilgotnych piwnicach, aby o ile możności zapobiedz rozrywaniu się delikatnych nitek. Dziś zaniechano tego środka, a do zwilżania używają roztworu chlorku wapnia lub mięszaniny zawierającéj glicerynę. Kammertuch, często miany za batyst jest równie cienki, lecz rzadszy od batystu. Z Pikardyi otrzymujemy nader cienki kammertuch, którego 7 metrów zaledwie 180—240 gramów ważą. Klar różni się od batystu tylko większą rzadkością tkaniny. Prawie równie rzadki jest linon, który stoi w środku pomiędzy batystem i klarem. Gaza lniana jest cienką tkaniną podobną do linonu. Creas, pierwotnie cienkie hiszpańskie płótno, utkane z wybielonéj już przędzy, nabiera po wymaglowaniu i wygładzeniu pozorów tkaniny jedwabnéj. Tiul (który przyrządzają także z przędzy bawełnianéj) jest dziurkowatą lnianą tkaniną, która mocno nakrochmalona służy między innémi do wyszywania haftów. Najgrubszém, najczęściéj z przędzy konopnéj, utkaném płótnem, jest tak zwane płótno żaglowe, płótno do pakowania i na worki. Płótno blicharskie jest grubém płótnem używaném za podkładkę do bielenia wosku.

Gotowe tkaniny bielą się i apretują (przyrządzają) dla nadania im odpowiednich właśności. Przyrządzanie dzieli się na trzy czynności: na wyciąganie, gładzenie i prasowanie. Wyciąganie ma na celu nadanie tęgości tkaninie, aby tém łatwiéj mogła nabrać połysku. Gładzenie i prasowanie uskutecznia się albo za pomocą maglów lub też za pomocą kalandru złożonego z 3—5 walców. O bieleniu tkanin lnianych mówić będziemy niżéj.

b) *Konopie i inne ważne włókna przędzalne.*

Konopie siewne (*Canabis sativa*) hodują się głównie dla włókna zawartego w łodygach. Otrzymane z nich nitki są wprawdzie grube, odznaczają się jednak szczególniejszą tęgością, skutkiem czego stanowią najlepszy materyjał do wyrobu lin i płótna żaglowego. Także w gospodarstwie domowém używają częstokroć tkanin konopnych. Przyrządzenie konopi jest zupełnie takie same, jak przyrządzenie lnu. Moczy się je w wodzie, suszy, międli i kruszy na tarle. Narzędzie tego rodzaju dawniejszéj budowy (fig. 193), składa się z kamiennego ostrokręgu, przytwierdzonego za pomocą osi do pionowego walca, z którym porusza się wkoło.

Korzystniejszém jest tarło nowszéj budowy, przedstawione na fig. 194. Włókna skruszonych konopi są zbyt długie, co przeszkadza do przędzenia, rozrywa się je przeto na 2 do 3 części. Potém następuje trzepanie i czesanie.

Fig. 193.

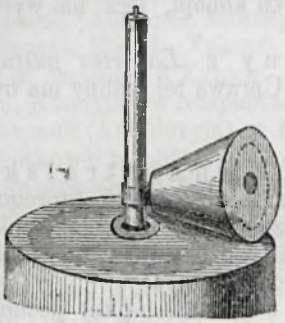
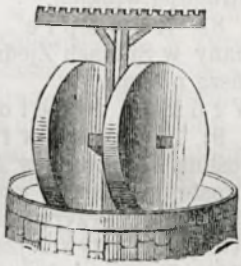


Fig. 194.



W nowszych czasach zaczęto używać w przemyśle europejskim w miejsce lnu i konopi, różnych, przeważnie zamorskich włókien. Najważniejsze z tych są następujące:

a) W ł ó k n a ł o d y g o w e.

1) T r a w a c h i ń s k a (*Chinagras*, *Tschuma*) włókno pokrzywy śnieżnéj (*Urtica s. Boehmeria nivea*), którą uprawiają w Chinach, w Indyjach wschodnich, w Meksyku, w dolinie rzeki Missisipi, na wyspie Kubie, w Rossyi na płaszczyźnie Wołgi, w południowéj Francyi i w Algierze. Na wzmiankę zasługuje chiński sposób otrzymywania nitek, które nie przędą, tylko łączą pojedyncze końce kręcąc je ręką. Tym sposobem otrzymane nitki są zupełnie gładkie, a nie będąc kręcone posiadają właściwy połysk. Włókno to służy do wyrobu pięknéj tkaniny znanéj pod nazwą p ł ó t n a z t r a w y (*China grass-cloth*). Produkt surowy jest zielonkawy lub brunatny, daje się jednak z łatwością bielić, a wówczas przybiera wszystkie barwy.

2) P o k r z y w a z w y c z a j n a (*Urtica dioïca*) daje cienkie łyko, z którego wyrabiają etamin.

3) K o n o p i e R a m ê e h a n f lub R a m i é (*Urtica s. Boehmeria utilis*). Rodzaj ten pokrzywy z Borneo, Jawy, Sumatry i innych wysp archipelagu indyjskiego, w nowszych czasach zaczęto uprawiać w Stanach Zjednoczonych, a nawet w Niemczech. Włókna są długie 1 do 2 metrów, barwy żółtawéj, w cienkości wyrównywają czesanemu lnu, ale są bez połysku i nader sztywne.

4) K o n o p i e R h e a h n f (Kankhura lub Kaluihanf) *Urtica s. Rhea tenacissima*, z Indyi wschodnich. Jako włókno przędzalne, niéma wielkiéj wartości.

5) J u t e h a n f (*paut-hemp*) pochodzi z roślin rosnących w Indyjach wschodnich i Chinach (*Corchorus capsularis*, *C. textilis*, *C. olitorius*, *C. siliquosus*, *C. decemangulatus*, *C. fuscus* i t. d.). Materyjałem przędzalnym są brunatne, grube i długie włókna, które w Anglii przędą na grubą przędzę. Służy ona do wy-

robu płótna, na worki i do pakowania (gunny). Do wyrobu lin, jute nie może być użytym, gdyż nie jest dostatecznie tęgim i w wodzie ulega gniciu [1]).

6) Poślubnik konopiowaty (konopie bombajskie lub umbarce) *Hibiscus cannabinus*. Za pomocą moczenia i bicia oddziela się części drzewne od włokien, z których w Anglii wyrabiają liny okrętowe.

7) Konopie sunn (janapam lub konopie wschodnio-indyjskie) *Crotalaria juncea*, bardzo zbliżone do zwykłych konopi, lecz nie wyrównywają im w tęgości i długości włókien.

8) Konopie Alleghany z *Laportea pustulata*, rośliny z gór Alleghany w Stanach Zjednoczonych. Uprawa téj rośliny ma być mniéj kłopotliwą i tańszą niż lnu.

b) Włókna liściowe.

9) Tęgosz właściwy lub len australski (*Phormium tenax*) jest rośliną hodowaną w Australii (Korati lub Korere), którego liście zawierają liczne proste, dość mocne włókna, odznaczające się białością, cienkością i połyskiem jedwabistym. Przyrządzony materyjał zbliżony jest do zwykłych konopi, jest jednak twardszy, sztywniejszy i bardziéj chropowaty.

10) Konopie aloesowe (pitta lub pite) pochodzą z Peru, Indyi wschodnich, Meksyku i Indyi zachodnich i są oczyszczonemi włóknami z liści kilku rodzai agawy, jako to: *A. americana*, *A. vivipara*, *A. foedita* i t. d. Włókna tych roślin są żółtawe i używają ich głównie do wyrobów powroźniczych.

11) Konopie manilskie (obaka) pochodzą z roślin *Musa textilis*, *M. troglodytarum* i *M. paradisiaca*, które rosną w Indyjach wschodnich i na kilku wyspach archipelagu indyjskiego. W handlu znajdują się pod postacią żółtawych lub brunatnych włókien, długości jednego do dwóch metrów. Tworzą one jednolite pasma, z których za pomocą międlenia można otrzymać pojedyncze włókna. Gatunek biały po wymiędleniu posiada połysk jedwabisty i używanym bywa do taśm do dzwonków, torebek i t. p.; niekiedy służy także za pasmo do tkania adamaszku na meble gorsze. Zabarwione gatunki służą do wyrobów powroźniczych.

12) Konopie ananasowe (czyli pinna) pochodzą z Indyi wschodnich, Ameryki środkowéj i południowéj. Są to włókna z łyka ananasu zwykłego (*Ananassa sativa s. Bromelia ananas*), jako też i innych gatunków. Włókna te służyć mogą do wyrobu cienkich tkanin.

13) Konopie pikaba (czyli piassava) są liśćmi rośliny *Attalia funifera*, należącéj do gatunku palm, która rośnie w Brazylii; używają ich do wyrobów powroźniczych.

c) Włókna z łupin owocowych.

14) Włókno orzecha kokosowego (coir lub kair) jest powłoką brunatną, którą pokryte są orzechy kokosowe, żywnicy orzechowéj (*Cocos nucifera*). Włókna te są bardzo sprężyste i mocne i dadzą się korzystnie używać do wyrobu powrozów, kobierców, mat i t. p. [2]).

---

[1]) W Anglii sprowadzono juty w 1874 r. 4,280.000 cntr., we Francyi w 1869 r. za 13,250,000 franków. W Niemczech od 1860 r. istnieje wielka fabryka we Vechelde (Braunschweig), w Austro-Węgrzech jest podobna fabryka we Floridsdorf pod Wiedniem (porówn. Max Weigert, Die Textilindustrie auf der Wiener Weltaustellung, Braunschweig 1874, p. 144).

[2]) Bliższe szczegóły o tych i innych włóknach indyjskich znaléźć można w J. Wiesnera: „Jahresberichte der chem. Technologie“ na rok 1871, str. 737—747. J. Wiesner, Officieller Ausstellungsbericht über die Gespinnstfasern, Wien 1874. Rob. Schlesinger, Microscopische Untersuchungen der Gespinnstfasern mit Vorwort von E. Kopp, Zürich 1873.

c) *Bawełna.*

Bawełna jest puchem z owoców niektórych krzewów, z rodziny puchowca (*Gossypium*), które uprawiają we wszystkich krajach, w pasmie leżącém pomiędzy podzwrotnikową a umiarkowaną strefą, a mianowicie w południowych Stanach Ameryki północnéj (Alabama, Missisipi, Georgia, Południowa Karolina, Tenessee, Luisiana, Arkansas, Florida, Teksas), w Meksyku, w Brazylii, Indyjach wschodnich i zachodnich, w Algierze, w Egipcie, w Australii (Queensland), w Turcyi (Macedonija, Tessalija, Kandyja), w Neapolitańskiém, na płaszczyznie w okolicy Salerno; na Malcie, w Hiszpanii (Andaluzyja), w Krymie i w Grecyi. Owoc złożony jest z trój do pięcio komórkowéj torebki, wielkości włoskiego orzecha, w któréj znajduje się czarne nasienie otoczone białym wełniastym puchem. Niektóre gatunki puchowca np. *Gossypium religiosum* mają żółtą bawełnę, Chińczycy używają jéj do wyrobu nankingu. Jeżeli torebka jest dojrzałą, to pęka, a puch z niéj wychodzi; w każdéj komórce znajduje się pęczek bawełniany, we włóknach któréj spoczywa nasienie. Do Europy przywożą bawełnę cokolwiek oczyszczoną, to jest wyziarniają ją na miejscu, gdzie została zebraną. Wyziarnienie jest koniecznie potrzebném, w przeciwnym bowiem razie, skutkiem pakowania i przewozu otrzymanoby bawełnę zanieczyszczoną, tłustą i zupełnie niezdatną do przędzenia. W Stanach Zjednoczonych używają do wyziarniania maszyny Whitney'a, któréj najważniejszemi częściami są okrągłe piły. Na poziomój osi przytwierdzonych jest 18 do 20 takich pił, które robią przynajmniéj 100 obrotów na minutę. Piły te przechodzą częścią swego obwodu pomiędzy pręty wązkiéj kraty, chwytając ostremi zębami podłożoną bawełnę i ciągną ją daléj pozostawiając ziarnka, które są za wielkie, aby mogły przejść przez otwory kraty. Maszyna do wyziarniania o 20 piłach czyści około 400 funtów, a o 80 piłach i o sile 2 koni około 500 funtów surowéj bawełny. W nowszych czasach zamiast walca z pił, używają walca do gremplowania. Nasienia bawełny używają jako karmu, jako nawozu i do fabrykacyi oleju. W Ameryce z 36 funtów nasienia otrzymują jeden funt oleju.

Bawełnę rozróżniają według krajów i według targów z których pochodzi. Główniejsze gatunki północno-amerykańskie są (Sea Island lub długa Georgia, Orleans, Upland, Lousiana, Alabama, Tennessee, Georgia, Virginia): południowo-amerykańskie (Fernambuk, Siara, Bahia i t. d.), kolumbijska, peruwiańskie, zachodnio-indyjskie (Domingo, Bahama, Barthelemy), zachodnio-indyjskie (Dhollerah, Surate, Manilla, Madras, Bengal), wschodnie (macedońska, smyrnańska), egipskie (Mako czyli Jümel), australskie (Queensland) i europejskie, hiszpańskie (Motril), sycylijskie (Castellamare i Bianca), greckie i maltańskie.

Przędzenie bawełny. Czynności, którym podlega bawełna w przędzalniach, nim się otrzyma przędzę, są następujące:

1) Spulchnienie i oczyszczenie, skutkiem czego zgnieciona i do przewozu w twarde bryły zbita surowa bawełna, zostaje rozdzielona na pojedyncze włókna, a równocześnie oczyszczona z resztek nasienia, piasku, kurzu i innych zanieczyszczeń. Uskutecznia się to za pomocą *a*) ręcznego bicia lub *b*) za pomocą przyrządu mechanicznego zwanego wilkiem, w którym walec opatrzony ostremi żelaznemi zębami spulchnia zbitą massę lub wreszcie za pomocą *c*) przyrządu zwanego willow (czuchracz), który podobny jest do wilka z tą różnicą, że opatrzony jest tępemi gwoździami lub pręcikami. Dalsze spulchnienie i oczyszczenie wykonywa się za pomocą młocarni (*Schlagmaschine*) złożonéj z koła skrzydlatego i wiałki (*ventilator*). Uderzenia skrzydeł oddzielają włókna od zanieczyszczeń, które ulatują por-

wane prądem wiatru i spadają na kratę. Dla dokładnego oczyszczania używa się dwóch takich maszyn, z których jedna *a*) nosi nazwę trzepaczki (*batteur éplucheur*) i składa się z dwóch kół (bijaków) po sobie następujących tak, że bawełna zostaje dwukrotnie trzepaną i wychodzi jako massa pulchna, lecz niezupełnie oczyszczona. *b*) drugim przyrządem jest zwijadło czyli maszyna do robienia waty. Ma ona jedno tylko koło, które obraca się daleko szybciéj, a równocześnie zawiera mechanizm, który oczyszczoną już bawełnę w kształcie lekko zbitéj warstwy (waty) nawija na motewkę (walec). W ten sposób przyrządzoną bawełnę poddaje się gremplowaniu. W nowszych czasach zaczęto używać maszyny zwanéj epurateur, która stojąc pośrodku pomiędzy trzepaczką a maszyną do gremplowania, może zupełnie obiedwie zastąpić. Epurateur daje się szczególnie dobrze zastosować do przygotowania bawełny.

2) Gremplowanie czyli skrobanie. Poplątane włókna bawełny zostają jeszcze bardziéj pogmatwane skutkiem spulchnienia. Niemożna przeto prędzéj przystąpić do przędzenia, dopóki nie zostaną należycie wyciągnięte i równolegle ułożone. Do uskuteczniania tego służą maszyny do gremplowania, których głównemi składnikami są walce najeżone haczykami drewnianemi i płaskie drewienka, pomiędzy któremi przechodzi bawełna w cieniutkich warstwach. Podczas téj czynności, która jest rodzajem czesania, bawełna zostaje oczyszczoną z reszty zanieczyszczeń. Grzebień z cienkiemi stalowemi zębami oddziela z ostatniego walca bawełnę w kształcie delikatnéj, z równoległych włókien złożonéj warstwy, która nosi nazwę runa. Gremplowanie odbywa się zwykle na dwóch następujących maszynach: *a*) na gremplownicy przygotowawczéj, która nawija runo na drewniany bęben i *b*) na drugiéj gremplownicy, która przerabia runo z piérwszéj i wyrabia nowe, które zebrane za pomocą grzebienia przechodzi przez lejek, w którym zostaje wszerz ściśnięte tak, że zamienia się w wązką pulchną wstęgę. Częstokroć urządza się w ten sposób, że piérwsza gremplownica zamienia bawełnę na wstęgi, których pewna liczba zostaje złączona w runo za pomocą przyrządu zwanego doubleur, poczém dopiéro runo przechodzi na drugą gremplownicę. Sposób ten chociaż dłuższy, ma na celu jednostajniejsze rozdzielenie bawełny we wstęgach otrzymanych z drugiéj gremplownicy. W nowszych czasach zamiast gremplować, czeszą bawełnę, chcąc tym sposobem oddzielić dłuższe włókna od krótkich, gdyż tylko dłuższe mogą być użyte do wyrobu wyższych numerów przędzy, jak również, aby dłuższe włókna wyczesane z długiéj Georgii (Sea Island) prząść razem z jedwabiem (florett).

3) Wyciąganie czyli laminowanie gremplowanéj bawełny. Czynność ta w połączeniu z tak zwaném dublowaniem ma na celu, włókna wstęgi, pochodzącéj z gremplownicy jeszcze równolegléj ułożyć i wyrównać ich grubość. Używana do tego maszyna składa się z 2 do 6, najczęściéj jednak z trzech par małych walców, przez które przechodzą kilkakrotnie wstęgi otrzymane na gremplownicy. Tym sposobem wstęgi wyciągają się mocno wzdłuż, a mimo to nie stają się cieńszemi, gdyż w tym samym stosunku dubluje się, to jest kładzie się kilka wstęg obok siebie, z czego powstaje jedno.

4) Przędzenie. Przeprowadzenie wyciągniętéj wstęgi w nić przędzalną jest dopiéro właściwém przędzeniem, a wszystkie poprzednie czynności są tylko przygotowaniem, które mają na celu nadać włóknu kształt i własności odpowiednie do przędzenia. Ponieważ jednak wstęga jest częstokroć 100 razy grubszą od przędzy, która ma być z niéj otrzymaną, przeto wyciąganie nie może być odrazu uskutecznione, lecz musi być wykonane stopniowo, za pomocą 3 lub 4 odpowiednich maszyn. Tym sposobem przez wyciąganie przy równoczesném kręceniu, otrzymuje się grube wiotkie nitki, które noszą nazwę piérwszéj przędzy. Przy wyrobie prze-

dzy średniéj grubości, lub cienkiéj, powtarza się tę czynność dwa razy. Za piérwszym razem otrzymuje się grubą przędzę (luntę), za drugim zaś cieńszą przędzę, która może już być użyta w przędzalni. Wyciągnięte wstęgi rwałyby się łatwo, gdyby chciano je wprost jeszcze bardziéj wydłużać. Należy je zatém zaraz po wyciągnięciu skręcać, włókna wtedy nawijają się jedne na drugie i zbliża się do siebie skutkiem powstałego ztąd ciśnienia. Dwa są sposoby dopięcia tego celu: albo poddaje się przędzę ciągłemu kręceniu, lub też chwilowemu, to jest, że nadany obrót zostaje przez samą maszynę zniesiony. Na mocy tego można podzielić maszyny do przędzenia: *a*) na maszyny ze stałym obrotem, z których najważniejsze są: maszyna latarniowa (*Laternebank*, *Banc-Abegg*), maszyna motewkowa i maszyna wrzecionowa, najbardziéj używana i znana w Saksonii i Niemczech północnych pod nazwą Flyer, a w Szwajcaryi i Niemczech południowych zwana Banc à broches i *b*) na maszyny z chwilowym obrotem, do których zaliczyć należy: maszynę rurkową, maszynę elipsową i tak zwany Rota-frotteur.

5) Cienkie przędzenie uskutecznia się albo przez wyciąganie i chwilowe przytrzymywanie za pomocą ściskacza (na tak zwanym Jenny, który wyszedł już z użycia), lub przez ciągłe wyciąganie za pomocą walców, z których następujące szybciéj się obracają, jak poprzednie, na tak zwanéj Drosselmaschine i Mule-maschine. Stosownie do tego czy do poruszania wózka służącego do przędzenia i zwijania używa się siły ludzkiéj, siły pary, lub wody, zowie się ręczną lub selfactorem. Gotową przędzę zwija się w pasma lub motki na motowidle lub kołowrocie i sortuje się według stopnia cienkości.

Przędzę wyszłą z przędzalni dzieli się na muletwist i watertwist: piérwszy jest pulchniejszy i mniéj skręcony, drugi jest więcéj skręcony i używa się wyłącznie jako zasnowy.

Tkaniny bawełniane są następujące: 1) gładkie; 2) kiprowane; 3) deseniowane i 4) aksamitne.

a) Do gładkich tkanin bawełnianych z równoległemi nitkami w zasnowie zaliczamy: 1) katun (jako katun do drukowania lub jako płótno bawełniane); 2) nanking; 3) shirting (na koszule i na poduszki); 4) kambrik; 5) batyst bawełniany (szkocki); 6) jaconet; 7) perkal (przeznaczony do druku zowie się katiko); 8) materyje utkane z całkiem lub częścią zabarwionéj przędzy, jako to: Gingham, Barège bawełniany, Haincord; 9) tkaniny rzadkie jako to musselin (*Vapeur*, *Zephyr*), organdina (*Mull*, *Linon*); stramin bawełniany; b) z krzyżowaną zasnową; 10) tul i gaza.

b) Do kiprowanych materyi bawełnianych zaliczamy: 1) croisé; 2) merynos bawełniany; 3) drell; 4) bast; 5) satyn (skóra angielska); 6) barchan (*fustian*).

c) Zabarwiony, gruby, podobnie jak sukno strzyżony barchan zowie się beaverteen, cieńszy moleskin.

d) Z deseniowanych tkanin bawełnianych najważniejsze są: 1) dyma (*dimity*, *wallis*); 2) deseniowane drelle i barchany; 3) adamaszek bawełniany i 4) pika.

e) Aksamitne tkaniny bawełniane są następujące: 1) manchester i 2) aksamit bawełniany (*velvet*).

Starano się zastąpić bawełnę innemi materyałami, lecz żaden z nich nie odpowiada w zupełności wszystkim warunkom. Do takich należy topola czarna (*Populus nigra*) i osika (*Populus tremula*), których puch posiada za mało sprężystości, aby módz bawełnę zastąpić; następnie sit rozłożysty (*Juncus effusus*), niemiecka tamaryska, osty, łozina (*Salix pentandra*, *Zostera marina*) i len bawełnisty.

Przed dwudziestu laty Clausseu podał sposób przyrządzania lnu bawełnistego, za pomocą którego można otrzymać krótko włóknisty len, który splątany i zeskrobany mógł być przędzony na przędzalni, jako taki lub zmięszany z bawełną. Sposób ten o którym w swoim czasie wiele mówiono sądząc, że ta krajowa roślina zastąpi zupełnie bawełnę, ma dawać produkt bardzo zbliżony do bawełny. Różnicę pomiędzy temi dwoma włóknami stanowi ich budowa i długość. Włókna lnu można sprowadzić do długości włókien bawełny za pomocą nożyc mechanicznych; rozkład zaś złożonego włókna na pojedyncze, uskutecznia się drogą chemiczną. Clausseu używa w tym celu zgęszczonego roztworu dwuwęglanu sodu, a następnie kwaśnéj kąpieli (1 część kwasu siarczanego i 200 części wody). Tym sposobem len zostaje zamieniony na puchowatą massę, która wybielona podobną jest do bawełny. Sposób Clausseua zamiast ulepszyć, psuje len, gdyż pozbawia go głównych jego własności, to jest długości i grubości, a prócz tego włókna stają się słabszemi.

Skutkiem domięszki bawełny do tkanin lnianych, dała się uczuć potrzeba rozróżnienia włókien lnianych od bawełnianych. Sposoby używane do tego zasadzają się na małych różnicach chemicznych lub też na różnicy w kształcie włókien przy badaniach pod mikroskopem (połączonym z przyrządem polaryzacyjnym). Chemiczna różnica pomiędzy włóknem lnianém a bawełnianém jest zbyt mała, aby sposoby na niéj polegające mogły dawać pewne wypadki. Włókna zwierzęce (jak jedwab' i wełna) razem utkane z włóknami roślinnemi łatwo mogą być chemicznie rózróżnione, zachowanie ich bowiem względem niektórych odczynników jest charakterystyczne. Fizyczne własności włókien, np. ich zachowanie się względem rozczynów barwników, że pod wpływem oleju, stają się mniéj lub więcéj przezroczyste, podają sposoby wykrycia, które mogą być użyte w pojedynczych razach, np. przy wykryciu bawełny w płótnie. Bez kilku dawniejszych sposobów nie będzie można nawet w przyszłości się obéjść. W trudniejszych jednak razach można nabyć pewności, jedynie za pomocą mikroskopu.

Do ważniejszych sposobów wykrycia bawełny w tkaninach lnianych należą następujące: sposób za pomocą kwasu siarczanego, podany przez Kindta i Lehnerta. Próbkę oczyszczoną za pomocą mydlin i t. p. z apretury i następnie wysuszoną zanurza się do połowy przez 1—1½ minuty w kwasie siarczanym gęstości 1,83. Następnie wrzuca się ją do wody, pozostawia jakiś czas w spokoju, wymywa i osusza się. Kwas siarczany niszczy daleko prędzéj bawełnę jak len, mięszane zatém nitki stają się skutkiem tego cieńsze, bawełniane zaś znikają. Ponieważ lniane nitki także stają się cieńsze, w piérwszym przeto razie, próba ta nie daje pewnych wypadków, w drugim jednak razie jest niezawodną. Zabarwione próbki należy najprzód odbarwić lub wybielić. Próba Elsnera daje się w wielu razach korzystnie zastosować, nie wystarcza jednak zawsze, a przedewszystkiém należy mieć bardzo czułe oko, aby odróżnić nader subtelne różnice w kolorach. Jako barwnika najlepiéj jest użyć wodnego wyciągu marzanny farbierskiéj (*Rubia tinctorum*). Na pół łuta drobno pokrajanéj marzanny naléwa się do szklanéj kolbki 6 łutów wyskoku (spirytusu) 94-procentowego, a kłócąc często zostawia się przez 24 godzin w zwykłéj ciepłocie. Otrzymaną w ten sposób żółtobrunatną tynkturę, przecedza się przez białą bibułę i przechowuje się do użytku. Płótno lniane zabarwia się po zanurzeniu w téj tynkturze, po upływie 20 lub 15 minut jednostajnie czerwono pomarańczowo, bawełniana tkanina jednostajnie żółto, a jeżeli tkanina jest mięszana, to nitki lniane nabierają barwy żółto-czerwonéj, a bawełniane żółtéj, tak, że barwa całéj tkaniny nie jest jednostajna tylko pręgowata. Wydłubawszy nitki po brzegach na dwie linije przed zanurzeniem, różnica staje się jeszcze wyraźniejszą, a sposób ten jest jeszcze o tyle lepszy, że można po-

liczyć nitki lniane i bawełniane, które są odmiennie zabarwione. Lepszą jest próba za pomocą fuchsyny. Zrzynek tkaniny zanurza się w spirytusowy roztwór fuchsyny (czerwieni anilinowéj), płucze się tak długo wodą, aż się okaże zupełnie bezbarwną i wkłada się na 1—3 minut do słabego salmijaku. Zabarwienie bawełny znika zupełnie, nitki zaś lniane pozostają różowe. Próba odbarwienia, podana przez Elsnera polega na tém, że tkaniny lniane zabarwione koszenilą tracą powolniéj swą barwę pod wpływem rozcieńczonego roztworu chlorku wapna (*Chlorkalk*), aniżeli tkaniny bawełniane. Próbka użyta w tym celu musi być uwolnioną od apretury przed zabarwieniem koszenilą. Zabarwioną w ten sposób i wysuszoną próbkę kładzie się na powierzchni słabego przecedzonego roztworu chlorku wapna. Odbarwienie bawełny następuje po kilku sekundach. Próba olejowa podana przez Frankensteina daje się bardzo korzystnie zastosować do tkanin bezbarwnych, w tym celu zanurza się kawałek materyi w oliwie lub w oleju rzepakowym. Oléj wsiąka szybko w tkaninę, nadmiar zaś jego oddala się wygniatając bibułą. Jeżeli tkanina była mięszaną, to występują wyraźne paski, ponieważ nitki lniane stają się przezroczyste, bawełniane zaś nie. Kładąc próbkę w ten sposób traktowaną na ciemném tle, przezroczyste włókna lniane wydają się ciemniejszemi od nieprzezroczystych bawełnianych. Różnicę tę można jeszcze dokładniéj rozpoznać za pomocą lupy i w tym razie korzystnie jest przed zanurzeniem w oleju wyskubać trochę brzegi próbki. Próba potażowa (*Kaliprobe*) podana przez Böttgera zasadza się na tém, że tkaniny lniane mają pod wpływem zgęszczonego roztworu potażu gryzącego w przeciągu 2 minut zabarwiać się ciemno-żółto, tkaniny bawełniane w tych samych warunkach nabierają barwy jasno-żółtéj, a mięszane zabarwiają się w paski. Próba ta jest nie pewna. Próba przez spalenie Stöckhardt'a. Nitki lniane zapalone w położeniu prostopadłém, po zgaśnięciu płomienia są zbite i zwęglone na końcu płasko; przeciwnie nitki bawełniane, po spaleniu mają końce rozstrzępione w kształcie pęzla. Także i farbowane tkaniny mogą być w ten sposób próbowane z wyjątkiem farbowanych żółcienią chromową (chromianem ołowiu). Próba przez prażenie polega na ogrzewaniu wymytéj tkaniny w rurce szklanéj nad lampą spirytusową dopóty, dopóki nie nabierze słomianego zabarwienia. Badając następnie mikroskopem, można z łatwością odróżnić skręcone włókna bawełniane od prostych połyskujących włókien lnianych. Len od konopi może być tylko dokładnie odróżniony za pomocą mikroskopu. Kwas azotny może jednak w tym razie być użytym, gdyż włókno lniane zanurzone w nim nie zabarwia się wcale, włókno konopne po kilku minutach żółknieje, a włókno lnu australskiego (*Phormium tenax*) zabarwia się krwisto. Obecność bawełny w płótnie lnianém można według O. Zimmermanna z łatwością wykryć, zanurzając próbkę na 8—10 minut, do mięszaniny 2 części saletry i 3 części angielskiego kwasu siarczanego. Następnie wymywa się, suszy i wytrawia eterem zawierającym spirytus. Bawełna powinna się rozpuścić jako kolodium, włókna lniane zaś nie.

Chąc odróżnić włókna roślinne od zwierzęcych, spala się tkanina. Nitka jedwabna zbliżona do płomienia zapala się, wydzielając woń spalonego rogu lub piór i pali się dopóty, dopóki znajduje się w płomieniu. Po odsunięciu od płomienia gaśnie, a na spalonym końcu pozostaje czarna zwęglona massa, grubsza od nitki. Paląc wełnę zauważyć można te same zjawiska, tylko woń jest jeszcze przykrzejszą. Włókna lniane i bawełniane palą się wciąż po usunięciu ich z płomienia i nie wydzielają przykréj woni. Można także odróżnić włókna roślinne od zwierzęcych przez gotowanie w potażu gryzącym, wełna i jedwab' rozpuszczają się w tym roczynniku, len i bawełna zaś nie. Pohl podaje sposób, na mocy krórego próbkę zanurza się na kilka minut w rozcieńczony roztwór kwasu pikrynowego, po-

czém wymywa się ją starannie. Wełna i jedwab' zabarwiają się żółto, bawełna zaś i len pozostają białe. Sposób ten może być zastosowany nietylko do tkanin mięszanych, ale także do mięszanych nici.

Fig. 196.

Fig. 195.





Fig. 197.



Najpewniejszym sposobem do rozpoznawania włókien i tkanin jest badanie pod mikroskopem [1]). Włókno lniane przedstawia się pod mikroskopem w kształcie walcowatym a nie płaskim, pod wodą jako cienka w około siebie skręcona nitka; prócz tego charakteryzuje się wązką szparą, częstokroć przedstawiającą się jako

Fig. 199.

Fig. 198.





Fig. 200.



linija podłużna. Włókno lniane jest tęższe i prostsze od włókna bawełnianego, (fig. 195). Włókno konopne podobne jest do lnianego, różni się jednak częstokroć rozstrzępionemi końcami i swoją sztywnością; także wewnętrzna szpara

[1]) Porównaj H. Schachta: „die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe" i t. d. Berlin, 1853 i znakomite dziełko Jul. Wiesnera. „Einleitung in die technische Mikroskopie" Wien, 1867; wreszcie Rob. Schlesinger: „Mikrosk. Untersuchungen der Gespinnstfasern mit Vorworte" von E. Kopp. Zurich, 1873.

jest zwykle szérsza. Włókno bawełniane tworzy długie, cokolwiek zgrubiałe płaskie komórki, które pod wodą przedstawiają się skręcone około siebie śrubowato (fig. 196). Włókno wełniane jest najgrubsze, pod mikroskopem przedstawia się w kształcie zupełnie okrągłym i jest pokryte naskórkiem łuskowato (fig. 197). Włókno jedwabne jest ze wszystkich najcieńsze, jest zupełnie okrągłe, gładkie i nie zawiera wewnętrznéj szpary (fig. 198). Chcąc się przekonać o prawdziwości skręconéj nitki jedwabnéj, rozdziela się ją pod wodą na szkiełku, nakrywa się drugiém szkiełkiem i bada pod mikroskopem. Wązki, okrągły, połyskujący jedwab można z łatwością odróżnić od łuskowatéj wełny (fig. 200). Wełnę odróżnia się od bawełny także bez trudności (fig. 199). Trzeba wspomnieć tu jeszcze, że w celu nadania powierzchowności i wagi wyższych gatunków tkanin, niższym bawełnianym i lnianym używają do apretury siarczanu magnezu. Zdarzało się tak, że po wymyciu, tkaniny takie traciły na wadze 53% i zaledwie około 40% bawełny zawierały.

Przygotowanie papiéru.

Papiér jest cieniutką pilśnią z włókien roślinnego pochodzenia. Przeprowadzenie włókna roślinnego w papiér, uskutecznia się w następujący sposób: najprzód włókno oczyszcza się mechanicznie i chemicznie, następnie rozdziela się na delikatne włókienka, które się w wodzie zawiesza; potém rozpościera się jednostajnie na cienkie warstwy, z których oddala się wodę przez odsączenie, wytłoczenie i wysuszenie, a wtedy powstaje cienka warstwa złożona ze zbitych i z sobą połączonych włókien.

Winniśmy w tém miejscu nadmienić cokolwiek o historyi papiéru. Od najdawniejszych czasów do udzielania za pomocą znaków swych myśli używano kamieni, kruszcu (alijażów miedzi, ołowiu), słoniowéj kości, wosku i t. p. Następnie zaczęto w tym celu używać cienkich błon, jak skór zwierzęcych lub liści z drzew, a szczególnie liści palmowych, na których kreślono odpowiednie znaki, a te po napojeniu oliwą stawały się widocznemi. Niektóre starożytne ludy używały także kory, a jeszcze więcéj łyka drzewnego; piérwotni Giermanie pisywali na łyku brzozowém, skutkiem czego jednę z najdawniejszych niemieckich pieśni bohatérskich, nazywają pieśnią brzozową (*Birkengesang*). Inne wreszcie ludy pisywały pęzlami i farbami na kattunie, kitajce. Dopiero na 600 lat przed narodzeniem Jezusa Chrystusa zaczęto wyrabiać papiér z krzewu zwanego papyrusem (*Cyperus Papyrus* lub *Papyrus antiquorum*). Jestto roślina wysoka na 2—3 mtr., w starożytności w Egipcie rozpowszechniona, a która dziś policzoną być może do rzadkości. Za czasów rzymskiego cesarstwa używano powszechnie papiéru wyrabianego z papyrusu. W V-tém stuleciu papiér ten, skutkiem zwiększającéj się potrzeby stawał się coraz rzadszym i droższym; w XI i XII zupełnie wyszedł z użycia, a w miejsce jego pojawił się papiér z bawełny. Papiér ten znany pod nazwą pargaminu sukiennego, różni się od papiéru lnianego mniejszą mocą i większą łamliwością. Sądząc z pozorów, niektóre papiéry hiszpańskie z XII stulecia zdają się być wyrabiane z bawełny zmięszanéj ze szmatami lnianemi, co następnie było bodźcem do wyrobu papiéru czysto lnianego. W Niemczech ślady tego rodzaju papiéru odnoszą się do roku 1318. W środku XIV stulecia papiér lniany bywał w Niemczech dosyć często używanym. Pewne wiadomości o wyrobie tego papiéru są jednak daleko wcześniejsze, gdyż według v. Murra istniała w roku 1390

w Norymberdze papiérnia, któréj właścicielem miał być członek rady Ulmann Stromer.

Głównemi materyjałami do wyrobu papiéru są odpadki różnych tkanin, znanych pod nazwą szmat i gałganów. Najbardziéj poszukiwanemi bywają szmaty lniane, ponieważ dają najmocniejszy i najtrwalszy papiér, dlatego téż używają ich daleko częściéj, niż szmat bawełnianych lub wełnianych. Papiér ze szmat wełnianych jest szorstki i mało zbity, skutkiem czego daleko korzystniéj jest używać tego materyjału do fabrykacyi sztucznéj wełny lub, z powodu azotu w nim zawartego, do fabrykacyi żelazocyjanku potasu. Szmaty bawełniane dają zaś papiér szorstki, gąbczasty i wiotki i dlatego należy je używać nawpół ze szmatami lnianemi. Odpadki z przędzalni bawełny używane bywają także w papiérniach. Szmaty jedwabne są niezdatne do fabrykacyi papiéru i mogą stosowniéj być użyte do wyrobu grępłowanego jedwabiu, który następnie łatwo prząść się daje.

Szmaty dostarczane bywają do papiérni albo niesortowane czyli tak zwane szmaty wiejskie, albo sortowane na trzy gatunki: białe, szare i pstre; w niektórych okolicach przekupnie sortują je jeszcze dokładniéj na białe, pół białe, konceptowe i na niebieskie zrzynki z worków.

Od 50 lat zapotrzebowanie papiéru w Europie zwiększyło się potrójnie; ponieważ papiérnie spotrzebowywały wyłącznie odpadki lniane, bawełniane lub konopne, pochodzące ze starych sukien i bielizny, przeto przy wzrastającéj ciągle produkcyi papiéru zabrakłoby z czasem materyjału surowego, gdyż ilość gałganów nie może rosnąć w tym samym stosunku. Prócz tego fabryki sztucznéj wełny i inne gałęzie przemysłu, przerabiając także gałgany, uszczuplają znacznie dowóz ich do papiérni. Starano się przeto zapobiedz temu niedostatkowi, wynajdując odpowiedni surogat. Pomiędzy bardzo wielką liczbą ciał roślinnych, które miały do tego służyć, dwa tylko są dość tanie i znajdują się dość obficie, aby z nich módz korzystnie wyrabiać papiér niższych gatunków. Temi ciałami są słoma i drzewo niektórych drzew iglastych i liściastych. Słoma kukurydzy zasługuje przedewszystkiém na wzmiankę. Auer (z Wiednia) okazał, że można z niéj wyrabiać papiér, który co do białości i czystości nie przedstawia nic do życzenia. W Ameryce północnéj używają także do fabrykacyi papiéru bagassy z *Andropogon glycichylum* lub *Sorghum saccharatum*. Od kilku lat otrzymują ze słomy espartograss [1]) tak zwany pâte-paille, który używanym bywa zamiast gałganów. Drzewo, od 15 lat, dzięki usiłowaniom papiérni H. Völtera w Heidenheim, G. Rostovsky'ego w Niederschlema, Cl. Winklera w Niederpfannenstiel i Ungerera w Simmering koło Wiednia, stało się ważnym surogatem w fabrykacyi papiéru. Drzewo podobnie jak i słoma nie mogą w zupełności zastąpić w tym względzie szmat, gdyż papiér z samego drzewa lub słomy jest zbyt kruchy i skutkiem tego dodaje się tych materyjałów, jako domięszki do szmat. Dodając do szmat 30—70% drzewa, otrzymuje się massę zdatną do wyrobu pospolitego papiéru drukarskiego lub do pisania. Wszystkie miękkie drzewa iglaste i liściaste mogą być użyte do wyrobu papiéru, a szczególnie osika, lipa i jodła. Sosna nie może być w tym razie użytą, bo zawiera zawiele żywicy. Najprzód rąbie się drzewo na polana odpowiedniéj wielkości i grubości, zdziera się z nich korę, odcina większe gałęzie, a następnie miażdży się je pod cylindrem kamiennym przy ciągłym przypływie wody. Osobny mechanizm przysuwa polano do kamienia, który osadzony jest na osi równolegle do pola-

[1]) Anglija używa ogromnych ilości słomy téj sprowadzanéj z brzegów hiszpańskich i algierskich. Dowóz był następujący: w 1870 r. 1,850,000 cntr., w 1871 r. 2,102,000 cntr., w 1872 r. 2,526,000 cntr.

na, w miarę jak się drzewo ściéra. Zmiażdżone włókienka sortują się według wielkości na przetakach. Mokrą massę wytłacza się za pomocą hydraulicznéj prassy tak, aby jéj ciężar wynosił 32—40%, zwykle 35—36% ciężaru mokréj massy. Mimo to taka massa zawiera zawsze $^2/_3$ wody. Bachet i Machard w 1867 r. podali sposób połączenia fabrykacyi papiéru z wyrobem spirytusu. Sposób ten polega na przeprowadzeniu ciał inkrustacyjnych za pomocą kwasu solnego w dektrozę (cukier gronowy), która przez fermentacyję zamienia się w spirytus, a pozostały drzewnik jest materyjałem, z którego wyrabia się papiér. Podług sposobu J. Lee, Keegan i Singlair traktuje się włókna drzewne ługiem sodowym pod ciśnieniem 12—13 atmosfer. Następnie po gotowaniu, odsączeniu, wyciśnięciu i zmiażdżeniu, bieli się chlorkiem wapna i postępuje zwyczajnie. Alkali się nie traci. Również zaczęto zastosowywać amonijakalnego roztworu miedzi nie bez korzyści. W 1874 r. w Niemczech było 138, w Szwecyi 27, w Austryi 46, w Węgrzech dwie fabryk drzewnika. Według stopnia cienkości wyrobów rozróżniają 4 gatunki przyrządzanego drzewa: nr. 1 na papiér listowy i drukarski, nr. 2 na obicia, papiér do pakowania i drukarski, nr. 3 i 4 używane bywają na tekturę. W ostatnich czasach zaczęto przyrządzać drzewo do wyrobu papiéru drogą chemiczną (tak np. Manayunk koło Philadelphii). W tym celu utarte na trociny drzewo gotuje się pod silném ciśnieniem w mocnym ługu alkalicznym, skutkiem czego włókna pulchnieją i miękną do tego stopnia, że można je z łatwością mléć w holendrze, jako też bielić. Papiér otrzymany w ten sposób jest bardzo mocny i giętki i podobny do japońskiego. Sposób ten z powodu wielkich kosztów z nim połączonych, nie może się należycie rozpowszechnić. Fabryka Cone Mills koło Lydney, w hrabstwie Gloucester wyrabia drogą chemiczną, papiér bez dodania nawet szmat. Papiéry: szmirglowy i szklisty, które powinny być bardzo mocne, dają się łatwo otrzymywać z drzewnika w ten sposób przygotowanego. Spodziewać się należy, że fabrykacyja papiéru z drzewa, dojdzie z czasem do wysokiego stopnia udoskonalenia.

Mówiąc o roślinnych materyjałach używanych w papiérnictwie w miejsce szmat, należy tu także nadmienić nieco o ciałach mineralnych, które obecnie znajdują liczne zastosowanie w téj fabrykacyi. Niezbyt znaczna domięszka ciała mineralnego do papki nie szkodzi bynajmniéj papiérowi, przeciwnie papiér nabiera przezto niektórych dobrych własności. Gorsze i średnie gatunki zyskują tym sposobem na białości; cienki papiér traci przezto zbyteczną swą przezroczystość; moc jego nic na tém nie cierpi i wreszcie skutkiem tego papiér staje się tańszy. Tylko domięszka 5—10% na wagę papiéru jest korzystną, powiększając ją do 20 lub 25 procentów otrzymuje się papiér szorstki, kruchy, na którym pióra stępiają się bardzo szybko. Ciała używane w tym celu, powinny przedewszystkiém być tanie, zupełnie białe, nierozpuszczalne w wodzie i łatwo dające się proszkować. Piérwszym do tego użytym, a nawet do dziś dnia częstokroć używanym materyjałem jest glinka porcelanowa, wolna od piasku, szlamowana, znana w papiérniach pod nazwą: china-clay, lenziny lub kaolinu. Innym środkiem mineralnym jest mielony niepalony gips, często także strącony siarczan wapnia, który przychodzi do papiérni pod nazwą annaliny (*pearl-hardening*) lub bieli mléczнéj. Siarczan wapnia lepszy jest od glinki, któréj kolor często jest żółtopopielaty i jest prócz tego tańszy; glinka znów rozrabia się na tłustą papkę i daje się z łatwością miałko proszkować. Pod względem tłustości zasługuje na piérwszeństwo strącony siarczan barytu, który od roku 1850 używanym bywa w papiérniach, a w handlu znanym jest pod nazwą bieli stałéj (*Blanc fixe*, *Permanentweiss*) lub bieli barytowéj. Na 100 kilogramów papki używa się zwykle 15 kilogr. bieli barytowéj zarobionéj na ciasto. Od pewnego czasu używają do powyższego celu mielo-

nego bauksytu, również bieli magnezyjowéj (mięszaniny wodanu magnezu z bielą barytową).

Wyrób białego papiéru uskutecznia się za pomocą dwóch sposobów, a mianowicie:

A. Według dawniejszéj metody, wyrób arkuszy z gęstéj papki uskutecznia się ręcznie. Papiér tym sposobem otrzymany nosi nazwę papiéru ręcznego, a arkusze mają ograniczoną długość i szerokość.

B. Według nowszego sposobu mechanicznego otrzymany papiér jest znacznie szerszy, dowolnéj długości i nosi nazwę papiéru maszynowego, lub papiéru bez końca.

Rozdrobnienie czyli właściwiéj rozwłóknienie przesortowanych szmat odbywa się za pomocą kilku czynności, które kolejno po sobie następują. Czynności te polegają częścią na użyciu odpowiednich mechanicznych przyrządów, jako to nożyc i tak zwanych holendrów, częścią zaś na działaniach chemicznych, które ułatwiają rozdzielenie tkaniny na pojedyncze włókna. W tym celu wystawia się szmaty na działanie ługu alkalicznego lub poddaje się je gniciu.

Piérwszą robotą przygotowawczą jest krajanie szmat na kawałki lub zrzynki (skrawki), mające 5—6 centymetrów szerokości. W bardzo wielu papierniach uskutecznia się to ręcznie za pomocą przytwierdzonych nożów, przyczém robotnik biorąc każdy kawałek do ręki, sortuje je równocześnie. Korzystniéj jest wykonywać tę robotę za pomocą nożyc, które używane już były w początku XVIII stulecia i które w piérwotnéj swéj budowie zbliżone były do sieczkarni lub przyrządów do krajania tytoniu. Nożyce mają wiele wad: przy wielkiém oddaleniu swych części składowych zajmują wiele miejsca i często się psują, a skutkiem przeprowadzenia (transmisyi) siły z wału przez drążek (*Zugstange*) na nóż, jako téż skutkiem odwrotnego ruchu drążka traci się wiele siły; wreszcie ich praca pożyteczna jest nieznaczną, gdyż ruchomy nóż przechodzi tylko tyle razy obok stałego, ile wał robi obrotów, co w najpomyślniejszym przypadku wynosi 150 na minutę. Te braki naprowadziły na myśl urządzenia nożyc innego gatunku, które z małemi wyjątkami polegają na działaniu noży o obrotowym ruchu. Wszystkie te maszyny mogą być podzielone na następujące cztéry rodzaje: 1) na maszyny z cylindrami opatrzonemi na powierzchni ostrzami, które przechodzą około stałego, poziomo przytwierdzonego noża (np. nożyce angielskie Davey'a); 2) na maszyny z jednym, dwoma lub kilkoma nożami przytwierdzonemi w kierunku promieni na powierzchni koła, które w czasie obrotu przechodzi około stałego noża (np. maszyna Benneta); 3) na maszyny z ostremi okrągłemi tarczami stalowemi, przytwierdzonemi do osi, jak np. znane nożyce Uffenheimera z Wiednia; 4) na maszyny, w których do dwóch osi przytwierdzone są ostrza działające podobnie jak nożyce. Do tego rodzaju należy zaliczyć maszyny B r e t o n a i C o x a. Pokrajane szmaty należy oczyścić, to jest uwolnić od pyłu i innych zanieczyszczeń. W angielskich papiérniach rozpoczyna się oczyszczenie od spulchnienia szmat w przyrządzie zwanym w i l l o w, z którego zanieczyszczenia spadają na kratę umieszczoną pod spodem przyrządu. Resztę pyłu wydala się za pomocą przesiewania, poczém szmaty gotuje i myje się. Najprostszym przyrządem do odsiewania jest sześcio lub ośmioboczny bęben obwiedziony siatką drucianą. Szmaty wchodzą bocznym otworem do bębna, który zostaje wprowadzony w ruch obrotowy, skutkiem czego pył z łatwością odlatuje. Potém następuje oczyszczenie drogą mokrą, które się uskutecznia za pomocą wody lub ługu, lub za pomocą ługu i pary wodnéj. Ług alkaliczny zasługuje na piérwszeństwo, bo nietylko że oczyszcza lepiéj, a tém samém ułatwia następujące potém bielenie, ale nadto rozmiękcza włókna, które następnie tém łatwiéj mogą być w holendrach przerobione na papkę. Przed i po użyciu ługu należy szmaty dokładnie wymyć wodą.

Dawniéj używano do gotowania szmat żelaznego kotła, ogrzewanego wprost, który mógł w sobie ich mieścić 500 kilogrm.; odkąd jednak zwiększyły się wymagania co do czystości i białości papiéru, zaczęto używać innego sposobu, gdyż szmaty nie mogły być jednostajnie wygotowane w stojącym kotle i ponieważ wapno użyte do przyrządzania ługu, nie mogło być należycie rozdzielone. Niedogodności te zostały usunięte przez zastosowanie kotła ruchomego, który używany najprzód w Anglii, rozpowszechnił się niemal po wszystkich lepiéj urządzonych papiérniach. Kociół obrotowy patentowany przez H. Völtera w roku 1859, złożony jest z poziomego cylindra parowego, w którym znajduje się ruchomy dziurkowaty walec. Walec ten napełnia się szmatami, a po dodaniu dostatecznéj ilości ługu, wpuszcza się odpowiedniemi rurami do niego parę z kotła. Walec wewnętrzny wprowadza się w ruch obrotowy, a szmaty ulegając temu samemu obrotowi (zwiększonemu drągami poprzecznemi, znajdującemi się w walcu), zostają jednostajnie wyparzone. Po skończonéj czynności wypuszcza się brudną wodę, otwiera się jeden koniec bębna, wyjmuje się walec, szmaty wyżyma do płóczki. Nim szmaty dostaną się do holendra, należy je uwolnić od piasku i innych zanieczyszczeń; gotowanie bowiem w ługu jest w takim razie niedostateczne, szczególnie przy grubszych szmatach. Tego rodzaju zanieczyszczenia gromadzą się pomiędzy pojedyncze szmaty, a drobne ziarnka piasku nie mogą ze zbitéj massy opadać na dół. W tym celu przerabia się wygotowane szmaty przez 10—12 minut w płóczce konstrukcyi Silbermanna. W ten sposób przyrządzone szmaty wymagają krótszego traktowania w holendrze i nie niszczą tak nożów osadzonych na walcu.

Przyrząd służący do rozdrobnienia pokrajanych i wymytych szmat, zowie się ogólnie młynem papiérniczym. W młynie tym szmaty zostają przy współudziale wody rozmiażdżone (rozszarpane) i zamienione na papkę, która po należytém rozcieńczeniu wodą zostaje wprost przerabianą na papiér. Rozwłóknienie podzielić można na dwa stadyja: na otrzymywanie papki i na otrzymywanie massy papiérowéj.

Maszyny służące do rozdrabniania szmat są następujące:

1) stępa niemiecka;
2) młyn holenderski (holender), którego są dwa rodzaje:
   a) holender do wyrobu papki;
   b) holender do wyrobu massy papiérowéj.

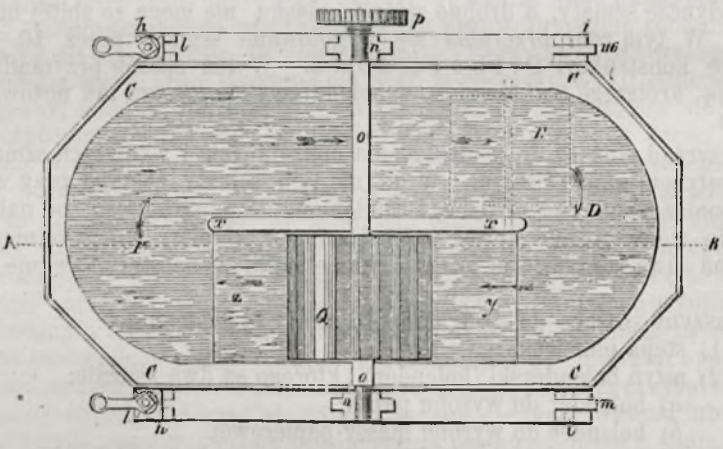
Dawniéj, w celu rozmiękczenia szmat poddawano je gniciu, moczeniu lub maceracyi, aby potém łatwiéj módz rozmiażdżyć. Szmaty przeznaczone do maceracyi, ugniatano z wodą w kamiennych korytach a nakrywszy je, pozostawiano w spokoju. Po 2 lub 3 dniach massa poczynała się rozgrzewać, a równocześnie wywiązywała się przykra woń amonijakalna. Massa rozgrzéwała się do tego stopnia, że nie można było w niéj ręki zanurzyć, a woń stawała się coraz silniejszą. Po upływie 2 lub 3 dni, na powierzchni wydzielał się osad śluzowaty, a w niektórych miejscach massa pokrywała się nawet pleśnią; w tym stanie szmaty były dostatecznie przygotowane do dalszych czynności. Skutkiem zbyt długiego gnicia, część szmat zamienia się na brunatną próchnicową massę, a nie rozłożona reszta może być jedynie użyta do fabrykacyi pospolitego papiéru. Tego rodzaju gnicie (które może być porównane z moczeniem lnu) pociąga za sobą znaczne straty materyjału surowego, sposobu więc tego zaniechano powszechnie, używając w jego miejsce gotowania w ługu, co przedstawia jeszcze tę korzyść, że papiér z wygotowanych szmat jest mocniejszy.

Stępów niemieckich używają obecnie w mniejszych papiérniach. Składają się one ze stęp czyli tłuczków i odpowiednich otworów, których 6 lub 8 znajduje się wyżłobionych w mocnym dębowym klocu. Otwory te zwężają się ku dołowi, a dno

ich wyłożone jest płytami z żelaza lanego. Na boku znajduje się otwór opatrzony gęstą siatką, którym odpływa woda, doprowadzana do każdego otworu. Dębowe belki wysokie na $1^1/_3$ metra tworzą stępy, które osadzone są w odpowiedniém rusztowaniu. Wał opatrzony palcami podnosi je 72—80 razy na minutę do wysokości 15 lub 18 centimetrów. Dwie łaty utrzymują stępy w ruchu prostopadłym, prócz tego podtrzymują, jeżeli chodzi o wypróżnienie otworów. W każdy otwór wchodzi trzy do pięciu (najczęściéj cztery) stęp. Do szmat dodaje się tyle wody, że zamienia się je na gęstą papkę. Ciągły ruch kołowy massy w otworach sprawia, że wszystkie jéj części ulegają działaniu stępy. Stosownie do gatunku szmat pozostają one w stępie 12, 20 lub więcéj godzin.

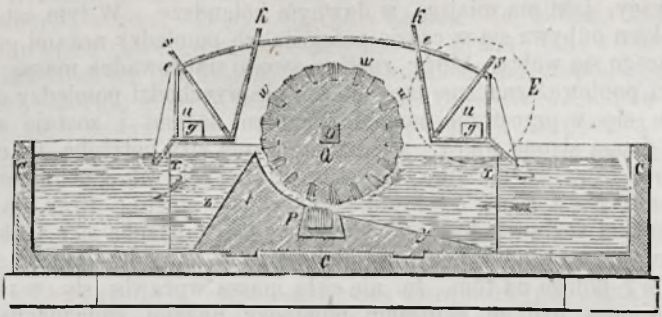
Młyn holenderski, zwany powszechnie holendrem, używany jest obecnie ogólnie w miejsce stęp, za pomocą których otrzymuje się wprawdzie mocniejszy produkt, lecz które pod względem szybkości roboty nie wytrzymują porównania z holendrem. Fig. 201 przedstawia holender w przecięciu poziomém, fig. zaś 202 w przecięciu pionowém podług linii *A B*. Główne części składowe holendra są następujące: 1) walec

Fig. 201.



obracający się szybko około swéj osi, opatrzony nożami; 2) garb stale przytwierdzony, również opatrzony nożami; 3) kadź, w któréj obraca się walec; 4) pokrywa lub płaszcz, który znajduje się nad kadzią i zapobiega wyrzucaniu massy. Kadź *C C* jest podłużna czworoboczna, z drzewa, kamienia lub żelaza lanego, zaokrąglona na wewnętrznych rogach czterema wygiętemi blachami żelaznemi. W środku kadzi znajduje się ściana *x x* téj saméj wysokości, co i zewnętrzne ściany, która tylko zajmuje połowę kadzi, dzieląc ją na dwie części: roboczą (w któréj szmaty zostają rozmiażdżone) i wolną. Części te połączone są z sobą. Strona robocza, w któréj się znajduje walec i garb, jest nieco szerszą od drugiéj strony i dlatego massa papiérowa znajduje się w téj ostatniéj zawsze wyżéj jak w części roboczéj, a skutkiem różnicy poziomów dopływa z jednéj do drugiéj z pewną chyżością. Pod walcem na dnie kadzi znajduje się pień dębowy *t*, którego część górna wklęsła jest współśrodkową z czwartą częścią obwodu walca, boki zaś jego pochyłe. Bok oznaczony na figurze literą *y* ma niewielki spadek, bok zaś *z* jest bardzo spadzisty. Zewnątrz pomiędzy słupami *h i*, *h i* znajdują się grube belki

Fig. 202.



l m, *l m*, do których przytwierdzone są łożyska *n n*, żelaznéj osi *o o*. Na niéj osadzony jest walec z dębowego drzewa, a na powierzchni jego przytwierdzone są równolegle do osi walca listwy (noże), które wystają o 3 do 5 centimetrów nad jego powierzchnię. Noże są zwykle z miękkiéj stali (bessemerowskiéj), lub z nastalowanego żelaza; w wyjątkowych tylko razach używają noży bronzowych. Prostopadle pod walcami wpuszczony jest w pień tak zwany garb, który składa się z pewnéj liczby szyn o wystających ostrzach, z tego samego materyjału co i noże na walcu.

Aby zapobiedz wyrzucaniu massy papiérowéj podczas ruchu walca, część kadzi przykrytą jest daszkiem czyli płaszczem. Na obydwóch końcach płaszcza pozostawiona jest przestrzeń trójścienna *u*, która zamiast ściany opatrzona jest od strony walca, siatką drucianą. Jeżeli chodzi o mycie massy papiérowéj w holendrze, to walec wprowadza się w szybki ruch, mokra massa pada na siatki, a nieczysta woda przechodząc przez nie, spływa otworami *g g*. Po ukończoném myciu zamyka się rurę doprowadzającą wodę, a siatki nakrywa się zasuwami *k*, *k*, aby woda z massy nie uchodziła. Robota w holendrze odbywa się w następujący sposób: najprzód napełnia się kadź potrzebną ilością wody i wrzuca się pokrajane szmaty; następnie wprowadza się walec w ruch z chyżością 100 do 150 obrotów na minutę. Noże bijąc silnie o wodę porywają szmaty w przestrzeń pomiędzy walcem a garbem, rozdzierają je skutkiem działania nożów górnych i dolnych i wyrzucają na najwyższy brzeg garbu. Ztąd spływa massa po pochyłéj ścianie, a zmięszawszy się z massą znajdującą się w najbliższéj części kadzi wywołuje prąd, który sprowadza ciągle massę ku stronie *y* walca. Tym sposobem osięga się podwójny skutek, bo nietylko, że szmaty będąc w ciągłym ruchu nie mogą na dno opaść, ale nadto wszystkie dostają się ciągle pod walce. Z początku ustawia się walec w ten sposób, aby pomiędzy nim a garbem pozostawić potrzebny przedział. Wówczas szmaty zostają tylko cokolwiek rozdrobnione, a głównie wymyte, przyczém naturalnie siatki są otwarte. Następnie opuszcza się cokolwiek walec, aby mycie połączyć z dokładniejszém rozdrobnieniem, a wreszcie zbliża się walec o ile możności do garbu, zasuwa się siatki, wstrzymuje się przypływ wody i przerabia szmaty tak długo, dopóki nie zostaną dostatecznie zmiażdżone.

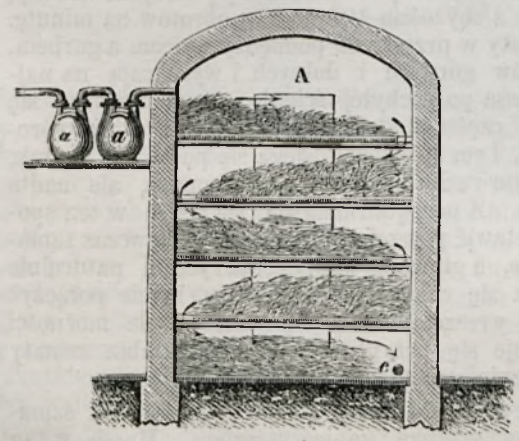
Robota w piérwszym holendrze trwa około dwóch godzin: krócéj jeżeli szmaty są miękkie i czyste, dłużéj jeżeli są grubsze i zanieczyszczone. Massę w ten sposób otrzymaną spuszcza się albo do drugiego holendra, lub téż poddaje się bieleniu.

W nowszych czasach wszedł w użycie holender Debié, Granger i Pasquier, który zaoszczędza siłę przy miażdżeniu szmat za pomocą innego rozkładu pracy, jaki ma miejsce w dawnym holendrze. W tym ostatnim, rozdrobnienie włókien odbywa się w czasie przejścia ich pomiędzy nożami garbu, a nożami obracającego się walca, który ruchem swoim naprowadza massę. Tu właśnie siła się traci, ponieważ znaczna część massy nie przechodzi pomiędzy ostrzami noży, lecz dostaje się w przestrzeń pomiędzy samemi nożami i zostaje wyrzucaną bez skutku na drugą stronę walca. Zresztą znacznéj siły potrzeba, by całą zawartość kadzi w obrotowy ruch wprawić, siły, która się wszakże nie spożytkowywa. Laspermonti Sagebien oznaczyli tę stratę. Przy całkowitém napełnieniu skrzyni wodą nie 8, jak zwyczajnie, lecz potrzeba siły 10 koni do wprawienia w ruch przyrządu. Właściwość ulepszenia w holendrze Debié, Granger i Pasquier polega na tém, że nie cała massa wprawia się w ruch, lecz tylko część, która może być ze skutkiem pomiędzy nożami zmiażdżoną. Walec jest mniejszy i wyżéj umieszczony. Górna część garbu wystaje cokolwiek nad massę, która po wygiętéj powierzchni za pomocą elewatora z łapami doprowadzaną jest jednostajnie i wolno pod noże. Przy zastosowaniu takiego urządzenia oszczędza się 20—25% siły. Prócz tego ruch całéj massy jest jednostajniejszy, niż w dawnym holendrze.

Jeżeli szmaty nie były poprzednio bielone a ma się otrzymać piękny biały papiér, to należy wybielić massę papiérową, otrzymaną z piérwszego holendra. Bielenie uskutecznia się chlorem, wodą chlorową, lub wreszcie chlorkiem wapna i innemi bielącemi solami. Używając do bielenia chlorku wapna, można bielić w holendrze lub zewnątrz niego. Bielenie chlorem szkodzi tylko wówczas mocy i tęgości papiéru, jeżeli działa się nim zbyt długo, gdyż włókna stają się tym sposobem kruche, lub jeżeli się nie wydali nadmiaru chloru i utworzonego kwasu solnego przez mycie i użycie tak zwanego antichloru.

Chcąc bielić gazowym chlorem wprowadza się chlor otrzymany we wiadomy sposób najprzód do butli z wodą *a a* (fig. 203), a następnie do drewnianéj izby *A*, w któréj wilgotna massa rozpostarta jest na kilku półkach. Półki te opatrzone są otworami, któremi przechodzi chlor, tak jak oznaczają strzałki w załączonym rysunku. Nadmiar chloru uchodzi otworem *c* do zbiornika, w którym znajduje się także massa papiérowa, którą tym sposobem przygotowuje się do bielenia. Massę w ten sposób wybieloną wydobywa się bocznemi otworami z izby, wymywa się wodą, zobojętnia sodą, potażem lub zgniłym moczem i stosownie do potrzeby traktuje się antichlorem. Na 100 kilogramów massy liczą zwykle 2,5—5 kilogr. soli kuchennéj, do otrzymania chloru. Jeżeli bielenie odbywa się za pomocą chlorku wapna, którego biorą zwykle 1—2 kilogrm. na 100 kilogrm. massy, to najprzód rozpuszcza się chlorek wapna w wodzie, a następnie wytrawia się massę tym rozczynem. Chlorek wapna działa silniéj, jeżeli się doda nieco kwasu siarczanego lub

Fig. 203.



solnego. Ponieważ nadmiar kwasu siarczanego może łatwo być powodem zbytecznego osłabienia włókien, przeto w nowszych czasach zaczęto używać kwasu węglanego do rozkładu chlorku wapna. O r i o l i radzi używać do bielenia massy papiérowéj podchloronu glinu (którego roztwór pod nazwą płynu W i l s o n a od dawna jest znany). Preparat ten ma działać bieląco skutkiem naozonowanego tlenu, przyczém tworzy się chlornik glinu ($Al_2Cl_6O_3=3O+Al_2Cl_6$). Na wzmiankę także zasługuje sposób bielenia podany przez V a r r e n t r a p p a za pomocą podchloronu cynku (znanego pod nazwą płynu V a r r e n t r a p p a). Do chlorku wapna dodaje się siarczanu cynku lub lepiéj chlorku cynku, w piérwszym razie osadza się gips i tlenek cynku, a kwas podchlorawy pozostaje w roztworze; w drugim razie zmięszany z chlorkiem wapnia. Przy bieleniu massy papiérowéj bezpieczniéj jest używać do rozkładu chlorku wapna, chlorku cynku zamiast kwasów mineralnych, które łatwo niszczą włókna roślinne. Jeżeli się używa witryjolu cynkowego, to (przy gotowym papiérze) można pozostawić powstały gips i tlenek cynku zmięszane z włóknem.

Dla oddalenia chloru i zobojętnienia utworzonego kwasu solnego po wybieleniu massy papiérowéj, dodaje się przy następującém myciu nieco wody, potażu lub najlepiéj antichloru, gdyż resztki chloru nie mogą być samém myciem wydalone z materyi organicznych. Jako antichloru używano dotychczas głównie siarkonu sodu, chlorku cyny, podsiarkonu sodu i gazu oświetlającego. Cząstka siarkonu sodu ($Na_2SO_3+7H_2O$) oddala cząstkę chloru (Cl_2), przyczém tworzy się kwas solny i siarczan sodu. Zwykle używa się siarkonu zmięszanego z węglanem sodu dla zobojętnienia powstałego kwasu solnego. Siarczan sodu i chlorek sodu wydala się z massy myjąc ją w płóczce. Daleko tańszy siarkon wapnia może być także użyty, jako antichlor. Cząstka soli cynowéj ($SnCl_2+2H_2O$) zabiera także cząstkę chloru (Cl_2), i przechodzi w chlornik cyny ($SnCl_4$). Soli cynowéj używa się w roztworze kwaśnym. Po skończoném działaniu dodaje się tyle węglanu sodu, ile jest potrzeba do zobjętnienia kwasu solnego. Cząstka podsiarkonu sodu ($Na_2S_2O_3+5H_2O$) pochłania 4 cząstki chloru, przyczém tworzy się siarczan sodu, kwas solny i siarczany. Także sól wapienna może być użyta jako antichlor. Od kiedy fabryki sody otrzymują ogromne ilości podsiarkonu sodu jako produktu ubocznego, tani ten preparat stał się nieoszacowanym materyjałem do wydzielania resztek chloru z massy papiérowéj. W nowszych czasach (1868 r.) J. K o l b zastąpił skutecznie podsiarkon sodu amonijakiem. Co się zaś tyczy użycia gazu oświetlającego do oddalenia chloru z massy papiérowéj, to sposób ten podany został najpiérw w roku 1818 przez U f f e n h e i m e r a, który go używał skutecznie w swéj papiérni w Guntramsdorf w Austryi. Kto wié czy benzol, fotogen, eter naftowy i inne podobne węglowodory nie dałyby się użyć do uwalniania massy papiérowéj od chloru?

Po wymyciu i wybieleniu massa papiérowa przechodzi do drugiego holendra, który różni się od piérwszego większą ilością noży na walcu i na garbie, węższym przedziałem pomiędzy temi częściami i szybszym obrotem walca. W drugim holendrze włókna powinny być dokładnie i jednostajnie rozmiażdżone, co się najlepiéj poznaje po tém, że przy przelewaniu nie widać grudek i że za dodaniem wody massa zamienia się na płyn mléczny.

Pomimo najstaranniejszego chemicznego bielenia massa papiérowa nie jest zupełnie białą i posiada odcień żółtawy, który się usuwa za pomocą niebieszczenia. W tym celu dodaje się do massy przed zupełném jéj zmieleniem w drugim holendrze, małą ilość niebieskiéj farby: ultramarynu, błękitu paryzkiego, indyga, błękitu anilinowego (dawniéj używano szmalty i innych farb kobaltowych). Częstokroć dodaje się farby w takim stosunku, że massa papiérowa nabiéra sama lekkiego odcienia niebieskiego. Na 100 kilogrm. suchéj massy używa się stosownie do stopnia zabarwienia 0,5—1,5 kilogrm. ultramarynu.

W wielu razach, szczególnie przy wyrobie papiéru maszynowego, zniebieszczoną massę poddaje się tak zwanemu klejeniu w samym holendrze. Sposób ten nosi nazwę klejenia w kadzi. Klejenie massy papiérowéj zamiast pojedynczych arkuszy przedstawia niejakie korzyści, bo nietylko że się opuszcza klejenie jako oddzielną czynność, która kosztowała wiele czasu i pieniędzy, ale nadto klejenie tego rodzaju jest daleko jednostajniejsze, bo przejmuje całą massę. Przeciwnie, papiér klejony w arkuszach składa się z trzech warstw: z dwóch zewnętrznych klejonych i jednéj wewnętrznéj nieklejonéj, skutkiem czego papiér taki w miejscach gdzie górna warstwa została wytartą, zaléwa. Zwykły kléj nie może być użyty do klejenia massy papiérowéj, gdyż mógłby łatwo uledz zgniciu przez czas, nim się otrzyma zupełnie wykończony arkusz papiéru. Klejenie zaś roślinne okazało się bardzo korzystne, a polega ono na utworzeniu żywiczanu glinu (*Aluminium pinat*). Wszystkie przepisy polegają na otrzymaniu mydła żywicowego, które się następnie rozkłada w holendrze za pomocą ałunu lub siarczanu glinu. Mączka (skrobia), którą się zwykle dodaje, ma podrzędne znaczenie w przyrządzaniu kleju roślinnego i można jéj zupełnie nie używać. W ogóle jednak mączka zgęszcza cokolwiek płyn, skutkiem czego osad żywiczanu glinu powstały za dodaniem roztworu ałunu, opada wolniéj i łączy się dokładniéj z włóknem, prócz tego domięszka mączki zmniejsza potrzebną ilość kleju.

Do mniéj mocnych papiérów używa się zwykłego białego mydła (najlepiéj mydła olejowego, którego bierze się 3 kilogramy na 100 kilogrm. massy papiérowéj i rozkłada się równą ilością ałunu). W tym razie tworzy się palmitan i olejan glinu, które wypełniają pory papiéru i zapobiegają wsiąkaniu płynów. Do papiérów średniéj mocy i tęgości używa się jednocześnie mydła żywicowego i olejowego. Mydło woskowe (otrzymane przez gotowanie białego wosku w sodzie gryzącéj) skutkiem swéj białości używa się tylko niekiedy, jeżeli chodzi o otrzymanie białego papiéru. W miejsce żywiczanu glinu można także używać innych podobnych rozpuszczalnych połączeń do otrzymania kleju roślinnego, tak np. żywiczanu cynku, który się tworzy dodając do zwykłego mydła żywicowego zamiast ałunu, witryjolu cynkowego lub chlorku cynku. Część ałunu może być z korzyścią zastąpiona mianowicie do wyrobu papiéru rysunkowego, siarczanem magnezu (z kizerytu).

a) *Papiér ręczny.*

Przeprowadzenie massy papiérowéj rozrobionéj wodą w arkusze, uskutecznia się przez: 1) rozpostarcie massy w cienką jednostajną warstwę; 2) przez osuszenie warstwy połączone ze zgęszczeniem massy. Wodę można oddalić za pomocą trzech sposobów, a mianowicie przez przecedzenie, za pomocą ciśnienia, a wreszcie przez odparowanie.

Różnica i porządek tych trzech sposobów osuszania, leży w naturze rzeczy. Wilgotna papiérowa massa traci z łatwością wodę, jeżeli znajduje się w odpowiednich warunkach, tak np. na siatce lub podobnym przyrządzie, który zatrzymuje włókna. Tym sposobem tylko nieznaczna ilość wody może być wydaloną z massy, gdyż włókna zbite w rodzaj pilśni zatrzymują znaczną jéj ilość skutkiem swéj włoskowatości. Poddając pozostałą na siatce massę wysuszeniu wprost przez wyparowanie otrzymałoby się papiér dziurkowaty, słaby, z powierzchnią chropowatą, a nadto czynność ta wymagałaby bardzo wiele czasu. Niedogodność tę usuwa się poddając miękką papkę osuszoną cokolwiek na siatkach, coraz silniejszemu ciśnieniu, skutkiem czego włókna zostają do siebie zbliżone i powierzchnia się wygładza.

Ostatek wody, który nie mógł być wytłoczony, wydala się przez odparowanie (suszenie).

Piérwszą czynnością, która ma na celu przeprowadzenie massy w papiér jest czerpanie, przyczém płynną massę wyléwa się w cienkiéj warstwie na powierzchnię dziurkowatą, przez którą większa część wody przecieka (przecedza lub filtruje się). Massa papiérowa spływa albo wprost do kadzi, z któréj się czerpie lub téż do osobnego zbiornika, w którym może być dłuższy czas przechowywana. Kadź czerpalna jest okrągłém lub czworobocznem podłużném naczyniem drewnianém, wyłożoném płytami ołowianemi i spoczywającém na silnych belkach. Obok kadzi stoi robotnik zajęty czerpaniem. W poprzek kadzi znajduje się deska zwana mostem, a obok niéj, pod pewném nachyleniem, mostek służący do szybkiego posuwania form ku mostowi. Most opatrzony jest prostopadłą podstawą służącą do opierania form. W czasie czerpania ogrzewa się massę w kadzi.

Ważném ulepszeniem kadzi jest połączenie jéj z przyrządem zwanym łapką, który usuwa gruzły i bryłki z massy papiérowéj, a oprócz tego napełnia kadź świeżą massą. Przyrząd ten składa się z cylindra dziurkowatego stojącego w kadzi, w którym obraca się skrzydlata oś. W miarę jak massa z kadzi zostaje wyczerpywaną, świeża jéj część dostaje się za pomocą pompy do dziurkowatego cylindra, z którego skrzydlata oś przesuwa ją do kadzi, zatrzymując gruzły i większe bryłki.

Formy używane do czerpania massy są tkaninami lub plecionkami z drutu metalowego, i tak urządzone, że woda z łatwością przez nie przecieka nie przepuszczając massy. Dwa są rodzaje form a mianowicie:

1) formy żłobkowane, których krata złożona jest z równoległych drutów. W pewnych odstępach oznaczonych listwami poprzecznemi, druty połączone są w poprzek również drutami, które leżąc wyżéj od saméj siatki, tworzą cieńsze miejsca okazujące się, jako jasne linije gdy się przez taki papiér patrzy do światła. Papiér otrzymywany na takich formach nosi nazwę papiéru żłobkowanego, który zaliczyć należy do średnich i niższych gatunków, gdyż przy jego wyrobie chodzi więcéj o czas niż o gładkość powierzchni;

2) formy welinowe nie składają się jak formy żłobkowane z plecionki, lecz z cienkiéj tkaniny z drutów mosiężnych utkanéj na warsztacie tkackim. Papiér otrzymany na tych formach posiada powierzchnię drobnoziarnistą, gładką, która za pomocą prasowania i satynowania nabrać może większéj gładkości, a nawet połysku. Patrząc przez papiér welinowy do światła, powierzchnia jego wydaje się zupełnie jednostajną i nie widać na nim, jak na papiérze żłobkowanym, jaśniejszych i ciemniejszych linii.

Tak papiér żłobkowany, jako téż welinowy częstokroć opatrzony jest znakiem fabrycznym, firmą, herbem i t. p. Znak ten (zwany wodnym) z drutu kładzie się na formie tak, że warstwa massy jest w tém miejscu cieńszą a tém samém więcéj przeświecającą. Pokrywa formy tworzy brzeg i oznacza wielkość i kształt arkusza papiéru czerpanego z formy; jéj wysokość zaś oznacza znów ilość massy, która może się w formie pomieścić. Pilśń używana w papiernictwie nie jest zwykłą pilśnią do kapeluszy. Jest to poprostu gruba, wielka, kiprowana tkanina wełniana nie strzyżona i tylko lekko wałkowana.

Do roboty przy kadzi potrzebni są dwaj robotnicy: jeden który czerpie papiér z kadzi, a drugi który otrzymane arkusze odkłada i układa je pomiędzy pilśnią. Massę znajdującą się w kadzi mięsza się od czasu do czasu. Robotnik bierze w obiedwie ręce w środku węższego boku formę opatrzoną pokrywą, zanurza ją pionowo w massę, obraca poziomo, wyjmuje ją, wstrząsa kilka razy, aby woda mogła łatwiéj spłynąć i aby zrzucić nadmiar massy i wsuwa ją na mostek. Następnie

bierze drugą formę, która leży już przygotowana na moście i czerpie drugi arkusz. Tymczasem drugi robotnik układa arkusz piérwszéj formy na pilśni. W tym celu opiéra na kilka sekund formę pionowo o podporę, aby woda spłynęła, kładzie ją następnie odwrotnie na pilśni, ugniata cokolwiek i podnosi wreszcie formę, przyczém arkusz pozostaje na pilśni. Próżną formę oddaje piérszemu robotnikowi, drugi robotnik nakrywa piérwszy arkusz pilśnią, kładzie na nią drugi i t. d. Zręczny robotnik może przez dzień wyczerpać 5000 arkuszy.

Skoro ilość otrzymanych arkuszy utworzy stos pewnéj wysokości zwany pauszte m, górny arkusz nakrywa się pilśnią, na nią kładzie się deskę i cały stos idzie pod prassę. Ilość arkuszy w pauszcie wynosi zwykle 181 (zwykle przyjmują, że trzy pauszty dają $181 \times 3 = 543$ arkuszy, 20 liber = 480 arkuszy klejonego, a 500 arkuszy nieklejonego papiéru). Prasowanie zwiększa moc i połysk papiéru. Susząc arkusz wprost po czerpaniu otrzymałoby się papiér miękki, gębczasty i zalewający. Prasowanie przeto nietylko że oddała wodę, ale nadto zgęszcza massę papiérową.

Samo prasowanie nie wystarcza do zupełnego wydalenia wody, należy papiér suszyć, co się uskutecznia zawieszając na sznurach arkusze w przewiewnych miejscach (na strychach lub w osobnych suszarniach). Dla zaoszczędzenia miejsca zawiesza się razem dwa do pięciu arkuszy.

Wprawna robotnica może w godzinę porozwieszać 800 do 900 warstw dwu lub pięcio arkuszowych czyli 1600—4500 arkuszy, a po wysuszeniu zdjąć takąż samą ilość.

Wysuszone arkusze, jeżeli nie były poprzednio klejone w kadzi, są słabe, zalewają, zowią się papierem nieklejonym i mogą być użyte jako bibuła i jako papiér pakowy i drukarski. Chcąc go użyć do pisania lub rysunku, należy go poprzednio kleić. Klejenie papiéru ma na celu pory jego wypełnić takiém ciałem, w które wilgoć nie wsiąka i które niszczy jego włoskowatość: jedném słowem, ma na celu złączyć ściśléj włókna z których papiér się składa, a tém samém nadać arkuszowi moc większą. Zwykły kléj nie może być w tym razie użyty, gdyż w zetknięciu z wodą chociaż suchy, znów mięknie. Tę niedogodność można usunąć dodając do kleju rozpuszczalnéj soli glinu, jako to ałunu, siarczanu glinu. Tym sposobem kléj zostaje od szybkiego zepsucia uchroniony i zmieniony (podobnie jak skóra zwierzęca w białoskórnictwie pod wpływem soli glinowych), a zaschnąwszy na papiérze, pod wpływem wody nie mięknie i nie rozmazuje się. Fabrykanci papiéru przyrządzają sami kléj, gotując skopie nogi i odpadki z garbarń dopóty, dopóki wszystkie części rozpuszczalne nie zostaną wyciągnięte; wodę klejową ściąga się, przecedza i dodaje ałunu. Robotnik bierze naraz 80—100 arkuszy, zanurza w kleju i porusza tak, aby obiedwie strony arkusza napoiły się cieczą. Wprawny robotnik klei w 12 godzinach 40—50000 arkuszy. Suszenie klejonego papiéru powinno się odbywać w przewiewnych miejscach i to ani zbyt szybko, ani zbyt powoli.

Wyprasowany i wysuszony papiér musi otrzymać apreturę nim zostanie puszczony w handel, nie jest jeszcze bowiem dostatecznie gładki i zawiera wiele zanieczyszczeń. Także należy go przeliczyć i odpowiednio złożyć. Piérwszą czynnością w tym celu jest czyszczenie. Przez wprowadzenie łapki w papiernictwie czyszczenie zostało znacznie ułatwione, a w niektórych razach jest zupełnie zbytecznem. Oczyszczony papiér przebiera się i składa, a czynność odbywa się tak szybko, że wprawny robotnik może w godzinę przeliczyć 8—15,000 arkuszy. Papiér składa się w arkusze lub pół arkusze, 24 arkuszy klejonego, a 25 nieklejonego papiéru tworzą librę; 20 liber tworzą ryzę, 10 ryz stanowią belę. Dolna i górna libra każdéj ryzy złożone są zwykle z arkuszy wybrakowanych. Dla nadania

papierowi powierzchni o ile możności gładkiéj, prasuje się arkusze kilkakrotnie (prasowanie suche), przyczém za każdym razem kładzie się arkusz w innym kierunku. Wszystkie niemal papiéry są po wyprasowaniu gotowym towarem, tylko najprzedniejsze gatunki (papiér listowy) wygładza się nadto za pomocą satynowania. Satynuje się albo w prassie, lub za pomocą przyrządu walcowatego (maszyny do satynowania). Papiéry znajdujące się w handlu dzielą się na trzy gatunki, a mianowicie:

A. Papiéry do pisania i rysunkowe. Papiér do pisania dzieli się na niższe gatunki czyli papiéry konceptowe, średnie czyli kancelaryjne i przednie do których zaliczają papiéry pocztowe, listowe i welinowe.

B. Papiéry drukarskie, które się dzielą na papiér drukarski do użytku drukarń ze wszystkiemi odmianami, jako to papiér konceptowy drukarski, kancelaryjny drukarski, pocztowy drukarski, welinowy drukarski, następnie papiér na banknoty, papiér na miedzioryty i wreszcie papiér jedwabny używany do zawijania przedmiotów złotych i srebrnych i do przekładania miedziorytów.

C. Bibułę i papiéry do opakowań. Bibuła nie jest klejona; najlepsze gatunki służą do filtrowania. Papiér pakowy jest w połowie klejony, a najpospolitszemi jego gatunkami są: papiér słomiany do obwijania głów cukru i t. p.

b) *Papiér maszynowy.*

Otrzymywanie papiéru z massy rozrobionéj wodą czerpiąc ją formami jest robotą prostą, a jednakże wymaga tyle czasu, że starano się robotę ręczną zastąpić mechaniczną. W usiłowaniach wprowadzenia maszyn do wyrobu arkusza papiéru, trzymano się dwóch mianowicie zasad. Według jednéj starano się wyrabiać arkusze zwykłéj wielkości, a sposób ten głównie polegał na dawnéj metodzie; według drugiéj starano się otrzymać długą wstęgę papiérową o zmiennéj szerokości, którą następnie jako gotowy papiér cięto na arkusze. Z wielu maszyn okazały się najodpowiedniejszemi maszyny o prostéj formie, za pomocą których można jedynie wyrabiać lepsze papiéry.

Maszyna, któréj zadaniem jest massę z holendra zamienić na papiér dowolnéj długości i oznaczonéj szerokości, ma następujące czynności do wypełnienia:

1) massę przez dodawanie wody rozcieńczyć do odpowiedniéj gęstości;

2) uwolnić massę za pomocą łapki od gruzłów;

3) zasilać za pomocą regulatora zbiorniki massą tak, aby otrzymać papiér o żądanych własnościach, a szczególnie równéj grubości. Massę rozprowadza się w warstwę równą szerokości papiéru, który się ma otrzymać;

4) zrównać i zaostrzyć brzegi rozpostartéj massy;

5) wysuszyć o ile możności otrzymany papiér, za pomocą próżni i prass;

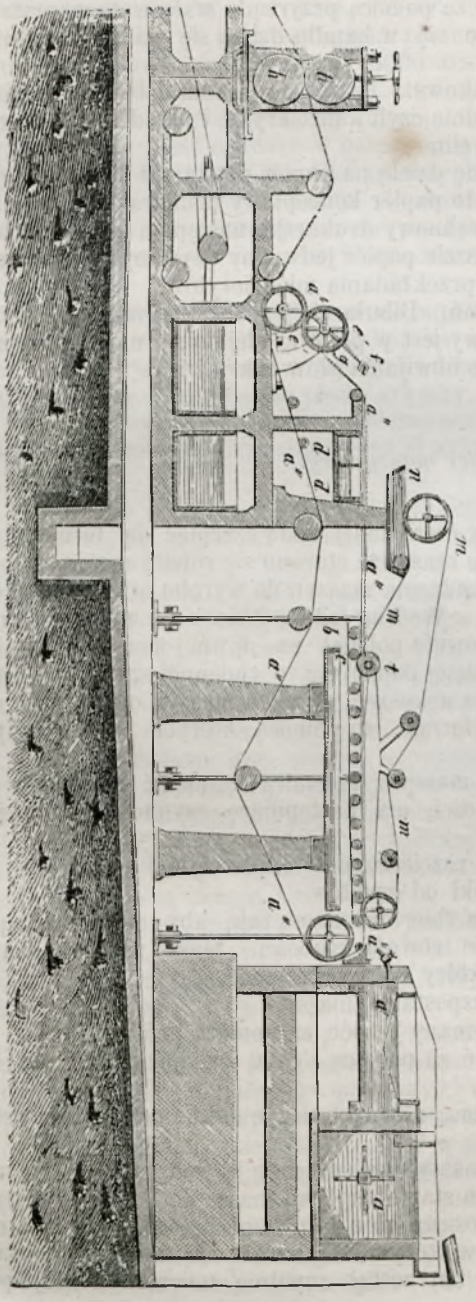
6) pozostałą jeszcze wodę oddalić za pomocą ciepła, zwijając papiér na cylinder ogrzany parą;

7) gotowy papiér pociąć za pomocą osobnych nożyc mechanicznych na arkusze żądanéj wielkości.

Po dostatecznem rozdrobnieniu massy rozcieńcza się ją wodą za pomocą mięszadeł, aż do żądanéj gęstości. W tym stanie dopływa massa do łapki. Przyrząd ten składał się piérwotnie z cylindra mosiężnego u dołu zamkniętego, który opatrzony był bardzo drobnemi otworami i w którym znajdowało się mięszadło obracające się szybko. Z czasem przyrząd ten został zupełnie zmieniony. Najlepsza

łapka konstrukcyi Mannhardta i Steinera z Monachium, która zatrzymuje gruzły i piasek daleko dokładniéj, niż wszystkie inne przyrządy tego rodzaju. Massa papiérowa oczyszczona w łapce, przechodzi do maszyny papiérowéj. Aby massa dopływała regularnie na formy i w takiéj ilości, jaka jest potrzebna do wyrobu jednego arkusza, używa się tak zwanego regulatora, który jest przyrządem nieodzownie potrzebnym przy każdéj maszynie papierowéj.

Fig. 204

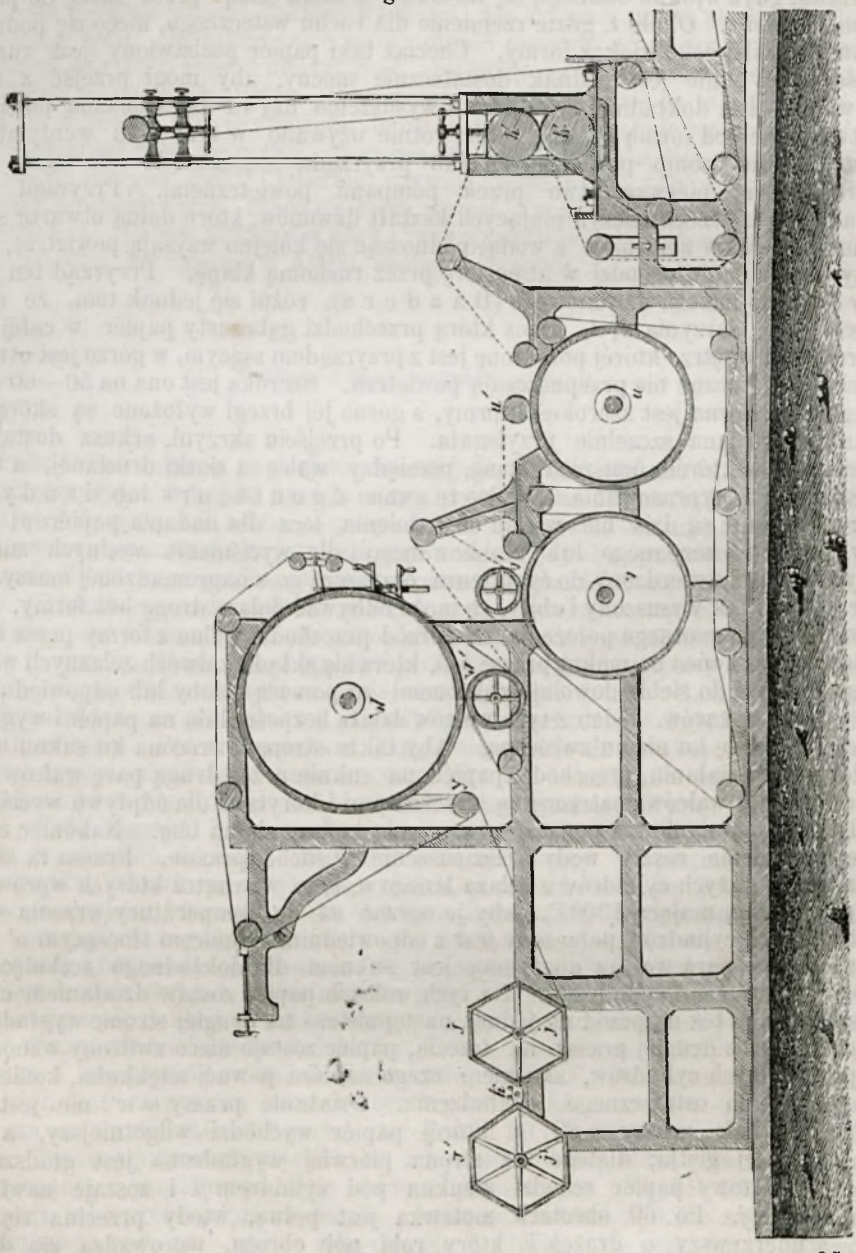


Figury 204 i 205 przedstawiają maszynę w przecięciu pionowém. Rysunek z powodu swéj długości podzielony jest na dwie części tak, że figura 205 jest dalszym ciągiem fig. 204. Maszyna wprowadzająca cały przyrząd w ruch, jest opuszczoną.

Massa papiérowa przeszedłszy przez łapkę *a*, dostaje się do wązkiego koryta *a'* a ztąd za pomocą regulatora do maszyny papiérowéj. Forma *a''* *a''* składa się podobnie jak formy welinowe z siatki metalowéj, któréj górna część przez całą szerokość podparta jest szeregiem walców miedzianych, które jéj nadają powierzchnię zupełnie poziomą. Płaska powierzchnia siatki ma 3—4 mtr. długości, a 1—16 mtr. szerokości. Dolna część formy *a''* wyciągnięta jest za pomocą kilku walców w zygzaki o tępych kątach. Walce leżące obok regulatora są do siebie zbliżone, następne umieszczone są w większych odstępach. Forma posiada ruch podwójny, najprzód w kierunku jéj długości, skutkiem którego powstały arkusz posuwa się coraz daléj, a próżne części siatki pokrywają się świeżą massą papiérową i powtóre ruch trzęsący w kierunku jéj szerokości dla łatwiejszego odpływu wody i dla jednostajniejszego rozdzielenia massy na formie (dlatego też przyrząd ten nosi nazwę trząski *Schüttelmaschine*). Aby módz według upodobania wyrabiać papiér

o dowolnéj szerokości znajdują się na formie dwie równoległe listwy, za pomocą których można ograniczyć przestrzeń, po któréj ma się massa rozpościerać. Dla regulowania grubości papiéru znajdują się w miejscu, w którém massa wypływa na maszynę, dwie mosiężne listwy, których dolne krawędzie w odpowiedniém są oddale-

Fig. 205.



niu od formy. Po obydwóch stronach formy znajdują się rzemienie *m*, *m*, których zadaniem jest prostowanie i gładzenie brzegów papieru. Rzemienie te wyrównywają brzegi. W naczyniu *n* znajduje się woda, która płócze rzemienie i uwalnia je od nagromadzonéj massy papiérowéj.

Massa spływająca ze zbiornika na formę tworzy natychmiast bardzo cienką warstwę, gdyż włókna osadzają się na siatce, a woda ścieka przez siatkę do podstawionéj kadzi *c*. Około *t*, gdzie rzemienie dla ruchu wstecznego, nieco się podnoszą, arkusz schodzi cokolwiek z formy. Chociaż taki papiér pozbawiony jest znacznéj części wody, nie jest jednak dostatecznie mocny, aby mógł przejść z formy na walce. Dla dokładniejszego przeto wysuszenia używa się ciśnienia powietrza, wytwarzając pod formą próżnię. Pierwotnie używano w tym celu wentylatorów, następnie zaś pomp powietrznych lub przyrządu ssącego (dzwonowego), który zasługuje na piérwszeństwo przed pompami powietrznemi. Przyrząd ssący składa się z trzech naczyń mających kształt dzwonów, które dolną otwartą stroną zanurzone są w zbiorniku z wodą; podnosząc się kolejno wsysają powietrze, które przy ich opadaniu uchodzi w atmosferę przez ruchomą klapę. Przyrząd ten podobny jest do miecha dzwonowego (B a a d e r a), różni się jednak tém, że działa odwrotnie. Skrzynia *d*, *d*, przez którą przechodzi gąbczasty papiér w całéj swéj szerokości i wnętrze któréj połączone jest z przyrządem ssącym, w górze jest otwartą, a ściany jéj boczne nie przepuszczają powietrza. Szeroką jest ona na 50—60 ctim., długość jéj równa jest szerokości formy, a górne jéj brzegi wyłożone są skórą, aby tkanina dróciana szczelnie przylegała. Po przejściu skrzyni, arkusz dostaje się w miejsce, w którém opuszcza formę, pomiędzy walce z siatki drócianéj, a to dla zgęszczenia i wyprasowania. Walce te zwane é g o u t t e u r s lub d a n d y r o l l e r s używane są dziś nie w celu odwodnienia, lecz dla nadania papiérowi pozorów papieru czerpanego lub żłobkowanego i dla wyciśnienia wodnych znaków. Strychulec przytwierdzony do égoutteura, oczyszcza go z nagromadzonéj massy. Papiér jest już tak wysuszony i zbity, że może odbywać dalszą drogę bez formy, która powraca do piérwotnego położenia. Najprzód przechodzi wolno z formy przez sukno pilśniowe bez końca na mokrą prassę *h*, *h*, która się składa z dwóch żelaznych walców mogących być do siebie dowolnie zbliżonemi za pomocą śruby lub odpowiednio zawieszonych ciężarów. Jeden z tych walców działa bezpośrednio na papiér i wygładza po części stronę ku niemu zwróconą. Aby także strona zwrócona ku suknu uległa podobnemu działaniu, przechodzi papiér na suknie przez drugą parę walców *h' h'*. Obiedwie pary walców opatrzone są strychulcami i korytami dla odpływu wyciśniętéj wody. Odwadnianie za pomocą prasowania kończy się na tém. Nakoniec następuje wydzielenie reszty wody przez suszenie w suchéj prassie. Prassa ta składa się z trzech dużych cylindrów z żelaza lanego *u*, *v*, *w*, wewnątrz których wprowadza się parę wodną mającą 130° C., aby je ogrzać aż do temperatury wrzenia wody. Każdy z tych cylindrów połączony jest z odpowiednim cylindrem tłoczącym *u' v' w'*, a każda zaś para walców opatrzoną jest suknem dla dokładnego zetknięcia się papieru z gorącemi cylindrami. Na tych walcach papiér zostaje działaniem ciepła osuszony, jako też najprzód na jednéj, następnie zaś na drugiéj stronie wygładzony. Przechodząc z drugiéj prassy na trzecią, papiér zostaje nieco zwilżony wznoszącą się parą dolnych cylindrów, skutkiem czego nabiéra pewnéj miękkości, koniecznie potrzebnéj do ostatecznego wygładzenia. Działanie prassy *w w'* nie jest tak skuteczne, jak prassy *v v'*, z któréj papiér wychodzi wilgotniejszy, a tém samém więcéj giętki; dlatego też strona piérwiéj wygładzona jest gładszą od drugiéj. Gotowy papiér schodzi z sukna pod cylindrem *y* i zostaje nawinięty na motewkę *j*. Po 60 obrotach motewka jest pełną, wtedy przecina się papiér, a uderzywszy o drążek *k*, który robi pół obrotu, wprowadza się drugą

motewkę)' w miejsce piérwszéj i nawija się nowy zwój papiéru. Papiér przechodząc z suchéj prassy na motewkę, zostaje w kierunku swéj długości pokrajany na kilka części, a tém samém nawija się kilka węższych pasów obok siebie.

Papiér otrzymany w ten sposób idzie do handlu w kształcie zwojów czyli rulonów i używanym bywa do przygotowania obić pokojowych, do rysunku i t. p., lub też bywa cięty na arkusze żądanéj wielkości. Do krajania używa się czasem dużego ręcznego noża. W takim razie należy obwód motewki przez przedłużenie lub skrócenie ramion w ten sposób umiarkować, aby każdy jéj obrót dawał pewną liczbę arkuszy i jak najmniéj odpadków. Zwój papiéru znajdujący się na takiéj motewce, przecina się w prostéj linij równoległéj do osi motewki i rozkłada się go na stole. Stos papiéru przykrywa się deską, którą się przyciska z pewną siłą i rozcina się papiér podług brzegów deski. Obecnie używają powszechnie do rozcinania papiéru nożyc mechanicznych, które się łączy wprost z maszyną papiérową lub też ustawia osobno. Papiér ułożony w libry i ryzy wyrównywa się jeszcze na brzegach, do czego używają, szczególnie w Anglii, osobnych maszyn.

c) *Tektura i inne gatunki papiéru.*

Grube arkusze massy papiérowéj, znanéj powszechnie pod nazwą t e k t u r y, mogą być otrzymane w trojaki sposób a mianowicie: albo 1) czerpiąc arkusze grubości mającéj się otrzymać tektury (czerpana lub formowana tektura), albo 2) łącząc za pomocą prasowania świeżo czerpane arkusze papiéru (prasowana tektura), lub wreszcie 3) sklejając gotowe arkusze papiéru (klejona tektura).

1) Tektura czerpana czyli formowana jest najpośledniejszą, służy ona tylko do prostych robót tekturowych i do pakowania. Za materyjał surowy do fabrykacyi służą te szmaty, które nie mogą być przerobione na inne papiéry; prócz tego zrzynki introligatorskie, odpadki z papiérni, stary papiér i t. p. Szmaty krają się i mielą w holendrze na grubą massę, odpadki papiérowe rozmiękczają się w wodzie i mielą się miałko. Przed czerpaniem dodaje się zwykle do gotowéj massy gliny lub krédy; częstokroć aż do 25 proc. na wagę tektury. Czerpanie uskutecznia się za pomocą żłobkowanych form, które opatrzone są wysoką pokrywą, aby mogły zawierać wiele massy. Prasowanie pomiędzy pilśniami wykonywa się podobnie, jak przy wyrabianiu arkuszy. Ponieważ arkusze tektury nie powinny być złamane w środku, jak arkusze zwykłego papiéru, przeto zawiesza się je na sznurach za pomocą haczyków, które się wbija w końce arkusza lub kładzie się je płasko. Podczas sprzyjającéj pogody rozpościera się tekturę do suszenia na trawnikach. Suchą tekturę prasuje się i przepuszcza się przez walce. W ten sposób otrzymana tektura jest bardzo słaba i nader miękka, gdyż odwodnienie grubych arkuszy na formie nie daje się dokładnie uskutecznić. Ponieważ bardzo trudno jest tak wielką ilość massy rozdzielić jednostajnie na formie, przeto tego rodzaju tektura nie jest gładka i nie posiada wszędzie jednakowéj grubości. W nowszych czasach zaczęto wyrabiać za pomocą maszyny tekturę w kształcie zwojów (tekturę bez końca), ma ona zwykle 0,6—1,0 metra szerokości i 20 lub więcéj metrów długości.

2) Tekturę prasowaną wyrabia się z lepszych materyjałów. Formy używane do czerpania są zupełnie podobne do form papiérowych. Wyrób tektury różni się tylko tém od wyrobu papiéru, że do prasowania składa się kilka arkuszy grubego czerpanego papiéru i dopiéro nakrywa się je pilśnią. Do prasowania tektury

używają dwóch sposobów: albo kładzie się na pilśni jeden arkusz, a następnie przytłacza się każdy arkusz pojedynczo aż do żądanéj grubości, lub według drugiego sposobu, jeden robotnik trzyma tak długo formę przykrytą arkuszem, dopóki drugi zajęty czerpaniem nie przygotuje na innéj formie drugiego arkusza; wtedy piérwszy robotnik przewraca piérwszą formę na drugą i przygniata je. Po zdjęciu górnéj formy jeden arkusz spoczywa na drugim. Skoro dostateczna liczba arkuszy jest w ten sposób ułożona, składa się je razem na pilśni, przykrywając je także pilśnią. Sposób ten jest o tyle korzystniejszym, że skutkiem ciśnienia obydwóch form znaczna ilość wody zostaje wydzieloną i arkusze daleko suchsze dostają się na pilśń; 6—12 złożonych razem arkuszy łączy się następnie za pomocą prassy. Osobnego twardego gatunku prasowanéj tektury, zwanéj t e k t u r ą g l a n s o w n ą, używa się do prasowania i gładzenia zadrukowanych arkuszy. Massę, z któréj ma być otrzymana tego rodzaju tektura, zaprawia się w kadzi klejem. Częstokroć dodaje się trocin dębowych i palonego wapna. Wewnątrz tektury glansownéj daje się arkusz papiéru z grubszéj massy.

3) Tekturę klejoną otrzymuje się sklejając 2 do 15 arkuszy klejonego papiéru, do czego używa się zwykle rozgotowanéj mączki (krochmalu). Sklejone arkusze prasują się, a czasem satynują. Do tego rodzaju tektury należą niektóre gatunki tektury glansownéj, jak również tak zwany papiér B r i s t o l i I z a b e l l a, służący do malowania miniaturowego farbami wodnemi. Do fabrykacyi tego ostatniego gatunku używa się najlepszego papiéru welinowego klejonego. Gorsze gatunki klejonéj tektury otrzymuje się ze zwykłego papiéru drukarskiego nieklejonego, który pokrywa się z wierzchu papiérem klejonym. Używana w nowszych czasach do ozdób wypukłych tektura kamienna, otrzymuje się z massy papiérowéj zaprawionéj roztworem kleju, sproszkowanym cementem, gliną i krédą lub bielą barytową.

4) Tektura maszynowa z papiéru maszynowego przygotowana, ruguje z użycia przygotowywaną za pomocą czerpania i prasowania. Tak zwany papiér m a c h é używany do wyrobu pudełek, główek do lalek, figur F l e i s c h m a n n a (w Norymberdze), form cukrowych, cylindrów do bateryi galwanicznych, otrzymuje się w rozmaity sposób. Zwykle stary papiér gotuje się w wodzie, otrzymuje się tym sposobem papkę, którą uwolniwszy przez wytłoczenie od zbytecznéj wody, zaprawia się rozczynem kleju, gumą lub krochmalem i wyciska się w formach wysmarowanych oliwą. Po wyschnięciu, przedmioty w ten sposób otrzymane, macza się w oleju lnianym i praży się. Zwykle dodaje się do massy piasku, gliny, krédy lub spatu ciężkiego. Inny rodzaj p a p i é r m a c h é otrzymuje się z arkuszy zwykłego papiéru sklejonych mięszaniną kleju i krochmalu. W takim razie używa się modeli lub figur drewnianych, na które nakleja się jeden arkusz papieru po drugim. Po silném wysuszeniu na formach, otrzymywane przedmioty łączą się, polerują i t. p., a następnie lakierują.

Tekturę do krycia dachów przyrządza się ze zwykłéj tektury; w tym celu macza się ją w gorącéj smole z węgli kamiennych lub w mięszaninie téj ostatniéj i smoły zwyczajnéj, przysypuje się piaskiem i suszy się na powietrzu. Taka tektura używaną często bywa do krycia dachów na budynkach tymczasowych, gospodarskich i fabrycznych.

Papiér na wskroś zabarwiony otrzymuje się dwojakim sposobem: albo używa się zabarwionych szmat (papiér kolorowy naturalny, jak np. brunatny papiér do pakowania), lub téż farbuje się w kadzi szare szmaty (papiér farbowany w massie, jak papiér cukrowy i papiér do igieł). Do takiego farbowania na 50 kilogrm. suchéj massy papiérowéj używa się, chcąc otrzymać kolor:

żółty	2,5	kilogrm.	octanu ołowiu,
	0,45	„	dwuchromianu potasu;
niebieski	2,5	„	koperwasu żelaznego,
	1,5	„	żelazocyjanku potasu;
zielony	3	„	niebieskiéj farby,
	1,05	„	żółtéj farby;
fijoletowy	1,05	„	wyciągu niebieskiego drzewa;
różowy	6	„	wyciągu drzewa limowego;
szamoa	3	„	koperwasu podwójnego,
	3	„	chlorku wapna i t. p.

Obecnie używają do farbowania massy papiérowéj farb anilinowych. Do farbowania na niebiesko używa się wyłącznie ultramaryny lub błękitu anilinowego w wodzie rozpuszczalnego. Do wyrobu pstrych papiérów przyrządza się roztwory barwników mineralnych, chemicznych i roślinnych według zasad farbierstwa, lub téż zarabia się farby ziemne lepkim płynem (krochmalem, rozczynem gumy arabskiéj, dekstryny lub klejem zaprawionym ałunem). Jeżeli papiér ma być tylko z jednéj strony zabarwiony, to rozprowadza się płynne farby za pomocą gąbki, szczotki, jeżeli z obydwóch stron ma być zabarwiony, przeciąga się go przez farbę. Wyrób kolorowego papiéru i obić jest obecnie ważną gałęzią przemysłu, o któréj bliższych szczegółów należy szukać w dziełach specyjalnych [1]).

Papiér pargaminowy tak jest podobny w swych własnościach do skóry zwierzęcéj, że go słusznie nazwano pargaminem zwierzęcym (*Phytopergament*). Powstaje on działaniem kwasu siarczanego lub roztworu chlorku cynku na papiér nieklejony. Używając kwasu siarczanego najodpowiedniejszém jest rozcieńczenie: 1 kilogram stężonego angielskiego kwasu siarczanego i 125 gramów wody. Papiér przeciąga się tak przez kwas, aby go po obydwóch stronach jednostajnie zwilżyć. Czas trwania działania kwasu zależy od własności papiéru. Im papiér jest grubszy i mocniejszy, tém dłużéj powinien być wystawiony na działanie kwasu. Dla bibuł znajdujących się w handlu 5—20 sekund uważać można za ostateczne granice do zupełnego zamienienia papiéru na pargamin. Skoro działanie kwasu jest już skończone, wkłada się papiér do zimnéj wody, następnie do rozcieńczonego wodnego amonijaku, potém znów do wody, a wreszcie suszy się go. Pargamin wprost suszony marszczy się, skutkiem czego wygląda nieładnie. Chcąc temu zapobiedz używa się następującego sposobu: maszyna parowa przeciąga papiér bez końca przez kadź z kwasem siarczanym, następnie przez wodę, amonijak, znów wodę, potém przez walce sukienne, aby część wody z niego oddalić, a nakoniec przez polerowane i ogrzane walce, które go prasują i wygładzają. Papiér pargaminowy dobrze przyrządzony posiada tę samą barwę i przezroczystość co pargamin zwierzęcy; budowa jego włóknista zamienia się na rogowatą a także pod względem spójności, giętkości, wielce jest zbliżony do pargaminu zwykłego. Zanurzony w wodzie mięknie i staje się obwisły, nie tracąc jednak na mocy. Używa się do dializy. Gotowany z wodą nie zmienia się i nie ulega gniciu. Skutkiem tych cennych własności, pargamin roślinny znajduje liczne zastosowania, a mianowicie na dokumenta, papiéry wartościowe, jedném słowem na papiéry, które mają być długo przechowywane. Owady niszczą także mniéj pargamin roślinny niż zwierzęcy, a oprócz tego pismo na nim daje się z trudnością zniszczyć i zastąpić inném, co jest rękojmią pod względem fałszowania.

---

[1]) Patrz W. F. Exner: „Die Tapeten und Buntpapier-Industrie.“ Weimar, 1869.

Z powodu swojéj mocy i trwałości papiér pargaminowy używa się korzystnie do rysowania planów i rysunków, szczególnie do takich, które wystawione są na działanie wilgoci. Prócz tego papiér pargaminowy mógłby znaleźć liczne zastosowanie do oprawy książek; książki zaś szkolne powinny być drukowane na pargaminie, aby je tym sposobem trwalszemi uczynić. W miejsce pęcherzy pargamin roślinny może być użyty do zawiązywania słoików z konfiturami, ekstraktami, sokami, i t. p.; do łączenia części składowych przyrządów destylacyjnych i innych, do sztucznych jelit. W chirurgii papiér pargaminowy używanym bywa zamiast płótna, ceraty i gutaperchy do zawiązywania ran wydzielających wiele materyi.

W Europie (1875 r.) jest około 3,000 papierni, wyrabiających rocznie 18 mil. cntr. papiéru. I tak:

	papierni		cntr. papiéru
w Niemczech . .	600	wyrabiających	3,600,000
„ Anglii	369	„	3,600,000
„ Francyi . . .	634	„	3,000,000
„ Austryi . . .	214	„	1,600,000
„ Rossyi	112	„	6,800,000
„ Stanach Zjedn. .	570	„	3,300,000

Krochmal.

Mączka (skrobia), czyli krochmal należy do ciał najbardziéj rozpowszechnionych w państwie roślinném; zawsze występuje w stanie uorganizowanym i składa się z właściwéj mączki (*Stärkemehl, Amylon*), wody i ciał mineralnych. Mączka pod każdym względem tak chemicznym jak i morfologicznym, najwięcéj zbliża się do drzewnika czyli błonnika roślinnego (celulozy) i posiada skład $C_6H_{10}O_5$. Działaniem różnych środków fizycznych i chemicznych, z łatwością przechodzi w dekstrynę (rozpuszczalna mączka) i cukier i ztąd jest ważnym produktem pod względem technicznym. W rzadkich wypadkach mączka występuje inaczéj, jak w formie ziarnek lub drobnych kulek. Pojedyncze ziarnka nie są jednorodne w całéj swéj massie, lecz składają się z licznych, na sobie leżących warstewek, które w ogólności im bardziéj na wewnątrz znajdują się, tym więcéj wody zawierają (N ä g e l i). Sam środek ziarnka zwykle bywa pusty, wypełniony tylko powietrzem. W stanie prawidłowym, wszystkie zgrubienia układają się mniéjwięcéj w jednym kierunku, a jeżeli warstewki są wszędzie jednakowo grube, to ziarnka są okrągłe; jeżeli są grubsze w średnicy, to ziarnka przybierają soczewkowatą formę i t. d. Pod mikroskopem, granice warstewek przedstawiają się jako mniéj lub więcéj wyraźne linije w około środkowéj jamki. Ciężar właściwy mączki jest 1,53.

J. W i e s n e r oznaczył długości ziarn i podał je w milimetrach. Z jego licznych doświadczeń przytaczamy nastepujące cyfry:

długość ziarnka mączki z kartofli	0,06 —0,10 milim.	
„ „ maranta indica . . .	0,01 —0,07	„
„ „ bobru	0,033—0,039	„
„ „ palmy sagowéj . . .	0,0065 milim.	
„ „ soczewicy	0,033	„
„ „ grochu	0,057	„
„ „ pszenicy	0,0283	„

długość ziarnka mączki z jęczmienia	. . . .	0,0203	milim.
„ „ żyta	. . . . .	0,0369	„
„ „ ryżu	. . . . .	0,022	„
„ „ owsa	. . . . .	0,031	„
„ „ gryki	. . . . .	0,009	„
„ „ kukurydzy	. . . .	0,020	„

Figura 206 przedstawia (według S c h l e i d e n a) ziarnka mączki z kartofli, a figura 207 z pszenicy. Mączka kartoflana z powodu wielkości swoich ziarn dostarcza o wiele gorszą, grubszą mączkę jak pszenica.

Fig. 206.



Fig. 207.



Własności. Zwyczajna mączka po wysuszeniu w próżni, jeszcze zawiera około 18 proc. wody i w tym stanie, jakkolwiek jest już proszkowatą, posiada jednak jeszcze wielką skłonność do zbijania się w bryłki. Mączka przechowywana w wilgotném powietrzu zawiera do 35,5 proc. wody. W wodzie zimnéj, w alkoholu, eterze, olejach tłustych i eterycznych, mączka zupełnie jest nierozpuszczalną. Przy temperaturze 160° mączka przechodzi w dekstrynę. Ogrzewając mączkę z 12 do 15 objętościami wody na 55°, nie następuje żadna widoczna zmiana, lecz już między 55—58° najmłodsze ziarnka pęcznieją, przy dalszém podnoszeniu się temperatury pęcznieją starsze ziarnka i nakoniec (mączka kartoflana przy 62,5°, pszeniczna 67,5° według L i p p m a n n a) tworzy się klajster, którego gęstość wzrasta jeszcze nawet przy 100°. Tworzenie się klajstru następuje skutkiem tego, iż warstewki ziarn mączki pękają, a gębczasta ich massa pochłania wodę. Klajster nie zawiera rozpuszczalnéj mączki; można z niego odciągnąć wszystką wodę albo za pomocą bibuły, albo przez wymrażanie. Stopień twardnienia klajstru jest rozmaitym, zależnie od natury i pochodzenia mączki; i tak np. według J. W i e s n e r a (1868 r.) klajster z mączki kukurydzowéj przy używaniu jednakowych ilości, przygotowanych w jednakowy sposób, okazuje większy stopień twardnienia, jak klajster z mączki pszennéj, a ten znów większy jak klajster z mączki kartoflanéj. Przy dłuższém gotowaniu, mączka rozpuszcza się w wodzie; 1 część mączki wymaga 50 cz. wody wrzącéj, a z otrzymanego w ten sposób roztworu, za oziębianiem osadza się przynajmniéj połowa jako klajster. Jod charakterystycznie barwi mączkę na

kolor niebieski lub fijoletowy. Wysuszona mączka posiada ciężar właściwy 1,53 a więc łatwo się z wody osadza. Alkalija (gryzy) i rozcieńczone kwasy już nawet na zimno wywołują pęcznienie, a nawet cząstkowe zniszczenie warstewek składających ziarnka mączki. Działaniem wody wrzącéj zawierającéj na 1,000 cz. 2 cz. kwasu szczawiowego, można całkowicie rozpuścić mączkę przeprowadzając ją tym sposobem w dekstrynę. Również mączka przechodzi w dekstrynę działaniem wyciągu słodowego (diastazy). Za pomocą śliny, kwasów organicznych i innych różnych odczynników można z mączki wyługować właściwą substancyję ziarnistą, którą Nägeli nazwał granulozą, tak, iż z całego ziarna pozostanie tylko zbudowany z drzewnika skielet komórkowaty. Przy dłuższém działaniu wyciągu słodowego lub kwasów, mączka przybierając wodę przechodzi w cukier (dekstrozę, glukozę) [1]. Mączka na zimno rozpuszcza się w kwasie azotnym stężonym, z którego woda strąca wybuchające połączenie zwane ksyloidyną (którą niedawno Uchatins próbował wprowadzić do techniki pod nazwą białego prochu strzelniczego). Przy ogrzewaniu mączki z kwasem azotnym, tworzy się kwas szczawiowy i obficie wydzielają się czerwone pary tlenków azotu. Klajster z mączki wystawiony na dłuższe działanie powietrza, kwaśnieje wytwarzając kwas mléczny.

Materyjały surowe. Nie wiele roślin zawiera mączkę w takich ilościach, aby opłacało się z nich jéj otrzymywanie. Do opłacających się należą: a) kartofle (20 proc. mączki); b) pszenica (55—65 proc.); c) ryż (70—73 proc.); d) kukurydza (56—57 proc); e) korzenie *Jatropha Manihot;* f) korzenie z *Maranta arundinacea;* g) *Palmenmark;* h) *Canna coccinea* (z powodu, iż kwitnie co miesiąc nazywana *Tous le mois*). W Niemczech mączkę otrzymują tylko z kartofli, pszenicy i ryżu; przy otrzymywaniu mączki z pszenicy trzeba ją oddzielić od znacznéj ilości glutenu, gdy tymczasem w kartoflach mączka znajduje się w komórkach, prócz niéj zawierających nie wiele innych ciał.

Krochmal z kartofli. Otrzymywanie mączki z kartofli. Kartofle stanowią najważniejszy materyjał surowy do wyrobu krochmalu. Ich przeciętny skład jest:

	świeże kartofle	wysuszone przy 100°
wody	75,1	—
białka	2,3	9,6
tłuszczu	0,2	0,8
drzewnika (celulozy) . .	0,4	1,7
soli	1,0	4,1
mączki	21,0	83,8
	100,0	100,0

Kartofle zatém zawierają 25 proc. suchych substancyi, czyli 23 proc. ciał nierozpuszczalnych, a 77 proc. soków.

---

[1]) Według długoletnich doświadczeń Musculusa (1860—1870), powstawanie cukru z mączki następuje w ten sposób, że ta ostatnia przybierając wodę wprost rozpada się na dekstrozę i dekstrynę, gdy przedtém przyjmowano, że cała mączka najpiérw przechodzi na izomerną z nią dekstrynę, która następnie dopiéro przybierając wodę, wydaje dekstrozę. Zapatrywanie to Musculusa zostało potwierdzone przez prace F. Schulze i Märkera (Journ. f. Landwirthschaft, 1872, p. 52).

Ziarnka mączki znajdują się w kartoflach zawarte w komórkach, które należy przedrzeć, chcąc je otrzymać. Figura 208 (według S c h l e i d e n a) przedstawia przecięcie świeżego zdrowego kartofla, uważane pod mikroskopem. Na zewnętrznéj stronie kartofla znajdują się warstewki płasko zgniecionych brunatnawych komórek, które niekiedy odczepiają się kawałkami *a*. Te warstewki nazywają naskórkiem kartoflanym; z nim graniczą komórki korowe *b*, niekiedy przedstawiające drobnoziarnistą zawartość, najczęściéj jednak zawierają tylko przezroczystą ciecz. Coraz daléj ku środkowi przechodzą stopniowo w komórki korowe

Fig. 208.

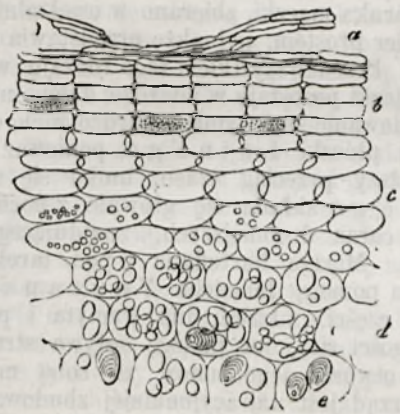


Fig. 209.



miąższu *c* i nakoniec w komórki *d* właściwie odpowiadające już komórkom rdzennym. W tych komórkach rdzennych znajduje się po 15—20 ziarn mączki. W komórkach zewnętrznych ziarnka mączki są bardzo drobne, podobnie jak i we wszystkich komórkach młodych kartofli i zdaje się, że ziarnka mączki powiększają się w miarę wzrostu kartofli. Podczas gotowania kartofli, rozdzielają się między sobą pojedyncze komórki i skutkiem tego następuje tak zwane mącznienie kartofli (fig. 209); przytém pęcznieją ziarnka mączki wypełniając jaknajdokładniej wnętrze komórki, a zawarte między niemi skrzepłe białko protoplazmy, wytwarza siatkowato między sobą połączone prążki [1]).

Wyrób mączki dzieli się na:

1) rozcieranie oczyszczonych kartofli;
2) wymywanie mączki z gęstwy;
3) czyszczenie i suszenie mączki.

Oczyszczone kartofle natychmiast za pomocą pewnego rodzaju leja idą na tarki formy cylindrycznéj, zbudowane z drzewa i blachy żelaznéj; tarki takie dolną połową nurzają się w wodzie i tym sposobem oczyszczają z przylegającéj do nich gęstwy. Obecnie prawie powszechnie używają piłowatéj tarki cylindrycznéj T h i e r r y' e g o, podobnéj do téj, jaka się używa do rozcierania buraków w cukrowniach, z tą tylko różnicą, że piły osadzone na cylindrze muszą mieć drobniejsze zęby, aby wszystkie komórki zostały rozdarte, bo wtedy tylko przez wymywanie i lekkie

[1]) Porówn. W. N ä g e l i: „Beiträge zur näheren Kenntniss der Stärkegruppe in chem. u. physiol. Beziehung“ Leipzig, 1874.

rozcieranie można całkowicie wydzielić ziarnka mączki. Działanie maszyny jest tém dokładniejsze, im więcéj komórek zostanie roztwartych, a mniéj rozdartych. Tarka cylindryczna robi 600—900 obrotów na minutę. Cylinder mający średnicy 0,5 mtr., przy długości listew piły 0,40 mtr. robiący 800 obrotów na minutę, może rozetrzéć na miazgę 14—15 hektolitrów kartofli w ciągu jednéj godziny. Miazga natychmiast przechodzi do płóczek.

Z pomiędzy przyrządów do wymywania mączki, najpowszechniéj dawniéj używano sita cylindrycznego. Przyrząd ten składał się głównie z okrągłego sita metalowego, w którém zwolna obracała się para szczotek, przy ciągłym przepływie strumienia wody, przegarniając miazgę tak długo, aż zaczęła odpływać zupełnie czysta woda; wtedy wygarniano pozostałość i nakładano świeżą miazgę. Odpływającą wodę, mechanicznie unoszącą ziarnka mączki, zbierano w osadzalnikach. Jakkolwiek podane postępowanie jest nader prostém, jednakże przedstawia liczne wady, które utrudniają jego zastosowanie. Przedewszystkiém tego rodzaju wymywanie jest bardzo niedokładném i wiele mączki pozostaje w miazdze; daléj—nie odbywa się bez przerwy, a wypróżnianie i ładowanie sita wymaga bardzo wiele czasu. Przy nieprzerywaném, ciągłém działaniu płóczki L a i n é' g o, ponieważ przemywanie gęstwy odbywa się przez dłuższy przeciąg czasu, unika się straty mączki prawie zupełnie. Aparat L a i n é' g o składa się głównie z pochyłego sita, zbudowanego z siatek stopniowo coraz drobniejszych, znajdującego się ponad korytem opatrzoném przedziałami. Miazga kartoflana z pod tarek dostaje się na najniższą część sita, zkąd za pomocą łańcucha V a u c a n s o n a zostaje przeprowadzoną aż do najwyższéj części, z któréj już wymyta i pozbawiona mączki usuwa się. W całéj długości sita, na miazgę spływa strumień wody, która przechodząc przez różne otworki jego, unosi ze sobą mączkę do różnych oddziałów koryta. Ten przyrząd jest najracyjonalniéj zbudowanym. Najniższa część sita ma największe otworki i bezustannie dostaje świeżą miazgę, gdy na najwyższą część, o najdrobniejszych otworkach, przechodzi również bez przerwy, lecz już wyczerpnięta miazga. Nadto woda spływa z góry na dół, a więc im miazga jest więcéj wyczerpana, tym spotyka czyściejszą wodę, gdy świeża styka się z wodą już najwięcéj zawierającą mączki. W Hochenchcimie miazga bezpośrednio z pod tarek przechodzi przez rurę kauczukową na sita, wstrząsane za pomocą systemu kół, przy ciągłym przypływie wody. Tym sposobem większa część mączki zostaje wymytą i przechodzi do ogólnego zbiornika. Ze sit miazga dostaje się pomiędzy walce żelazne, które skutkiem nierównego ruchu jeszcze bardziéj ją rozdrabniają, zanim powtórnie przejdzie na sito. Posiada ono formę cylindryczną i obraca się około swéj osi przy współczesnym przez niego przepływie strumienia wody. Na tém sicie ostatecznie już wydziela się mączkę z miazgi. Przy pomocy takiego przyrządu można dziennie rozetrzéć i wymyć 80—100 centnarów kartofli.

Metoda Völkera. V ö l k e r podał metodę wydzielania mączki z kartofli opartą na podstawie wprost przeciwnéj, powyżéj opisanéj. Według postępowania V ö l k e r a, budowę kartofla ostatecznie się niszczy za pomocą pewnego rodzaju maceracyi i tym sposobem zwiększa wydajność. Kartofle pocięte w delikatne plasterki uwalniają się od większéj części wody roślinnéj za pomocą maceracyi, a następnie massa ich ulega ostatecznemu rozdrobnieniu, skutkiem właściwych odczynów chemicznych. Cel ten osiąga się układając pocięte kartofle w kopce wysokie na kilka stóp, aby tym sposobem wywołać samowolne ich zagrzanie się. W celu ochrony dolnych warstw od zgniecenia, przezco utrudniony byłby przypływ powietrza, układają się kopce naprzemian warstwami z massy kartoflanéj i chrustu drzewnego. Tak ułożone kopce wystawiają się na działanie temperatury 30°—42°

przez mniéjwięcéj 8 dni, po tym czasie zwykle tak daleko dochodzi maceracyja, iż massa kartoflana staje się miękką i brejowatą. Mączka, drzewnik i łupiny tworzą brejowatą, lekko rozdzielającą się mięszaninę tak, iż za pomocą bardzo łatwéj czynności mechanicznéj można jak najdokładniéj wydzielać mączkę. W tym celu przemacerowaną massę zarabia się wodą i przepuszcza przez grube sita włosiane lub metalowe, przyczém wszystkie grubsze części pozostają na sitach, a przechodzi tylko mączka i delikatniejsze części drzewnika. Ostateczne oddzielenie mączki od tkanki komórkowatéj odbywa się za pomocą odpławialników (*Schlämmapparat*). Tkanka kartoflana zostaje uniesiona wodą, a ciężka mączka osadza się na dnie.

Suszenie. Zastosowując pierwszą lub drugą metodę, w każdym razie otrzymuje się ostatecznie mléczną ciecz, z któréj po kilku godzinach, w zbiornikach, na dnie całkowicie osadza się mączka. Po spuszczeniu cieczy, jaka się zebrała ponad mączką, nanowo zarabia się ją wodą, pozostawia w spokoju przez kilka chwil, aby osadziły się kamyki i cięższe domięszki, a następnie jeszcze mocno mléczną ciecz zawierającą tylko mączkę w zawieszeniu przepuszcza się przez delikatne sito. Tego rodzaju odpławianie (szlamowanie) powtarza się po raz drugi lub nawet trzeci, zależnie od tego jaki gatunek mączki chcemy otrzymać, używając za każdą razą sit z coraz drobniejszemi otworkami. Po ostatniém przemywaniu mączka osadza się na dnie osadzalników w massę tak zbitą, iż można ją krajać nożem w kawały, które układają się na płótno rozpięte na lasach i bardziéj jeszcze rozpłaszczają za pomocą wstrząsania. Przez płótno odcieka woda z mączki, a po upływie mniéjwięcéj 24 godzin przekłada się na tafle gipsowe, grube na 2 cntr. i zależnie od pogody i pory roku pozostawia na nich przez 1—2 dni. Gips odciąga mączce tyle wody, iż można ją następnie odrazu już przenosić do suszarni. W nowszych czasach próbowano odwadniać mączkę za pomocą odśrodkowców. Mączkę przeznaczoną do wyrobu dekstryny lub glukozy nie potrzeba suszyć. Wilgotną mączkę zawierającą do 33 proc. wody, tak zwaną zieloną, można dłuższy czas przechowywać bez zepsucia. Temperatura w suszarni z początku nie może przechodzić 60°, ponieważ z powodu obecności znacznej ilości wody, mączka odrazu mogłaby przejść całkowicie w klajster. Po wysuszeniu, zeschniętą massę rozkrusza się między żelaznemi lub bronzowemi walcami i puszcza w handel albo w drobnych kawałkach (*Schäfchen*), albo jeszcze odsiéwa. Krochmal prętowy otrzymuje się wyciskając wilgotną mączkę zarobioną z klajstrem na miękkie ciasto, przez otwory pewnego rodzaju leja na płótno rozpięte na lasach, na których następnie wysuszony, ładuje się w lekkie beczułki wylepione od wewnątrz papiérem ze słomy. Kiełkujące kartofle wydają znacznie mniéj mączki. Przy umiejętném przechowywaniu kartofli znaleziono nawet przybytek mączki, tak, iż kartofle zawierające w październiku 16 proc. mączki, okazały w marcu 18 proc. mączki.

Otrzymywanie mączki z pszenicy. Ze zbożowych roślin, tylko pszenicy używa się do wyrobu mączki. Skład ziarna pszenicy jest następujący (według W. Pillitza 1872 r.):

	(a)	(b)
wody	12,75	12,35
mączki	64,58	63,10
popiołu nierozpuszcz.	1,00	0,20
tłuszczu	1,61	1,78
drzewnika	2,71	3,86

	(a)	(b)
nierozpuszczalnych ciał białkowych	9,65	9,56
dekstryny	1,53	1,62
cukru	1,39	0,51
rozp. ciał białkowych.	0,29	1,38
rozpuszcz. popiołu. .	0,71	1,44
ciał wyciągowych . .	3,59	3,27
	99,81	99,07

(a) Stammbaumweizen, (b) pszenica nadreńska z Cleve.

Należy jeszcze na to zwrócić uwagę, iż ze składowych części pszenicy:

mączka, gluten, drzewnik } są nierozpuszczalne w wodzie,

sole, białko, dekstryna } są rozpuszczalne w wodzie.

Z pomiędzy zaś trzech piérwszych t. j. nierozpuszczalnych w wodzie, gluten rozpuszcza się w rozcieńczonym kwasie octowym, gdy mączka i drzewnik nie rozpuszczają się. Do wyrobu krochmalu wybiera się pszenicę uprawioną na gruncie miernéj dobroci, zawierającą mało glutenu, a wiele mączki. Ztąd białą mączystą pszenicę ceni się więcéj niż brunatną rogowatą.

Jest kilka sposobów otrzymywania mączki z pszenicy, a mianowicie:

A. za pomocą fermentacyi (stara metoda);
   a) z nieszrótowanéj
   b) ze szrótowanéj } pszenicy,
B. bez fermentacyi.

Otrzymywanie mączki z pszenicy za pomocą fermentacyi, jakkolwiek nie jest postępowaniem racyonalném, to jednak jest w Niemczech najpowszechniéj używaném; odróżniają przytém następujące czynności:

1) moczenie i fermentowanie pszenicy;
2) wymywanie mączki z massy sfermentowanéj;
3) przemywanie i czyszczenie otrzymanéj mączki;
4) suszenie.

Przerabiając nieszrótowaną pszenicę, obléwa się ją wodą w umyślnych do tego kadziach, aby rozmiękła do tego stopnia, by ją można było z łatwością rozgniatać w palcach. Dla wydzielenia mączki rozgniatają się ziarnka albo za pomocą deptania, w workach oblanych wodą w kadziach, albo między walcami, a otrzymaną breję rozcieńcza się wodą, która unosi mączkę i gluten, pozostawia zaś rozgniecioną tkankę roślinną. Wodę dopuszcza się tak długo, dopóki nie zacznie odpływać zupełnie czystą. Zebraną wodę pozostawia się w zbiornikach (osadzalnikach), aby osadziła się odpławiona mączka. Najpiérw osiada czysta mączka, a na niéj zanieczyszczona glutenem. Po kilku dniach, skutkiem fermentacyi wytwarza się kwas mléczny i octowy, które rozpuszczają gluten. Tak skwaśniałą wodę zawierającą w roztworze znaczną część glutenu spuszcza się, a na jéj miejsce

nalewa świeżą i pozostawia również do skwaśnienia. Powtarzając tego rodzaju przemywanie połączone z fermentacyją, oddala się prawie wszystek gluten i ostatecznie osadzona mączka, jest już doskonale wymytą i poddaje się suszeniu.

Używając zeszrótowanéj pszenicy, zarabia się ją kwaśną wodą pochodzącą z jednéj z poprzednich czynności i poddaje fermentacyi. Za współudziałem części glutenu, która przeszła w drożdże, cukier skutkiem działania kwasów wytworzony w pszenicy, ulega fermentacyi alkoholowéj, wydziela się obficie kwas węglany i tworzy się pokrywa, którą następnie zgarnia się i przerywa. Wtedy fermentacyja alkoholowa przechodzi w fermentacyję octową, a następnie kosztem mączki i w mléczną. Powstałe kwasy rozpuszczają gluten, a drzewnik i mączka pozostają w osadzie. Skoro tak sfermentowana ciecz przedstawia się dosyć klarowną, a osad ugniatany w ręku łatwo wydaje mączkę, można już przystąpić do wymywania i wypławiania jéj. Zależnie od temperatury, potrzeba 12—30 dni na rozpuszczenie glutenu. Skwaśniała woda, oprócz glutenu zawiera jeszcze kwas mléczny, octowy, masłowy (niewielkie ilości kw. bursztynowego), sole amonijakalne, siarkowodór, mineralne składniki pszenicy, a mianowicie fosforany ziem. Wymywanie i wypławianie dostatecznie sfermentowanéj pszenicy odbywa się w ten sposób, że dobrze zarobioną z wodą nakłada się w konopne worki (*Tretsäcke*), które ułożone w beczki (*Tretfässe*) wydeptuje się nogami. Ciecz otrzymaną tym sposobem przeprowadza się do osadzalników, a worki oblewają świeżą wodą i wydeptują, powtarzając to dwa lub trzy razy. W workach pozostaje mieszanina glutenu z drzewnikiem, którą używają na karm. Wydeptana mléczna ciecz zawiera mięszaninę mączki z delikatnie rozdrobnionym glutenem i drzewnikiem, znajdującymi się w stanie mechanicznego zawieszenia w kwaśnym roztworze glutenu, ciał białkowatych i soli mineralnych. Wydeptywanie sfermentowanéj massy, w większych krochmalniach zastępują w ten sposób, iż massa przechodzi przez bębny sitowato podziurawione, obracające się około swéj osi i zostaje wymytą ciągle płynącym strumieniem wody. Jednym lub drugim sposobem otrzymaną ciecz pozostawia się w spokoju w osadzalnikach, aby na dnie zebrała się mączka. Najpiérw osadza się czysta mączka jako najcięższa, następnie mączka zanieczyszczona glutenem i drzewnikiem, a nakoniec najwyższa warstwa składa się prawie wyłącznie z glutenu i drzewnika, a mączki zawiera bardzo małe ilości. Spuszczoną z wierzchu skwaśniałą wodę w części używa się do fermentacyi świeżéj zeszrótowanéj pszenicy, w części zarabia się nią wygniecioną sfermentowaną massę przeznaczoną na karm dla bydła. Mączkę osiadłą w osadzalnikach powtórnie zarabia się wodą i pozostawia do powtórnego osadzania się; po spuszczeniu wody pozostałą warstwę krochmalu, przez ostrożne oskrobywanie uwalnia się od osadzonéj na wierzchu szlamistéj warstewki glutenu i drzewnika, poczém na nowo zarabia wodą i t. d., dopóki woda użyta do przemywania nie utraci kwaśnego odczynu. Aby można było wydobyć mączkę z osadzalników, odciąga się jéj część wody przez nakładanie ścierek, a następnie wydobywa się ją za pomocą pewnego rodzaju szpadla i suszy w sposób powyżéj już podany. Jeżeli chodzi o wyrób krochmalu do prania bielizny, to podczas oczyszczania dodaje się cokolwiek ultramaryny, która rozdziela się w całéj massie mączki i osadza się razem z nią. W nowszych czasach radzono suszyć mączkę za pomocą odśrodkowców.

Otrzymywanie mączki z pszenicy bez fermentacyi zostało podane przez E. Martina i po części już wyrugowało z użycia dawną metodę. Według Martina 100 cz. mąki pszennéj zarabia się 40 częściami wody na massę ciastowatą i pozostawia w spokoju na $^1/_2$—2 godzin, aby gluten dostatecznie nasiąkł wodą i rozmiękł, a następnie przełożoną na sito druciane umieszczone ponad kadzią z wodą, traktuje się ją strumieniem wody spadającym pod postacią prysznica.

Na sito nakłada się nie więcéj jak do 10 funtów massy, którą zarabia się tak długo, dopóki odcieka mléczna woda. Skoro z odciekłéj wody osadziła się mączka, spuszcza się czystą wodę, a mączkę zarabia świeżą i pozostawia do fermentacyi, aby ostatecznie oddalić uniesiony gluten. Dalsze oczyszczanie i suszenie odbywa się zwykłym sposobem. Dla nadania krochmalowi pszennemu pożądanéj w handlu formy pałeczek lub gruzełków (*Schäfchen*), zawija się w papiér jeszcze wilgotną mączkę i silnie wiąże sznurkami; podczas wysychania massa silnie się kurczy i pęka na dosyć jednakowe pałeczki. Według metody M a r t i n a, jako produkt poboczny otrzymuje się jeszcze ze 100 części mąki pszennéj około 25 proc. glutenu (*Kleber*, *Gluten*, *Gluten granulé*) z 38 proc. wody, który zarobiony z mąką i wodą, z korzyścią używa się do wyrobu makaronu. Późniéj radzono używać go w farbierstwie zamiast białka lub sernika, albo sfermentowany jako kléj roślinny. Ponieważ świeży gluten łatwo gnije i nie można go przesyłać w tym stanie, dlatego pp. V é r o n i R. G ü n s b e r g radzą gluten ziarnować, a następnie suszyć. W tym celu gluten zarabia się podwójną ilością mąki (co do wagi), wałkuje w paski, a następnie ziarnuje i suszy między 30°—40°. Przez przesypywanie mąką zapobiega się zlepianiu ziarn. Po wysuszeniu ziarna się sortują. Zziarnowany gluten jest pokarmem nierównie więcéj pożywnym, niż mąka lub suchary okrętowe.

Skład i zastosowanie mączki.

Według J. W o l f f a skład mączki handlowéj bywa następujący:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
wody	17,83	15,38	14,52	17,44	14,20	17,49
glutenu	—	—	0,10	ślady	1,84	4,96
tkanki drzewnéj . . .	0,48	0,50	1,44	1,20	3,77	2,47
popiołu	0,21	0,53	0,03	0,40	0,55	1,29
mączki	81,48	83,59	83,91	81,32	79,63	73,79
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

1. najdelikatniejsza biała pałeczkowata mączka patentowana, połyskująca, powierzchowności prawie krystalicznéj, która okazała się czystą mączką z kartofli; 2. najczystsza niebieskawa mączka patentowana z kartofli, zabarwiona ultramaryną; 3. czysty puder pszenny; 4. czysta mączka pszenna w gruzełkach; 5. średnia mączka pszenna w żółtawo białych gruzełkach; 6. gorsza mączka pszenna w siwawo żółtawych kawałkach, która pod mikroskopem okazała się mięszaniną mączki pszennéj z kartoflaną. Ilość wody w mączce (według C. S c h e i b l e r a) z łatwością można oznaczyć ze stopnia rozcieńczenia alkoholu, którym wytrawiano próbowaną mączkę.

Mączki używają do krochmalenia bielizny, do klejenia papiéru, na klajster, do szlichtowania i apretury, do wyrobu dekstryny, syropu i cukru owocowego, do wyrobu makaronów, sztucznego sago i t. d. Prócz tego mączka jest najużywańszym pokarmem pożywnym, który z glutenem przyjmujemy pod postacią chleba i różnych potraw mącznych. Mączka przeważnie wchodzi w skład ciał, które działaniem różnych czynników przechodzą w cukier, a następnie w alkohol, tak iż właściwie jest ona pośrednio surowym materyjałem do wyrobu wódki, piwa i t. d. W gospodarstwie domowém, jeżeli idzie o przyrządzenie pokarmów, używa się tylko mączki z kartofli, za to przy krochmaleniu bielizny i wyrobie klajstru introligatorskiego słusznie oddają piérwszeństwo mączce pszen-

néj. W klajstrze mączka tworzy galaretowate gruzełki z pojedynczych napęczniałych ziarnek, które w mączce kartoflanéj są znacznie większe, niż w mączce pszennéj i ztąd przy prasowaniu tkanin nakrochmalonych mączką z kartofli nieraz gruzełki mączki zbijają się i przesuwają, co nigdy nie miéwa miejsca przy używaniu mączki z pszenicy. Klajster z mączki pszennéj, wystawiony na działanie powietrza, dosyć długo nie ulega zmianie, gdy tymczasem klajster kartoflany już po kilku dniach rozpada się na galaretowatą massę, ponad którą pływa wodnista ciecz; jeżeli tak rozłożony klajster zamięszać, to otrzymana mięszanina już nie posiada piérwotnéj swéj klejkości. Z tego więc powodu klajster pszenny zasługuje na piérwszeństwo przed kartoflanym i byłby go już nawet stanowczo wyrugował z użycia, gdyby mu dorównał w białości, czystości i nizkiéj cenie. Klajster kartoflany i pszenny bardzo silnie się różnią co do swéj zamiany na cukier działaniem słodu. Według doświadczeń L ü d e r s d o r f f a 100 funtów kartoflanéj mączki wymagają 25,6 funt. suszonego słodu, gdy taż sama ilość mączki pszennéj wymaga 90,5 suszonego słodu, aby przejść całkowicie na cukier owocowy. Co się tyczy sztywnienia, to C. W i e s n e r (1868 r.) znalazł, że krochmal z kukurydzy sztywnieje najlepiéj, następnie idzie krochmal z pszenicy, a nakoniec dopiéro krochmal kartoflany. Co do równomierności w tężeniu, to znów krochmal kartoflany i kukurydzowy znacznie przechodzą mączkę pszenną.

Mączka z ryżu. Od kilku lat w Anglii, Francyi, Belgii i Niemczech wyrabiają wiele mączki z ryżu. Ryż wysuszony na powietrzu zawiera 70—75 proc. mączki (według W. P i l l i t z a 1872 r.). Do oddzielania glutenu (3—4 proc. co do wagi ryżu) używa się słabego ługu sodowego (287 grm. sody gryzącéj na 100 litrów wody). Niełuskany ryż maceruje się tym ługiem przez 24 godzin, następnie przemywa, rozgniata między walcami, albo za pomocą kamieni młyńskich i nakoniec za pomocą szczotek przeciska przez sita, na których pozostaje. Osiadłą mączkę odsiéwa się powtórnie, przemywa, suszy i nadaje formę pożądaną w handlu. Z ługu używanego do maceracyi, strąca się gluten za pomocą kwasu siarczanego, a następnie przemyty, wysuszony i zmielony używa się na karm dla bydła [1]).

Mączka z kukurydzy. W niektórych Stanach Ameryki północnéj i innych krajach, gdzie uprawę kukurydzy prowadzą na większą skalę, wyrabiają z niéj krochmal przez rozmiękczanie za pomocą wody, rozgniatanie i wymywanie w przyrządach sitowych. Według W. P i l l i t z a, kukurydza wysuszona w powietrzu, zawiera 62,92 proc. mączki.

Mączka z kasztanów. W nowszych czasach wyrób mączki z kasztanów różowych dosyć silnie się zaczął rozwijać we Francyi. Nietylko, iż koszta wyrobu są mniejsze, ale nawet i wydajność jest większa jak z kartofli, a nadto otrzymywana mączka jest równie ładna jak pszenna. 100 części świeżych kasztanów dostarczają 19—20 części suchéj mączki, która jednak wyróżnia się swym gorzkim smakiem.

---

[1]) Fabryka krochmalu z ryżu J. i J. C o l m a n a w Londynie liczy przeszło 1000 robotników i dostarcza oprócz zwyczajnego krochmalu do prania bielizny, jeszcze i silnie zabarwionego krochmalu ryżowego najrozmaitszych odcieni otrzymywanych za pomocą farb anilinowych, który służy do farbowania sukien balowych, firanek i t d.; dalej dostarcza krochmalu ryżowego do papierni, w których dopiéro śród włókien papieru krochmal zostaje zamieniony na klajster, a papier przezto nabiera znacznéj sztywności.

Arrow-root. Arrow-root jest mączką otrzymywaną z korzenia roślin *Maranta arundinacea* i *M. indica*, należących do familii *Cannaceae* i rosnących w Indyjach zachodnich. Z pędów korzeniowych tych roślin wydziela się 7—20% mączki, w podobny sposób jak ze zwyczajnych ziemniaków; rozchodzi się w handel pakowana w beczułki, puszki lub skrzynki z cynowanéj blachy żelaznéj, opatrzone nazwiskiem wyspy, gdzie znaleziono arrow-root. Arrow-root jest mniéj biały od mączki z ziemniaków, a ziarna jego drobniejsze, uważane przez szkło powiększające, mają mocny połysk.

Cassava. Mączka cassava (*Cassavastärke*) pochodzi z kłębów rośliny *Jatropha Manihot* albo *Manihot utilissima* i *M. Aipin*, roślin z familii *Ricineae*, które uprawiane są w Indyjach zachodnich i Ameryce południowéj, a szczególniéj w Brazylii. Kłęby korzeniowe tych roślin nazywane maniokiem, w stanie surowym zawierają kwas pruski. Jednakże ludzie i zwierzęta mogą je używać ugotowane lub pieczone i w tym stanie maniok jest jednym z najważniejszych pokarmów w krajach zwrotnikowych. Potrawy z manioku a mianowicie cassavy, przygotowują się w następujący sposób: po mierném roztarciu, przyczém wycieka sok, odsącza się gęstwę manioku od większéj części soku, a następnie ogrzéwa w garnkach glinianych aż do spieczenia części przylegających do ścian. Tak otrzymana cassava zastępuje nasz chléb dla krajowców. Niewielka ilość mączki jaka wypływa ze sokiem, zarabia się następnie w ziarno (sago maniokowe, cassava-sago), ogrzewając jeszcze wilgotną na taflach, aby odpędzić kwas pruski. Tapioka wprowadzona do Europy jako zbytkowy artykuł pokarmowy, jest tém samém co cassava-sago [1]).

Sago. Sago wyrabiają na wyspach Moluckich i Filipińskich, z miąższu drzewnego palmy sagowéj (*Sagus Rumphii*). Sago z Gwadelupy (według J. Wiesnera) pochodzi z *Raphia farinifera*, a pewne gatunki indyjskie prawdopodobnie z *Caryota urens*. W celu otrzymania sago, łupie się drzewo sagowe i wyjmuje miąższ, który ugniata się z wodą i wymywa na sitach z włókien palmy kokosowéj. Po osadzeniu się mączki palmowéj, przemywa się ją, rozgarnia na płótno dla odcieknięcia z wody i jeszcze nieco wilgotną, przy współczesném rozcieraniu przeciska przez sita metalowe i tym sposobem ziarnuje. Przeciśnięte ziarna spadają na rozgrzaną blachę miedzianą, przez co większa część mączki przechodzi w klajster i po wysuszeniu tworzy znane regularne i twarde ziarnka, które gotowane z wodą stają się galaretowate, mniéjwięcéj zatrzymują jednak swoją okrągłą formę. Większa część sago obecnie znajdującego się w handlu jest robioną z mączki kartoflanéj zabarwionéj tlennikiem żelaza lub cukrem palonym.

Dekstryna.

Dekstryna czyli guma z mączki (*Gommeline*, *Dampfgummi*, *Stärkegummi*, *Gomme d'Alsace*, *Leiokom*, guma z mączki) jest ciałem zbliżoném do gumy arabskiéj tak swemi własnościami, jak i składem chemicznym (obiedwie wyrażają się formułą $C_6H_{10}O_5$) i powstaje z mączki skutkiem dłuższego działania rozcieńczonych kwasów lub wyciągu słodowego (diastazy), albo przez wyprażanie. W stanie czystym jest zupełnie bezbarwną i podobną do gumy arabskiéj, zwykle jednak bywa

[1]) Porówn. C. E. Thiel's: „Referat über die Stärkemehlarten im Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung“ 1873, Braunschweig 1874, Bd. 1. p. 175. J. Wiesner: „Die Rohstoffe des Pflanzenreiches“ Leipzig, 1873.

żółtawo zabarwioną, łatwo i całkowicie rozpuszcza się w wodzie na klarowną ciecz gęstą i lepką, nie rozpuszcza się w alkoholu, rozpuszcza się cokolwiek w słabym spirytusie. Jéj nazwa ztąd pochodzi, iż posiada własność silniéj zwracać na prawo (*dexter*) promień spolaryzowanego światła, niż jakiekolwiek z obecnie znanych ciał organicznych. Jod nie barwi jéj na niebiesko jak mączkę, lecz słabo amarantowo czerwono. Działaniem kwasów rozcieńczonych dekstryna przechodzi w dekstrozę, czyli cukier owocowy (cukier gronowy, grudkowy, *Traubenzucker*). Roztwór dekstryny zarobiony drożdżami nie ulega fermentacyi, jeżeli jednak dodać cokolwiek cukru do téj mięszaniny, to większa część dekstryny podobnie jak cukier rozkłada się na kwas węglany i alkohol. To szczególniejsze zachowanie się dekstryny polega na tém, że diastaza działa tu podobnie jak przy fermentacyi brzeczki na okowitę, albo, jak sądzi A. Schwarzer, mnożące się drożdże działają jak diastaza i przezto część dekstryny może zamienić się na alkohol i cukier. C. Barfoed jest zdania, że dekstryna bez poprzedniego przejścia w cukier daje kwas węglany i alkohol [1]). Ponieważ w wielu razach dekstryna może służyć jako surogat gumy arabskiéj, ztąd wyrób jéj stał się jedną ze znaczniejszych gałęzi przemysłu. Skład sprzedawanéj dekstryny bywa bardzo zmiennym, jak to okazują następujące analizy R. Forstera (1868 r.):

	1. Dekstryna najlepsza.	2. Ciemno wypalona mączka	3. D. brunatna.	4. Gummeline.	5. Stara d.	6. Jasno wypalona mączka.
dekstryny . . .	72,45	70,43	63,60	59,71	49,78	5,34
cukru	8,77	1,92	7,67	5,76	1,42	0,24
cz. nierozpuszcz.	13,14	19,97	14,51	20,64	30,80	86,47
wody	5,64	7,68	14,23	13,89	18,00	7,95
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Jako materyjału do wyrobu dekstryny, prawie powszechnie używają mączki z kartofli, a rzadziéj z pszenicy, ponieważ piérwsza przy niższéj cenie jest znacznie czystszą.

Dekstrynę otrzymują:

a) przez łagodne prażenie;
b) „ ostrożne działanie kwasem siarczanym;
c) „ ogrzewanie z rozcieńczonym kwasem siarczanym;
d) „ traktowanie wyciągiem słodowym (diastazą).

Przygotowywanie dekstryny przez łagodne wyprażanie jest robotą nader prostą. Mączkę ogrzewa się w odpowiedni sposób tak, aby przybrała żółtawo-brunatnawe zabarwienie. Jeżeli używa się mączki z pszenicy, to prażenie odbywa się w wielkich cylindrach z blachy miedzianéj lub żelaznéj, przez które przechodzi żelazna oś opatrzona korbą, podobnie jak w młynkach do palenia kawy, a które są osadzone w czterościennem obmurowaniu pieca. W takich metalowych bębnach, przy ciągłym ich obrocie ogrzewa się mączkę dopóki nie zacznie się wzdymać i wydzielać par zapachu podobnego do tego, jaki wydaje chléb palony. Mączki kartoflanéj nie można traktować w ten sposób, ponieważ ogrzewana rozpada się na delikatny proszek, który, przylegając do ścian młynka, przypala się. Aby uniknąć téj niedogodności, młynek zastępują kotłem o płaskiém dnie, w którym znajduje się przyrząd do mięszania opatrzony szczotkami. Jednak-

[1]) Journ. f. pract. Chemie. 1873, Bd. VI, p. 337.

że okazało się, że i szczotki zwęglają się z czasem i dlatego zbudowano piece podobne do pieczenia chleba, w których podczas wyprażania należy mączkę bezustannie mięszać. Często używano też tafli metalowych układanych jedna na drugiéj, na których rozgarniano cienkie warstewki mączki. Ponieważ jednak równie w bębnach jak i w piecach z łatwością może nastąpić przypalenie się mączki, dlatego kąpiel olejowa zdaje się najlepiéj do tego nadawać. W tym celu używa się kotła płaskiego opatrzonego podwójném dnem; między obydwoma dnami znajduje się oléj, którego temperaturę można zawsze znać dokładnie, za pomocą zanurzonego w nim termometru. Bezustannie działający przyrząd do mięszania, kolejno nagarnia wszystkie ziarnka mączki na dno kotła i tym sposobem sprowadza ogrzéwanie ich potrzebne do utworzenia się dekstryny. Najodpowiedniejszą do tego temperaturą jest 225°—260°. Żółtawe lub brunatnawe zabarwienie dekstryny otrzymywanéj przez wyprażenie (*Röstgummi*), całkowicie wyłącza ją z pewnych użytków, jak np. przy drukowaniu perkalików jasnemi barwami. Ztąd zaczęto myśléć o wynalezieniu lepszych metod otrzymywania. Jedną z tych jest metoda H e u z é' g o, dziś prawie powszechnie używana. Według niéj 2 kilogramy kwasu azotnego c. wł. 1,4 rozcieńcza się 300 litrami wody i tym tak rozcieńczonym kwasem zarabia 1000 kilogr. (=20 ctr. cłowych) mączki na ciasto, które suszy się na wolném powietrzu. Po wysuszeniu, ogrzewa się ją w powyżéj opisanych przyrządach, stopniowo podnosząc temperaturę, dopóki przy mniéjwięcéj 80° nie odejdzie wszystek kwas. Wtedy massę delikatnie się miele, odsiéwa i powtórnie nakłada w przyrządy do suszenia, w których zwolna podnosi się temperaturę do 100°—110°. Najwyżéj w półtoréj godziny wszystka mączka przechodzi w dekstrynę. Tym sposobem otrzymana dekstryna za pomocą rozcieńczonego kwasu azotnego, jest proszkiem doskonałéj białości, całkowicie rozpuszczalnym w wodzie i z powierzchowności na oko nie można jéj odróżnić od mączki. Dawniéj otrzymywano też dekstrynę za pomocą rozcieńczonego kwasu siarczanego, a zresztą mączkę można jeszcze przeprowadzać w dekstrynę działaniem kwasu solnego lub szczawiowego. Ponieważ dekstryna przy swém zastosowaniu zawsze jest rozpuszczoną w wodzie, to niekiedy wolą odrazu wyrabiać roztwór dekstryny (syrop dekstrynowy, *Dextrynsyrup*, *Gummisyrup*) z mączki i wyciągu słodowego. Jakkolwiek ta metoda jest nierównie prostszą od powyżéj opisanych, to jednak znajdują tu następujące niedogodności: 1) znaczna ilość wody utrudnia jéj przewóz; 2) przy użyciu wyciągu słodowego nie można uniknąć tego, aby część mączki nie przeszła w cukier, przezco syrop dekstrynowy znacznie traci na swéj mocy i skutkiem zawsze zawartego w nim glutenu (jakkolwiek naczęściéj tylko bardzo małych ilości) bardzo łatwo ulega fermentacyi.

Zastosowanie dekstryny jest dosyć rozmaitém; zamiast gumy senegalskiéj lub arabskiéj używa się w farbierstwie, do drukowania obić, do apretur i sztywnienia materyi, do szlichtowania, glansowania kart i papieru, jako mundleim, w chirurgii do układania sztywnych bandarzy w razie złamania kości, do delikatniejszego pieczywa, w piwowarstwie i do wyrobu win owocowych, do wyrobu pewnego rodzaju plastru angielskiego i t. d. Dekstryna stanowi jednę z ważniejszych części składowych piwa i tworzy się podczas pieczenia chleba na jego powierzchni (tym sposobem przyczynia się do powstawania skórki chlebowéj). Przy zastosowaniu dekstryny do farbierstwa, jako środka zgęszczającego, nie należy zapominać, że działaniem kwasów dekstryna staje się płynniejszą i przechodzi w cukier (dekstrozę).

Wyrób cukru.

Część historyczna i ogólna.

W Indyjach wschodnich i Chinach znają cukier już od bardzo dawnych czasów. W Europie zamiast cukru używano miodu, gdyż jakkolwiek Grecy i Rzymianie wiedzieli o cukrze, jednakże z powodu małych bardzo stosunków handlowych z Indyjami, znali go jako nadzwyczajną rzadkość. Według wszelkiego prawdopodobieństwa po raz piérwszy sprowadzono cukier do Europy za czasów Aleksandra Wielkiego. Wraz ze zwycięzkimi Arabami używanie jego rozprzestrzeniło się w zachodniéj Azyi, w Afryce i południowéj Europie; Krzyżowcy w XI wieku dokładniéj się z nim oswoili, a Wenecyjanie wkrótce późniéj sprowadzali go do północnéj Afryki i Europy. Trzcinę cukrową zaczęto uprawiać na Malcie, Cyprze, Kandyi i w Egipcie, zkąd przeniesiono jéj plantacyję do Sycylii, a z Sycylii Hiszpanie i Portugalczycy przenieśli ją na wyspy Azorskie, Kanaryjskie i Zielonego Przylądka (1420 r.). Według bardzo rozpowszechnionego zdania, które jednak ma swych przeciwników, trzcina cukrowa do Indyi zachodnich i Brazylii miała się dostać z wysp Kanaryjskich, zaś na Haïti po raz piérwszy uprawiano ją dopiéro w roku 1506. Późniéj podróżnicy znaleźli ją już na wielu wyspach Oceanu Spokojnego.

Może być, że trzcina cukrowa była piérwotnie rośliną miejscową na Antyllach i w południowéj Ameryce, lecz piérwsi odkrywcy nic o jéj bytności nie wiedzieli i uprawiali ją tylko w wielkich massach jako roślinę obcą, sprowadzoną. Ritter dowiódł w swéj pracy o geograficznem rozpołożeniu trzciny cukrowéj, że jéj prawdziwą ojczyzną jest wschodnia i środkowa Azyja i że ztamtąd rozeszła się po ziemi w trzech kierunkach: na wschód od Bengalu, jedném ramieniem ku Chinom i Kochinchinie, drugiém ramieniem przez wyspy Oceanu Południowego pomiędzy zwrotnikami aż do wysp Malajskich, trzeciém zaś na zachód wzdłuż rzeki Indus, do Małéj Azyi, północnéj Afryki, południowéj Europy, aż do Ameryki. Po zaprowadzeniu handlu niewolnikami uprawa trzciny rozwinęła się na Antyllach do tego stopnia, że plantacyje europejskie i Indyj wschodnich całkowicie prawie upadły. W Ameryce północnéj na wielką skalę rozwinęły się plantacyje dopiéro w XVIII w. Od czasu, w którym nauczono się w racyjonalny sposób wydobywać sok z trzciny, t. j. od XV wieku, jéj plantacyje coraz bardziéj się powiększały, a szczególniéj kiedy w następującym wieku zdołano surowy produkt oczyszczać przez rafinowanie i cukier, który początkowo tylko jako ciekawość i środek lekarski był znanym w aptekach, stał się jednym z koniecznych potrzeb życia.

Własności i znajdowanie się cukru.

Cukier znajduje się w naturze, jako tak zwany cukier trzcinowy albo krystaliczny; daléj jako cukier gronowy (dekstroza, glukoza, cukier z kartofli lub krochmalu), w końcu jako cukier niekrystaliczny albo owocowy (lewuloza, chylariosa). W trzcinie cukrowéj, kukurydzy, w prosie cukrowém (*Andropogon glicichylum*), w soku wielu rodzai klonów, a szczególniéj klonu cukrowego, w soku brzozy, buraków cukrowych, marchwi, w korzeniach marzanny (według W. Steina do 8%), w dyniach, melonach, bananach, wielu rodzajach palm i t. d.; cukier znajduje się w tak znacznéj ilości, iż wydobywanie jego z tych roślin daje się z korzyścią prowadzić na wielką skalę. Dotychczas nie udało się jeszcze cukru otrzymać sztucznie przez syntezę, formuła jego chemiczna jest $C_{12}H_{22}O_{11}$. Kryształy cukru trzcinowego (*kandis*), należą do systemu dwuskośnoosiowego (monoklinoedrycznego), są dosyć twarde, ciężaru wła-

ściwego 1,6; w suchém powietrzu pozostają bez zmiany, do 180° ogrzane topią się na ciecz bezbarwną, kleistą, która przy gwałtownem ostudzeniu przechodzi w masę przezroczystą, bezkształtną, po długiém jednak przechowywaniu staje się ciałem nieprzezroczystém i pokazuje wyraźną skłonność do krystalizacyi. Przy 210°—220° cukier przypala się t. j. przechodzi w karamel. Cukier łatwo rozpuszcza się w zimnéj wodzie, gdyż potrzebuje do zupełnego rozpuszczenia $^1/_3$ tylko części swéj wagi, w wodzie wrzącéj rozpuszcza się we wszystkich prawie stosunkach. Jeżeli roztwór cukru pozostaje przez dłuższy czas przy temperaturze blizkiéj swego punktu wrzenia, traci powolnie zdolność krystalizowania i to témprędzéj, im roztwór był bardziéj stężony. Cukier jest nierozpuszczalnym w alkoholu absolutnym i eterze, rozpuszcza się jednak w alkoholu zawierającym wodę, a szczególniéj przy podniesionéj temperaturze. Roztwór wodny posiada smak czysto słodki, roztwór stężony można przez dłuższy czas przechowywać w naczyniach zamkniętych, a nawet za pomocą niego chronić inne przedmioty od zepsucia i na tém właśnie polega konserwowanie owoców. Następująca tablica podana przez Gerlacha (w roku 1864), wskazuje stosunek ciężaru właściwego do ilości cukru zawartéj przy temperaturze 17,5° C.:

ilość procentowa	ciężar gatunkowy	ilość procentowa	ciężar gatunkowy	ilość procentowa	ciężar gatunkowy	ilość procentowa	ciężar gatunkowy
75	1,383342	56	1,266600	37	1,164056	18	1,074356
74	1,376822	55	1,260861	36	1,159026	17	1,069965
73	1,370345	54	1,255161	35	1,154032	16	1,065606
72	1,363910	53	1,249500	34	1,149073	15	1,061278
71	1,357518	52	1,243877	33	1,144150	14	1,056982
70	1,351168	51	1,238293	32	1,139261	13	1,052716
69	1,344860	50	1,232748	31	1,134406	12	1,048482
68	1,338594	49	1,227241	30	1,129586	11	1,044278
67	1,332370	48	1,221771	29	1,124800	10	1,040104
66	1,326188	47	1,216339	28	1,120048	9	1,035961
65	1,320046	46	1,210945	27	1,115330	8	1,031848
64	1,313946	45	1,205589	26	1,110646	7	1,027764
63	1,307887	44	1,200269	25	1,105995	6	1,023710
62	1,301868	43	1,194986	24	1,101377	5	1,019686
61	1,295890	42	1,189740	23	1,096792	4	1,015691
60	1,289952	41	1,184531	22	1,092240	3	1,011725
59	1,284054	40	1,179358	21	1,087721	2	1,007788
58	1,278197	39	1,174221	20	1,083234	1	1,003880
57	1,272379	38	1,169121	19	1,078779	0	1,000000

Roztwór wodny cukru krystalicznego skręca na prawo promienie światła spolaryzowanego. Rozcieńczony kwas siarczany, kwas solny i inne mineralne i organiczne kwasy przeprowadzają go w mięszaninę dekstrozy i lewulozy (*Invertzucker*) według równania:

$$\underbrace{C_{12}H_{22}O_{11}}_{\text{cukier}} + H_2O = \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{dekstroza}} + \underbrace{C_6H_{12}O_6}_{\text{lewuloza}}$$

w skutek tego właśnie, cukier krystaliczny może się znajdować tylko w zupełnie obojętnych sokach roślin, podczas gdy w sokach zawierających wolne kwasy, np. w soku winogron zawierającym kwas winny, jabłkowy i cytrynowy, cukier krystaliczny znajdować się nie może, lecz dekstroza i lewuloza. W obecności drożdży cukier rozkłada się wydając zwykłe produkty fermentacyi alkoholowéj: kwas węglany, alkohol, glicerynę, kwas bursztynowy i t. d., przed rozkładem jednak przechodzi wpierw w lewulozę. Cukier krystaliczny łączy się bez rozkładu z wodanami wapnia i barytu, tworząc cukrzany (saccharaty), które zasługują na baczną uwagę przy fabrycznem wyrobie cukru.

Szczególnie ważném jest zachowywanie się roztworów cukru z wodanem wapnia, ponieważ przy wyrobie i rafinowaniu cukru tak z trzciny jak i buraków, używa się go bardzo znaczne ilości. Roztwór cukru łatwo rozpuszcza wodan wapnia, tworząc związek: $C_{12}H_{22}O_{11}CaO$; otrzymany na zimno klarowny roztwór, przy ogrzewaniu mętnieje, w końcu całkowicie się ścina podobnie jak białko; jednakże utworzony galaretowaty związek, właściwie zasadowy cukrzan wapnia $C_{12}H_{22}O_{11}3CaO$, zmniejsza swą objętość i jeszcze przed zupełném ostygnięciem zupełnie znika. Jeżeli przepuszczamy przez roztwór cukrzanu wapnia strumień kwasu węglanego, opada węglan wapnia, a cukier niezmieniony i niezabarwiony pozostaje w roztworze. Roztwór cukru gotowany przez 48 godzin z $^1/_2$ swéj ilości atomowéj wapna, zupełnie się nie zmienia, podczas gdy taki sam roztwór w tych samych warunkach gotowany lecz bez wapna, prawie całkowicie ulega rozkładowi; z tego powodu wapno jest wybornym środkiem, aby uczynić cukier wytrzymałym na wszelkie czynności podczas fabrykacyi. Związek cukru z wodanem tlenku barytu, cukrzan barytu $C_{12}H_{22}O_{11}BaO$ jest godnym wspomnienia, ponieważ prawie całkowicie nie rozpuszcza się w wodzie i ponieważ korzystając z téj własności nawet podano metodę wydzielenia cukru z soku buraków i z melassy za pomocą wodanu tlenku barytu. Metoda ta ma bez wątpienia przyszłość. Cukrzan barytu rozkłada się również z łatwością kwasem węglanym. Kwas azotny stosownie do swego stężenia i długości działania, utlenia cukier na kwas cukrowy lub szczawiowy. Mięszanina kwasów azotnego i stężonego siarczanego przemienia cukier na związek wybuchający, nitrocukrem zwany. Cukier krystaliczny słabo ogrzewany z potażem gryzącym, nie redukuje roztworu siarczanu miedzi; dekstroza i lewuloza z potażem już na zimno wydzielają tlenek miedzi.

A. *Cukier z trzciny cukrowéj.*

Trzcina cukrowa (*Saccharum officinarum*) jest rośliną trwałą, należącą do familii traw. Z włóknistego w niektórych miejscach tkankowatego korzenia, wyrastają źdźbła w liczbie kilku i stosownie do gruntu na którym rosną, dochodzą do wysokości 2,6—6,6 metra i grubości 4—6 centimetrów; są barwy zielonawo-żółtéj lub niebieskawéj, niekiedy z żółtemi lub fijoletowemi prążkami; komórkowaty rdzeń wewnątrz jest biały, obfity bardzo w sok cukrowy. Liście podobne do sitowia dochodzą 1,6—2 metrów długości i z każdego kolanka rozchodzą się na dwie strony. Kwiaty wyrastają na wierzchołku trzciny, w formie odwróconego stożka, podobnie jak kwiaty sitowia pospolitego. Trzcinę cukrową można również sadzić przez nasienie, jak i przez oczkowanie lub odkłady. Ostatnie sadzenie jest pospolitsze.

Hektar roli wydaje cukru surowego:

	przy 15 miesiącach wzrostu	przy 1-ym roku wzrostu
na wyspie Martinice . .	2500 kilogr.	2000 kilogr.
„ Gwadelupie .	3000 „	2400 „
„ ś. Maurycego.	5000 „	4000 „
w Brazylii	7500 „	6000 „

Części składowe trzciny cukrowej. Żadna roślina nie zawiera tyle cukru i nie oddaje go w tak czystym stanie, jak trzcina; według doświadczeń P é l i g o t w zwykłych warunkach hodowana, zawiera 90% soku, a 18—20 czystego cukru krystalicznego.

Trzcina cukrowa z Martyniki (a), Gwadelupy (b), z wyspy św. Maurycego (c), mają według P é l i g o t, D u p u y i I c e r y (1866 r.) skład następujący:

	(a) P é l i g o t	(b) D u p u y	(c) I c e r y
cukru	18,0	17,8	20,0
wody	72,1	72,0	69,0
drzewnika . . .	9,9	9,8	10,0
soli mineralnych .	—	0,4	0,7—1,2

Podług nowych rozbiorów O. P o p p a (1870 r.) amerykańska i afrykańska trzcina zawiera:

	amerykańska z Martyn. i Gwadel.	afrykańska Kair	afrykańska Wyż. Egipt
wody	72,22%	72,15%	72,13%
cukru krystalicznego.	17,80—	16 —	18,1 —
„ niekrystaliczn.	0,28—	2,3 —	0,25—
drzewnika	9,30—	9,2 —	9,1 —
soli	0,40—	0,35—	0,42—
	100,00%	100,00%	100,00%

Skład ten można uważać za średni najrozmaitszych pędów, wiadomo bowiem, że ilość cukru w różnych pędach jednéj i téj saméj trzciny jest różną. Z 18% cukru znajdującego się w trzcinie przecięciowo otrzymuje się nie więcéj jak 8%, tak wielką stratę sprawiają następujące okoliczności: 1) z 90% soku wyprasowywa się zwykle zaledwie 50—60, a zatém około jednéj trzeciéj części całego cukru pozostaje w bagassie, t. j. w wytłokach trzcinowych i razem z niemi służy jako materyjał opałowy, do zagęszczania soku; 2) piąta część całéj ilości cukru zawartego w trzcinie, ginie przez niedokładne oczyszczanie i w postaci piany podczas zagęszczania i gotowania; 3) połowa lub najwyżéj $^2/_3$ cukru znajdującego się w gęstym soku (zagęszczonym) wykrystalizowywa, reszta zaś pozostaje w melassie. Według tego całe 18 proc. cukru znajdującego się w trzcinie, rozpadają się jak następuje:

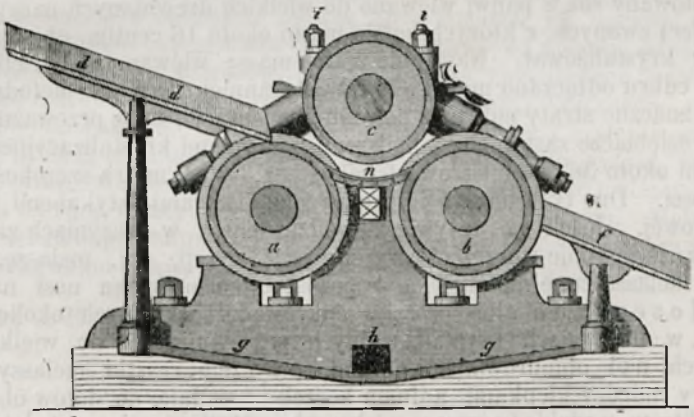
w wytłokach pozostaje około . . .	6 proc.
przy oczyszczaniu i z pianą traci się.	2,5 „
w melassie pozostaje	3 „
piérwszego produktu otrzymuje się .	6,5 „
	18 proc.

Otrzymywanie pierwszego produktu (surowego cukru) z trzciny.

Fabrykacyja piérwszego produktu dzieli się na: 1) prasowanie; 2) klarowanie i gotowanie soku.

1) Wyciskanie soku. Zebraną trzcinę należy możliwie prędko rozmiażdżyć w młynku, gdyż najmniejsza zwłoka sprawia znaczny ubytek cukru w trzcinie. Figura 210 przedstawia żelazną walcową prassę, służącą do wyciskania soku. Główną jéj część stanowią trzy walce *a*, *b*, *c*, z żelaza lanego, wewnątrz puste, które leżą poziomo na żelaznéj podstawie. Śruby *i*, *i*, służą do zbliżania lub oddalania walców od siebie. Jeden z walców jest opatrzony wielkiém kołem zębatém, za pomocą którego wprowadza się go w ruch, a za pomocą trzech innych kół umieszczonych na osiach walców, cały mechanizm puszcza się w bieg.

Fig. 210.



Po równi pochyłéj *d*, *d*, na płótnie bez końca, dochodzi trzcina do walców i dostaje się najprzód pomiędzy walce *a* i *c*, gdzie doznaje niewielkiego ciśnienia; następnie po wygiętéj blasze *n* wchodzi między bliżéj siebie ustawione walce *c* i *b*. Wszystkie walce powinny się wolno obracać, aby sok miał dosyć czasu do spływania, przy średnicy 6 decimetrów, najwłaściwsza prędkość wynosi 1 metr. na obwodzie na sekundę. Wytłoczona trzcina wypada przez rynnę *f*, zaś sok zbiera się przy *g*, *g* i przez rynnę *h* odpływa. Walec *a* bywa na powierzchni karbowany, a czasami wszystkie trzy walce są karbowane. Na duńskich wyspach w Indyjach zachodnich, środkowy walec nazywa się König, a dwa boczne Seitenroller i Makasroller.

2) i 3) Oczyszczanie i gotowanie soku. Wyprasowany sok dostaje się do warzelni i najpiérw przerabia się w systemie pięciu żelaznych lub miedzianych kotłów, wmurowanych w jednym szeregu i mających wspólne ognisko. Do piérwszéj panwi, umieszczonéj najdaléj od ognia i służącéj jako piérwszy kocioł do klarowania, wchodzi sok prosto z pod prass. Piérwszy proces defekacyi odbywa się za pomocą mléka wapiennego, które dodaje się w ilości 5—9 lit. na 15,000 litrów soku. Dostateczną ilość mléka dodanego, wskazuje utworzenie się grubéj powłoki z piany, która pękając podczas gotowania, tworzy rysy, przez które daje się widzieć płyn zupełnie bezbarwny. Pochodzi to ztąd, że wapno zobojętnia

kwas jabłkowy i inne kwasy organiczne i tworzy z białkiem i innemi częściami składowemi soku, zbite szumowiny zbierające się na wierzchu gotowanego soku. Przy dojściu całéj massy do wrzenia, oddala się pianę warząchwią, a sok tak wyjaśniony (sklarowany) spuszcza do drugiéj panwi do odparowywania, przyczém bezprzestannie zbiera się nowa piana, którą przenosi się napowrót do piérwszéj panwi. W trzeciéj i czwartéj panwi, które są coraz mniejsze, sok zostaje zagęszczonym aż do 30° B.; w końcu w piątéj, zagotowanym aż do punktu krystalizacyi. Ponieważ podczas gotowania tworzy się w kotłach na 3—4 linij gruba skorupa z kamienia kotłowego i jako zły przewodnik ciepła utrudnia znacznie gotowanie, zatém kotły próżne, od czasu do czasu, ogrzewa się tak silnie, iż strona przyległa metalowi zwęgla się, a przezto już usunięcie kamienia staje się łatwém. Gęstość odparowywanego soku jaka być powinna, żeby cukier wykrystalizował, poznaje się za pomocą tak zwanéj próby na nitkę, t. j. krople soku rozciąga się między palcem wielkim a wskazującym, i im płyn jest gęstszym, tém dłuższa powstaje między palcami nitka; długość 3 centimetrów jest uważaną jako znak dostatecznéj gęstości. Dawniéj zgotowany sok z panwi wlewano do wielkich drewnianych naczyń, oziębiaczami (*Kühler*) zwanych, z których każde miało około 16 centim. objętości i w których cukier krystalizował. Następnie całą massę wléwano w wielkie beczki, a w tych od cukru odłączano melassę jak najstaranniéj; lecz ta metoda pociągała za sobą tak znaczne straty cukru z powodu fermentacyi, że ją przeważnie zarzucono i wielkie oziębiacze zastąpiono mniejszemi naczyniami krystalizacyjnemi z drzewa, mającemi około 36 centimetrów głębokości, 1,3—1,6 metra szerokości i 2—2,6 metra długości. Dno tych naczyń jest opatrzone otworami zatykanemi kawałkami trzciny cukrowéj. Jeżeli po upływie 24 godzin massa w naczyniach zakrystalizowała, mięsza się ją silnie i przez otwory odpuszcza syrop, t. j. melassę. Po 5—6 tygodniach melassa zupełnie odcieka i pozostała sucha massa nosi nazwę cukru surowego Moscovade albo proszku cukrowego. W innych okolicach cukier wydzielony w naczyniach krystalizacyjnych przesypuje się do wielkich beczek umieszczonych nad obmurowanemi dołami, przyczém resztki melassy odciekają przez szpary między klepkami a dnem beczek i wpadają do dołów obejmujących 15—16000 litrów, a niekiedy jeszcze większych. Mniéjwięcéj po 14 dniach od naładowania, cukier jest dostatecznie oczyszczony. W kolonijach francuzkich i angielskich pokrywają tak otrzymany cukier wilgotną gliną i puszczają go w handel pod nazwą Cassonady albo Terresucre.

Gatunki cukru surowego. W handlu europejskim znajdują się następujące najważniejsze gatunki:

1) z Indyj zachodnich: Kuby, St. Domingo, Haïti, Jamajki, Portorico, Martiniki, Gwadelupy, Św. Krzyża, Św. Tomasza, Havanny;

2) amerykańskie: Rio Janeiro, Bahia, Surinam, Pernambuco;

3) z Indyj wschodnich i innych części Azyi: Jawy, Manilli, Bengalu, Św. Maurycego, Reunion albo Bourbon, Cochinchiny, Siamu, Cantonu.

W Anglii robią niekiedy ciekawy podział na niewolniczy i wolny cukier: wolny przychodzi z Jamajki, Barbados, Demerara, Antigua, Trinidad, Dominica; niewolniczy zaś z Kuby, Hawanny, Brazylii, Św. Krzyża, Portorico.

Wartość handlowa cukru zależy od ilości i natury obcych ciał, które zawsze cukier surowy zanieczyszczają. Ciała te są: woda, farbniki, ciała białkowate i gumowe, piasek i ziemia, rozpuszczalne sole mineralne, kwas octowy i inne kwasy powstałe przy częściowéj fermentacyi cukru. Wszystkie te substancyje należy usunąć przez rafinowanie, przyczém niektóre z nich nie wywierają szkodliwego działania np. woda, resztki organiczne i piasek, swą obecnością zmniejszające tylko stosunkową ilość cukru krystalicznego; inne znów, miano-

wicie rozpuszczalne obce ciała, a szczególniéj sole mineralne zmniejszają ilość cukru rafinowanego, ponieważ przeprowadzają pewną część cukru krystalicznego w niekrystaliczny. J. R e n n e r podał następujący skład procentowy cukru:

	Jawa	Hawanna	Surinam	w Kandisie	w Melisie
cukru krystalicznego .	83,1—98,6	87,3—97,0	85,4—92,3	99,6	99,7
„ niekrystalicznego	0,3— 5,5	0,9— 3,7	1,6— 4,4	0,1	0,2
wody	0,3— 6,1	0,9— 3,5	3,6— 6,3	0,2	0,1
popiołów mineralnych .	0,2— 2,1	0,0— 1,4	1,2— 2,0	1,1	—
karamelu, gumy, kw. roślinnych i t. d. .	0,5— 3,5	0,4— 4,5	1,1— 2,1	—	—

M e l a s s a tworzy się jako produkt uboczny przy fabrykacyi, w różnych bardzo ilościach, stosownie do warunków klimatu w którym trzcina rosła. W okolicach gorących, w których trzcina może dojść do zupełnéj dojrzałości, tworzy się mniéj melassy, aniżeli w okolicach nie tak sprzyjających jéj uprawie. Ilość melassy zależy następnie od gatunku trzciny cukrowéj, od pogody, od składu gruntu i od rodzaju użytych nawozów. Ze stanowiska chemicznego należy melassę uważać, jako roztwór wodny cukru krystalicznego, niekrystalicznego, małéj ilości karamelu, soli mineralnych. W melassie znajdują się niekiedy małe kryształy cukru. Melassa jest płynem ciemno-czerwono brunatnym, szluzowato-gęstym, dającym się wyciągać na nitkę, smaku mocno słodkiego. Największą część melassy przerabiają w kolonijach na rum, reszta służy jako płynny cukier na pokarm. Melassa bardzo łatwo ulega fermentacyi najpiérw alkoholowéj, późniéj octowéj. Syropy otrzymywane przy dekowaniu cukru należy raz jeszcze przegotowywać.

Według J. R e n n e r a gęsta melassa składa się:

	a.	b.
z cukru krystalicznego . .	32,97	40,36
„ „ niekrystalicznego .	4,30	7,38
„ wody	13,71	16,25
„ popiołów mineralnych . .	3,35	3,78
„ karamelu, gumy i t. d. .	45,65	32,22

Rafinowanie piérwszego produktu (cukru surowego).

Oczyszczanie cukru surowego i zamienianie go na rafinadę dzieli się na następujące czynności:

1) K l a r o w a n i e. Wydobycie piérwszego produktu ze skrzyń lub beczek nie jest łatwém, ponieważ wilgotny, często mazisty cukier, przylepia się do ścian tych naczyń i wyjmowanie go rękami lub narzędziami nie jest dogodném; dlatego często używają następnego sposobu: na wygiętą miedzianą blachę z rynną pośrodku stawia się beczki dnem do góry i wpuszcza się za pomocą rury parę do wnętrza skrzyń lub beczek. Para zagęszczając się rozpuszcza wszystek pozostały cukier i spływa rynną do oddzielnego zbiornika. Płyn zebrany w tym zbiorniku służy do dalszego rozpuszczania cukru. Całą ilość piérwszego produktu przeciera się przez sita, aby rozgnieść większe kawały, trudniéj się rozpuszczające; samo rozpuszczenie odbywa się po największéj części w miedzianych kotłach ogrzewanych parą. Ilość wody potrzebna do rozpuszczania piérwszego produktu wynosi około 30% całéj wagi cukru. Z tych kotłów roztwór cukru przechodzi do innych ko-

tłów, mających podwójne dno, tak zwanych panwi do klarowania. Jako środek do klarowania jest ogólnie używany miał z węgli, z kości, pomięszany z ciałami białkowatemi ścinającemi się na gorąco, a więc z białkiem krwi lub białkiem z jaj kurzych. Krew wołową albo baranią należy zaraz po wypuszczeniu ze zwierzęcia bić trzepaczkami dla wydzielenia włóknika, który osiada na drutach i przechowywać w beczkach dobrze zamkniętych i wysiarkowanych, a nadto zawierających jeszcze nieco roztworu kwasu siarkawego lub siarkonu wapnia. Do jednego sklarowania należy użyć 3—4 proc. miału z kości palonych i ½—2 proc. krwi. Po dodaniu kości i krwi w tych ilościach do panwi, porusza się silnie całą massę mięszadłem i ogrzewa aż do wyraźnego zawrzenia, przyczém białko ścina się, chwyta wszelkie męty i dlatego zapobiega przejściu tych zanieczyszczeń przy następném filtrowaniu. Skrzepła massa i miał z kości zbiera się na powierzchni płynu, tworząc gęste szumowiny.

2) Filtrowanie sklarowanego roztworu cukru odbywa się przez tak zwane filtry Taylora [1]), płyn przez nie przepuszczony — płynna rafinada (klersa) przechodzi do skrzyń, a ztamtąd na filtry Dumont'a, zawierające węgiel z kości i w tych dopiéro następuje odbarwianie. Przefiltrowany płyn idzie do panwi odparowujących.

3) Gotowanie klersy odbywało się dawniéj w panwiach na gołym ogniu, obecnie odbywa się w tak zwanych przyrządach o rozrzedzoném powietrzu (*Vacuumapparate*), w których powietrze rozrzedza się za pomocą pomp powietrznych i wtryskiwań zimnéj wody. Piérwsze podgęszczenie odbywa się tak samo jak przy surowym cukrze, lecz im syrop jest bardziéj zanieczyszczony lub zepsuty, tém silniéj należy odparowywać, aż póki gorący płyn nie dojdzie do 42°—43° Baumégo, t. j. dopóki zawierać będzie tylko 10—12 proc. wody.

4) Krystalizowanie i oziębianie. W ogóle cukier zaczyna krystalizować już w samym przyrządzie, z którego zostaje spuszczanym do oziębiaczów, właściwiéj ogrzewaczów, gdyż w nich zostaje podgrzewanym do 80°. Jak tylko kryształy zaczynają się tworzyć na powierzchni i przy ścianach kotła, należy całą massę powoli, lecz regularnie przemięszać wielkiemi drewnianemi wiosłami, aby powstałe kryształy rozdzielić jednostajnie w całéj massie. Po pewnym czasie tworzą się nowe kryształy, które znów trzeba rozmięszać; wtedy temperatura całéj massy opada do 50°. Takie wydzielanie się kryształów odbywa się z powodu stygnięcia i nazywa się prędką krystalizacyją, na niéj polega otrzymywanie cukru w kawałach. Dawniéj posługiwano się w tym celu tak zwaną powolną krystalizacyją, t. j. niezagęszczano klersy do krystalizacyi, lecz pozostawiano zagęszczoną do pewnego stopnia w miejscach ogrzanych, w skutek czego cukier wydzielał się w miarę powolnego wyparowywania wody.

5) Napełnianie form massą krystaliczną, w których mają się tworzyć głowy (chleby) cukrowe, odbywa się odmiennie, stosownie do tego, czy gotowanie odbywało się na ogniu lub w próżni. Dawniéj napełniano tylko trzecią część formy, po pewnym czasie dodawano drugą trzecią część, w końcu resztę aż do wysokości jednego cala poniżéj brzegu formy, a to dlatego, żeby jednostajnie zmięszać krystaliczne ziarna. W dziesięć minut po napełnieniu pokazuje się wyraźna powłoka krystaliczna na powierzchni głowy, którą mięsza się długim drewnianym nożem, aby wszystkie kryształy dobrze w massie rozdzielić. Po upływie pół

[1]) Dla uniknienia powtarzania opisu tych samych przyrządów, filtry Taylora również jak i inne przyrządy i czynności odnoszące się do rafineryi, będą opisane przy fabrykacyi cukru z buraków.

godziny czynność tę powtarza się raz jeszcze. Przy gotowaniu w próżni, częściowe napełnianie i podwójne mięszanie są niepotrzebne. Miejsce, w którém odbywa się napełnianie, powinno być utrzymywane stale w temperaturze 25°—30°.

6) Dekowanie i suszenie. Formy nalane po 8—10 godzinach przenoszą z nalewarni na góry cukrowe, podczas tego z końców form wyjmują się gwoździe, któremi były zatkane i syrop zielony znajdujący się między kryształami cukru, może swobodnie odciekać. Po dostatecznem odcieknięciu przystępuje się do dekowania, do czego służy osobno przygotowany roztwór czystego cukru w wodzie, t. j. tak zwana klersa albo deka, która powoli prawie całą ilość nieczystego syropu z pomiędzy kryształów cukru ruguje. Dla przyspieszenia tego odciekania zastosowywa się pompy ssące. Po skończeniu dekowania, przewraca się formy na dno, przezco klersa zebrana przy wierzchołku, rozdziela się jednostajnie w całéj głowie cukru. Suszenie odbywa się początkowo na wolném powietrzu, późniéj w suszarniach, w których podnosi się temperaturę stopniowo od 25°—50°. Wszystko co o rafinowaniu należy powiedzieć, z powodu tożsamości manipulacyi znajdzie się przy rafinowaniu cukru z buraków.

Całkowita ilość cukru z trzciny wyprodukowana w roku 1875, wynosi około 63 milionów centnarów, z tego

Kuba dostarcza	16	mil. cntr.
Portorico	4,5	„
Brazylija	1,0	„
Stany Zjednoczone	1,25	„
Mauritius	7,0	„
Réunion	3,75	„
Anglija, Indyje wschodnie. .	6,50	„
Antille francuzkie.	6	„
„ duńskie	0,33	„
„ holenderskie . . .	0,64	„
„ angielskie	10,0	„
Jawa	5,5	„
Manilla	3,5	„

W ostatnich latach przecięciowo produkowało się cukru rocznie:

cukru z trzciny	63,000,000 cntr.
„ „ buraków	20,240,000 „
„ „ palm	2,240,000 „
„ „ klonu	2,250,000 „
„ „ sorghum	640,000 „
	88,370,000 cntr.

B. *Cukier z buraków.*

Część ogólna i historyczna. Poraz piérwszy Marggraf, aptekarz berliński, w 1747 roku, w broszurze przedstawionéj akademii nauk w Berlinie, dowiódł obecności cukru w burakach (*Beta cicla*) i zwrócił uwagę na ważność tego spostrzeżenia dla rolnictwa i na możność wyrobu cukru w Europie. Z buraków cukrowych za pomocą alkoholu wydobył 6,2 a z ćwikłowych 4,5 procent cukru. Oprócz trudności technicznych wydzielenia cukru, ówczesne stosunki polityczne przeszkadzały dalszemu rozwojowi spostrzeżeń Marggrafa. Po zawarciu pokoju akwizgrań-

skiego, Anglicy zarzucili nanowo dla nich otwarte niemieckie targi tanim cukrem kolonijalnym, przezco całkowicie wyparli z handlu cukier z buraków, ze znacznym kosztem otrzymywany. Przez długi czas otrzymywanie cukru z buraków leżało odłogiem, dopiéro pod koniec XVIII wieku w Niemczech zwrócono nanowo szczególniejszą uwagę na ten ważny przedmiot. A mianowicie A c h a r d i H e r m b s t ä d t w Berlinie robili już w piérwszym dziesiątku lat bieżącego stulecia doświadczenia nad wyrobem cukru z buraków i A c h a r d otrzymał już wtedy do 6-u proc. cukru krystalicznego i 4 proc. melassy przy produkcyi na wielką skalę. Jednakże wszelkie usiłowania ustalenia fabrykacyi byłyby daremnemi, gdyby nie ówczesne okoliczności, które zmusiły rządy do zwrócenia uwagi na tę ważną gałąź przemysłu na lądzie stałym, były to bowiem czasy systemu kontynentalnego. Ogólna wojna przeciw Anglii i produktom kolonijalnym miała zniszczyć handel angielski i wyzwolić kontynent z jarzma handlowego nałożonego przez Anglią. Cena towarów kolonijalnych podniosła się nadzwyczajnie, za cntr. cukru, za który w roku 1805 płacono 38—63 florenów, żądano w r. 1811 do 350 florenów, co samo wystarczyło już do fabrykowania cukru na lądzie stałym. W dodatku, Napoleon I-y bardzo wspomagał rozwijające się cukrownictwo. Powstały setki fabryk, które wszystkie jednak, spoczywając na zbyt sztucznych fundamentach, nie dłużéj cieszyły się swą egzystencyją, jak ich podstawa, system kontynentalny. Możeby już wtedy ten nowy przemysł utrzymał się, gdyby nie ta okoliczność, że największa część fabryk została założoną przez spekulantów, bardziéj do tego wysoką premiją zachęconych, aniżeli powodowanych własną chęcią, lub posiadających odpowiednie dane do podejmowania przedsiębierstw przemysłowych. Większa część fabryk była postawioną w miejscach najmniéj do tego odpowiednich i z nakładem, który w żaden sposób nie mógł się opłacić po zniżeniu cen wywołanych zniesieniem systemu kontynentalnego. Jednakże w niespełna 10 lat po upadku Napoleona, cukrownictwo nanowo wstąpiło w szranki przemysłowe i już z pomyślnym skutkiem. Ten ważny obrót rzeczy był z jednéj strony wynikiem licznych korzystnych dla cukrownictwa odkryć dokonanych na polu nauk przyrodzonych i techniki, z drugiéj strony, protekcyi rządów, które silnie wspierały tę nową gałąź przemysłu. Przy protekcyi cłowéj cukrownictwo wzrosło i obecnie stanowi jednę z najobszerniejszych gałęzi przemysłu Niemiec, Francyi, Rossyi, Polski i innych krajów. Od kilku lat cukrownie Związku niemieckiego (*Zollverein*), są w stanie wysyłać rocznie przeszło milijon centnarów cukru.

Rodzaje buraków. Burak cukrowy pochodzi z niepozornéj rośliny, dziko rosnącéj na wybrzeżach morza Śródziemnego (*Beta maritima*), a szczególniéj na brzegach hiszpańskich, portugalskich i w Dalmacyi. Roślina ta jest dwuletnią i należy do rodziny lebiodowatych (*Chenopodea, Atriplicea*). Przez długi czas mniemano, że burak cukrowy jest mięszańcem buraków czerwonego i białego, lecz zdanie to było zupełnie mylném. Początkowo uprawiano je tylko w ogrodach, dla smacznych liści (botwiny), a odmianę czerwoną dla jéj korzeni. W początku XIX wieku zaczęto cukrowych buraków używać na paszę dla bydła. Lecz nawet i w tym celu prawdziwéj ich wartości nie znano, dopiéro podczas systemu kontynentalnego zwrócono baczną uwagę na wielką ilość cukru w nich zawartą. Od tego czasu burak odgrywa wielką rolę, jako roślina dająca chléb wielu dziesiątkom tysięcy ludzi.

Zadaniem rolnika jest otrzymać na danéj przestrzeni największą ilość buraków najbogatszych w cukier, zadaniem chemika rolniczego i fizyjologa roślin jest zwiększyć przecięciową ilość 10—10,5% cukru w burakach przez właściwą zmianę procesu roślenia, przez stosowne nawozy i staranne pielęgnowanie téj rośliny. Wiele pojedynczych buraków według dokonanych analiz dosięga 13% nawet 14% cukru. Jakimby to tryumfem było dla nauki rolnictwa, gdyby udało się kiedyś

wyjątki zamienić na regułę, t. j. wszystkim burakom nadać do 14% cukru. W tym kierunku wiele bardzo należy się jeszcze spodziewać od postępu nauk przyrodniczych zastosowanych do rolnictwa.

W Niemczech głównie uprawiają następujące sześć gatunków buraków: 1) burak kwedlinburgski, wysmukło-wałkowaty, czerwonawy, lekko różowy; jest bardzo bogaty w cukier, dojrzewa dwa tygodnie wcześniéj niż wszelkie inne gatunki; 2) burak szlązki, gruszkowaty, liście z jasnozielonemi żyłkami; uboższy jest w cukier aniżeli gatunek poprzedni, lecz rodzi się stosunkowo w znaczniejszéj ilości; 3) burak syberyjski, gruszkowaty, liście z żyłkami białawo zielonemi; jest uboższy w cukier niż burak szlązki, lecz też rodzi się obficiéj; 4) burak francuzki albo belgijski wysmukły, wałkowaty, z małemi liśćmi; zawiera wiele cukru; 5) burak imperial, wysmukły i gruszkowaty; zawiera najwięcéj cukru; 6) burak elektoralny jest według F. Knauera z Gröbers pod Hallą nad Saalą, odmianą poprzedniego gatunku. Burak cukrowy jest rośliną dwuletnią, w piérwszym roku rozwija korzeń i liście, a dopiéro w drugim wydaje nasiona. W piérwszym roku burak czerpie pożywienie atmosferyczne, mineralne i wodę w bardzo znacznéj ilości, za pomocą liści i korzeni z powietrza i roli; w liściach, ciała te ulegają przemianie i służą do wzrostu samych liści i korzenia, w którego tkance komórkowatéj nagromadzają się, aby w roku następnym utworzyć łodygę kwiatową i nasienie. To zbieranie się soków pożywnych w tkance korzenia sprawia właśnie, że buraki tak się nadają do otrzymywania z nich cukru.

Powiększenie ilości cukru w miarę wzrostu buraków okazuje się z doświadczeń Lotmana. Znalazł on w soku:

19 lipca . . .	2,7	proc. cukru
6 sierpnia . .	4,2	„
17 „ . . .	4,9	„
1 września . .	6,9	„
21 „ . . .	7,5	„
4 października .	9,3	„
12 „ .	9,6	„

Oczywiście najwłaściwszą chwilą do zbierania buraków byłaby ta, gdy burak najbardziéj się rozwinął i w jego tkance najwięcéj się zebrało soków cukrodajnych. Ponieważ zaś przez zimę (roślenie) wegetacyja w buraku nie przestaje być czynną, tylko odbywa się powolniéj; zatém najkorzystniéj byłoby zbierać burak z początkiem wiosny, t. j. w chwili, kiedy zawartość komórek ma się zacząć zużywać na utworzenie łodygi. Jednakże, ze szkodą dla cukrownictwa, burak nie może znieść mrozów północnych zim i dlatego zamiast oczekiwać wiosny, trzeba przystępować do mniéj korzystnych zbiorów już na jesieni.

Podług L. Walkhofa najbogatsze są buraki w cukier w takich latach, w których suma dziennych średnich temperatur wynosi około 3100°—3200° C. Cyfrę tę można w następujący sposób na miesiące rozłożyć:

kwiecień . . .	230
maj	480
czerwiec . . .	550
lipiec	550
sierpień . . .	570
wrzesień . . .	442
październik . .	270
	3092

Co do zbiorów buraków w różnych okolicach, mamy następujące dane. Jedna morga magdeburgska (4 morgi magdeburgskie = 1 hektarowi) dostarcza:

Podług L. Walkhoffa (1871 r.) średnio 1 magdeb. mórg daje:

w Niemczech . . 1200 fun. cukru
„ Francyi . . 1380 „
„ Rossyi . . . 840 „

miejscowość	podług	cała ilość buraków w centnarach cłowych	buraki zdatne do fabrykacyi w centnarach	ilość cukru w funtach
Austryja	Krausego	104—145	88—123	770—1084
Austryja	Burgera	169—193	143—164	1256—1560
Czechy	Neumanna	112—145	95—123	836—1160
Prusy	Lüdersdorfa	146	124	1088
Prusy	Thaera	180	153	1336
Badeńskie	Stölzela	120—160	102—136	896—1196
Francyja:				
depar. północne	Dumas	198	168	1476
„ inne	Dumas	124	105	924
Francyja	Boussingault.	149	127	1116

W ogóle zbiór 140—160 cntr. buraków (ogłowionych, oberżniętych i wypłukanych) z morgi, uważa się już za bardzo pomyślny.

Skład chemiczny buraków. Korzeń buraka jest zbiorem komórek, w których zawiera się sok jasny i przezroczysty. Komórki są nadzwyczajnie małe, 1 kubiczny centymetr ze środka buraka ma ich zawierać przeszło 60,000. Jak się zdaje, burak nie zawiera jednakowego soku [1]). Średni skład chemiczny buraków cukrowych jest następujący:

wody	82,7
cukru	11,3
drzewnika	0,8
białka, sernika i tym podobnych ciał	1,5
tłuszczu	0,1
związków organicznych, jak kwasu cytrynowego, jabłkowego, gumy, pektyny, kwasu pektynowego, barwiących się ciał, asparaginy, kwasu asparaginowego $C_4H_7NO_4$, homologu kw. asparaginowego $C_5H_9NO_4$, betainy [2]) i t. d.	3,7
soli kwasów organicznych (szczaw. i pektynianu wapnia, potasu, sodu)	
soli mineralnych (azotanu, siarczanu, chlorku potasu, fosforanu wapnia, magnezu i t. d.) . . .	

[1]) A. Heintz: „Zeits. f. Zuckerindustrie“ 1874, p. 433.

[2]) Betaina podług C. Scheiblera ma formułę $C_5H_{11}NO_2+H_2O$. Podług A. Husemanna jest ona identyczną z lycyną (z psiankowatych *Lycium barbarum*).

W Saksonii bywa w ogóle:

największa ilość cukru . . . . . = 13,3 proc.
najmniejsza ilość cukru . . . . . = 9,2 „
przecięciowo we wszystkich przerabianych burakach . . . . . = 11,2 „

Przez składanie w kopce buraki tracą część cukru, jużto z powodu pochłaniania wody, jużto w skutek przemiany cukru krystalicznego w niekrystaliczny, lub przez to, że puszczają korzenie przybyszowe. Ilość wody wzrasta z 82 proc. na 84. Buraki, które na jesieni nie zawierają wcale cukru niekrystalicznego, w styczniu zawierają już ślady, w lutym i marcu ilości dające się oznaczyć, w niektórych przypadkach aż do 2 proc. Następująca analiza dokładnie przedstawia, jaka zachodzi zmiana w burakach w skutek składania ich w kopce:

	październik	luty
włókna drzewne i ciała pektynowe . .	3,49 proc.	2,52 proc.
woda	82,06 „	84,36 „
cukier	12,40 „	10,60 „
cukier niekrystaliczny	0,0 „	0,65 „
sole mineralne	0,75 „	0,63 „
kw. organiczne, białko, betaina i ciała wyciągowe	1,30 „	1,24 „
	100,00 proc.	100,00 proc.

10,6 centnarów buraków wydają 1 centnar cukru surowego.

W roku	1836	18 cntr.	buraków dawały	1	cntr.	surowego cukru
„	1842	16	„ „	1	„	„
„	1846	14	„ „	1	„	„
„	1857	12	„ „	1	„	„
„	1871	11	„ „	1	„	„

Sacharymetryja. Sacharymetryja zajmuje się oznaczeniem ilości cukru krystalicznego w burakach, pierwszym produkcie i t. d. To oznaczenie odbywa się trojakim sposobem:

1) drogą mechaniczną;
2) „ chemiczną;
3) „ fizyczną;

Oznaczenie mechaniczne ilości cukru zawartej w burakach. Oznaczenie to może być bezpośrednie lub pośrednie, w tym ostatnim razie oznacza się przez dokładne wymycie zważonéj miazgi ilość nierozpuszczalnéj części, wtedy: sok = burakowi — nierozp. części. Albo podług Müllera, Grouvena i Stammera oznacza się przez stratę na wadze po wysuszeniu ile proc. wody zawiera: 1) wyciśnięty sok = S; 2) buraki = s i ilość soku wyraża się: $\frac{S}{s} 100$. Obydwa te pośrednie sposoby polegają na tém, że sok jest wodą w buraku zawartą plus wszystkie związki. Podług bezpośredniéj metody oddziela się w następujący sposób całą ilość cukru: 25—30 grm. buraka pokrajanego w cienkie plasterki wyrznięte ze środka, odważa się starannie i suszy, dopóki pozostałość nie traci nic więcéj na wadze. Tym sposobem przez różnicę wag oznacza się ilość wody i wszystkich ciał stałych zawar-

tych w buraku. Pozostałość proszkuje się i nalewa kilka razy wrzącym alkoholem ciężkości gatun. 0,83, w którym cała ilość cukru się rozpuszcza. Reszta nierozpuszczona daje po wysuszeniu ilość drzewnika, ciał azotnych i pewnéj części ciał mineralnych. Roztwór alkoholowy stawia się w próżni nad wapnem gryzącém, przezco roztwór zwolna się stęża i wydziela cukier w małych, bezbarwnych, przezroczystych kryształach, pozostały alkohol prawie absolutny, cukru wcale w sobie nie zawiera. Dobre buraki cukrowe zawierają około 20 proc. suchych materyj, a zatém około 80 proc. wody. W tych 20 proc. suchych ciał można rachować około 13 proc. cukru i 7 pektyny, drzewnika, ciał białkowatych i soli mineralnych.

Pośrednia metoda opiera się na gęstości soku. Im większym jest ciężar gatunkowy soku buraków uprawianych w przyjaznych warunkach, tém większą jest też ilość cukru w nich zawarta; dlatego z ciężaru gat. soku można wnosić o ilości cukru w nim zawartego. Sok dobrych buraków wskazuje 8° B. czasem nawet 9°. Dla buraków, które nie były uprawiane w odpowiedniéj ziemi i z należytém staraniem, areometr nie daje się zastosować do oznaczenia ilości cukru, ponieważ sole mineralne rozpuszczalne w równych ilościach, zwiększają bardziéj ciężar gat. soku, aniżeli cukier.

Drogą chemiczną oznacza się cukier w burakach:

a) używając własności rozpuszczania się wodanu wapnia w cukrze krystalicznym w stosunkach wagowych ściśle oznaczonych;

b) przemieniając cukier krystaliczny za pomocą kwasów na niekrystaliczny (mięszanina lewulozy z dekstrozą) i tym redukując sole tlenniku miedzi na tlenek miedzi, którego ilość oddzielnie się oznacza;

c) nakoniec oznacza się cukier krystaliczny, przemieniając go w niekrystaliczny (*intervertirter Zucker*) i poddając fermentacyi, przezco cukry niekrystaliczne rozkładają się na alkohol i kwas węglany; z ilości kw. węglanego, którą się dostaje, obrachować należy ilość cukru ($4CO_2$ odpowiadają jednéj cząstce cukru krystalicznego $C_{12}H_{22}O_{11}$).

Piérwsza metoda polegająca na rozpuszczalności wodanu wapnia w roztworach cukru, wykonywa się w ten sposób, że płyn zawierający cukier uciera się z wodanem wapnia, a następnie oznacza się roztworem mianowanym kwasu siarczanego ilość wapnia, która się połączyła z cukrem, a ztąd i ilość samego cukru. To postępowanie wymaga jednakże, aby cukrzan wapnia rozpuszczony w wodzie miał stały skład chemiczny, co jednakże z doświadczeniem wcale się nie zgadza i dlatego użycie téj metody tylko w niektórych przypadkach może mieć miejsce.

Druga metoda polega na następujących spostrzeżeniach Trommera: 1) cukier krystaliczny nie redukuje tlenniku miedzi w roztworach alkalicznych i dopiéro redukcyja następuje po zamianie cukru krystalicznego w niekrystaliczny działaniem kwasu siarczanego lub solnego; 2) że ilość przytém zredukowanego tlenniku miedzi jest proporcyjonalną do ilości użytego cukru. Metoda o któréj obecnie mówimy jest znaną pod imieniem próby Barreswila i Fehlinga. Roztwór alkaliczny tlenniku miedzi otrzymuje się przez zmięszanie 40 grm. siarczanu miedzi rozpuszczonego w 160 grm. wody, z roztworem 160 grm. obojętnego winianu potasu w małéj ilości wody i 600—700 grm. roztworu, sody gryzącéj 1,12 c. wł. Całą mięszaninę rozprowadza się wodą do objętości 1154,4 kubicznych centim. przy 15°. Jeden litr tak przygotowanego roztworu miedzi zawiera 34,650 grm. siarczanu miedzi i potrzebuje do redukcyi 5 grm. dekstrozy albo lewulozy, czyli że jeden gram dekstrozy redukuje 6,93 grm. siarczanu miedzi. Ponieważ 1 cen. kub. zawiera 0,03465, a zatém potrzebuje do swéj redukcyi 0,005 grm. dekstrozy, jedném słowem, każdy zużyty kub. cent. płynu mianowanego odpowiada

0,005 grm. dekstrozy w płynie poszukiwanym (dekstroza=$C_6H_{12}O_6+H_2O$). Postępując według Muldera t. j. zamiast używania płynów mianowanych, wypalając otrzymany tlenek miedzi i ważąc jako tlennik, należy liczyć na każdą część tlenniku 0,552 części dekstrozy lub lewulozy.

Przed użyciem płynu mianowanego rozcieńcza się badany roztwór cukrowy do 10-éj lub 20-éj części pierwotnéj objętości, oznaczywszy poprzednio dokładnie jego ilość. Niezależnie od tego, rozcieńcza się 10 kubicznych centimetrów roztworu miedzi 40-ma centimetrami kub. wody, płyn powstały ogrzéwa się aż do zawrzenia i dodaje płynu badanego, dopóki cała ilość tlenniku miedzi nie zostanie zredukowaną. Im bliżéj chwili ostatecznéj redukcyi, tém osad tworzy się obfitszy i bardziéj czerwony i tém łatwiéj zbiera się na dnie; kilka kropel odfiltrowanych nie powinny ani z siarkowodorem, ani téż po zakwaszeniu z żelazocyjankiem potasu, dawać reakcyi na miedź. Jeżeli płyn przefiltrowany zawiera cukier w nadmiarze, to po chwili występuje zabarwienie żółtawe. Ponieważ sól tlenniku miedzi redukuje się cukrem natychmiastowo i zawsze w tych samych stosunkach, to dłuższe gotowanie jest zbytecznem, byle tylko płyn utrzymywać w stanie wrzenia. Dla oznaczenia cukru krystalicznego tą metodą, należy przez kilkogodzinne gotowanie z kwasem siarczanym lub winnym, przeprowadzić go w cukier niekrystaliczny, pamiętając, że 95 części cukru krystalicznego odpowiadają 100 częściom dekstrozy albo lewulozy.

Trzecia metoda chemicznego oznaczenia cukru jest metoda fermentacyi. Roztwór wodny cukru pomięszany z drożdżami przemienia się początkowo w mięszaninę dekstrozy i lewulozy, a następnie działaniem fermentacyi alkoholowéj rozpada się na alkohol i kwas węglany. Proces ten tłumaczy następujące równanie, uważane dotychczas za prawdziwe:

1 cząstka cukru		po sfermentowaniu	$4CO_2=176$
$C_{12}H_{22}O_{11}=342$	}	wydaje:	{ 4 cz. alkohol. $=184$.

Dawniéj ta metoda polegała na oddestylowaniu alkoholu, oznaczeniu jego ilości i zważeniu alkoholometrem; tego rozwlekłego postępowania dziś już się nie używa. Łatwiéj ta metoda daje się przeprowadzić, jeżeli zamiast alkoholu oznacza się ilość wywiązującego się kwasu węglanego. W tym celu używa się przyrządu Freseniusa i Willa. Po skończeniu fermentacyi przeciąga się powietrze przez przyrząd i oznacza stratę na wadze po oddaleniu kwasu węglanego, pomnożywszy ją przez $^{171}/_{88}=1{,}9432$ otrzymamy ilość cukru krystalicznego, przez $^{180}/_{88}=2{,}04545$ ilość dekstrozy. Kwas węglany można również oznaczyć przez przyrost na wadze przyrządu napełnionego potażem gryzącym, lub téż przepuszczając go przez roztwór amonijakalny chlorku barytu i po wysuszeniu ważąc go, jako węglan barytu.

Metoda fizyczna oznaczania cukru polega na jego własnościach optycznych. Cukier krystaliczny, dekstroza i dekstryna skręcają płaszczyznę polaryzacyi na prawo, lewuloza na lewo; skręcenie to jest proporcyjonalne do ilości ciał zawartych w pewnéj objętości płynów i do grubości warstwy płynu, przez który promień światła spolaryzowanego przechodzi. Z wielkości skręcenia płaszczyzny polaryzacyi przez warstwę płynu pewnéj grubości, można oznaczyć ilość cukru, dekstrozy i t. d. Jeżeli np. roztwór cukru zawierający w 100 cent. kub. 15 grm. cukru, obserwowany w rurze 200 milim. długiéj, skręca płaszczyznę polaryzacyi na 20° w prawo, to roztwór zawierający w 100 cent. kub. 30 grm. cukru, obserwowany w rurze téj saméj długości, skręci płaszczyznę polaryzacyi na 40°.

Pozostaje tylko dokładnie zmierzyć wielkość skręcenia, aby z niéj oznaczyć ilość cukru znajdującego się w roztworze. Przyrządy do tego służące nazywają się polarymetrami albo przyrządami polaryzacyjnemi. Najbardziéj używane są: Mitscherlicha, Ventzke-Soleila, J. J. Pohla i Wilda. Obchodzenie się z przyrządem i oznaczanie nim ilości cukru w soku buraków i w różnych produktach otrzymywanych przy fabrykacyi jest łatwém i dostarcza wypadki lepsze, aniżeli wszelkie inne metody saccharymetryczne. Bliższe dane o tych aparatach znajdują się przystępnie opisane w dziełach: J. Otta senior, J. J. Pohla, K. Stammera, L. Walkhoffa, a również w pracach o saccharymetryi F. Iicinsky'ego i A. Heintza [1]).

Otrzymywanie cukru z buraków, obejmuje następujące czynności, stosownie do sposobu przerabiania buraków:

1) mycie i obrzynanie buraków;
2) otrzymywanie soku z buraków;
   a) przez prasowanie, przyczém buraki utarte na miazgę idą pod prassy hydrauliczne;
   b) w odśrodkowcach (centryfugach) z miazgi buraczanéj sok zostaje oddzielony za pomocą siły odśrodkowéj;
   c) sposobem maceracyi Schützenbacha, według którego miazga buraczana wyługowywa się wodą zimną;
   d) za pomocą dyfuzyi, którą podał Robert (metoda zasadzająca się na osmozie, dializie); buraki pokrajane w cienkie płatki ługuje się w osobnych przyrządach dyfuzyjnych (dyfuzorach), wodą ogrzaną do stosownéj temperatury;
3) oczyszczanie soku wapnem (defekacyja) i odwapnianie oczyszczonego soku kwasem węglanym (saturacyja);
4) przepuszczanie soku saturowanego przez węgiel kostny (filtrowanie), zagęszczanie soku przez odparowanie i drugie filtrowanie przez węgiel z kości;
5) gotowanie aż do punktu krystalizacyi soku odparowanego;
6) otrzymywanie cukru surowego (piérwszego produktu) lub cukru w głowach (melisu);
   a) otrzymywanie cukru surowego;
   b) otrzymywanie melisu w głowach.

1. Czyszczenie i obrzynanie buraków. Najprzód należy buraki uwolnić od przylegającéj ziemi, korzonków, nadgniłych części i t. d., co się wykonywa przez płókanie i obrzynanie. Strata, która ztąd powstaje, rzadko jest mniejsza od 10% i wynosi często do 20% całéj wagi buraków.

Jedną z najbardziéj używanych maszyn do mycia jest płóczka Champonnois. Główną jéj część stanowi z drewnianych albo żelaznych łat zbity bęben, mogący się kręcić na około osi i umieszczony najwyżéj do połowy średnicy w korycie, które napełnia się tak wysoko wodą, aby bęben nurzał się nie więcéj nad 24 cent. Bęben robi około 8 obrotów na minutę; z jednéj strony jest umieszczony léj, przez który buraki dostają się wewnątrz. Podczas obrotu buraki stykające się z wodą uwalniają się od przylegającéj ziemi i dostają się po spiralnie umocowanych łopatkach, na drugi koniec zwykle trochę pochylonego bębna, zkąd wypadają na pochyłą płaszczyznę z desek i pojedynczo są przez robotników pozbawiane niepotrzebnéj zielonéj górnéj części, korzonków i t. d. W tym stanie buraki nie powinny być długo przechowywane, najlepiéj jest po oberznięciu przenosić je zaraz na tarkę.

[1]) Porówn. Zeitschrift für Zuckerindustrie des Deutschen Reiches, 1873 i 1874.

Przerabiając 1000—1200 cntr. buraków dziennie (w 24 godz.) potrzeba siły dwóch koni przy 3,1—4 metr. długości płóczki, 1 metr. średnicy i przy 30—40 obrotach na minutę.

2. Otrzymywanie soku z buraków. Sok jest mętnawą, żółtawo zabarwioną cieczą zawierającą cukier, białko i inne azotowe substancyje nie ścinające się przy ogrzewaniu, lecz strącające się wapnem i prócz tego sole potasowe. Ilości tych substancyj zależne są od gruntu, nawozów, gatunku buraków i t. p. Suma wszystkich substancyj zawartych w soku z wyjątkiem cukru, zowie się technicznie „niecukrem" (*Nichtzucker*). Otrzymywanie soku odbywa się w różny sposób i metody obecnie do tego używane dadzą się rozdzielić na dwie klassy. Według piérwszéj, w celu otrzymania soku rozdziera się całkowicie komórki buraków, według drugiéj zaś komórki pozostają zamknięte, a ich zawartość otrzymuje się za pomocą dializy [1]).

Metody otrzymywania soku należące do piérwszéj klassy, są od wielu już lat w ogólném prawie użyciu. Robotą wstępną przy tém jest utarcie buraków na delikatną miazgę, z któréj sok otrzymuje się:

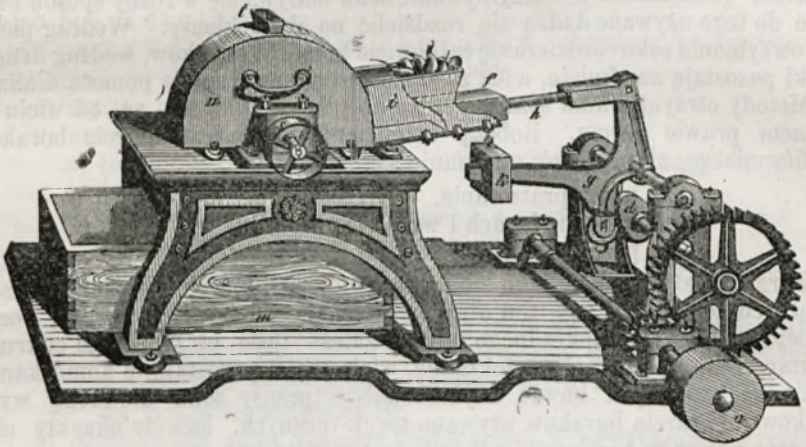
a) przez prasowanie,
b) w centryfugach i wreszcie
c) przez maceracyję.

Burak należy uważać jako zbiór komórek, w których się znajduje sok zawierający cukier. Aby sok ten otrzymać, należy komórki otworzyć, rozerwać. Od mniéj lub bardziéj dokładnego utarcia zależy ilość otrzymanego cukru, gdyż jeżeli utarcie nie było zupełnie dokładne, wiele części pozostaje z komórkami nienaruszonemi, z których nawet najdoskonalsze prassy soku nie mogą wycisnąć. Początkowo do tarcia buraków używano tarek ręcznych, lecz te okazały się niedostateczne nawet w tym razie, gdy pojedyncze piłki były umocowane na osobnych walcach. Obecnie prawie wszędzie jest używaną tarka Thierry'ego, którą przedstawia w perspektywie fig. 211. Cylinder trący, który na fig. 211 znajduje się pod pokrywą *u*, a w najważniejszych swych częściach jest przedstawiony na fig. 212, jest długi 0,5—0,6 metra, szeroki 0,8—1,0 metra, na bocznéj powierzchni posiada piłki w ten sposób obsadzone, że tylko ich zęby wystają ponad listwy drewniane między temi piłkami umieszczone. Zamiast dawniejszych drewnianych walców, używa się obecnie cylindrów złożonych z dwóch żelaznych kręgów, jak to pokazuje figura 212, w które z łatwością umieszcza się 250 piłek żelaznych naprzemian z drewnianemi listewkami. Za pomocą koła *a* z pasem bez końca, wprawia się cylinder w ruch obrotowy. Lejek do wpuszczania wody jest *t;* léj kształtu skrzyni, w który wpadają buraki mające być utarte jest *i;* léj ten zwykle jest rozdzielony na połowę, przezco buraki raz w jednę, drugi raz w drugą część mogą być wpychane. Dawniéj ręcznie wciskano buraki do cylindra trącego, obecnie używa się urządzenia mechanicznego, tak zwanych posuwaczy (*poussoirs*), które różnym sposobem są wprawiane w ruch. Przyrząd bardzo do tego stosowny, wskazuje nasza figura. Za pomocą koła z pasem bez końca *a* i zębatego *b* porusza się koło *c* i ekscentryk *d*, który działa przez kółko *e* na drąg *h* i posuwacz *f;* ciśnienie na buraki wywiera przytém ciężar *k*. Posuwacz taki przy każdym obrocie ma ruch tam i napowrót. Blacha pokrywająca cylinder nie dopuszcza, aby miazga rozrzucała się na strony, koryto *m* służy do

[1]) Badanie C. Scheiblera nad gumą z buraków (Jahresbericht, 1874, p. 672) i nad jéj szkodliwym wpływem przy otrzymywaniu soku doprowadziły do wniosku, żeby soki otrzymywać jak można najprędzéj i żeby działanie wody jak można było najkrótsze.

zbierania miazgi. Cylinder obraca się 1000—1200 razy na minutę, przyczém 800—1000 cent. buraków miażdży się w 24 godzin. Do wprawienia w ruch liczy się 8—10 koni parowych na każde 1000 centnr. buraków. Aby tarcie było łatwiejszém i otrzymana miazga delikatniejszą, podczas roboty puszcza się lejkiem *t* wodę na tarkę. Tarka budowy Champonnois różni się tém od dawniejszych konstrukcyj, że bęben jest nieruchomy, z zębami na wewnątrz, w środku porusza

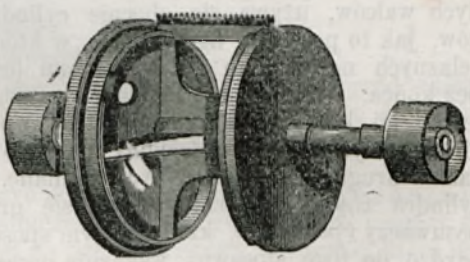
Fig. 211.



się w nim skrzydło z wielką prędkością, a buraki rzucane siłą odśrodkową na powierzchnię trącą, ścierają się na miazgę. Miazga wydobywa się na zewnątrz przez szpary pomiędzy pojedynczemi piłkami tarki pozostawione.

a) Otrzymywanie soku z miazgi przez prasowanie. Achard używał w tym celu walców kamiennych albo żelaznych, które toczyły się po miazdze buraczanéj zawiniętéj w worki. Jedynie tylko prassa walcowa Champonnois (ulepszona przez Lachaume'a) jest ze wszystkich pras dawnéj konstrukcyi dziś używaną, a szczególniéj we Francyi; jednak najobszerniejsze zastosowanie mają prassy hydrauliczne albo Brahmy, polegające na ogólnie znaném prawie hydrostatyczném, że w naczyniu zawierającém płyn, ciśnienie wywarte na jeden punkt działa we wszystkich kierunkach z jednakową siłą.

Fig. 212.



Miazgę buraczaną zawija się w płaty lub napełnia w worki, rozpościera w nich płasko i pomiędzy blachami żelaznemi formuje z nich w prassach tak zwane stosy. Zamiast blach żelaznych używają w niektórych miejscowościach plecionek z trzciny albo łyka wierzbowego, przyczém sok prędzéj odcieka i prasowanie regularniéj się odbywa. Wielkość powierzchni prasującéj jest odpowiednią obszerności warstwy miazgi rozpostartéj w płatach lub workach; siła z jaką prassy

działają jest 500—600 funtów na cal kwadratowy. Jeżeli stos pod prassą został ułożony z 25—30 pojedynczych warstw, łączy się pompy z prassą i zaczyna się prasowanie, podczas tego drugą prassę przy któréj działanie już jest ukończoném, opróżnia się i na nowo ładuje. Wyciśnięty sok spływa na płytę prassy, opatrzoną na obwodzie rowkiem i rurą, przez którą sok dostaje się do zbiorników, albo też wprost do kotłów defekacyjnych. Zwykle po pierwszém prasowaniu odbywa się jeszcze drugie, ponieważ jednorazowe prasowanie wydobywa sok z bardzo tylko cienko nałożonéj miazgi i z bardzo dokładnie utartéj. Ponieważ podczas tarcia buraków i prasowania dodaje się nieco wody do miazgi, zatém prawdziwéj ilości otrzymanego soku nie można obrachować z ilości otrzymanego płynu, lecz z wagi pozostałych wytłoków. Jeżeli 100 cntr. buraków dają 18 cntr. wytłoków, ilość prawdziwa otrzymanego soku musi być 82%. Jako dobra przecięciowa wydajność uważa się już 80% soku (zamiast 96%, które znajdują się w burakach).

W y t ł o k i otrzymane przy prasowaniu głównie są złożone z drzewnika, pektyny, nierozpuszczalnych azotowych substancyj i téj części soku buraczanego, która nie została wydzieloną przez prasowanie. Po opuszczeniu prassy wytłoki przedstawiają się w postaci suchych, zbitych placków, grubości kilku linij. Wytłoki badał między innemi E. W o l f f w Hohenheim.

Wytłoki z Hohenheim.

		buraki prasowane	
	świeże buraki	z 20% wody	z 14% wody	bez wody
wody	81,56	68,01	67,92	65,94
popiołów	0,89	5,47	5,74	5,28
drzewnika	1,33	6,25	6,04	6,68
cukru	11,88	7,86	7,58	6,72
ciał azotowych . . .	0,87	1,05	1,67	11,02
inn. ciał pożywnych .	3,47	11,36	10,05	14,31

100 części powyższych buraków wydały 23,2% wytłoków i 76,8% soku, następującego składu:

	w 23,2 cz. wytłoków	w 76,8 cz. soku
wody	15,61	65,95
popiołów	1,27	?
drzewnika	1,47	—
cukru	1,72	10,17
wodanów węgla . .	2,84	0,63
ciał azotowych . . .	0,28	0,58
	23,20	76,80

Oprócz tego że stanowią wyborną paszę, w ostatnich czasach robiono próby z wytłokami w celu przerabiania ich na spirytus i ocet, jak również na papiér i gaz do oświetlania, szczególniéj do tego ostatniego mają się bardzo przydawać.

b) W y d o b y w a n i e s o k u z m i a z g i z a p o m o c ą o d ś r o d k o w c ó w (w c e n t r y f u g a c h). Dawniéj i w nowszych czasach robiono starania wydobywania soku z buraków za pomocą siły odśrodkowéj w przyrządach, które poniżéj opiszemy, w tak zwanych odśrodkowcach (centryfugach). Tym sposobem otrzymuje się podług F r i c k e n h a u s a 50—60% soku, resztę wydobywa się zarabiając wodą pozostałą miazgę i dwa razy jeszcze poddając ją działaniu centryfug. Aby nie otrzymywać zbyt rozcieńczonych soków, używa się cienkiego

soku a nie wody. Metoda o której mówimy, okazała się w praktyce z wielu stron bardzo korzystną.

Jedna centryfuga mająca 1 mtr. średnicy i 0,5 mtr. wysokości, jest w stanie przerobić 100 ctr. miazgi dziennie. Ilość pracy jest przy centryfugach mniejsza, aniżeli przy prassach i płat całkiem nie potrzeba. Siła z jaką centryfuga powyższych rozmiarów działa na miazgę jest równą 5,1 atmosferom, przyczém otrzymuje się około 60% soku. Reszta wydobywa się przy ciśnieniu zmniejszoném do 1,8 atmosfery przez traktowanie wodą lub cienkim sokiem, których ilość wynosi 50—60% przerabianych buraków; z tych 50—60%, pozostaje 20% w wytłokach, 30% zaś przechodzi do kotłów defekacyjnych. Zresztą praktyka w téj lub owéj cukrowni ostatecznie musi zadecydować, czy strata na materyjale opałowym jest więcéj niż pokrytą ilością cukru, jaka zostaje tym sposobem otrzymaną.

c) Otrzymywanie soku za pomocą maceracyi miazgi (maceracyja Schützenbacha). Według dawnéj metody Schützenbacha buraki oczyszczone kraje się za pomocą przyrządu, który jest w ten sposób urządzony, że szereg noży stojących pionowo, krzyżuje się z jednym nożem chodzącym poziomo, przezco buraki zostają pokrajane na prostościany o cienkich ściankach; prostościany te pod działaniem powietrza zginają się i nie przylegają do siebie. Suszenie odbywa się w suszarniach ogrzanych do 50°, prążki buraczane są ciągle przenoszone na płótnach bez końca, umieszczonych poziomo w suszarniach. Powietrze jest ogrzane w taki sposób, jak w suszarniach do słodu Wysuszone buraki albo miele się na proszek, albo też przerabia w stanie niezmielonym. W piérwszym przypadku maceruje się 4 części buraków 9-ma częściami wody, z lekka zakwaszonéj kwasem siarczanym lub siarkowym; kwasy te zobojętnia się następnie wapnem. Według drugiéj powszechniejszéj metody, wilgoci się suche prążki buraków rozcieńczoném mlékiem wapiennem, umieszcza się je w zamkniętych cylindrach i w nich ługuje wodą ogrzaną na 80°. Dalsze przerabianie soków odbywa się jak zwykle.

W wielu okolicach Niemiec przekonano się, że przy maceracyi Schützenbacha, koszta wyłożone na suszenie i ługowanie prążków buraczanych, są znacznie większe aniżeli przy przerabianiu świeżych buraków i że ilość i dobroć otrzymanego produktu wcale tych kosztów nie pokrywa. Jednakże i ta metoda może w pewnych przypadkach przedstawiać znaczne korzyści, szczególniéj przez to, że dając możność pracowania przez cały rok, zwiększa procent od kapitału nakładowego i zatrudnia bezustannie robotników i urzędników fabrycznych. 4,75 cntr. świeżych buraków liczą się w Niemczech od 1 września 1866 r. za 1 cntr. suszonych prążków. Ta okoliczność, że dokładne wymacerowanie prążków buraczanych odbywa się zwolna i przy znacznie podniesionéj temperaturze, przyczém sok bardzo łatwo może uledz szkodliwym zmianom, zmusiła Schützenbacha w r. 1853 do wydobywania soku ze świeżych buraków startych na miazgę, przez wytrawianie jéj z wodą. Ze stanowiska naukowego maceracyja Schützenbacha zasługuje na wszelkie uznanie, jednakże w praktyce nie zawsze odpowiada pokładanym w niéj nadziejom. Najważniejszy zarzut przeciwko niéj jest ten, że tylko przy najdokładniejszéj manipulacyi, która w praktyce prawie nigdy nie daje się osiągnąć, za pomocą téj metody można otrzymać lepsze rezultaty, aniżeli przy użyciu pras; również, że łatwo bardzo następują przeszkody przerywające bieg fabrykacyi.

d) Jak poprzednio zauważyliśmy, sok zawarty w burakach można otrzymywać nie otwierając samych komórek buraków. Według metody dyfuzyi Roberta i osmozy Dubrunfaut sok otrzymuje się przez wytrawianie wodą świeżych buraków pokrajanych w płatki. Z maceracyi Schützenbacha

wytworzyła się dyfuzyja Roberta polegająca na dializie, która się w ten sposób odbywa, że płatki świeżych buraków wytrawia się wodą ogrzaną do 50°. Cukier przechodzi przez ścianki komórek, rozpuszcza się w wodzie, zaś ciała nie będące cukrem po największéj części pozostają w komórkach. Płyn otrzymany jest prawie czystym roztworem cukru i z wielką łatwością daje się oczyścić od małéj ilości ciał nie będących cukrem. Płatki pozostałe po dyfuzyi są nadzwyczaj wodniste, zawierają do 93% wody i 7% ciał stałych. Naczynia do tego celu służące zowią się dyfuzorami: są to cylindry żelazne o dnie płaskiém, a pokrywie wypukłéj. Pokrywa posiada otwór do wrzucania wiórów buraczanych; otwór ten szczelnie się zamyka. Pewna ilość takich naczyń (od 6—20) połączonych stosownie ze sobą, zowie się bateryją. Wężownice umieszczone w każdym dyfuzorze służą do ogrzewania ich zawartości. Dyfuzory w ten sposób są ze sobą połączone, że sok z poprzedniego rurą z dołu dostaje się do górnéj części następnego i t. d. Ruch cieczy w całéj bateryi za wyjątkiem jednego dyfuzora, który się wypróżnia i drugiego, który się napełnia, uskutecznia się za pomocą ciśnienia wody umieszczonéj w zbiorniku na 6—9 metrów wyżéj niż bateryja. Dodatnie strony sposobu dyfuzyjnego są następujące: 1) sok jest czystszy, niż za pomocą innych sposobów otrzymywany; 2) pozostałości wyługowane są lepszym karmem dla bydła; 3) zupełniejsze wycukrzenie buraków; 4) oszczędność siły parowéj a zatém i węgla kamiennego; 5) usunięcie płat całkowite i rozmaitych przytém niedogodności; 6) dwa razy mniejsza ilość robotników, niż np. przy sposobie prasowym; 7) soki otrzymane są bardziéj stężone, ilość dodanéj wody wynosi tylko 25%, zaś przy sposobie prasowym ilość wody 32% a odśrodkowym 50%; 8) znaczna oszczędność nakładu.

Zimna dyfuzyja. Schulz w 1870 roku zmienił do pewnego stopnia sposób Roberta i nazwał go „dyfuzyją na zimno.“ Wióry buraczane raz tylko z początku traktuje wodą ciepłą, następnie już zimną i sok z każdego dyfuzora poprzedniego nie przypływa z góry do następnego lecz z dołu, co się okazało daleko racyjonalniejszém. Ogrzéwanie soku, jeżeli tego potrzeba, nie odbywa się w dyfuzorach, lecz w osobnych naczyniach połączonych z całą bateryją. Każdy dyfuzor rurą od dna idącą łączy się z takiém naczyniem i z poprzedniém, a rurą od przykrywy idącą z drugiém naczyniem i następującym dyfuzorem; prócz tego posiada u dna jeszcze jednę rurę służącą do wypuszczania soku lub wody po całkowitém wycukrzeniu buraków.

Opiszemy pokrótce bieg postępowania. Przypuśćmy, że bateryja składa się z 11 dyfuzorów.

Wszystkie dyfuzory są próżne, napełniamy nr. 1 burakami i oblewamy wodą ogrzaną w podgrzéwaczu na 66°. Na każdy sześc. metr przestrzeni idzie 45° kilogr. buraków i 550 K° wody. Pokrywa dyfuzora szczelnie się zamyka i dyfuzor tak pozostaje 20 minut. Następnie za pomocą hydraulicznego ciśnienia wtłacza się sok z dyfuzora do podgrzéwacza, a natomiast napełnia wodą zimną. Sok w podgrzéwaczu doprowadza się do 66° i spuszcza do dyfuzora nr. 2 zawierającego świéże buraki i wytrawia znów 20 minut. Poczém sok nr. 2 wpuszcza się do podgrzéwacza, a wodę z nr. 1 do nr. 2. Nr. 1 dostaje świéżą wodę, nr. 3 zawierający świéże buraki dostaje sok z nr. 2 i po 20 minutach oddaje sok zwany gęstym na zewnątrz bateryi, kotłom defekacyjnym, podczas gdy sok cienki z nr. 2 przechodzi do nr. 3, a z nr. 1 do nr. 2; nr. 1 dostaje wodę. Następnie sok nr. 3 wtłacza się do podgrzéwacza, nr. 2 do nr. 3, nr. 1 do nr. 2, a nr. 1 dostaje wodę. Sok cienki podgrzéwacza ogrzany do 66° wtłacza się do nr. 4 na świéże buraki i pozostawia 20 minut. Sok cienki podgrzewacza ogrzany do 66° wtłacza się do nr. 4 na świeże buraki i pozostawia 20 minut. Sok z tego ostatniego już jest gęstym i od-

dala się na zewnątrz do kotłów defekacyjnych za pomocą ciśnienia hydraulicznego, które jednocześnie wtłacza sok nr. 3 do nr. 4, nr. 2 do nr. 3, nr. 1 do nr. 2; nr. 1 dostaje znowu wodę. Sok nr. 4 wtłacza się do podgrzéwacza, co powoduje znów ruch soków w poprzedzających dyfuzorach i gdy ogrzeje się do 66°, wtłacza go się do nr. 5 zawierającego świéże buraki i t. d., aż do końca bateryi. Gdy przedostatni dyfuzor t. j. nr. 10 oddaje swój sok gęsty kotłom defekacyjnym a swój cienki z nr. 9 podgrzewaczowi, to nr. 1 dostaje 20-sty raz świeżą wodę, a buraki jego 10 razy po 20 minut były poddane dyfuzyi, co zupełnie wystarcza do całkowitego wyługowania cukru z buraków i dlatego odłącza się od bateryi przez przeniesienie ciśnienia na nr. 2 i zamknięcia komunikacyi; nr. 2 wypróżnia się i napełnia świéżemi burakami. To się odbywa podczas gdy nr. 11 zaczyna działać, zawsze więc 10 tylko dyfuzorów działa, gdy 11-ty zostaje wypróżniany i ładowany. Cienki sok ogrzany z nr. 11 przechodzi do nr. 1 na świéże buraki, ztąd do defekacyi i t. d. Strata cukru przy tym sposobie wynosi 0,2%—0,5% wagi buraków.

R o b e r t (w Seelowitz) zamiast bateryi przedstawił projekt (1871 r.) jednego wielkiego dyfuzora. Jest to cylinder żelazny, drewniany lub kamienny, wysoki na 5,25 mtr., a w średnicy mający 3,5 mtr., do którego z dołu szeroką rurą bezustannie buraki są wciskane, zwolna są do góry podnoszone za pomocą stosownego urządzenia, gdzie spotykają się z wodą w kierunku przeciwnym, z góry na dół, idącą. Na dnie leży rura parowa a nad nią sito, przez które sok gęsty przeszedłszy dostaje się do kotłów defekacyjnych. Za pomocą takiego urządzenia, w dolnéj części dyfuzora, temperatura może być podniesioną do 45°, gdy górne warstwy pozostają zimne. Wznoszenie się buraków odbywa się powolnie tak, że odległość od dolnego sita do górnego wynoszącą 5,2 mtr. przebywają w $3^1/_2$ godzinach i przez ten czas poddane są dyfuzyi. Nakoniec doszedłszy do górnego sita, przez które ciągle woda świeża przepływa, wydostają się na zewnątrz bocznym otworem i wyciskają się w prassie.

Opisanych rozmiarów dyfuzor jest w stanie dziennie 100,000 kilogr. buraków przerobić, a sok gęsty mało co mniéj jest stężony, niż otrzymany za pomocą bateryi. W każdym razie dotąd jeszcze urządzenie powyższe wiele przedstawia do życzenia.

Porównywając wszystkie metody tu opisane otrzymywania soku z buraków, ze względu na ilość pracy mechanicznéj, liczbę robotników, straty cukru i t. d., niezawodnie metodzie dyfuzyjnéj przyznamy pierwszeństwo. Metoda ta znajduje coraz większe zastosowanie.

3. D e f e k a c y j a i s a t u r a c y j a. Sok buraków otrzymany jednym z powyższych sposobów, przybiera na powietrzu kolor podobny do atramentu i wydziela z siebie czarny kłaczkowaty osad. Im więcéj swobodnych kwasów sok zawiera, tém słabsze jest powyższe zabarwienie i sok przedstawia się jako płyn koloru brunatno-czerwonawego. Sok zawiera w sobie oprócz cukru, wiele innych składowych części buraków. Najważniejsze przy fabrykacyi cukru są ciała azotowe i mineralne, gdyż szczególniéj piérwsze pod działaniem powietrza przechodzą w fermenty i zamieniają cukier w kwas mléczny i inne produkty fermentacyjne. Do dziś dnia nie udaje się jeszcze rozpuszczony cukier od wszystkich zanieczyszczeń uwolnić. Przedewszystkiém należy te z nich usunąć, które przy otrzymywaniu czystego cukru szkodliwie się zachowują lub téż przez które cukier traci własność krystalizowania. Oddzielenie tych szkodliwych ciał jest zadaniem defekacyi i saturacyi.

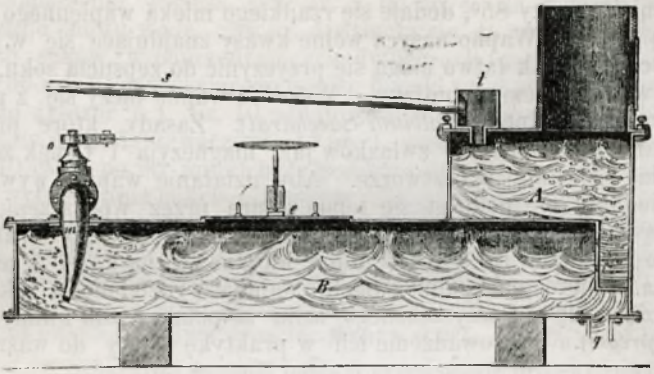
Prawie ogólnie, obecnie, przyjęty sposób oczyszczania soków jest następujący: najprzód ogrzewa się go w kotłach defekacyjnych możliwie prędko i regularnie, ażeby swobodne kwasy znajdujące się w soku nie oddziaływały szkodliwie na cukier i aby się ciała białkowate ścięły. Najlepiéj jest ogrzewać sok w kotłach defeka-

cyjnych o podwójném dnie. Gdy ciała białkowate przez ogrzanie zetną się, co zwykle ma miejsce przy 85°, dodaje się rzadkiego mléka wapiennego i mięsza dokładnie całą massę. Wapno nasyca wolne kwasy znajdujące się w soku, oddziela ciała azotowe, które tak łatwo mogą się przyczynić do zepsucia soku, lub też rozkłada je z wydzieleniem amonijaku. W końcu wapno łączy się z pewną częścią cukru na cukrzan wapnia (*Calcium Saccharat*). Zasady, które przez działanie wapna zostały uwolnione ze związków jak: magnezyja i tlenek żelaza opadają, potaż i soda pozostają w roztworze. Aby działanie wapna wywarło należyty skutek po dodaniu go, podnosi się temperaturę przez wpuszczenie pary. Ilość wapna, którą należy dodać, jest zależną od składu chemicznego buraków. W ogóle dodaje się do 100 litrów soku 1—2 funtów wapna, t. j. na każde 2 centr. buraków około 1 funta. Nierozpuszczalne związki wapnia wydzielone z soku w kształcie szlamu, oddziela się od oczyszczonego soku za pomocą tak zwanych pras filtrowych (*Filterpresse*). Wprowadzenie ich w praktykę należy do ważnych postępów w cukrownictwie.

Odwapnianie czyli saturacyja soku kwasem węglanym. Sok poprzednim sposobem oczyszczony, wcale nie jest czystym roztworem cukru, lecz zawiera oprócz niego, cukrzan wapnia, wolny potaż i sodę, nieco amonijaku, małe ilości ciał białkowatych, które przy dalszém odparowywaniu pod działaniem wolnych alkalij wydzielają nowe ilości amonijaku. Daléj, zanieczyszczają sok: kwasy organiczne, mianowicie kwas asparaginowy, w końcu sole alkalij jak siarczan i azotan potasu. Dalsze traktowanie zdefekowanego soku ma na celu oddalenie tych wszystkich obcych ciał, a szczególniéj rozłożenie cukrzanu wapnia. Odwapnianie można uskuteczniać dwojakim sposobem: fizycznym, za pomocą węgla z kości i chemicznym za pomocą kwasu węglanego. Użycie jednakże kwasu węglanego nie wyklucza zupełnie użycia kości palonych, gdyż one nietylko wapno, lecz i inne ciała pochłaniają, tylko niéma potrzeby ich tyle zużywać, jeżeli na soki poprzednio działano kwasem węglanym. Wiele jednak fabryk odwapnia swe soki tylko za pomocą filtrowania przez węgiel kostny. Kości palone posiadają własność pochłaniania nietylko wapna, lecz i wapna ze związku jego z cukrem. Kwas węglany polecił po raz piérwszy Barruel w Paryżu w r. 1811, późniéj Kuhlmann w Lille, jednakże na wielką skalę do saturacyi soku zdefekowanego użyli go Schatten i Michaelis. Ostatni otrzymuje kwas węglany ze szlamowanéj krédy zmięszanéj z wodą działaniem kwasu siarczanego (czystszy gaz (CO_2) daje magnezyt). Schatten otrzymywał kwas węglany przez palenie węgli drzewnych lub koksu. W ostatnich czasach Ozouf poleca otrzymywanie kwasu węglanego przez wypalanie dwuwęglanu sodu.

W fabrykach niemieckich saturacyja odbywa się w panwiach Kleebergera; fig. 213 wskazuje przecięcie takiéj panwi. Materyjałem na nie używanym, zwykle jest lane żelazo; forma ich jest prostokątna. Kwas węglany przepłukany w roztworze węglanu sodu a późniéj w czystéj wodzie, wchodzi rurą *m* do skrzyni *B* napełnionéj gorącym sokiem. Rura *m* rozszczepia się na dwa rozchodzące się węższe kolana, przezco kwas lepiéj się rozdziela i całą massę porusza. Niepochłonięty gaz, składający się z kwasu węglanego i azotu, zbiera się nad sokiem w *B* i przez otwory *P* dostaje się do wyższéj przestrzeni *A*. Jeżeli tym sposobem sok w *B* zniży się aż pod otwory *P*, wtedy kwas węglany zebrany w *B* przechodzi do *A* i tam ostatecznie pochłoniętym zostaje; reszta gazów uchodzi przez *n*. Po skończoném działaniu, co się poznaje po tém, że wapno łatwo osiada i sok jest klarowny, zamyka się kran *o* od kwasu węglanego i spuszcza otworem *k* sok do zbiorników (odstojników), w których węglan wapnia osiada. Ztąd oczyszczony sok rozprowadza się daléj. Do oczyszczenia przyrządów satura-

Fig. 213.



cyjnych (saturatorów, odwapniaczy), a głównie dla oddalenia wydzielonego węglanu wapnia, służy otwór *e*. Sok do saturatorów wchodzi rurą *s* i otworem *t*. Wydzielony szlam saturacyjny, równie jak szlam z defekacyi przechodzi przez filtrowe prassy w celu oddzielenia soku, jaki się w nim znajdować musi.

Inne środki odwapniania soku zdefekowanego.

Zamiast kwasu węglanego i kości palonych proponowano do odwapniania oczyszczonych soków, wiele innych ciał, które z wapnem cukrzanu wapnia tworzą związki nierozpuszczalne, nie wpływając jednak szkodliwie na własności cukru. Kwas szczawiowy bardzo byłby stosownym do odwapniania, tworząc trudno bardzo rozpuszczalny szczawian wapnia, gdyby nie wysoka jego cena i nie ta okoliczność, że utworzony szczawian wapnia jest nadzwyczaj miałki, trudno się osadza i wymaga koniecznie osobnego filtrowania przez flanelowe worki. Kwas fosforny również był używany do odwapniania i zobojętniania alkalicznych soków. Fosforan wapnia łatwo dosyć w kłaczkach opada i może być usunięty filtrowaniem przez cienką warstwę potłuczonych węgli. Korzystniejszym do użycia niż kwas fosforny, zdaje się być fosforan amonu, strącający wapno i zobojętniający, po wydzieleniu amonii, alkalija. Kwas olejowy i stearowy już na zimno zmięszane z sokiem zabierają mu wapno całkowicie, równie zachowują się wodan tlenku krzemu i sernik. A c a r dodaje do soku zdefekowanego kwasu pektynowego, który z wapnem tworzy nierozpuszczalny pektynian wapnia. Od czasu kiedy siarczan magnezu nadzwyczaj tanio otrzymuje się z kizerytów stassfurckich, używa się go według pomysłu M o r g e n s t e r n a z dobrym bardzo skutkiem do odwapniania soków. Magnezyja wydzielając się zabiera pewną ilość ciał zanieczyszczających i barwiących. F r i c k e n h a u s w końcu zwrócił uwagę na kwas fluowodorny, jako środek odwapniający, a jeszcze bardziéj rugujący sole mineralne ze soku buraków. Oprócz wymienionych ciał, które dodają się do soku po defekacyi, w celu odwapnienia go, są jeszcze ciała, które przed traktowaniem wapnem lub w czasie dodają się do soku, jużto aby oczyścić sok dokładniéj aniżeli z samém tylko wapnem, jużto ażeby zaoszczędzić węgla z kości przy nastąpić mającém filtrowaniu. Wspomnimy tu o kwasie siarkowym, od którego nadzwyczaj wiele sobie obiecywano w cukrownictwie. Już w roku 1810 polecał P r o u s t użycie siarkonu wapnia dla zapobieżenia prędko powstającéj fermentacyi soków; w roku 1829 D u b r u n f a u t otrzymał patent na sposób traktowania soków kwasem siarkowym przed defekacyją wapnem. W roku 1849 M e l s e n s w Brukseli podniósł nanowo przedmiot ten i polecił uży-

wanie dwusiarkonu wapnia, który przy 100° osadza największą ilość ciał białkowatych i dlatego działa nietylko jako środek przeciwfermentacyjny, lecz jeszcze jako silny środek oczyszczający. Gotowe barwniki znajdujące się w burakach kwas siarkowy nie niszczy, lecz tylko utaja, ale stanowczo zapobiega barwieniu się soków na powietrzu. Według Melsens'a używając tego środka przy otrzymywaniu cukru z trzciny można się nie obawiać o sfermentowanie soków i zamiast ogrzewania panwi ogniem, stężać soki na słońcu lub też za pomocą tężni. Przy fabrykacyi cukru z buraków napotkał Melsens na większe trudności, gdyż dwusiarkon wapnia rozkłada się w obec znacznéj ilości soli mineralnych zawartych w burakach. Jednakże dodając do wytłoków dwusiarkonu wapnia, Melsens sądzi, że można przez kilkorazowe wymycie, całkowitą ilość zawartego cukru otrzymać. Daléj, że używając siarkonu wapnia, węgle z kości staną się zbytecznemi. Jednakże nadzieje te z dwóch powodów urzeczywistnić się nie dadzą: 1) gotowy cukier zachowuje zapach i smak kwasu siarkowego, które można oddalić tylko przez silne dekowanie, przyczém strata cukru wynosi 10 proc. lub też przez wystawienie gotowego cukru na dłuższe działanie powietrza, albo gazowego amonijaku; 2) zachodzi pytanie, czy wytłoki buraków traktowane siarkonem wapnia, mogą służyć za paszę dla bydła. Do pomysłu Melsens'a, Dumas dodał przedmowę, która zapowiadała całkowity przewrót w cukrownictwie, zupełny upadek fabryk wyrabiających węgiel z kości (kościarni) i nadzwyczajnie powiększoną produkcyję samego cukru, jednakże wszystkie te nadzieje odnoszące się do metody Melsens'a, do dziś przynajmniéj spełzły na niczém.

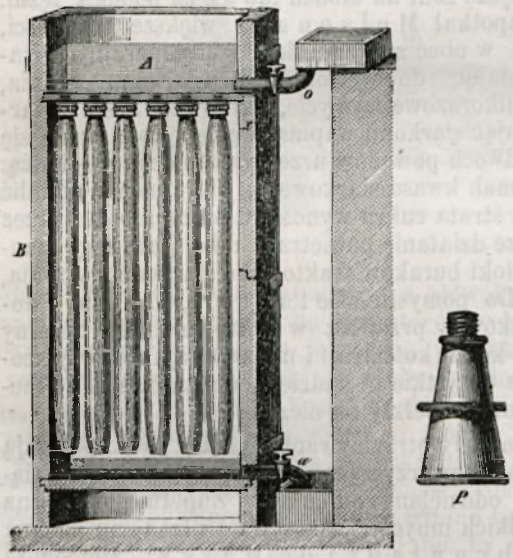
Defekacyja za pomocą baryty. Dotychczas opisane metody otrzymywania cukru z soku, polegają na tém, że obce ciała cukrowi towarzyszące, są przeprowadzane w związki nierozpuszczalne, t. j. oddzielane od cukru. Zupełnie odwrotna metoda t. j. oddzielania cukru od wszelkich innych ciał została 15 lat temu podaną i patentowaną we Francyi przez Dubrunfaut i de Massy. Metoda ta zasadza się na własności baryty tworzenia z cukrem w temperaturze wrzenia, związku nierozpuszczalnego, cukrzanu barytu ($C_{12}H_{22}O_{11}BaO$). Do soku wrzącego dodaje się tyle baryty gryzącéj, ile potrzeba do wydzielenia całkowitéj ilości cukru. Utworzony osad cukrzanu barytu należy oddzielić od płynu, w którym wszystkie pozostałe ciała są rozpuszczone, następnie traktować wielką ilością wody i rozkładać kwasem węglanym. Po dokładném rozłożeniu otrzymuje się roztwór czystego cukru, który należy gotować jak zwykle i węglan barytu, który nanowo przerabia się na barytę gryzącą. Po zupełném rozłożeniu cukrzanu barytu kwasem węglanym, roztwór filtruje się i traktuje małą ilością gipsu, w skutek czego następuje rozkład śladów węglanu barytu pozostałych w roztworze, tworzy się siarczan barytu i węglan wapnia. Według doświadczeń C. Stammera, rezultaty prób oddzielania cukru krystalicznego z melasy za pomocą baryty gryzącéj, są dosyć zadawalniające.

4. Filtrowanie soku saturowanego przez węgiel z kości, zagęszczanie i drugie filtrowanie. Przed opisaniem dalszego postępowania z sokiem defekowanym i saturowanym, podamy niektóre szczegóły urządzenia filtrów i przyrządów do zagęszczania.

Filtry. Po odkryciu własności odbarwiających węgla drzewnego przez Lowitza, zastosowano po raz piérwszy w r. 1798 w rafineryjach cukru, węgiel do odbarwiania melasy. Następnie przekonano się, że siła odbarwiająca węgli zwierzęcych (kostnych) znacznie jest większa, aniżeli węgli drzewnych. Jeszcze później Schatten okazał, że węgiel kostny posiada własności nietylko odbarwiania, lecz także odwapniania i pochłaniania soli mineralnych i na tém właśnie zasadza się wielkie znaczenie, jakie ma węgiel kostny w dzisiejszéj fabrykacyi

cukru. Przez długi czas używano go tylko w stanie sproszkowanym, później dopiéro w większych kawałkach. Według dawniejszéj metody, ogrzéwano mączkę z kości z odparowanym sokiem i wydzielano ją następnie dodając nieco krwi zwierzęcéj. Sposób ten i dzisiaj używa się przy rafinowaniu cukru.

Fig. 214.



Dla oddzielenia odwapnionego i odbarwionego soku od cząstek węgla i innych zanieczyszczeń mechanicznych, często używa się filtrów Taylora podanych jeszcze w 1825 r. Figura 214 przedstawia ich przecięcie. W skrzyni z drzwiami, wybitéj miedzianą blachą, umieszczone jest poprzeczne dno, dzielące ją na dwa przedziały. W górnym *A* znajduje się sok do filtrowania, w dolnym *B* przyrząd do filtrowania i sok już przefiltrowany. Do filtrowania służą bawełniane wydłużone worki umieszczone w ten sposób w workach lnianych, aby tworzyły jak najwięcéj fałd. Mosiężne oprawy worków (*P* przedstawia taką nasadę w większych rozmiarach) są wśrubowane w dno górne. Ponad dolném dnem znajduje się kran *a* do odpuszczenia przefiltrowanego soku. Do *A* sok dostaje się rurą *o*. Sok z początku odpływający bywa zwykle mętny i należy go raz jeszcze przefiltrować. Pory filtrów często się zatykają i dlatego same worki bawełniane należy zmieniać stosownie do potrzeby.

Filtr Dumont'a. Piérwszy raz w r. 1822 Pajot de Charmes użył węgli kostnych do odbarwiania i zarazem do nadania sokom przezroczystości. Jednakże doświadczenia jego pozostały bez wielkich skutków i dopiéro Dumont w r. 1828 zauważył, że działanie węgla zwierzęcego jest znacznie większe, jeżeli jest użytym w kawałkach i ułożony w grubych warstwach. Oczyściwszy całkowicie od miału, używał go w grubych kawałkach do filtrów swego pomysłu, w których były zupełnie w płynie zanurzone. W ten sposób węgiel zastosowany, daje się łatwo oczyszcić od pochłoniętych ciał a szczególniéj od wapna, przez tak zwane odżywianie (traktując go kwasem solnym), przezco staje się znowu zdatnym do użycia. Ta okoliczność dała możność zastosowywania węgla kostnego w cukrownictwie w należytéj ilości.

Figura 215 przedstawia przecięcie pionowe, fig. 216 przecięcie poziome filtru Dumont'a. Filtr ten składa się z wysokiego naczynia *A* mającego podwójne dno: piérwsze z nich jest z żelaznéj blachy podziurawionéj, na któréj właśnie spoczywa cała ilość potłuczonego węgla kostnego. W wierzchniéj części tego naczynia i u samego dołu znajdują się otwory, które należy szczelnie zamykać, służące do ładowania i wyjmowania kości. Jeżeli węgiel jest różny i niejednakowo odbarwia, należy go w ten sposób rozłożyć, aby gatunek lepiéj odbarwiający zajmował dolną część, zaś gorszy, górną. Na górną powierzchnię kładzie się miedziane sito i wilgotny płat *c c*. Zwykle z jednego zapasowego naczynia (*D*), puszcza się sok na kilka filtrów odrazu; na naszéj figurze kran *d* łączy naczynie *D* z filtrem *A*. Kran ten jest połączony z pływakiem *e*, który ma na celu utrzymywanie powierzchni

soku na jednéj wysokości w naczyniu, a zatém i jednego ciśnienia, pod którém sok przez filtr przechodzi. Rurka *t* wyprowadza powietrze wypychane podczas puszczania soku na filtr. Dziurkowate dno dolne przykrywa się zwykle płatem lnianym lub wełnianym *b b* i plecionką z trzciny. Gdy po pewnym czasie węgiel straci własność odbarwiania, wysładza się filtr gorącą wodą, aby wszystek cukier z por węgla zabrać; czasem sok z jednego filtra puszcza się na drugi a nawet jeszcze i na trzeci, jeżeli sok przechodzi nie dosyć czysty.

Panwie, służące do zagęszczania soku i gotowania cukru, można podzielić na następujące rodzaje, stosownie do tego, czy używa się wprost ognia, pary wodnéj lub gorącego powietrza do ich ogrzewania; czy też robotę wykonywa się bezprzestannie lub z przerwami, przy zwykłém lub zmniejszoném ciśnieniu powietrza:

I. przy zwykłém ciśnieniu powietrza. Tu należą panwie:

a) na gołym ogniu ogrzewane, stale wmurowane lub do przechylania,
b) ogrzéwane parą o wysokiém ciśnieniu i
c) gorącém powietrzem;

II. przy zmniejszoném ciśnieniu powietrza (*Vacuumpfannen*). Rozcieńczenie powietrza osięga się:

a) za pomocą pomp powietrznych,
b) za pomocą próżni Torricellego,
c) za pomocą skraplania pary i
d) łącząc postępowanie a) z b).

Oprócz tego panwie są urządzone do ciągłego i przerywanego prowadzenia roboty.

Fig. 215.

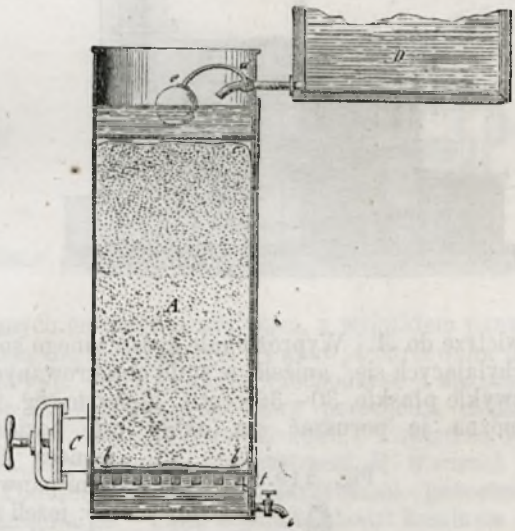
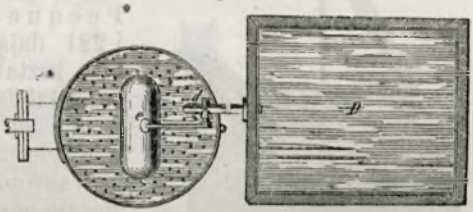


Fig. 216.



Co się tyczy panwi miedzianych ogrzewanych na gołym ogniu, to należy zwracać uwagę przy budowie ich nietylko na zaoszczędzenie paliwa, lecz na usunięcie szkodliwych wpływów, jakie materyjał opałowy przy paleniu, na cukier wywierać może i zresztą na praktyczność w zastosowaniu. Niebezpiecznem przy ogrzewaniu na gołym ogniu jest to, że brzegi panwi nie pokryte sokiem, łatwo się przegrzewają i że bardzo trudno jest zmniejszać ogień w chwili wypróżniania panwi, co jest koniecznem, aby nie spalić pewnéj części cukru na karamel.

Usunąć te niedogodności w części można budując ognisko jak pokazuje figura 217 w przecięciu pionowém i figura 218 w poziomém. *D* jest panew do zagęszczania; *A* miejsce, w którém ogień działa na *D*; *B* ognisko; *C* popielnik; *E* komin. Materyjał opałowy wkłada się przez *a* na pochyły ruszt *b*. Otwór *d* służy do

czyszczenia rusztu; ognisko jest pokryte z wierzchu sklepieniem, w którém boczne otwory *e*, *e*, dopuszczają regularnie gorąco do paleniska *A*, ztąd gazy powstałe przy spaleniu przechodzą kanałami *f*, *f*, na dół, ztamtąd kanałem *G* do komina; *l*, *l*, są otwory zamknięte, przez które można w razie potrzeby wpuszczać zimne po-

Fig. 217.

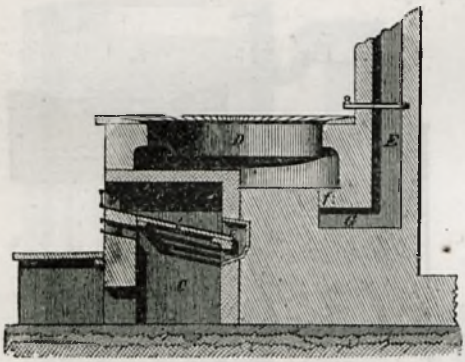
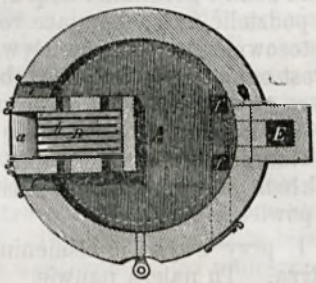
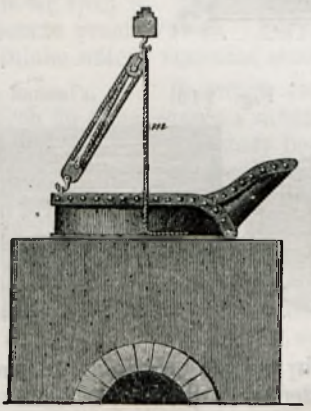


Fig. 218.



wietrze do *A*. Wypróżnianie zgęszczonego soku łatwiejszém jest w panwiach przechylających się, aniżeli w stale obmurowanych. Panwie do przechylania bywają zwykle płaskie, 30—36 centm. głębokie (fig. 219), zakończone szerokim dziobem; można je poruszać na około osi, poziomo leżącéj na podmurowaniu, za pomocą bloków i liny lub łańcucha. Pod temi panwiami ogień utrzymuje się bezprzestannie; jeżeli sok został dostatecznie zagęszczonym, robotnik ciągnie za linę *m*, przechyla panew i w ten sposób ją wypróżnia.

Fig. 219.



Z dobrym bardzo skutkiem pracuje panew P e c q u e r a, ogrzewana parą wodną; fig. 220 i 221 dają o niéj pojęcie. Patrząc z góry ma ona kształt litery *U*, na dnie są ułożone w kształcie rusztu rury do pary. Para wchodzi rurą *a* do szerszéj rury *b*, z któréj sześć rur w *u* zgiętych prowadzi ją do rury *d*; ztamtąd zaś skroplona woda i reszta niezużytéj pary zostaje odprowadzana gdzie należy. Zastosowanie w tym razie direct-pary (wprost z kotła) przedstawia tę korzyść, że tylko ta ilość ciepła ginie, która musi ginąć przez oziębienie zewnętrzne; z drugiéj strony urządzenie takie dozwala na szybsze odparowywanie, ponieważ w rurach znajduje się tylko goretsza para. Połączenie rur *a* z *b* i *e* z *d* uskutecznia się w ten sposób, że *b* i *d* można obrócić na około osi, bez poruszenia rur *a* i *e*, przezco czyszczenie rur jest bardzo łatwém i wypróżnianie panwi jest wygodniejszém, bo ta ostatnia za pomocą dręga *m* może być na kilka cali przechyloną ku kranowi *g*, którym sok wypływa. Panew P e c q u e r a w ten sposób urządzona, jest panwią przechylającą się.

Usiłowano zagęszczać soki za pomocą ogrzanego powietrza przy jednoczesném obniżeniu temperatury, np. w przyrządach Brame-Chevallier'a i Péclet'a. Piérwszy z nich w następujący sposób urządzony: pompy poruszane maszyną parową wpychają powietrze przez rury ogrzane parą do otwartych panwi o podwójném dnie. Dno wierzchnie jest poprzedziurawiane nakształt sita, przez otwory którego dostaje się powietrze ogrzane do płynu, przechodzi massę jego i wychodzi nasycone parą. Wąż, przez który przechodzi para, służy również do ogrzania płynu.

Fig. 220.

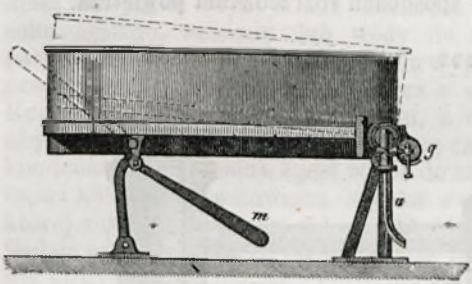
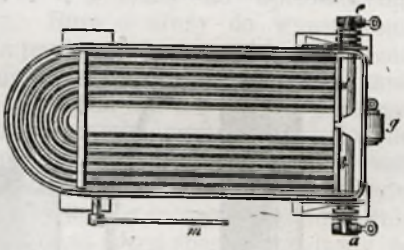
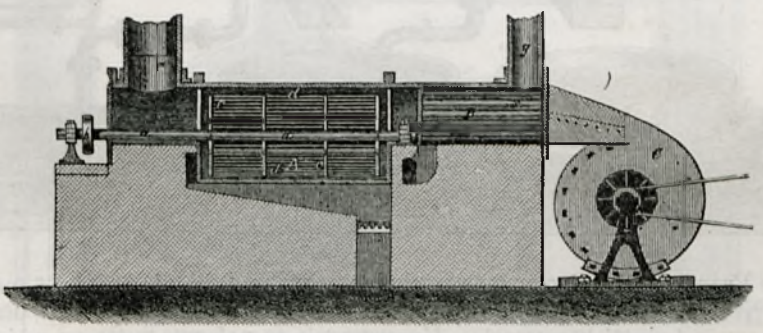


Fig. 221.



Inne urządzenia panwi ogrzewanych gorącém powietrzem, z wyjątkiem panwi Péclet'a (fig. 222), nie przedstawiają nic szczególnego. Panew *A* ogrzewana na gołym ogniu, posiada kopulastą przykrywę. Przez panew przechodzi oś *a* opatrzona skrzydłami, połączonemi ze sobą listewkami, przez które przechodzi cienka siatka metaliczna w ten sposób, iż tworzy dwa walce współosiowe. Powietrze dostarczane przez wiejnik (wentylator) *C*, ogrzewa się w przestrzeni *B* w rurach *f*, ogrzewanych gazami z paleniska. Podczas obrotu osi ze skrzydłami, powietrze styka się z poruszanym sokiem i ogrzewa go. Para wodna odchodzi kominem *e*, gazy powstałe przy paleniu przez *g*.

Fig. 222.

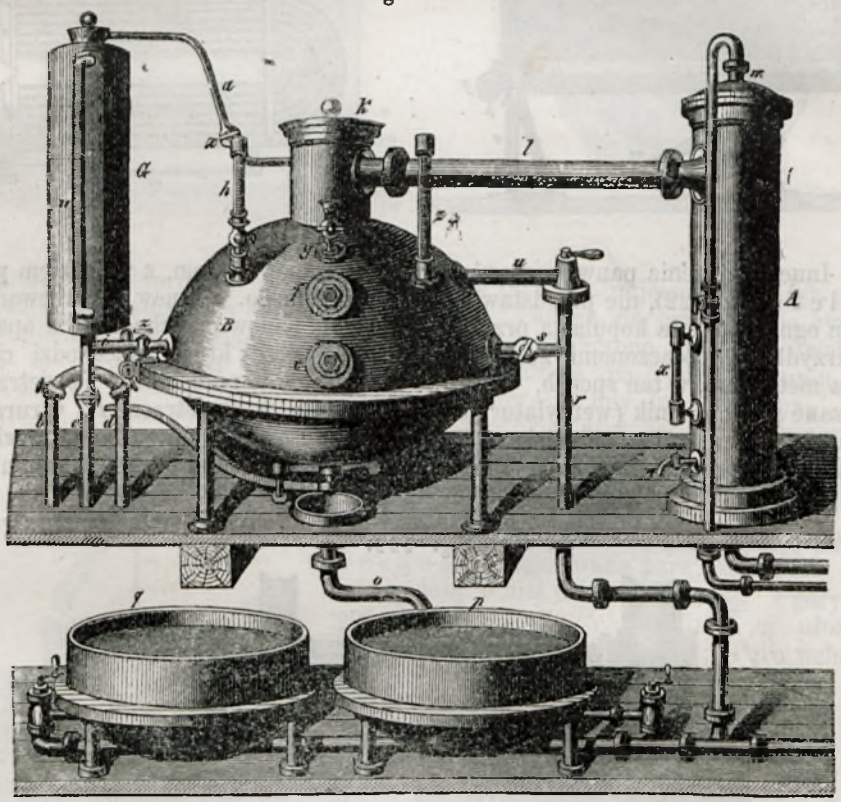


Panwie o rozrzedzonem powietrzu. (Vacuumapparate). Najważniejsze ulepszenie w przyrządach do zagęszczania soków i gotowania cukru jest zastosowanie rozrzedzonego powietrza, w którém odparowywanie szybciéj się odbywa i przy znacznie niższéj temperaturze, aniżeli w przyrządach poprzednio opisanych odparowujących pod ciśnieniem jednéj atmosfery. Howard w roku 1812 użył po raz piérwszy rozrzedzonego powietrza. Najniższy punkt wrzenia gęstych soków przy rozrzedzo-

ném powietrzu jest 46,1° C., zwykła temperatura wrzenia w przyrządach rozrzedzających jest 65,5—71,1°. Przez takie obniżenie punktu wrzenia unika się niebezpieczeństwa przeprowadzenia pewnéj części cukru krystalicznego w niekrystaliczny lub w karamel. Mimo znacznéj ceny tych przyrządów i wielkiéj ilości pracy mechanicznéj potrzebnéj do gotowania za pomocą nich, powszechnie są one obecnie używane.

Najważniejsze części w mowie będącego przyrządu (*Vacuumapparat*) są: kocioł do gotowania i przyrząd do rozrzedzania powietrza i usuwania zarazem wydzielających się par i gazów. Budowa samego kotła jest we wszystkich przyrządach jednakowa, różnice zachodzą tylko w sposobach rozrzedzania powietrza.

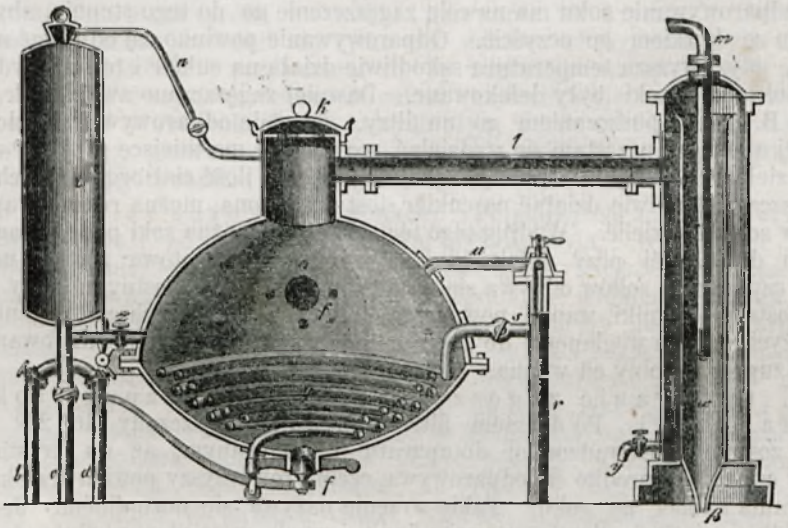
Fig. 223.



We Francyi są bardzo rozpowszechnione przyrządy budowy D e r o s n e' a, które w Niemczech oddawna już są prawie wszędzie zastąpione przez przyrządy daleko prostsze i mniéj kosztowne. Uproszczenia te polegają jużto na udoskonaleniu maszyn parowych, zaoszczędzeniu paliwa, jużto na stosownem urządzeniu pomp powietrznych. Figura 223 i 224 przedstawiają przyrząd bardzo powszechny w cukrowniach Niemiec, Polski i Rossyi. Kocioł *B* do gotowania składa się z dwóch szczelnie połączonych odcinków kuli, na wierzchnim znajduje się hełm połączony rurą *l* z kondensatorem *A*. Przyrząd jest ogrzewany parą wchodzącą przez rurę *r* i *s*, i następnie krążącą w wężownicy *g*. Zgotowany sok spuszcza się

otwierając wentyl drągiem *f* (fig. 224), przez rurę *o* do podstawionego naczynia *p* (fig. 223). Jeżeli kocioł po zgotowaniu i spuszczeniu nanowo ma być napełniony, należy go połączyć z pompą powietrzną przez rury *l* i *w* (fig. 224) i gdy powietrze jest dostatecznie rozrzedzone w przyrządzie, co się poznaje za pomocą manometru *h*, łączy się zbiorniki soku z przyrządem, przezco ciśnienie atmosferyczne wtłacza sok do przyrządu, czyli innemi słowy, przyrząd wciąga sok mający być zgotowanym. Bardzo dogodném jest umieszczenie przy aparacie cylindra *G*, służącego do mierzenia ilości soku, syropu lub wody naciąganéj. Cylinder *G* jest połączony z kotłem rurą *a* u góry i rurą *i* u dołu; rura *n* wskazuje wysokość, do jakiéj płyn w nim dochodzi. Rury *b*, *c*, *d* służą do wprowadzenia soku gęstego, rafinady lub wody do aparatu. Rura *u* służy do wpuszczania pary do kotła i kondensatora, w celu wypędzenia powietrza z przyrządu i ułatwienia pracy pompie powietrznéj. Probierz *e* służy do brania próby podczas gotowania. Kran *g* służy do wpuszczania łoju, a według S o s t m a n n a lepiéj parafiny, aby zapobiedz zbytniemu burzeniu się całéj massy i przechodzeniu przez hełm do kondensatora (kipieniu), *t* jest otwór do czyszczenia aparatu (*Mannloch*). W wyższéj części kotła jest wstawiona szybka z grubego zwierciadlanego szkła, naprzeciw któréj znajduje się druga taka szyba oświetlona z tyłu, aby można było dokładnie śledzić samo gotowanie. Kondensator (cylinder *A*) jest w ten sposób urządzony, że sok któryby mógł przejść z kotła nie mięsza się z wodą w kondensatorze, lecz zbiera się w oddzielnéj przestrzeni i może być odpuszczony kranem *y*. Rura *m* mająca wiele drobnych otworków doprowadza wodę do kondensatora; rura *x* wskazuje wysokość w nim soku, termometr *z* wskazuje temperaturę w kotle.

Fig. 224.



Po wprowadzeniu pompy powietrznéj w ruch otwiera się rurę *c*, prowadząc do naczynia z sokiem przezco cylinder *G* napełnia się; następnie zamyka rurę *m* i otwiera *z*, przezco wprowadza się sok do kotła. Jeżeli aparat jest napełniony do połowy, otwiera się rurę *s*, aby sok zagotować, następnie otwiera się rurę *m*. Para przechodzi przez *l* do kondensatora, skrapla się w części w *w* i przechodzi rurą *β*

wraz z wodą. W niektórych przyrządach jest zastosowaną próżnia T o r r i c e l l i' e g o, podług pomysłu T r a p p e' g o. Kondensator jest umieszczony na wysokości 10,6—11 metrów ponad fundament fabryki, ze dna jego idzie rura nurzająca się w wodzie zbiornika, z którego odpływa woda wprowadzona do kondensatora i woda ze skroplenia pary pochodząca, a w rurze tylko taka ilość jéj pozostaje, jaka odpowiada stopniowi rozrzedzenia powietrza w aparacie. Sposób skraplania nazywa się stosownie do tego, czy się używa przyrządu T r a p p e' g o lub też zwykłéj pompy powietrznéj, kondensacyją suchą lub mokrą, albo też sposobem z pompą powietrzną suchą (T r a p p e' g o) lub mokrą; w piérwszym razie pompa wyciąga tylko powietrze, w drugim razie powietrze i wodę. Sposób T r a p p e' g o oszczędza znaczną ilość siły mechanicznéj, gdyż pompa mokra potrzebuje 2—3 koni, pompa zaś sucha zaledwie 1 konia do aparatu téj saméj wielkości; oprócz tego stopień i prędkość skraplania daje się łatwo kierować ilością dopuszczanéj wody. Pompa powietrzna jest dokładną pompą ssącą o dwóch rurach ciągnących powietrze pod każdym tłokiem. Przy mokréj kondensacyi przechodzi cała ilość wody przez wentyle, przy suchéj tylko powietrze.

Odparowywanie soków. Jak już poprzednio było wspomnianém, po defekacyi i saturacyi soki zawierają oprócz cukru, niektóre inne ciała, szkodliwie przy dalszéj fabrykacyi oddziaływające. Oprócz cukrzanu wapnia, gdyż odwapnianie nigdy aż do samego końca nie dochodzi, soki zawierają potaż i sodę, nieco amonijaku, niektóre organiczne azotowe związki (np. asparagina), których obecność poznaje się po wydzielaniu się amonijaku przy odparowywaniu [1]); zresztą znaczne ilości soli potasowych (azotanu i siarczanu), soli sodowych, jak chlorku sodu i t. d. Również znajduje się zwykle lewuloza i produkty jéj rozkładu działaniem wapna i alkalij, mianowicie ciała humusowe, które zabarwiają soki brunatno.

Odparowywanie soku ma na celu zagęszczenie go do tego stopnia, aby można na nowo ze skutkiem go oczyścić. Odparowywanie powinno się odbywać możliwie prędko, gdyż wyższa temperatura szkodliwie działa na cukier i to témbardziéj, im mniéj dokładnie soki były defekowane. Dawniéj zagęszczano zwykle sok do 24° lub 25° B. przed puszczaniem go na filtry. Obecnie odparowywa się do chwili, w któréj amonijak przestaje się wydzielać, co zwykle ma miejsce przy 10°—12° B. Po wydzieleniu amonijaku, co daje rękojmię, że cała ilość ciał organicznych mogących jeszcze szkodliwie działać na cukier, jest zniszczona, można resztę wapna zawartą w soku wydzielić. Według tego tém wcześniéj można soki poddać zagęszczaniu, im dokładniéj przy defekacyi i saturacyi ciała azotowe zostały usunięte. Drugie czyszczenie soków odbywa się na filtrach z węglem kostnym, który pochłania pozostałe barwniki, wapno, pewną część alkalij i niektórych ciał organicznych. Przy użyciu kwasu węglanego do odwapniania, sok po drugiém filtrowaniu jest prawie zupełnie wolny od wapna.

5. G o t o w a n i e z a g ę s z c z o n e g o i f i l t r o w a n e g o s o k u d o k r y s t a l i z a c y i. Po drugiém filtrowaniu sok zagęszczony do 24° B. (sok gęsty) zostaje wprowadzonym do aparatu i gotowanym, aż do krystalizacyi. Zwykły czysty sok prędko się odparowywa, czemu towarzyszy pewien trzask w skutek pękania baniek na soku. Takie wrzenie nazywa się normalném. Jeżeli sok daje wielkie, ciężkie, nieprzezroczyste bańki, wtedy wrze nienormalnie, co ma zależéć od znacznéj ilości alkalij. Bardzo ostrożne dodanie kwasu siarczanego ma wadę tę usuwać.

---

[1]) Amonijak można przytém z łatwością otrzymywać. Jedna fabryka przerabiająca 200,000 cntr. buraków, mogła rocznie 877 cntr. siarczanu amonu, jako pobocznego produktu otrzymać.

W celu poznania czy soki dostatecznie są stężone, używa się wielu prób. Oznaczenie ciężaru właściwego nie może być dostateczną rękojmią, czy sok gotowany zacznie już krystalizować czy nie, gdyż temperatura i zawartość ciał obcych znacznie ciężar właściwy gotowanego soku zmieniają. Przybliżenie można powiedzieć, że gotowanie powinno być prowadzoném aż do 40°—42° B. (na gorąco). Stosowniéj aniżeli ciężaru właściwego możnaby użyć punktu wrzenia, jako kryteryjum do oznaczenia żądanego stężenia soku, gdyż temperatura ta leży między 112°—120° C., lecz i na temperaturę wrzenia oddziaływają obce ciała, które ją podwyższają. Dlatego też do poznania czy sok został dostatecznie zagęszczony czy nie, używa się poprostu prób empirycznych. Poniżéj wymienione są najbardziéj używane w cukrownictwie. P r ó b a n a n i t k ę. Kroplę gotowanego soku rozmazuje się między palcem wielkim i wskazującym, palce się oddala i uważa przytém na tworzącą się nitkę; z długości jéj i sposobu w jaki nitka się przerywa, sądzi się o stężeniu soku. Jeżeli sok nie jest dostatecznie stężonym, nitka przerywa się natychmiast; przy dostatecznem zgotowaniu można ją rozciągać bez zerwania; jeżeli przytém przerywa się mniéjwięcéj we środku i tworzy małe haczyki na końcach, wtedy sok ma należytą koncentracyję, t. j. że po oziębieniu krystalizuje; próba ta nazywa się „na haczyk.” Jeszcze pewniejszą jest próba przez dmuchanie. Płaską warząchiew od bicia piany zanurza się w gotujący sok i prędko wyjmuje; następnie dmucha na małą ilość soku wiszącą przy otworkach łyżki, przezco powstają z drugiéj strony pęcherzyki, których ilość, czas trwania, wielkość, tęczowanie (grubość ścian), dokładnie obznajmiają robotnika ze stopniem zagęszczenia soku. Próbę słabą i silną odróżnia się stosownie, czy można tylko kilka pęcherzyków lub też bardzo wiele wydmuchać. Im lżejsze są pojedyncze bańki, tém sok je tworzący jest gęstszy. Przy gotowaniu w aparatach o rozrzedzoném powietrzu rozróżnia się gotowanie na blank (próba na nitkę) i gotowanie na kryształ. Piérwsze t. j. gotowanie na blank prowadzi się tylko tak daleko, że krystalizacyja następuje dopiéro po oziębieniu i przyspiesza się ją mięszając massę. Jeżeli płyn gotowany jest dosyć czystym roztworem cukru, krystalizacyję można wywołać już w aparacie, nie w zbiornikach, do których płyn w celu ochłodzenia został spuszczonym *(Kühler)*, przezco otrzymuje się znacznie większą ilość kryształów. Ten sposób zowie się gotowaniem n a k r y s z t a ł lub n a z i a r n o.

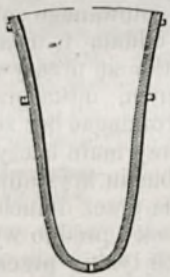
6. C u k i e r s u r o w y (w głowach). Po należytém zagęszczeniu soku gęstego w aparacie i po oziębieniu następuje krystalizacyja. Wydzielanie kryształów tém zupełniéj i prędzéj następuje, im sok był czyściejszym. Dalsze traktowanie massy ma na celu o ile można najdokładniejsze oddalenie syropów i melassy z pomiędzy kryształów cukru i nadanie massie formy mączki cukrowéj lub głów (melis). Sok gęsty zgotowany na blank lub na kryształ spuszcza się do zbiorników miedzianych i w nich zwykle nieco ogrzewa, aby go utrzymać przy odpowiedniéj temperaturze. Zbiorniki te mają podwójne dno i są ogrzewane parą. Miejsce, w którém naczynia te stoją, nazywa się nalewarnią *(Füllstube)*. Temperatura nalewarni jest dosyć wysoką. Przez ogrzewanie rozpuszcza się pewna część kryształów na roztwór bardzo stężony, z którego przy oziębianiu w formach cukier nanowo krystalizuje w massę znacznéj twardości.

Według swéj wielkości, formy napełniane zgotowanym sokiem są następujące:

formy melisowe zawierające 30—34 funt.
„ lumpowe „ 60—70 „
bastry . „ 120—150 „

Formy ostrokręgowe (fig. 225) były dawniéj robione ze szlamowanéj gliny i ze sproszkowanéj szamoty, toczone na tokarni i wyrównywane; następnie wyrzynane w środku za pomocą maszyny o wielu pojedynczych nożach ułożonych w ostrokrąg. Ponieważ większe formy nie wytrzymałyby ciśnienia massy cukrowéj, to otaczano je cienkiemi klepkami z buczyny i ściskano silnie obręczami. U wierzchołków miały one otwory i spoczywały na garnkach, w które się zbierał odciekający syrop. Obecnie formy cukrowe przygotowują z blachy żelaznéj pokostowanéj lub lakierowanéj; we Francyi robią je z papier maché. Jako naczyń krystalizacyjnych przy otrzymywaniu mączki cukrowéj używa się większych blaszanych skrzyń.

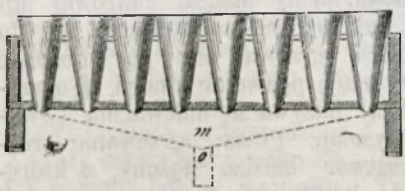
Fig. 225.



Gdy massa cukrowa spuszczona z przyrządu doprowadzoną jest do żądanéj temperatury, przystępuje się do nalewania. Wielkiemi miedzianemi łyżkami czerpie się gęstą massę i wléwa do naczyń z szerokim dziobem i żelaznemi rączkami. Przy dawniejszym sposobie gotowania na gołym ogniu, przy którym cukier w zbiornikach nie był ogrzewanym lecz oziębianym, napełniano formy nie odrazu, lecz najprzód trzecią część, po pewnym dopiéro czasie dopełniano brakujące dwie trzecie. Tém postępowaniem starano się otrzymać o ile możności jednakowy kryształ, ponieważ w zbiorniku warstwy dolne i górne mają kryształ różnéj wielkości. W dziesięć minut po napełnieniu formy powstaje u góry powłoka krystaliczna, którą się przebija i mięsza całą massę nożem 1,3 mtr. długim i stwardniały cukier przy wierzchu i brzegach formy rozprowadza się po całéj massie; przez takie przerywanie krystalizacyi starano się otrzymać jednakowy kryształ w całéj głowie cukru. Po upływie pół godziny powtarzano raz jeszcze tę samą czynność. Przy gotowaniu w przyrządach o rozrzedzoném powietrzu i używaniu form z blachy lakierowanéj, czynność ta przy napełnianiu jest zbyteczną. Massę mięsza się w zbiorniku dopóki nie utworzy się dostateczna ilość kryształów żądanéj grubości. Dlatego, żeby się cukier bielszym wydawał aniżeli jest w istocie, dodaje się do zgotowanego soku nieco ultramaryny (na 1000 cntr. cukru 2½ funta ultramaryny).

Do gorszych, trudniéj krystalizujących gatunków cukru używa się wielkich form (bastrów), do lepszych gatunków zaś, małych. Po upływie 24 godzin cukier twardnieje już do tego stopnia, że można wyjąć z form gwoździe lub płócienne szmatki zatykające ich dolne otwory i poustawiać na osobnych ramach (łożach cukrowych) podstawą do góry. Pod ramą (fig. 226) znajduje się naczynie do zbierania odciekającego syropu, który przez rurę *o* przechodzi do osobnych zbiorników. W celu ułatwienia odciekania syropu stawia się formy jeszcze o ile możności gorące i przepycha dokładnie dolne otwory w formach. Ciecz odciekająca tworzy tak zwany piérwszy zielony syrop.

Fig. 226.



Dekowanie. Cukier znajdujący się w formach oczyszcza się od wszelkich części niekrystalicznych przez tak zwane dekowanie. Pod tym wyrazem należy rozumiéć wycieśnianie z pomiędzy kryształów cukru syropu, któryby szkodliwie działał na kolor, twardość i suchość mającego się otrzymać cukru w głowach.

Dawniéj dekowanie odbywało się za pomocą gliny zarobionéj z wodą na gęstwę. Przed położeniem gliny, cukier pokrywano wilgotnym płatem. Zamiast gliny używano następnie wilgotnéj massy papiérowéj. Woda w obydwu razach

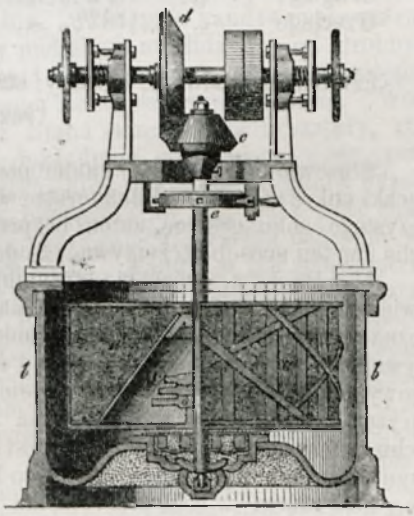
odciekająca tworzy z małą częścią cukru czysty roztwór, który wycieśnia zwolna nieczysty syrop z pomiędzy kryształów i sam między niemi pozostawszy, przy suszeniu krystalizuje zapełniając tym sposobem przestwory zajęte z początku przez syrop. Syrop odciekający podczas dekowania, zbiera się w osobne naczynia. Dekowanie za pomocą wilgotnéj gliny wyszło z użycia z powodu znacznéj straty na cukrze, jaką się przytém ponosi. Do drugiego dekowania należy brać klersy (czystego roztworu cukru). W ostatnim razie wybiera się cukier z formy na 2—3 cali głębokości, mięsza go z wodą na gęstą massę i nanowo nakłada w miejsce poprzednio wybrane. Klersę robi się z czystych odpadków cukru lub z samego cukru rozpuszczając go w wodzie, tak aby roztwór po sklarowaniu i oziębieniu ważył 30° B. W celu oddalenia wilgoci z głów cukrowych, używa się ogólnie przyrządów ssących pomysłu K r a u s c h ü t z a. Rury leżące wiele mają stożkowatych otworów opatrzonych pierścieniami kauczukowemi, w które wierzchołki form szczelnie wchodzą. Rury są połączone ze zbiornikiem, w którym zbiera się syrop wyssany za pomocą pomp rozrzedzających powietrze (ssących).

Oczyszczanie w skrzynkach Schützenbacha. Odśrodkowce.

Kosztowność dekowania szczególniéj piérwszego produktu, zmusiła do zastosowania tańszego sposobu oczyszczania, mianowicie w skrzynkach pomysłu S c h ü t z e n b a c h a. Cukier zgotowany nie wlewa się w formy, lecz studzi się w zbiornikach i massę krystaliczną umieszcza w skrzynkach żelaznych o dnie z siatki metalicznéj, przez otwory któréj syrop odcieka. Melassę znajdującą się między kryształami cukru wycieśnia się roztworem czystego cukru i wtedy dopiéro ładuje się wilgotną massę w formy. Ten sposób oczyszczania używa się szczególniéj przy drugim produkcie. Od czasu zastosowania we wszystkich cukrowniach odśrodkowców do oczyszczania wszelkich produktów, skrzynki S c h ü t z e n b a c h a coraz bardziéj wychodzą z zużycia.

Najważniejsza część tego tak ważnego przyrządu dla cukrownictwa, jest z wierzchu otwarty bęben *a* (fig. 227 przedstawia odśrodkowiec F e s c i) z cienkiéj siatki metalicznéj, która otoczona obręczami żelaznemi posiada dostateczną wytrzymałość. Bęben ten obraca się z prędkością 1000—1500 obrotów na minutę, w naczyniu z lanego żelaza *b b*. Na osi *e* jest osadzone kółko ostrokręgowe *c* obwinięte skórą, które za pomocą podobnego kółka *d* wprowadza się w ruch. Ostrokręg *g* z blachy żelaznéj raz zmniejsza objętość bębna i przysuwa cukier do siatki metalicznéj, to znów rozszerza miejsce potrzebne dla ciężkich żelaznych kręgów utrzymujących odśrodkowiec w równowadze podczas prędkiego obrotowego ruchu. Cukier mający być oczyszczonym w odśrodkowcu, powinien tworzyć jednostajnie zmięszaną massę bez znacznych gruzłów. Stosownie do jakości massy, wkłada się do odśrodkowca 60 do 100 funtów. Działaniem siły odśrodkowéj massa wznosi się po ścianach bębna, oddaje syrop na zewnątrz przez siatkę drucianą, zaś w bębnie pozostaje mniéj lub więcéj suchy krystaliczny cukier. Za pomocą tego przyrządu można w 10—15 minut otrzymać

Fig. 227.



centnar suchego cukru. Dla oddalenia resztek gęstego syropu pozostałego między kryształami, wilgoci się je syropem stężonym i poddaje się raz jeszcze działaniu siły odśrodkowéj.

Wybijanie i suszenie. Po odcieknięciu syropu z głowy cukru, podstawa jéj oskrobuje się nożem lub czyści szczotką. Czynność ta zowie się wyrównywaniem (*Plamotiren*, *Planiren*). Następnie pozostawia się głowy w formach tak długo, dopóki dno nie stwardnieje do głębokości mniéjwięcéj 1 cala i wtedy wybija się głowę z formy, t. j. formą uderza się zlekka o drewniany pień, dopóki głowa nie odstanie od blachy; następnie, nie wyjmując ich z form, stawia się je na podstawie, aby wilgoć zebrana przy wierzchołku rozdzieliła się jednostajnie po całéj głowie, poczém wyjmuje się z form i wnosi do suszarni. Przedtém jeszcze żółtawy, wilgotny i nieforemny wierzchołek głowy otacza się i zaostrza na osobnéj maszynce. Temperatura w suszarni jest początkowo 25°, pod koniec podnosi się aż do 50°. Dostatecznie wysuszone głowy obwijają się w papiér, i obwiązują sznurem, następnie ważą i oddają się do składu.

Massa cukrowa otrzymana z soku gęstego przez zagęszczenie go aż do krystalizacyi i oczyszczona od syropu, zowie się pierwszym produktem. Syrop od piérwszego produktu zawiéra jeszcze znaczną ilość cukru krystalicznego, który otrzymuje się przez drugie zagotowanie i oziębienie. Cukier przytém otrzymany nazywa się drugim produktem. Ten produkt już jest mniéj czystym, niż piérwszy. Za pomocą podobnéj czynności z syropu odciekającego od drugiego produktu otrzymuje się produkt trzeci, następnie czwarty. Syrop odciekający z czwartego produktu rzadko opłaca się daléj przerabiać i dlatego zużywa się go, jako melassę. Drugi produkt sprzedaje się, albo jako gorszy piérwszy, albo téż zamienia go się na równy piérwszemu przez klarowanie i jeszcze jednorazowe gotowanie. Również przerabiając trzeci produkt, otrzymuje się drugi i t. d. Produkty trzeci i czwarty nazywają się dalszemi produktami. W ostatnich latach otrzymywano przecięciowo w jednéj fabryce (w Związku cłowym niemieckim) ze 100 kilogrm. buraków następujące ilości produktów:

piérwszego produktu (97% cukr. chem. czystego) . . .	5,8	kilogr.
drugiego „ (92% „ „ „) . .	2,25	„
trzeciego „ (87% „ „ „) . .	0,80	„
	8,85	kilogr.
czwartego produktu, melassy, strat	3,65	„
razem massy cukrowéj . .	12,5	kilogr.

Stosownie do czystości cukier nosi nazwę: rafinady, melisu, cukru lumpowego, mączki cukrowéj i t. d. Melis jestto właściwie tylko cukier w głowach, otrzymany z czystego soku gęstego, zatém bezpośrednio z buraków; jednakże można dobry melis i w ten sposób otrzymywać, że do soku dodaje się dalszych produktów.

Melassa, któréj się otrzymuje taką znaczną ilość przy fabrykacyi cukru, zawiera zwykle zawiele obcych ciał (karamel, sole mineralne, asparagina), ażeby jéj można używać do słodzenia. Natomiast wyrabia się z niéj alkohol, a pozostałości używają się do fabrykacyi potażu (od czasu otworzenia kopalń stassfurckich soli potasowych, praca ta nie opłaca się i w wielu miejscach Niemiec ją zarzucono). Ponieważ spirytus otrzymywany z melassy ma małą wartość z powodu swego niemiłego zapachu i smaku, zatém korzystniéj jest używać melassy na karm dla bydła, co zasługuje na wielką uwagę. Od kilku lat znaczne ilości melassy wywożą się z Niemiec do Francyi w celu przerobienia na pewnego gatunku piwo. Skład melassy

jest różnorodny, zależy od składu buraków, z których pochodzi i od sposobu ich przerabiania. 100 części melassy zawierają:

cukru	50,1	49,0	48,0	50,7
ciał niebędących cukrem (niecukru)	33,3	35,8	34,0	30,8
wody	16,6	15,2	18,0	18,5
	100,0	100,0	100,0	100,0

Nie bez pewnych rezultatów próbowano oddzielić cukier z melassy za pomocą baryty gryzącéj. Sole alkalij próbowano odzielać kwasem fluokrzemowodornym. Sposób S e b o r a otrzymywania cukru z melassy, polega na osadzeniu cukrzanów wapnia i zastosowaniu ich zamiast wapna przy defekacyi.

Kandys (cukier lodowaty). Nazwę tę nosi cukier w wielkich kryształach. Do otrzymywania go używa się przeważnie cukru z trzciny cukrowéj. Cukier z buraków tworzy zbyt płaskie i długie kryształy; najwyżéj dodaje się go do piérwszego 20%.

Cukier przeznaczony do przygotowania kandysu klaruje się z 3%—4% węgla miałkiego i z białkiem, następnie filtruje się przez węgiel z kości. Syrop czysty gotuje się zwykle w panwiach przechylających się, następnie wlewa się zgotowaną massę do naczyń krystalizacyjnych z miedzi lub lakierowanéj blachy żelaznéj. Przez dziurki znajdujące się w ścianach tych naczyń, przechodzą poziomo nici w równéj odległości od siebie w 7 do 8 szeregach. W Hamburgu, gdzie fabrykacyją kandysu zajmują się prawie wyłącznie pojedyńczy ludzie, zagotowany syrop zostawiają do krystalizacyi w naczyniach miedzianych z nitkami pośrodku. Przed napełnieniem tych naczyń miedzianych, oblepia się je zwykłym klajstrem, żeby syrop nie przeciekał przez otwory; następnie nalewa klersy i pozostawia w spoczynku. Przy kandysie brunatnym można otworów nie zalepiać, gdyż syrop jest bardzo gęsty i drobne kryształki tworzące się w otworach same zapobiegają przeciekaniu. Używając wielkich skrzyń, zatyka się otwory ciastem zgliny, popiołu i krwi wołowéj. Temperaturę w suszarni utrzymuje się początkowo na 75°, po upływie 6 dni jeszcze na 45°—50°, a po 8—10 dniach krystalizacyję uważa się za ukończoną. Podczas krystalizacyi należy unikać wszelkich wstrząśnień i przeciągów powietrza, które szkodzą jednostajnemu tworzeniu się kryształów. Następnie kandys przez wstrząśnienie naczyń i przewrócenie dnem do góry nad sitem uwalnia się od drobnych kryształków tworzących na wierzchu powłokę i od pozostałego syropu; następnie opłókuje wodą wapienną od wilgocącego syropu i wodę starannie odléwa. Woda użyta musi mieć temperaturę około 40°, zbyt zimna strzaskałaby kryształy, zbyt gorąca odebrałaby im przezroczystość. Po dokładném odcicknięciu wody, przewraca się naczynia na kamienną płytę i uderza, aby wszystkie kryształy wyszły; używając nici, odwiązuje się je na zewnątrz, przezco łatwo jest całą ilość cukru lodowatego wydobyć; można również kandys przylegający do ścian naczynia wyjąć, zanurzając naczynia na chwilę we wrzącą wodę. Kandys w ten sposób otrzymany, będąc przez jeden dzień pozostawiony w suszarni, jest gotowym do puszczenia w handel. Trzy są gatunki kandysu: b i a ł y, składający się z zupełnie białych przezroczystych kryształów; ż ó ł t y z kryształów mających kolor słomy i b r u n a t n y podoby z koloru do drugiego produktu. We Flandryi francuzkiéj wyrabiają czarny kandys nazywany tam *sucre de Boerhave*. Do fabrykacyi brunatnego kandysu używa się cukru średniéj dobroci, do żółtego zaś—cukru dekowanego. W końcu na kandys biały bierze się cukier zupełnie biały, rafinowany. Kandys wyrabia się i konsumuje w znacznéj ilości. Głównie biały znajduje zastosowanie przy wyrobie likieru, będącego roztworem tego cukru w winie

lub koniaku i mającego wielkie znaczenie przy fabrykacyi wina szampańskiego. Również używa się w tych razach, gdzie idzie o czysty roztwór cukru, bez poprzedniego klarowania. Żółty kandys jest używany w Belgii i w niektórych okolicach Niemiec, do słodzenia kawy i herbaty. W końcu, znaczne ilości żółtego i brunatnego kandysu używają się, jako środek przeciw zapaleniom kataralnym; nie ulega wątpliwości, że najskuteczniejszy w tym celu jest kandys zawierający znaczne ilości cukru niekrystalicznego (lewulozy i t. p.).

Dane statystyczne co do fabrykacyi cukru z buraków.

Zestawiając całą obecną produkcyję cukru z buraków, wypada na rok 1874 około 23,682,000 cntr.; z tych przypada na:

Związek cłowy .	5,779,442	cntr.
Francyję . . .	8,000,000	„
Rossyję . . .	3,792,000	„
Austryję . . .	3,800,000	„
Belgiję	1,600,000	„
Szwecyję . . .	400,000	„
Holandyję . . .	450,000	„
	23,682,000	cntr.

W Związku cłowym było w 1869 r. 296 fabryk, które przerobiły 51,691,737 cntr. buraków; w r. 1870 fabryk 304, które przerobiły 61,012,913 cntr. buraków; w r. 1871 tylko 44,993,748 cntr.; w r. 1872 fabryk 326, cukru zaś 63,631,016 ctr.; w r. 1873 fabryk 338, a cukru 70,509,191 cntr.

W Związku niemieckim konsumcyja cukru na jednostkę była następująca:

w r. 1837	4,09	funtów
„ 1840	4,5	„
„ 1845	5,2	„
„ 1850	5,9	„
„ 1855	7,0	„
„ 1860	8,5	„
„ 1865	9,2	„
„ 1870	10,0	„
„ 1874	10,4	„

W 1873 r. w Austro-Węgrzech było 275 cukrowni, a mianowicie:

w Czechach . .	168	cukrowni
„ Morawii . . .	52	„
„ Węgrzech . . .	28	„
„ Szlązku . . .	11	„
„ Niższéj Austryi .	8	„
„ Galicyi . . .	6	„
„ Styryi	2	„

C. *Cukier gronowy.*

Znajdowanie się, skład i własności.

Cukier gronowy (cukier z kartofli, z mączki, dekstroza, glukoza) znajduje się obok cukru niekrystalicznego (lewulozy), w soku wielu owoców słodkich; z cukrem krystalicznym znajduje się w miodzie. W następujący sposób można go drogą sztuczną otrzymać:

a) działając rozcieńczonemi kwasami i diastazą na krochmal, dekstrynę, cukier krystaliczny i gumę;
b) działając rozcieńczonemi kwasami na drzewnik i inne ciała roślinne;
c) działając rozcieńczonemi kwasami lub emulsyną na wiele ciał organicznych mianowicie na glukozydy, jak: amygdalinę, salicynę, florydzynę, populinę, kwercytrynę, kwas garbnikowy i t. d., które rozkładają się na cukier gronowy i inne ciała.

Cukier gronowy znajduje się w następujących średnich ilościach w różnych owocach:

w brzoskwiniach .	1,57%	w czarn. jagod. .	5,78%	w jabłkach (według E.	
„ morelach . .	1,80—	„ porzeczkach .	6,10—	Wolffa)	7,28—8,04%
„ śliwkach. . .	2,12—	„ śliwkach fran. .	6,26—	„ wiśn. kwaśn. .	8,77—
„ renglodach . .	3,12—	„ agreście . . .	7,15—	„ morwach . .	9,19—
„ mirabelach . .	3,58—	„ zwykł. grusz. .	7,45—	„ wiśn. słodkich .	10,79—
„ malinach . .	4,00—	„ gruszk.	8,02—10,8 —	„ winogronach .	14,93—
„ jeżynach. . .	4,44—	„ jabłkach (według Frc-			
„ poziomkach. .	5,73—	seniusa) .	8,37%		

Cukier gronowy $C_6H_{12}O_6$, H_2O osadza się z roztworów stężonych w ziarnach półokrągłych, nérkowatych. Trudniéj się rozpuszcza w wodzie, aniżeli cukier krystaliczny; do zupełnego rozpuszczenia potrzebuje $1\frac{1}{3}$ części wagowych zimnéj wody, w wodzie wrzącéj rozpuszcza się we wszystkich stosunkach, tworząc słodki syrop, który jednakże nie wyciąga się w nitkę, jak syrop cukru krystalicznego. Aby nadać tę samą słodycz pewnéj objętości wody potrzeba $2\frac{1}{2}$ razy więcéj cukru gronowego, jak krystalicznego. Przy 120° cukier gronowy ma skład $C_6H_{12}O_6$. Przy 140° traci znów wodę i przechodzi w karamel. Roztwór wodny ogrzewany z alkalijami już przy 60°—70° rozkłada się, tworząc żywicę aldehydową i ciała humusowéj natury. Z potażem ogrzany do wrzenia redukuje wodan tlenniku miedzi na tlenek, tlenek srebra na srebro metaliczne, chlornik złota na złoto metaliczne. Mięszanina nadżelazocyjanku potasu i potażu gryzącego rozkłada przy ogrzewaniu cukier gronowy, odbarwiając płyn będący poprzednio żółtym. Pod działaniem fermentów, cukier gronowy rozkłada się różnorodnie, produkty fermentacyi zmieniają się stosownie do natury fermentów i warunków, przy których fermentacyja miała miejsce. Drożdże utworzone przy fermentacyi brzeczki rozkładają cukier gronowy na alkohol i kwas węglany. 100 kilogrm. cukru dają 51,11 kilogrm. alkoholu i 48,89 kilogrm. kwasu węglanego.

Przy pewnych jeszcze, ściśle nieoznaczonych warunkach (przy pewnéj temperaturze i zagęszczeniu) tworzą się w płynie fermentującym alkohole wyższe, jak propylowy, butylowy i amylowy; oprócz tego zawsze się tworzy gliceryna i małe ilości kwasu bursztynowego i mlécznego. Jeżeli fermenty w skutek mimowolnego rozkładu działają alkalicznie nie kwaśno, wtedy cukier gronowy przechodzi w kwas mléczny bez wydzielania gazów. Zwykle kwas mléczny nie jest ostatecznym produktem rozkładu, tworzy się daléj kwas masłowy, octowy i wydziela się wodór. W pewnych razach cukier gronowy ulega fermentacyi gumowéj, przechodząc w mannit i ciała natury gumowéj.

Cukier gronowy otrzymuje się: z winogron białych, z krochmalu, z drzewa i innych ciał roślinnych. Z winogron otrzymuje się cukier gronowy wyciskając sok i siarkując go w celu zabezpieczenia od rozkładu i nadania mu przezroczystości. Przezroczysty sok ogrzéwa się umiarkowanie w kotle i zobojętnia marmurem, krédą lub witerytem (węglanem barytu) a nie wapnem paloném, przezco pewną część kwasu winnego się zobojętnia; następnie ogrzewa się do zawrzenia i odstawia

na 24 godzin, poczém nierozpuszczalne sole wapienne osadzają się. Do klarowania używa się krwi wołowéj (na 1000 litrów soku 20—30 litrów krwi), następnie zbiera się pianę, zagęszcza do 26° B. i pozostawia się w spokoju przez pewien czas. Następnie zléwa się go z ponad wydzielonych nieczystości i znowu zagęszcza aż do 34° B. Syrop takim sposobem otrzymany jest dosyć czysty i nadaje się do wszelkich użytków, jakie cukier gronowy znajduje. Chcąc go otrzymać w stanie stałym, należy go jeszcze bardziéj zagęścić i pozostawić w naczyniach krystalizacyjnych, po 2—4 tygodniach osiadają ziarniste kryształy, które, w celu oczyszczenia od cukru niekrystalicznego, umieszcza się w formach cukrowych i dekuje czystym roztworem cukru gronowego, albo też poddaje działaniu siły odśrodkowéj. Na małą skalę oczyszcza się cukier gronowy od lewulozy, umieszczając wilgotne jeszcze kryształy, na płytach z porcelany niepolewanéj lub cegły.

Z 1000 części wagowych winogron otrzymuje się:

800	„	soku	„
200	„	syropu	„
140	„	surowego cukru gronowego	
60—70	„	czystego	„

Cukier gronowy z krochmalu (z kartofli) otrzymuje się na wielką skalę fabrycznie. Przerabianie krochmalu, wyłącznie prawie krochmalu kartoflanego, na cukier, odbywa się za pomocą kwasu siarczanego. Przygotowanie rozpada się na następujące czynności:

a) *Gotowanie krochmalu z rozcieńczonym kwasem siarczanym*, odbywa się za pomocą pary wodnéj wprowadzanéj do kadzi. Na małą skalę dobrze jest używać kotłów ołowianych wpuszczanych u dołu w żelazne. Potrzebną ilość wody ogrzéwa się do zawrzenia i wléwa do niéj odpowiednią ilość kwasu siarczanego rozcieńczonego poprzednio potrójną ilością wody. Następnie przy silném wrzeniu dodaje się krochmalu rozrobionego z wodą na mléczny płyn i mięsza się silnie, żeby o ile możności unikać tworzenia się klajstru. Po dodaniu całéj ilości krochmalu gotuje się tak długo, dopóki nie zostanie zupełnie przemienionym w cukier. Krochmal przechodzi najprzód w dekstrynę, późniéj dopiéro w cukier; piérwsza przemiana następuje natychmiastowo, druga zaś jest wywołaną po dłuższém gotowaniu. W celu uchwycenia końca reakcyi używa się próby polegającéj na nierozpuszczalności dekstryny w alkoholu. Na jedną część płynu bierze się 6 części alkoholu bezwodnego i jeżeli osad nie powstaje tylko męt, znaczy, że cała dekstryna została przemienioną w cukier. Próba jodowa podawana w tym celu zupełnie nie jest odpowiednią, ponieważ wskazuje tylko czy wszystek krochmal został przemieniony w dekstrynę nie dozwalając rozpoznać, czy cała dekstryna przeszła w cukier.

W ogóle na 100 kilogrm. krochmalu (mączki) bierze się 2 kilogr. kwasu siarczanego angielskiego (60° B.) i 300—400 litrów wody chcąc otrzymać syrop; zaś chcąc otrzymać stały cukier zwiększa się ilość kwasu siarczanego do 4 kilogr., aby skrócić czas gotowania. Przemiana mączki w cukier ma się odbywać w znacznie krótszym czasie, jeżeli do kwasu siarczanego dodaje się małą ilość kw. azotnego.

b) *Oddzielenie kwasu siarczanego* z roztworu cukru jest czynnością bez zaprzeczenia najważniejszą, ponieważ od niéj zależy czystość, barwa i smak otrzymanego produktu. Zobojętnianie uskutecznia się barytą lub wapnem, przyczém oba ciała tworzą nierozpuszczalne siarczany, osiadające po pewnym czasie na dnie, a czysty roztwór cukru nie zawierający już kwasu siarczanego może być z ponad nich ściągnięty lewarkiem. Baryta używana w postaci sztucznego węglanu barytu, lub naturalnego t. j. witerytu, jest najlepszym środkiem zobojętniającym, ponieważ

powstały siarczan barytu jest absolutnie nierozpuszczalny, osadza się prędko i dokładnie, a w końcu może być jeszcze użytym, jako materyał na farbę. Nie zawsze jednak zezwalają na użycie węglanu barytu miejscowe warunki. Wapno jest środkiem zobojętniającym najbardziéj używanym; wprawdzie tworzący się gips nie jest w wodzie zupełnie nierozpuszczalnym, lecz stopień jego rozpuszczalności jest bardzo mały i zmniejsza się jeszcze bardziéj przy gotowaniu. Wapno używa się w postaci wapna palonego, kredy lub marmuru. Najodpowiedniéj dokonywa się zobojętniania w samych kadziach do gotowania i kiedy syrop jest jeszcze gorącym. Na każdy kilogram użytego kwasu siarczanego (techniczny równoważnik 100—106) odważa się taką samą ilość sproszkowanego marmuru (równow. 100) i wprowadza ją przy ciągłem mięszaniu do płynu mającego być zobojętnionym. Po dodaniu całéj ilości marmuru i kiedy płyn nie burzy się więcéj przy nowym dodatku, próbuje się papiérkiem lakmusowym. Jednakże zobojętnienie wcale nie jest dokładne, chociaż papiérek lakmusowy się nie czerwieni. Również i tynktura lakmusowa, która jest znacznie czulszą niż papiérek, nie jest w stanie wykryć resztek kwasu siarczanego i często po zagęszczeniu płynu do 26° B., przyczém kwas siarczany stęża się, płyn poprzednio na lakmus nie działający, na nowo go czerwieni. Aby nasycić całą ilość kwasu siarczanego należy, jak tylko papiér lakmusowy nie wskazuje obecności kwasu, dodać na każde 10 kilogrm. użytego kwasu 250—500 grm. węglanu barytu, który dokładnie z płynem zmięszany, resztki kwasu zobojętnia.

c) *Odparowanie i czyszczenie* otrzymanego roztworu cukru odbywa się w następujący sposób: piérwszą czynością jest zagęszczanie, które odbywa się na łagodnym ogniu w płaskich otwartych panwiach, lub co lepiéj za pomocą pary; przytém wydziela się gips i inne nieczystości tworzące szumowiny, które się oddala. Roztwór zgęszczony do 15°—16° B. filtruje się przez węgiel kostny i pompuje się do większych zbiorników, z których spływa do przyrządów odparowujących. W tych zagęszcza się do 30° B., przyczém osadza się nowa ilość gipsu, którą należy usunąć. Chcąc otrzymać cukier w stanie stałym, zagęszcza się syrop w naczyniach płaskich do 40° lub 41° B. i przelewa do naczyń krystalizacyjnych. W chwili zaczęcia krystalizacyi zlewa się ziarnistą massę do beczek, w których po pewnym czasie zupełnie twardnieje. W ten sposób można jednak otrzymać tylko produkt nieczysty niższych przymiotów, który do przygotowywania sztucznych win wcale się nie nadaje. Czysty i bielony cukier otrzymuje się oddzielając melassę z pośród ziarn krystalicznych. W tym celu syrop przefiltrowany przez węgiel zwierzęcy i nie zawierający wiele gipsu, wlewa się w zwykłe beczki od wina, spoczywające na poprzecznéj belce, umieszczonéj na wysokości jednéj stopy nad ziemią. Dolne dno jest opatrzone 12—24 dziurami, które są zatkane drewnianemi korkami. Po 8—10 dniach tworzą się grupy kryształów w płynie, wtedy otwiera się korki i odpuszcza melassę, przyczém zwolna przechyla się beczułki dla ułatwienia odpływu. Cukier pozostały w beczkach umieszcza się w suszarniach, na płytach gipsowych, które całkowicie prawie resztki melassy pochłaniają. Suchą massę przesiéwa się przez sita i albo wtłacza w formy od cukru lub też jako proszek pakuje się w beczki. (Fabrykacyja cukru gronowego z drzewa i t. p. ma interes tylko dla gorzelni, a w nowszych czasach i dla papiérni).

Skład chemiczny cukru z krochmalu znajdującego się w handlu jest różny. Przed kilkoma laty produkt handlowy miał tylko 50% cukru, 32,5% obcych ciał i 17,5% wody; od 1870 roku bywa znacznie czyściejszy, i tak Gschwaendler znalazł:

	1.	2.	3.	4.	5.
cukru gronowego .	67,5	64,0	67,2	75,8	62,2
dekstryny	9,0	17,4	9,1	9,0	8,8
wody	19,5	11,5	20,0	13,1	24,6
obcych ciał . . .	4,0	7,1	3,7	2,1	4,4
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Cukier gronowy z krochmalu służy zamiast cukru z winogron i cukru wytworzonego w słodzie działaniem diastazy, przy fabrykacyi wina (według G a l l a i P e t i o t' a) i piwa. 1 cntr. cukru z krochmalu ma zastępować 3 cntr. słodu w browarach. Cukier z krochmalu używa się w wielkich ilościach przy pieczywie ciastek i pierników zamiast miodu, przy fabrykacyi musztardy i tytoniu, w końcu jako farba do zabarwiania na brunatno likierów, octu, rumu, koniaku, niekiedy wina i piwa. Farbę tę otrzymuje się ogrzewając cukier w kotłach dopóki nie stopi się na massę ciemno brunatną, którą rozpuszcza się następnie w wodzie na płyn lepki, ciemno brunatny. Często przy topieniu dodaje się węglanu sodu lub sody gryzącéj. Produkcyja cukru z krochmalu wynosiła w r. 1870 w Związku niemieckim w 60 fabrykach: 250,000 cntr. syropu i 150,000 cntr. cukru z krochmalu.

W roku zaś 1874, w 60 fabrykach otrzymano:

420,000 cntr. syropu,
450,000 „ cukru gronowego.

Fermentacyja w zastosowaniu do przemysłu.

Ciała białkowate znajdujące się w stanie rozkładu, jak również niektóre najniższe organizmy roślinne, a mianowicie drożdże, w obecności wody i w pewnych granicach temperatury, w bezpośredniém zetknięciu z innemi ciałami organicznemi, mogą wywoływać ich rozpadanie się, same nie dając z niemi żadnych połączeń, nic od nich nie biorąc, ani też cośkolwiek ustępując ze swojego składu. Proces takiego rozpadania się ciał organicznych nazywa się fermentacyją (przeżywianiem, *Gährung*). Rozkład ciała ulegającego fermentacyi polega na tém, że takowe albo przetwarza się tylko na ciała mniéj złożone, jak np. przetwarzanie się dekstrozy i lewulozy (przy fermentacyi alkoholowéj) na homologiczne alkohole i kwasy (kwas węglany i bursztynowy), albo cukru mlécznego na kwas mléczny, albo też przytém bierze jeszcze udział i tlen powietrza, wytwarzając produkty mniéj lub więcéj utlenione. Ten ostatni rodzaj rozkładu złożonych ciał organicznych, jeżeli przytém pozostają materyje zawierające znaczną ilość węgla (ciała próchnicowe czyli humusowe), nazywa się próchnieniem (*Vermoderung*) lub butwieniem (*Verwesung*). Tak próchnienie jak i butwienie odbywa się w przystępie powietrza, a w razie obecności przy tém znacznéj ilości wilgoci, obydwa te procesy przechodzą w zgniliznę (*Fäulniss*), która objawia się przez wydzielanie ciał lotnych i gazów nieprzyjemnego zapachu. Ostatecznemi produktami gnicia ciał tak zwierzęcych, jak i roślinnych, są: kwas węglany, amonijak, siarkowodór i woda; gdy produkty tego rodzaju procesów, które zwiemy fermentacyją, zawsze choć w części zawierają związki organiczne. Z drugiéj znów strony fermentacyja od gnicia jeszcze tém się różni, że gdy przy piérwszéj ciała białkowate są tylko fermentami t. j. ciałami wywołującemi i podtrzymującemi ją, to właśnie przy

gniciu przeciwnie, one same są ciałami najwięcéj ulegającemi rozkładowi i znajdują się w największéj ilości. Dawniéj, gdy nieznano jeszcze tych różnic, gnicie zwano fermentacyją zgniłą.

Ciało, które jest w stanie wywołać fermentacyję, nazywa się fermentem (przeżywiaczem, *Gährungserreger*); przy fermentacyi alkoholowéj, fermentem są drożdże. Fermentem być może albo istota uorganizowana, właściwy grzybek fermentacyjny (*Gährungspilz*), jak np. drożdże, albo też ciała białkowate w stanie rozkładu.

Pod względem technologicznym z pomiędzy licznych rodzajów fermentacyi, jakie dziś chemija odróżnia, zastanowimy się tu tylko nad następującemi:

1) fermentacyja alkoholowa (*die geistige Gährung, Alkoholgährung*), na któréj opiérają się najważniejsze gałęzie tego rodzaju przemysłu, a mianowicie wyrób wina, piwa i spirytusu;

2) fermentacyja mléczna, która występuje przy kwaśnieniu mléka, kapusty i t. d., a przy cokolwiek wyższéj temperaturze z łatwością przechodzi w

3) fermentacyję masłową (*Buttersäuregährung*). W technicznéj chemii, obok tych rodzajów fermentacyi należy uwzględnić i gnicie o tyle, o ile istnieją środki ochraniające od niego lub sposoby powstrzymania już rozpoczętéj zgnilizny. Na znajomości i zastosowaniu tych środków, polegają sposoby przechowywania pokarmów (mięsa, mléka i jarzyn) i utrwalania drzewa.

Fermentacyja alkoholowa. Fermentacyja alkoholowa dokonywa rozkładu niektórych rodzajów cukru, a mianowicie dekstrozy (cukier gronowy, glukoza), lewulozy (chylaryjoza, cukier szluzowy) i galaktozy (laktoza) na pewną liczbę produktów, między któremi głównie występują alkohol i kwas węglany. Zwyczajny cukier krystaliczny i cukier mléczny przeprowadzić się dają w cukier niekrystaliczny (mięszaninę dekstrozy z lewulozą) i galaktozę i dlatego cukry te zaliczyć również wypada do cukrów ulegających fermentacyi. Pod pewnym względem dołącza się też do nich i mączka. Według doświadczeń L e r m e r a i L i e b i g a (1870), które potwierdzają już dawniéj otrzymane wypadki przez R e i s c h a u e r a, dekstryna w obecności cukru również przechodzi w alkohol i kwas węglany, zależnie od obecności diastazy (podobnie jak w zaciérze spirytusowym), lub drożdży piwnych, których młode komórki mają według A. S c h w a r z e r a działać w podobny sposób, jak diastaza. C. B a r f o e d (1873 r.) zauważył, że i sama dekstryna bez cukru, pod działaniem drożdży bez poprzedniego przejścia w dekstrozę ulega fermentacyi alkoholowéj. Pominąwszy produkty występujące przy fermentacyi w bardzo nieznacznych ilościach ze 100 części:

			alkoholu	kw. węglanego	
krystalicznéj dekstrozy .	$C_6H_{14}O_7$	tworzy się	46,46	+44,40=	90,86
bezwodnéj dekstrozy . .	$C_6H_{12}O_6$	„	51,10	+48,90=	100,0
cukru krystalicznego . .	$C_{12}H_{22}O_{11}$	„	53,80	+51,46=	105,26
mączki	$C_6H_{10}O_5$	„	56,78	+54,32=	111,10

1 cząstka dekstrozy $C_6H_{12}O_6$=180 } daje { 2 cząstki alkoholu $2C_2H_6O$=92
2 „ kw. węglan. $2CO_2$=88
180

W roku 1859 P a s t e u r okazał, że przy fermentacyi alkoholowéj nie tworzy się kwas mléczny (dawniéj przeciwnie mniemano), że zato kwas bursztyno-

wy jest stałym produktem fermentacyi, występując w ilości 0,6—0,7 proc. użytego cukru. Daléj tworzy się gliceryna (więcéj jak 3 proc. względem cukru), która znajduje się we wszystkich sfermentowanych cieczach, a mianowicie w winach. Z całéj ilości cukru poddawanego fermentacyi, 5—6 proc. cukru nie przechodząc w alkohol, wydają:

kwasu bursztynowego	0,6—0,7
gliceryny	3,2—3,6
kwasu węglanego	0,6—0,7
drzewnika, ciał tłuszczowych i t. d.	1,2—1,5
	5,6—6,5

Drożdże. Drożdże, o których roślinnéj naturze pierwszy mówi Cagniard-Latour, a które w nowszych czasach zostały dokładniéj zbadane przez A. de Bary'ego, J. Wiesnera, Hoffmanna, Baila, Berkley'a, Pasteura, Halliera, Adolfa Mayera, Lermerego, Alb. Fitza i Brefelda, zbierają się na powierzchni cieczy ulegających fermentacyi i na dnie naczyń fermentacyjnych, jako delikatna jednostajnie brunatno zabarwiona piana. Drożdże zbierające się u góry nazywają się wierzchniemi albo górnemi, tworzą się one np. przy robiącém piwie i są starannie zbierane w niektórych okolicach Niemiec, w Anglii i Strassburgu. Używają się one w piekarstwie do zarabiania ciasta, wchodzą téż w skład zaprawy do kwaszenia ciasta, lecz w tym razie w połączeniu z drożdżami fermentacyi mlécznéj. Zresztą jednak w zastosowaniu do przemysłu, górne drożdże alkoholowe mają podrzędne znaczenie.

Drożdże dolne są fermentem alkoholowéj fermentacyi win i piwa (według metody bawarskiéj). Drożdże używane w gorzelniach są najczęściéj mięszaniną dolnych i górnych.

Świeże drożdże przedstawiają się jako brudna żółto-siwawa massa nieprzyjemnego zapachu, odczynu kwaśnego, złożona z niezmiernie wielkiéj liczby komórek roślinnych. Pod mikroskopem łatwo można odróżnić obydwa rodzaje drożdży: górne z piwa zwyczajnego składają się z kulistych lub jajowatych komórek mniéjwięcéj równéj wielkości, których średnica dochodzi co najwyżéj do 0,01 milim.; pływają one pojedynczo lub w połączeniu z innemi komórkami albo równéj wielkości, albo téż z drobniejszemi, które w tym razie tak do nich przylegają, iż między niemi nie można dostrzedz żadnego rozgraniczenia. Drożdże górne przedstawiają się jako pojedyncze komórki opatrzone błonką i tak przezroczyste, iż przez nie doskonale można widzieć znajdujące się pod nimi drugie komórki; w środku znajduje się ciemniejsze jąderko (ciałko protoplazmy) złożone z jednéj lub kilku części. Drożdże dolne (z piwa bawarskiego) również składają się z komórek, między któremi znajdują się co do wielkości podobne do komórek drożdży górnych, lecz nie są one tak ze sobą połączone jak tamte, są znacznie mniejsze i różnéj wielkości; mniejsze komórki są jakby zawieszone w około większych, albo téż połączone między sobą; najczęściéj jednakże pojedynczo pływają w cieczy. Drożdże dolne są tylko mechanicznie ze sobą połączone i najmniejsze wstrząśnienie wystarcza do ich rozproszenia. Wewnątrz większych komórek można dostrzedz małe komóreczki podobne do większych. Bywa ich dwie, trzy lub tak wiele, iż skutkiem bardzo znacznéj ich ilości, skupiają się w jednę obłoczkowatą massę.

Moje doświadczenia (których rezultaty ogłoszone zostały w rozprawie konkursowéj, nagrodzonéj przez wydział filozoficzny uniwersytetu lipskiego, 1848 roku) potwierdziły poglądy M i t s c h e r l i c h a, że rozmnażanie się drożdży górnych odbywa się przez właściwe nabrzmiewanie pojedynczych komórek (przez pączkowanie), a nowo utworzona komórka dopiéro wówczas może się daléj rozmnażać, skoro w niéj ukaże się jąderko protoplazmy, które w każdym razie nie pochodzi z oddzielenia się cząstki macierzystéj protoplazmy. Młode komórki prawie zawsze już z częścią nowego swego płodu oddzielają się od piérwotnéj macierzystéj komórki. W celu śledzenia rozmnażania się drożdży dolnych wziąłem pod mikroskop jedną komórkę, w któréj można było zauważyć ziarniste jąderko a pomieszczoną w stężonéj brzeczce piwnéj. Temperatura była stała między 7°—10°. Jednakże nie udało mi się ani większéj komórki oddzielić od kilku mniejszych tuż obok niéj pływających, ani téż dostrzedz sposobu rozmnażania się tych komórek. Zawartość wewnątrz komórek poruszała się, stając się coraz bardziéj ziarnistą, a liczba obok pływających drobniejszych komóreczek ciągle wzrastała (w końcu doszła do 30—40). Te komóreczki *(Leptotrix-Körner)* musiały się rozwijać z zarodków pierwotnie nie dających się dojrzeć za pomocą mikroskopu, a które albo pochodziły z macierzystéj komórki i wydobyły się na zewnątrz przez pękanie błony komórkowéj, albo téż musiały się przedtém już znajdować w brzeczce.

Wewnętrza zawartość komórek oddzielona od błonki komórkowatéj zawierała:

	z drożdży piwnych górnych	z drożdży piwnych dolnych
węgla	44,37%	49,76%
wodoru	6,04—	6,80—
azotu	9,20—	9,17—
tlenu, siarki i popiołu . . .	40,38—	34,26—

Drożdże górne zawierają popiołu 2,5 proc., a drożdże dolne 5,29 proc. Ilość siarki przeciętnie wynosi 0,5—0,8 proc. Popiół drożdży składa się głównie z potażu, kwasu fosfornego, krzemionki i magnezyi.

Co się tyczy roli, jaką odgrywają drożdże przy fermentacyi alkoholowéj, zdania chemików i botaników są jeszcze bardzo różne. To jednak można przyjąć, że proces chemiczny zachodzący przy fermentacyi alkoholowéj, znajduje się w bezpośrednim związku z życiem drożdży i że fermentacyja ta głównie polega na tworzeniu komórek drożdżowych, na rozwijaniu się istot organizowanych. Tu należy rozróżnić dwa rodzaje działania. Właściwe drożdże piwne z ich botaniczną nazwą: *Saccharomyces cerevisiae* albo *Horniscium cerevisiae*, pewien rodzaj pleśni *Penicillium glaucum*, *Ascophora Mucedo*, *A elegans* i *Periconia hyalina*, których spory znajdują się w powietrzu atmosferycznem, albo działają na czysty roztwór cukru bez obecności ciał białkowatych, albo téż działają tylko wobec tych ciał. Ten ostatni wypadek ma miejsce, gdy roztwór glukozy z dodatkiem ciał białkowych pozostawić w miejscu, do którego przystęp powietrza nie jest utrudnionym. Wtedy zarodki drożdżowe znajdujące się w powietrzu, a szczególniéj obficie w izbach fermentacyjnych, znajdując w takim roztworze materyjał dogodny do swego rozwoju, wytwarzają komórki drożdżowe i wywołują tym sposobem fermentacyję alkoholową, która w takim razie nazywa się s a m o w o l n ą. Jeżeli w cieczy drugiego rodzaju, t. j. zawierającéj ciała białkowate, rozmnożymy drożdże albo sztucznie (w podobny sposób do flancowania), albo przez rozwój zarodków pochodzących z powietrza, to przy końcu fermentacyi zawsze otrzymamy znacznie więcéj

drożdży, niż ich umieściliśmy pierwotnie i tym sposobem możemy uprawiać drożdże, mając z nich rzeczywiste zbiory. Przeciwnie zaś, drożdże dodane do cieczy cukrowéj nie zawierającéj ciał białkowatych, po skończonéj fermentacyi są wycieńczone i niezdolne do dalszego jéj wzbudzania. Ztąd okazuje się, że przez wzbudzenie fermentacyi, drożdże zużywają się; lecz gdy w cieczach bezbiałkowych brak materyjału nie dozwala na tworzenie się nowych drożdży, to w cieczach zawierających białko, a więc przedstawiających warunki obfitego dla nich pożywienia, ilość nowo powstałych świeżych komórek przenosi ilość starych już zużytych. Fermentacyja więc alkoholowa polega na przeżyciu się jednych, a ożywianiu się drugich komórek drożdżowych i dlatego téż fermentacyję możnaby nazywać przeżywianiem. Kwas siarkowy zabija drożdże i według doświadczeń G. Jüdella (1871 r.) wystarcza na to $^1/_4\%$ tego kwasu w powietrzu.

Warunki fermentacyi alkoholowej.

Warunki fermentacyi alkoholowéj albo wyskokowéj są też same co i rozwoju drożdży z tą tylko różnicą, że przy piérwszéj idzie głównie o otrzymanie jak największéj ilości alkoholu, przy drugiéj zaś drożdży.

Aby fermentacyja wyskokowa mogła się odbywać, muszą być zachowane następujące warunki:

1) roztwór wodny cukru, a mianowicie 1 część cukru na 4—10 części wody. Cukier może być albo ulegający fermentacyi, jak np. dekstroza i lewuloza, albo niezdolny do fermentacyi, jak cukier zwyczajny krystaliczny lub cukier mléczny; jednakże w tym ostatnim wypadku musi współcześnie znajdować się jaki kwas lub inny czynnik, któryby dokonać mógł przemiany takiego cukru na cukier ulegający fermentacyi;

2) obecność drożdży, a mianowicie świeżych (*Stellhefe*), albo téż ich zarodków. W piérwszym razie przyjmują, że 1 część drożdży na 5 cz. cukru jest dostateczną do wzbudzenia silnéj prawidłowo przebiegającéj fermentacyi. Jeżeli ta ostatnia ma być samowolną, t j. powstać przy pomocy zarodków drożdżowych z powietrza, w takim razie muszą być zachowane warunki sprzyjające ich rozwojowi, a mianowicie potrzeba obecności ciał białkowatych, fosforanów ziem i alkalijów. Jeżeli więc nie mamy gotowych drożdży, to do warunków fermentacyi alkoholowéj przybywają jeszcze:

3) powietrze atmosferyczne dostarczające zarodków potrzebnych do wzbudzenia fermentacyi;

4) właściwa temperatura (ciepłostan), któréj granice leżą między 5°—30°. Fermentacyja alkoholowa prawidłowo przebiega między 9°—25°; przebieg jest tym wolniejszy, im niższą jest temperatura i odwrotnie. Przy temperaturze wyższéj niż 30° łatwo przechodzi w inną fermentacyję, a mianowicie w masłową.

Cztery rodzaje przemysłu oparte na zastosowaniu fermentacyi są:

1) winnictwo [1]) czyli wyrób win, przy którém nie wszystek, lecz tylko część cukru zawartego w moszczu i winie przeprowadza się w alkohol i kwas węglany. Alkohol nie oddziela się od sfermentowanéj cieczy, a większa część kwasu ulatnia się, gdy mniejsza pozostaje i jest konieczną dla jéj trwałości. Przy uregulowanym przebiegu fermentacyi pod znaczniejszém ciśnieniem, większa część kwasu węglanego rozpuszcza się w cieczy, a za usunięciem ciśnienia uchodzi wywołując pienienie się i burzenie (wina musujące);

[1]) Oenologija.

2) piwowarstwo czyli wyrób piwa, przy którém mączka jest głównem ciałem wydającém alkohol; jedna część jéj przechodzi w dekstrynę a druga (znacznie większa) w dekstrozę, która fermentuje. Nieznaczną część dekstrozy pozostawia się w celu podtrzymywania pofermentacyi, co dokonywa się za pomocą obniżenia temperatury. Zwolniona tym sposobem fermentacyja, skutkiem współczesnego wydzielania kwasu węglanego, czyni piwo zdolniejszém do przechowywania (trwalszém). I tu również jak przy winie, nie oddziela się wyskoku z przefermentowanéj cieczy;

3) gorzelnictwo. Gdy w piwowarstwie część dekstrozy zwolna ulega rozkładowi na alkohol i kwas węglany, to w gorzelnictwie chodzi o to, aby całą ilość dekstrozy, pochodzącéj czy to z mączki czy z cukru, w jaknajkrótszym czasie zamienić na jaknajwiększą ilość alkoholu, który następnie oddestylowywa (odgania) się. Gdy w winnictwie i piwowarstwie ma się na celu głównie wyrób wina lub piwa, to w gorzelnictwie często głównem zadaniem bywa otrzymanie pozostałości, a wyskok jest produktem pobocznym. Wyrób spirytusu jest często tylko środkiem do otrzymania pożywniejszego karmu dla bydła;

4) piekarstwo obecnie pod pewnym względem opiera się również na zastosowaniu fermentacyi, tylko że tu zwraca się uwagę głównie na kwas węglany a nie na alkohol, którego wytwarzanie odbywa się przez wywołanie fermentacyi (kwaszenie ciasta) dodaniem kwaśnéj zaprawy czyli drożdży.

W powyżéj wymienionych gałęziach przemysłu, zwraca się uwagę na wytworzenie alkoholu albo kwasu węglanego, albo obydwu razem. Lecz także jeszcze i wyrób drożdży, może być celem fermentacyi alkoholowéj, prawie bez względu na wytworzony przy tém alkohol. Z tego powodu do wyliczonych tu fabrykacyi zaliczyć wypada jeszcze i wyrób tych ostatnich.

Wino.

W ściślejszém znaczeniu tego wyrazu, winem nazywamy ciecz alkoholiczną, otrzymywaną bez destylacyi, skutkiem samodzielnéj fermentacyi soku winnego. W ogólności jednak do win zaliczają też i różne inne napoje spirytusowe, powstałe w podobny sposób z różnych soków owocowych.

Winorośl i jéj główne rodzaje. Winorośl, roślina z familii *Sarmentaceae*, nie dojrzéwa ani w sferach zimnych ani gorących, lecz tylko w umiarkowanych, i wymaga warunków, zależnych równie od klimatu, jak i własności gruntu. W gólności na stałym lądzie Europy dosięga do 50° szerokości północnéj, a uprawiana przy wyjątkowych tylko warunkach, do 51—52° szer. północn. (np. na Szląsku lub w Saksonii), dostarcza wino jeszcze dające się pić. Wino wymaga średniéj temperatury rocznéj 10—11°, a średniéj temperatury letniéj 18—20°. Roczna temperatura mniéj służyć może za miarę, ponieważ cukier wytwarza się skutkiem działania temperatury letniéj i letniego światła słonecznego. Ztąd też klimat o silnéj zimie i gorącém lecie jest bardziéj sprzyjającym uprawie wina, niż klimat z umiarkowaném latem i łagodną zimą. Skutkiem tego Anglija zupełnie nie nadaje się do uprawy wina, jakkolwiek jéj średnia temperatura roczna wynosi 11°. Pogoda wywiera największy wpływ na jakość wina; w czasie wzrostu wilgotny stan powietrza jest najkorzystniejszym, gdy znów podczas dojrzewania, upały słoneczne są najpotrzebniejsze.

Winorośl dojrzéwa prawie na każdym rodzaju gruntu, skoro tylko takowy zawiéra dostateczną ilość potażu; najlepiéj nadaje się do tego grunt ciepły i pulchny, mało krzemienisty; najmniéj grunt ciężki, gliniasty, spoczywający na warstwach wilgotnych. Szczególniéj dobrze winorośl udaje się na zwietrzałych skałach feldspatowych (granicie, syjenicie, gnejsie) i wulkanicznym gruncie. Łupek gliniasty i marglowaty, gips, wapień i kreda, bardzo sprzyjają uprawie wina. Zastosowanie winogron jest dosyć rozmaitém; oprócz do wyrobu soku winnego i wina, używają je wprost na pokarm; daléj do wyrobu cukru gronowego, czyli owocowego, wódki francuskiéj (koniaku), octu winnego i t. d. Wytłoki winne znajdują zastosowanie do wyrobu olejku (*Fermentöl*, *Marköl*), ziarna również do wyrobu oleju, a drożdże winne do wyrobu potażu. Jagody winne wysuszone nazywają się rodzynkami, rodzynkami korynckiemi (*Cibeben*, *Corinthen*).

Winobranie. Tworzenie się cukru rozpoczyna się już bardzo wcześnie, a w miarę tego jak wzrasta jego ilość, zmniejsza się ilość kwasu. Z tym ubytkiem współcześnie wzrasta przybytek ciał mineralnych. Analizy winogron z Neroberg pod Wiesbadenem, dokonane przez C. Neubauera, okazały:

27 lipca	0,6	proc.	cukru	2,7	proc.	swobod.	kwasu,
9 sierpnia	0,9	„	„	2,9	„	„	„
17 „	2,3	„	„	2,8	„	„	„
28 „	8,2	„	„	1,9	„	„	„
7 wrześ.	11,9	„	„	1,2	„	„	„
17 „	18,4	„	„	0,95	„	„	„
28 „	17,5	„	„	0,8	„	„	„
5 paźdz.	16,9	„	„	0,8	„	„	„
12 „	18,6	„	„	0,9	„	„	„
22 „	17,9	„	„	0,6	„	„	„

Ponieważ winogrona zawierają tém więcéj cukru, im są dojrzalsze, a dostarczają wino zawierające tém więcéj alkoholu, im więcéj cukru zawierały, dlatego winobranie powinno się odbywać tylko w stanie zupełnéj dojrzałości jagód winnych, t. j. w jesieni. Dojrzałość poznaje się po tém, że jagody białych winogron od strony słońca, tracą swą zieloność, stają się brunatno żółte i przeświecające, a czerwone stają się czarnemi, i obydwa rodzaje rozpoczynają psuć się, ziarna łatwo oddzielają się od części mięsistych, szypułki gronowe brunatnieją, więdnieją i w kolankach łatwo się odłamują.

Jagody albo bywają obrywane z gron, lub też nie. Obrywanie z szypułek (*Ablösen*, *Rappen*) odbywa się albo wprost ręką, albo za pomocą właściwego rodzaju pleciwa wierzbowego, z otworami szerokości 8—9 linij, przez które oddzielone jagody spadają do kadzi, znajdującéj się niżéj; albo za pomocą raszpli, żelaznych lub mosiężnych kratek, z prętami opatrzonémi od góry ostremi krawędziami, a między któremi mogą przechodzić tylko jagody, korzonki zaś na nich pozostają; albo nakoniec za pomocą pewnego rodzaju widelców drewnianych, długości 0,5—0,6 metra, które w środku rozdzielają się na trzy zęby. Korzonki gronowe zawierają wiele kwasu garbnikowego, dlatego w ogólności jest bardzo korzystnie przed wytłaczaniem, oswabadzać winogrona od szypułek, nawet przy winach czerwonych, aby były łagodniejsze, i aby je można było wcześniéj używać. W niektórych tylko razach, gdy jagody zawierają zamało kwasu garbnikowego, a zawiele substancyj śluzowych, wypada przed wytłaczaniem nie oddzielać korzonków od winogron, wtedy bowiem wino klaruje się prędzéj i lepiéj się przechowuje.

Wytłaczanie. Zwykle tak obrywane jak i nie obrywane jagody winne z szypułek, przed wytłaczaniem rozgniatają się, aby sok mógł łatwiéj wypływać. Rozgniatanie (wydeptywanie, *Zerstampfen*, *Austreten*) odbywa się za pomocą drewnianych stęp (*Moster*), albo w młynach, albo przez wydeptywanie nogami najczęściéj odrazu w winnicy. Bardzo dogodny przyrząd do rozgniatania jagód, składa się z dwóch walców rowkowanych, które za pomocą odpowiednio urządzonéj korby, obracają się jednocześnie w przeciwnych kierunkach. Jeżeli chcemy sok winny (*Most*, *Weinmost*, *Traubensaft*) zaraz oddzielić od korzonków, ziarn i skórek jagodowych, to używa się do tego kadzi z dnem i bocznemi ścianami sitowato podziurawionemi, tak iż sok może przeciekać, a korzonki i skórki w niéj pozostają. Ta kadź znajduje się po nad kadzią fermentacyjną. Należy pilną uwagę na to zwracać, aby wszystkie jagody zostały rozdarte i dobrze zgniecione. Jeżeli sok ma fermentować razem z korzonkami i skórkami, to wytłacza się go dopiéro wówczas, gdy fermentacyja dostatecznie już się rozwinie. Sam sok sfermentowany, dostarcza wina mniéj zabarwionego i wyraźniejszego smaku, lecz źle się przechowuje. Jeżeli sok winny poddać fermentacyi razem z łupinami, to jeżeli winogrona były czerwone lub niebieskie, otrzymujemy czerwone wino z ciałami zapaszystemi, które znajdowały się w łupinach a rozpuściły się dopiéro podczas fermentacyi, skutkiem wytworzonego alkoholu; tego rodzaju wino może prędzéj służyć do użytku, ponieważ kwas garbnikowy, wydzielony z ziarn i szypułek, sprowadza prędsze osadzanie się ciał białkowatych. Dochodzi się też do tego samego celu, jeżeli do fermentującego soku winnego dodawać dostateczną ilość wytłoków winnych.

Prasy winne (*Kaltern*) bywają budowy bardzo rozmaitéj; zwyczajną, jakkolwiek nieodpowiednio urządzoną, jest tak zwana drewniana prasa (*Baumpresse*), gdzie ciśnienie wywiera się za pomocą drąga (*Hebebaum*), który długością swą dochodzi od 12—16 metrów i złożony jest z 4—6 belek dębowych. Prasy te dają wielkie ciśnienie, lecz pracują bardzo powolnie. Prasy lewarowe wprawdzie są prostsze od drewnianych, lecz też dają i gorsze wypadki. W prasach łyżwowych (*Schlittenpressen*) używanych w Węgrzech, ciśnienie wywiera się za pomocą łyżwy obciążonéj kamieniami. Skrzynia w któréj wytłaczają się winogrona, składa się z czterech ścian od zewnątrz umocowanych i sitowato podziurawionych; ciśnienie wywiera się nie zapomocą śruby, jak np. w zwyczajnéj prasie, lecz za pomocą poprzecznéj belki, która tylnym swym końcem opiera się między dwoma słupkami drewnianemi, przednim zaś występuje przed łyżwą obciążoną kamieniami. Bardzo często używają pras śrubowych, poruszanych za pomocą długiego drąga; bywają one albo z drzewa, albo co lepiéj z żelaza lanego. Jedną z najlepszych tego rodzaju jest prasa O r t h l i e b a. Winogrona przeznaczone do prasowania, układają się w stos a wyciśnięty sok wypływa na zewnątrz. 100 części winogron, dają co do wagi 60—70 części soku. Sok najpierw odciekający jest sokiem dojrzałych jagód, ciecz zaś następnie odchodząca dopiéro przy silniejszém tłoczeniu, pochodzi z jagód twardych, niedojrzałych, trudniéj się rozgniatających, a po części z korzonków i łupin. Dlatego odróżniają wino przednie (*Vorwein*), prasowe (*Presswein*, *Tresterwein*) i t. d. Wytłoki winne (*Trester*), które oprócz kwasu winnego i garbnikowego, jeszcze zawierają substancyje pachnące, nadające winu tak zwany bukiet, czyli właściwy zapach, oblewają się wodą i prasują powtórnie, przez co otrzymuje się tak zwawy l a u e r. P e t i o t radzi wytłoki winne oblewać wodą cukrową i poddawać je fermentacyi. Otrzymaną takim sposobem ciecz alkoholową, nazywają winem petiotowém.

Otrzymywanie soku winnego za pomocą odśrodkowców.

W r. 1862 S t e i n b e i s w Sztutgardzie, ze współudziałem R e i h l e n a zaproponował zastosowanie odśrodkowców do otrzymywania soku winnego, zamiast pras, powszechnie dotąd używanych w tym celu [1]). Okazało się z doświadczeń dokonanych na większą skalę, że za pomocą centryfug w ciągu 8—10 minut, wraz z nakładaniem i wypróżnianiem, można 100—120 funt. cłowych winogron wyprasować. Według doświadczeń porównawczych, robionych w r. 1869 przez B a l a r d a i A l c a n a co do straty i ilości soku, wypada, że za pomocą

	centryfug	prasy
otrzymuje się soku	79,141	77,086
wytłoków	20,214	18,601
straty	0,645	4,313
	100,000	100,000

W każdym jednak razie za pomocą odśrodkowców, przecięciowo można otrzymywać soku przynajmniéj tyle, ile za pomocą pras, a w każdym razie prędzéj.

Składowe części soku.

Grono składa się z gałązki (szypułki), łupiny jagodowéj, ziarn i soku. Nasze wiadomości o składzie tych wszystkich części, w każdym razie są bardzo niedostateczne. O szypułkach wiemy to tylko, iż one oprócz drzewnika w znacznéj ilości i kwasu garbnikowego, zawierają jeszcze inny kwas z wyraźnemi własnościami; o łupinach, że obok małéj ilości kwasu garbnikowego, zawierają barwnik zwany oenocyjaniną; o ziarnach zaś, że takowe oprócz właściwego izomeru kwasu garbnikowego, zawierają jeszcze właściwy oléj ziarn gronowych (*Traubenöl*), którego kwasy tłuszczowe i etery przyczyniają się do wytwarzania bukietu winnego. Według E r l e n m a y e r' a w soku winnym znajduje się niewielka ilość kwasu glikolowego; według L i n d e n b o r n a (1867 r.) i A. H i l g e r a (1871 r.) też cokolwiek inozytu.

Ilość cukru w winogronach.

Winne jagody zawierają najwięcéj cukru ze wszystkich owoców. Ta ilość cukru, mięszanina dekstrozy i lewulozy, rzadko wynosi mniéj niż 12 proc., dosięga zaś niekiedy 26—30 proc. Stosunek kwasu do cukru w dobrych gatunkach i w dobrych latach, według R. F r e s e n i u s a jest 1 : 29; w średnich latach i gorszych gatunkach, jak 1 : 16; skoro zaś ten stosunek jest mniejszy i wynosi 1 : 10, to winogrona muszą być niedojrzałe i smaku kwaśnego. Znaczna ilość cukru i to, że kwas soku po większéj części zależy od kwaśnego winianu potasu, który z czasem osadza się prawie całkowicie, pod postacią tak zwanego kamienia winnego, czynią winogrona daleko odpowiedniejszemi do przygotowania win, niż jakiekolwiekbądź inne owoce, a to tym bardziéj, że etery tworzące się tu podczas fermentacyi, wytwarzają w winie zapach bardzo przyjemny. Stosunek cukru do kwasu w jednym i tym samym gatunku wina, najlepiéj określa urodzaj; i tak: według F r e s e n i u s a winogrona (*sylvanertrauben*) zawierały:

w roku 1847 złym	1 : 12
„ 1854 lepszym	1 : 16
„ 1848 dobrym	1 : 24

Sok winny (według A l. C l a s s e n a 1869 r. 1 kilogr. winogron wydaje 577—688 grm. soku), zawiera wszystkie rozpuszczalne części, jakie znajdowały się

[1]) L. R ö s l e r Annal. der Oenologie, 1869, Bd. I. p. 69.

w jagodach winnych, i skutkiem mechanicznie zawieszonych w nim części roślinnych, jest mętny. 1 litr soku winnego zawiera:

	Gramów
wody	860 — 830
cukru (dekstrozy i lewulozy)	150 — 300
pozostałych ciał (pektynowych, gum, tak zwanych wyciągowych, białkowatych, kwasów organicznych i mineralnych)	30 — 20
	1040—1150

Według Al. Classena, 1000 części soku winnego z dojrzałych jagód winnych nadreńskich z r. 1868 r. zawierały:

	1.	2.	3.
ciał stałych .	164,4	189,7	204,6
cukru . . .	149,9	162,4	174,0
wolnego kwasu	7,2	6,8	4,8
popiołu . . .	2,7	3,0	4,0

W 100 częściach popiołu było:

	1.	2.	3.
kwasu fosfornego .	16,6	16,1	14,0
tlenku potasu . . .	64,2	66,3	71,4
magnezyi	4,7	2,8	2,6

Jako szczegółowy przykład przedstawiamy tu rozbiór soku winnego, dokonany przez C. Neubauera (1868 r.)

rodzaj wina	Naroberger Riesling	Steinberger Auslese
stopnie areometru do wina	95	115
cukru	18,06	24,24
wolnego kwasu	0,42	0,43
ciał białkowatych	0,22	0,18
ciał mineralnych (potaż, kwas fosforny i t. d.)	0,47	0,45
połączonych kwasów organicznych i ciał ekstraktowych	4,11	3,92
razem ciał rozpuszczalnych	23,28	29,22
wody	76,72	70,78
	100,00	100,00

Fermentacyja soku winnego. Fermentacyja soku winnego jest fermentacyją właściwą, t. j. następującą skutkiem samodzielnego rozkładu soku wystawionego na działanie powietrza, bez potrzeby dodawania drożdży. Ciała białkowate znajdujące się w soku winnym, służą do wytwarzania się komórek drożdżowych z zarodków niektórych grzybków, znajdujących się w powietrzu, jak np. *Penicillium glaucum* i innych, i skutkiem tego sok mętnieje. W miarę rozwoju komórek drożdżowych, w obec przyjaznych warunków, a mianowicie odpowiedniéj temperatury, przechodzi fermentacyja główna. Fermentacyję można powstrzymać albo przez obniżenie

temperatury, albo działaniem kwasu siarkawego, lub niektórych połączeń siarki, a mianowicie siarkocyjanku allylu, zawartego w nasionach gorczycy. W Niemczech i we Francyi, fermentacyja winna należy do tak zwanéj dolnéj fermentacyi, i rozpoczyna się między 10—15°. Odróżniają trzy przejścia fermentacyi:

a) pierwsza czyli główna fermantacyja prawidłowa, kończy się po 3—4 tygodniach;

b) druga cicha fermentacyja (*Jungweingährung*), ciągnąca się do wiosny;

c) trzecia (*Lagergährung*) aż do zupełnéj dojrzałości wina.

Fermentacyja przebiega tym pewniéj i bardziéj prawidłowo, im większe ilości wina fermentują. Do fermentacyi używa się albo zwyczajnych kadzi, albo beczek fermentacyjnych, albo też kadzi z kamienia lub gliny palonéj. Naczynia pierwszego rodzaju, wprawdzie wymagają większych kosztów na swoje utrzymanie, i psują się przez wysychanie i wilgoć; jednak są gorszemi przewodnikami ciepła i w Niemczech używają się prawie powszechnie. Sok poddaje się fermentacyi albo w kadziach otwartych albo zamkniętych. Jeżeli idzie o fermentacyję soku bez wytłoków, to rozpoczyna się ona między 9°—12° i po 4—5 dniach znajduje się już w pełnym biegu. Sok mętnieje, uchodzi kwas węglany i na powierzchni tworzy się warstewka piany, która jest tym cieńsza, im powolniéj odbywa się fermentacyja. Przytém ciecz nabiera zapachu alkoholowego i traci swój pierwotny smak słodki. Mniéj więcéj siódmego dnia fermentacyja słabnie a po 10—14 dniach. ciecz zaczyna się wyjaśniać, ustaje wydzielanie się kwasu węglanego i znika pienista pokrywa. Drożdże powstałe podczas fermentacyi, osadzają się na dnie, a sklarowane młode wino, które przeszło już pierwszą czyli główną fermentacyję, poddaje się drugiéj (spokojnéj, *Jungweingährung*) w beczkach.

Spuszczanie i przechowywanie wina. Gdy już większa część cukru zawartego w soku, podczas głównéj fermentacyi przeszła w alkohol i kwas węglany, następuje obniżenie temperatury fermentującéj cieczy, co wraz ze znaczną ilością wytworzonego alkoholu. do tego stopnia zwalnia przebieg fermentacyi, że końca jéj nie można z dokładnością zauważyć. Ta fermentacyja powolna, która następuje po pierwszéj burzliwéj, nazywa się fermentacyją drugą albo spokojną, dopełniającą (*Nachgährung*, *Jungweingährung*). Czekać jéj końca nie można, niechybnie wino skwaśniałoby w kadziach fermentacyjnych, ponieważ pierwotna, w czasie głównéj fermentacyi, atmosfera kwasu węglanego, już go więcéj nie zasłania od działania powietrza. Dlatego też skoro tylko kwas węglany przestaje się widocznie wydzielać a temperatura cieczy zniży się prawie do temperatury izby fermentacyjnéj, spuszcza się wino do beczek w których przechodzi druga fermentacyja (*Nachgährung*, pofermentacyja), bez obawy wytworzenia się kwasu octowego. Przy ściąganiu wina do beczek, wytłoki pozostają w kadziach. Beczki napełniają się aż po sam otwór górny, który luźno zatyka się szpuntem, a nadto w miarę ubytku cieczy, dolewa się do pełna świeżego wina co dzień lub co drugi dzień. Do pofermentacyi lepiéj jest używać większych beczek, ponieważ większe ilości cieczy lepiéj i równomierniéj fermentują i stosunkowo mniejszą swoją powierzchnię wystawiają na działanie tlenu powietrza. Podczas pofermentacyi, na wewnętrznych ścianach beczek osadza się kamień winny (kwaśny winian potasu) i tak zwany osad winny, pierwszy jako massa ziarnisto-krystaliczna, drugi złożony z drożdży, jako gąbczasta massa. Skoro tylko ukończyła się pofermentacyja, oddziela się wino od osadu za pomocą tak zwanego odciągania lub spuszczania (*Abstechen*, *Abziehen*). Zależnie od warunków klimatologicznych i stosownie do użytku, wino odciągają z beczek pofermentacyjnych w lutym lub marcu, a niekiedy nawet już w grudniu. Niektóre jednak wina pozostają na drożdżach przez cały rok, zanim się je odciągnie z be-

czek pofermentacyjnych. Przy dłuższém przechowywaniu wina już ściągniętego z tych ostatnich do zwyczajnych beczek, zawsze jeszcze następuje trzecia fermentacyja (*Lagergährung*), działaniem któréj wino uszlachetnia się, nietylko skutkiem wytworzenia się większéj jeszcze ilości alkoholu, ale, że różne składowe części wina, skutkiem wzajemnego na siebie oddziaływania, wytwarzają właściwy zapach czyli bukiet i nakoniec skutkiem ciągłego osadzania się jeszcze najdelikatniejszych resztek drożdży i kamienia winnego, wino klaruje się ostatecznie. W niektórych winach, przy dłuższém przechowywaniu, zwiększa się ilość swobodnego kwasu, który szkodliwie może działać na organizm. Mniéj wyborowe wina po trzeciéj fermentacyi ściągają się w mniejsze beczułki, przedtém siarkowane; lepsze gatunki wina najczęściéj przechowują się we flaszkach dobrze zakorkowanych i układanych poziomo.

Części składowe wina. Wino zawiera prawie wszystkie części składowe soku winnego i produkty ich rozkładu. Jako charakterystyczne części składowe wina, które nie znajdują się w soku winnym, są: alkohol, ciała pachnące, kwas bursztynowy i gliceryna. Jedne wina są już ostatecznemi produktami fermentacyi alkoholowéj, t. j. iż takowa w nich już się całkowicie ukończyła i do tych należą tak zwane suche wina (czysto spirytusowe), albo kwaśne (np. reńskie); inne znów zawierają jeszcze część nierozłożonego cukru, z powodu iż fermentacyja nie mogła się ukończyć bądźto z niedostatku wody lub ciał drożdżowych, bądź też z powodu zaniskiéj temperatury. Te ostatnie nazywają winami słodkiemi lub deserowemi, a jeśli przytém są jeszcze gęstawe, nazywają likierowemi [1]). Jeżeli sok winny fermentował ze skórkami białych i czerwonych jagód winnych, to otrzymane ztąd wino zabiera ze skórek albo już gotowy w nich farbnik, albo powstały dopiéro podczas fermentacyi i samo barwi się na kolor czerwony (*hellroth Schiller*), albo czerwonawy (*Bleichert*). Wino czerwone bywa teraz bardzo często petiotyzowane, a czerwona jego barwa wzmacnia się za pomocą soku z borówek, kwiatów malwowych i bzu z dodatkiem ałunu; także zamałą ilość zawartego w nich garbnika, uzupełnia się tanniną. Wina wytwarzane za pomocą sztucznego ogrzewania soku i wywołania przyśpieszonéj tym sposobem fermentacyi, nazywają p a l o n e m i, młode wino nazywa się z i e l e n i a k i e m, a odleżałe w y t r a w n é m albo d o j r z a ł é m (*Firnewein*). Przyjemny właściwy zapach wina, nazywa się bukietem, a właściwy smak, który zdaje się jakoby powstawał dopiéro w ustach, Niemcy nazywają G ö h r. Nazwa zaś G ä h r e używana we Frankfurcie nad Renem i Mozellą, oznacza szczególny zapach i smak wina, objawiający się przy jego próbowaniu. Bukiet winny wytwarza się dopiéro podczas fermentacyi, a Gähre zaś, właściwością jest winogron samych. O winie zawierającém wiele alkoholu i ciał ekstraktowych, Niemcy mówią: e r h a b e K ö r p e r, a jeżeli zawiera wiele alkoholu i eterów, mówi się iż jest ciężkiém.

Średni skład wina jest następujący: (*F* oznacza ciała powstałe dopiéro podczas fermentacyi):

na 1000 części wina

wody	900—891
alkoholu zwyczajnego *F*	80— 70

[1]) Podług N e s s l e r a „Amtlt. Bericht über die Wien. Weltausstel. Braunschweig, 1874. Bd. I. p. 230", winom sztucznie można nadać słodycz, przez odparowanie moszczu, dodanie 20% alkoholu, lub wreszcie cukru.

homologicznych alkoholi (propylowego, butylowego)	20—30
eteru (eteru octowego, enantowego) *F* . . .	
olejków eterycznych	
cukru gronowego (dekstrozy i lewulozy) . . .	
glyceryny *F*	
gummy	
pektyny	
barwników i tłuszczu	
ciał białkowatych	
kwasu węglanego *F*	
kwasu winnego i gronowego	
kwasu jabłkowego	
kwasu garbnikowego	
kwasu octowego *F*	
kwasu mlécznego *F* (?)	
kwasu bursztynowego *F*	
soli mineralnych	

Zależnie od tego które części składowe przeważają, odróżnia się wina słodkie, kwaśne, ściągające czyli cierpkie, musujące i t. d.

Ilość alkoholu zawartego w winie jest bardzo różną i zależną w części od ilości cukru znajdującego się w moszczu, w części od ilości ciał białkowatych, przyczyniających się do tworzenia się drożdży. Alkohol winny jest głównie alkoholem etylowym, a prócz niego znajdują się tylko w bardzo małych ilościach alkohol propylowy i butylowy, które tworzą się przy warunkach mało jeszcze dotąd poznanych. Do oznaczenia ilości alkoholu zawartego w winie, nie można używać ciężaru właściwego, ponieważ wino zawiera obok alkoholu, lżejszego od wody, jeszcze i wiele innych ciał cięższych od niéj. Najprostszym zaś do tego środkiem jest odpędzenie alkoholu przez destylacyję. Z destylatu (przegonu) oznacza się ilość zawartego w nim alkoholu za pomocą piknometru lub alkoholometru [1]) i oblicza na ilość wina użytego do destylacyi [2]). Obecnie do oznaczania ilości alkoholu w winie, używają też dosyć często waporymetru Geisslera, którego budowa polega na tém, iż prężność pary wina oznacza się za pomocą wysokości słupa rtęci. Prężność pary alkoholu absolutnego, równa się ciśnieniu jednéj atmosfery już przy 78,3°, gdy prężność pary wodnéj wyrównywa ciśnieniu jednéj atmosfery dopiéro przy 100°. Ztąd ilość alkoholu zawartego w jakiejkolwiek cieczy, można z łatwością oznaczyć, jeżeli znamy wysokość słupa rtęci przy dokładnie oznaczonéj temperaturze (a jak w tym razie przy punkcie wrzenia wody). Przyrząd używany w tym celu przedstawia fig. 228. Składa się on głównie z 4 części, mianowicie: 1) z naczynia mosiężnego *A*, do połowy napełnionego wodą, którą ogrzewa się do wrzenia za pomocą lampy podstawionéj u dołu; 2) z podwójnie zgiętéj rury szklanéj *B*, osadzonéj na drewnianéj skali; 3) z naczynia cylindrycznego *O*, napełnionego rtęcią i cieczą przeznaczoną do próby; 4) z cylindra z blachy mosiężnéj, w którego górnéj części znajduje się osadzony dokładny termometr *T*. Przy wykonywaniu próby, trzymając otworem zwrócone do góry naczynie *O*, wypełnia się go rtęcią aż po znaczek *a*, następnie zaś doléwa do pełna badaną ciecz; cały cylinder *O* przy-

[1]) H. Kappeller jun. w Wiedniu (V Kettenbrückgasse 9) przygotowuje alkoholometry.

[2]) A. Kraft „Vergleichende Alkoholbestimmungen Zeit. f. an. Ch. 1873, p. 48" Journ. f. prakt. Chemie 1873, Bd. VII, p. 228.

twierdza się do przyrządu *A*, przykrywa cylindrem z blachy mosiężnéj i ogrzewa wodę do zawrzenia. Wytworzona para wodna wznosi się w cylindrze blaszanym i ogrzewa na 100 stopni rtęć i badaną ciecz zawarte w naczyniu *O*. W skutek tego część badanéj cieczy przechodzi w parę, która swoją prężnością wypycha rtęć i takową wznosi do pewnego stopnia w ramieniu *B* tym wyżéj, im więcéj alkoholu znajdowało się w badanéj cieczy. Skala *B* jest urządzoną w ten sposób, iż oznacza ile badana ciecz zawiera w sobie alkoholu co do wagi i co do objętości. Nielotne części składowe wina (cukier, ciała ekstraktowe i t. d.) nie wywierają żadnego wpływu na rezultat; za to kwas węglany należy oddalić przed doświadczeniem, przez kłócenie wina ze świeżo wypaloném wapnem i odfiltrowanie. Etery znajdujące się w winie wywierają ujemny wpływ na dokładność rezultatów,

Fig. 228.

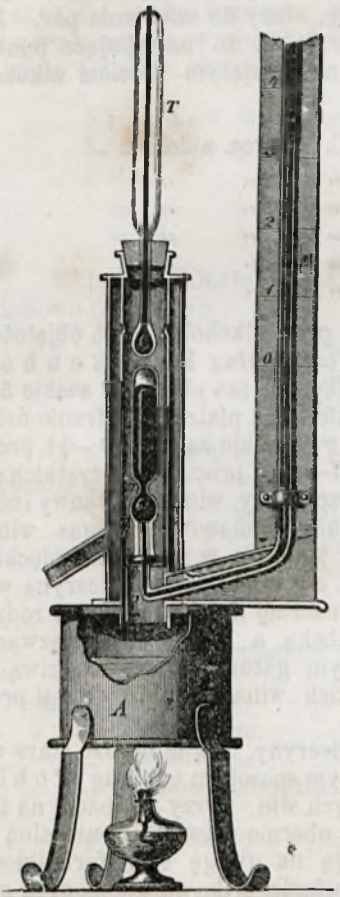


Fig. 229.



a jakkolwiek radzono rozkładać je przed doświadczeniem za pomocą gotowania wina z potażem, to jednak okazało się, iż część ich pozostaje zawsze nierozłożoną, i całkowity ich rozkład jest bardzo trudny. Nie można téż i o tém zapominać, że waporymetr opiera się na prężności par wody i czystego zwyczajnego alkoholu. Ponieważ zaś przy fermentacyi alkoholowéj, z cukru gronowego, oprócz alkoholu etylowego wytwarza się jeszcze alkohol propylowy i butylowy, ztąd wypadki otrzymywane za pomocą waporymetru, wtedy tylko można uważać za mniéj więcéj dokładne, gdy mamy do czynienia tylko z mięszaniną alkoholu i wody. Lepsze wypadki wydaje próba za pomocą destylacyi. W tym celu 10 ctm. kub. wina, poddaje się destylacyi, a otrzymany destylat rozcieńcza wodą do objętości 10 ctm. kub. i za pomocą ciężaru właściwego oznacza ilość zawartego w nim alkoholu. Również niekiedy do oznaczenia ilości alkoholu w winie, używają ebulioskopa T a b a r i é' g o (fig. 229). Woda przy ciśnieniu atmosferycznem 760 milimetrów

wrze przy 100°, a alkohol przy témże ciśnieniu wrze przy 78,3°; ztąd punkt wrzenia badanego wina zbliżać się będzie tym bardziéj do 78,3°, im więcéj takowe zawierać będzie alkoholu. Wino badane wlewa się do naczynia *C*, którego pokrywę stanowi léj *E H*, i ogrzewa się go za pomocą lampy *L*. Wznoszące się pary ogrzewają termometr *t t'*, a z wysokości słupa rtęci oznacza się ilość zawartego w winie alkoholu. Naczynie *M M'* zawierające zimną wodę, służy do oziębiania par. Jeżeli w daném miejscu punkt wrzenia wody jest 99,4° C, to następujące punkta wrzenia badanéj cieczy alkoholowéj, odpowiadają następującym ilościom alkoholu co do wagi:

96,4° C.	3 proc. alkoholu	91,1° C.	9 proc. alkoholu
95,3 „	4 „ „	90,2 „	10 „ „
94,3 „	5 „ „	89,7 „	11 „ „
93,5 „	6 „ „	89,3 „	12 „ „
92,7 „	7 „ „	88,8 „	13 „ „
91,9 „	8 „ „	88,4 „	14 „ „

Czerwone wina francuzkie zawierają 9—14 proc. alkoholu (co do objętości), burgundzkie 9—10 i 11 proc., bordeaux 10—12 proc. Podług Blankenhorna i Röslera niemieckie wina zawierają alkoholu (na objętość): saskie 5,4, szląskie 5,5, mozel i saar 9,6, rheingau 10,9, hesskie 10,2, pfalz 10,7, frankońskie 11,7 wirtembergskie 11,4, badeńskie 11,8. Białe węgierskie zawiera 9—11 proc., szampańskie 9—12 proc.. xeres 17 proc., madera 17—23,7 proc. We wszystkich rodzajach wina oprócz kwasu węglanego jest kwas bursztynowy, winny, jabłkowy i octowy: są one w części w stanie wolnym, częścią jako sole, a mianowicie: kwas winny jako *cremor tartari* i inne winiany. Ilość kamienia winnego w winach niemieckich wynosi 0,17—0,25 proc. Dopiéro w 1858 r. Pasteur znalazł, że gliceryna występując jako stała część składowa wina, obok nieznacznéj ilości właściwego rodzaju gumy, własności pośrednich między gumą arabską a bassorynem, nazwanéj przez Fauré enantyną, ma nadawać niektórym gatunkom win właściwą im gęstość (oleistość). Pohl (1863 r.) w austryjackich winach znalazł do 2,6 proc. gliceryny [1]).

Zwykle z wiekiem wina zmniejsza się ilość gliceryny, tak iż bardzo stare wina prawdopodobnie jéj całkowicie nie zawierają, i tym sposobem (według Pohla) daje się objaśnić chudość (*Speere*, *Magerkeit*) starych win. Przy próbach na glicerynę, nie należy tego zapominać, że wiele win obecnie zawierają umyślną jéj domieszkę. Co się tyczy farbników, to zasługują na uwagę tylko farbniki wina czerwonego, gdyż żółto-brunatne zabarwienie pochodzi tylko od utlenionych ciał ekstraktowych, zbliżonych składem swym do ciał humusowych. Mulder i Maumené farbnik wina czerwonego nazwali enocyjanem (*Weinblau*); jest on podobny do lakmusu, niebieski w czystym stanie, czerwienieje działaniem kwasów; jest nierozpuszczalny w wodzie, alkoholu, eterze, oliwie i olejku terpentynowym, cokolwiek rozpuszcza się w alkoholu, do którego domięszano troszkę kwasu winnego lub octowego. Przy użyciu zaledwie śladów kwasu octowego, roztwór jest przepysznie niebieski, a za dodaniem większéj ilości, czerwienieje. Nadmiar alka-

---

[1]) Pasteur znalazł w 1 litrze wina:

	gliceryny	kwasu bursztynowego
starego bordeaux	7,4 grm.	1,48 grm.
zwyczajnego bordeaux	6,9—7,3 „	1,3—1,4 „
zwyczajnego burgundzkiego . .	4,3—6,7 „	0,8—1,35 „

lijów niszczy enocyjan, wydając ciała humusowe. Po odparowaniu wina do suchości, pozostają nielotne składniki, jako tak zwane ciała ekstraktowe, które są mięszaniną nielotnych kwasów i soli kwasów organicznych i nieorganicznych z enantyną i innemi farbnikami, cukrem, ciałami białkowatemi, gumą, gliceryną i ciałami których natury dotąd bliżéj nie poznano. Względna ilość takiego ekstraktu jest bardzo rozmaitą, zależnie od rodzaju wina i stopnia sfermentowania. Fresenius w winach reńskich jako maximum znalazł 10,6 proc.. a jako minimum 4,2 proc. ekstraktu.

Fischer	w winach	palatynackich	10,7—1,9 proc.
F. Schubert	„	z okolic Würzburga . .	7,2—1,2 „
Pohl	„	czeskich	2,26 „
„	„	dolnéj Austryi	2,64 „
„	„	węgierskich	2,62 „

Składniki mineralne znajdują się w winach w bardzo nieznacznéj ilości, przecięciowo (z 4 prób):

w maderze	0,25 proc.
w winie reńskiém . .	0,12 „
w portweinie	0,235 „

Van Gockom, Veltmann i Mösmann znaleźli w 1000 częściach:

wina z Madery . .	2,55 części	popiołu
„ z Teneryffy .	2,91 „	„
„ reńskiego . .	1,93 „	„
„ porto . . .	2,35 „	„

Pohl w austryjackich winach znalazł popiołu na 1000 części:

w winie czeskiém	1,97 cz.	w winie słowackiém . .	1,91 cz.
„ kroackiém . . .	1,68 „	„ styryjskiém . .	1,63 „
„ kraińskiém . . .	1,81 „	„ tyrolskiém . .	1,84 „
„ dolno-austryjack. .	2,00 „	„ węgierskiém .	1,80 „

Popiół składa się z potażu, sody, magnezyi, wapna, kwasu siarczanego, fosfornego i chloru.

O zapachowych składnikach wina, od których często zależy jego wartość, nie wiemy nic pewnego. Ciało nadające zapach czyli bukiet winu, jest mięszaniną eteru enantowego z alkoholem; ten eter według poszukiwań C. Neubauera, jest produktem fermentacyi moszczu winnego i składa się z różnych ciał, między któremi najważniejszemi są kaprylan i kaprynian etylu. Co się tyczy bukietu winnego, prawdopodobnie można przyjąć, iż powstaje on podczas fermentacyi, przez tworzenie się różnych eterów, które występują w tak drobnych ilościach, iż nie można ich było z pewnością ani rozeznać, ani wydzielić [1]). Jestto rzeczą zna-

[1]) C. Neubauer posiada zupełną racyę, utrzymując („Chemie des Weines. Wiesbaden 1870", str. 97): „Wszystko co zrobiono w celu sztucznego naśladowania bukietu winnego, pomimo szumnych nazw nadawanych tym preparatom, jak np. *Perle des Rheins*, *Moselbouquet* i t. p. jest tylko nędzną babraniną. Nasze wiadomości o bukiecie winnym są nader małe, a nauka z rozporządzalnemi przez nią środkami jest bezwładną pod tym względem.

ną, iż przy fermentacyi cukru, obok alkoholu zwyczajnego, tworzy się jeszcze alkohol propylowy i butylowy; daléj że kwas bursztynowy występuje jako stały produkt fermentacyi; te więc ciała, jak również kwasy znajdujące się w soku winnym (kwas winny, gronowy i jabłkowy) obok ciał powstających z oleju, z ziarn etc. (kwasu olejowego, palmitynowego) i podczas przechowywania (kwasu octowego, propionowego, masłowego i odpowiednich im aldehydów), mogą wytwarzać ogromną massę eterów, które zależnie od względnéj swéj ilości, pojedyńczym rodzajom wina, mogą nadawać najrozmaitszy zapach.

Choroby wina. Przy wyrobie i przechowywaniu wina, często popełniają się błędy, skutkiem których równowaga między częściami składowemi wina zostaje naruszoną, i występują różnego rodzaju rozkłady, bardzo niebezpieczne dla normalnych części składowych: są to choroby wina. Według P a s t e u r a przyczyną tych chorób są fermenty, mikroskopowe organizmy, których zarodki dostają się do wina w warunkach przyjaznych do swego rozwoju [1]).

Jedną z najczęściéj trafiających się chorób jest tak zwane g ę s t n i e n i e albo ciągnienie się wina, przyczém wino staje się śluzowatém, gęstém jak oléj i ciągnącém się jak wywar z siemienia lnianego lub korzenia ślazowego; ta choroba szczególniéj pojawia się w winach ubogich w garbnik, a ztąd częściéj w winach białych jak czerwonych i zawcześnie ściągniętych w butelki. Przy téj chorobie zmniejsza się ilość cukru zawartego w winie i prawdopodobnie pochodzi to ztąd, że glukoza, podobnie jak przy fermentacyi śluzu roślinnego, przechodzi w mannit. W winach mocnych, bogatych w alkohol i kwas winny, choroba ta znika niekiedy już sama przez się, albo skutkiem silnego kłócenia wina w przystępie powietrza, albo co najczęściéj, przez wywołanie nowéj fermentacyi za pomocą cukru. Dla uchronienia wina od gęstnienia, radzono téż dodawać cokolwiek kwasu garbnikowego. F r a n ç o i s poleca 15 grm. tanniny na 230 litrów wina. Tannina tworzy nierozpuszczalne połączenia ze śluzowatemi zanieczyszczeniami, znajdującemi się w znaczniejszych ilościach, szczególniéj w młodém winie.

K w a ś n i e n i e wina pochodzi od postępującéj ciągle zamiany zawartego w nim alkoholu na kwas octowy. Przyczyną kwaśnienia jest grzybek *Mycoderma aceti*, który P a s t e u r pragnąłby wykazać we wszystkich winach kwaśniejących. Na tę chorobę wino jest wystawione najczęściéj; niewielka ilość alkoholu, wyższa temperatura, przystęp powietrza atmosferycznego, są przyczynami kwaśnienia. Jeżeli kwaśnienie tylko co się rozpoczęło, to można go usunąć przez dodanie cukru, wywołanie tym sposobem nowéj fermentacyi i zwiększenie ilości alkoholu i kwasu węglanego, najlepszego środka ochronnego przeciwko kwaśnieniu. Jeżeli kwaśnienie stało się już wyraźném, to nie można już nic na to poradzić i w tym razie najlepiéj całkowicie przerobić wino na ocet. Siarkowanie za pomocą kwasu siarkowego, może czasowo powstrzymać kwaśnienie, ale go nie usuwa całkowicie. Gdzieniegdzie starają się przez dodawanie kwasu winnego, kwas octowy przeprowadzić w eter octowy, nie posiadający smaku kwaśnego, a wzmacniający zapach winny. Że kwasu octowego nie można usuwać z wina za pomocą zobojętniania alkalijami lub ziemiami alkalicznemi, zaledwie zasługuje na wzmiankę, gdyż wszystkie ich sole kwasu octowego, są łatwo rozpuszczalne.

G o r z k n i e n i e w i n a ma różne przyczyny. Może ono pochodzić ztąd, iż ferment przy niedokładnie jeszcze dotąd zbadanych warunkach, mianowicie przy podwyższeniu temperatury i starości wina, przemienia się w gorz-

---

[1]) Podług doświadczeń C. N e u b a u e r a, kwas salicylowy otrzymany sposobem H. K o l b e g o z fenolu, mógłby usunąć nie jednę podobną chorobę.

kie ciało, które czyni wino nieużytecznem. Maumené proponuje strącać to ciało za pomocą wapna gaszonego (0,25 grm. do 0,50 grm. na litr). Także tworzenie się żywicy aldehydowéj działaniem amoniaku i powietrza na aldehyd, może nadawać winu gorzki smak. Utrzymywano także, iż powstawanie cytrynianu etylu, ciała bardzo gorzkiego, jest powodem gorzkiego smaku niektórych win [1]).

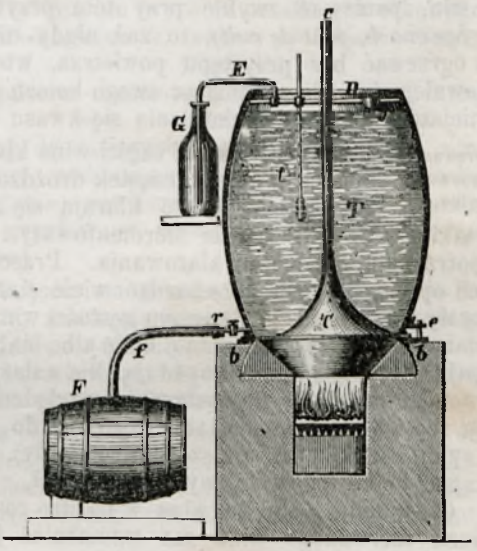
Pleśnienie wina pochodzi od utworzenia się delikatnéj białéj powłoczki z pewnéj pleśni, na winach zawierających nie wiele alkoholu i zwykle poprzedza kwaśnienie. Kożuch pleśniowy można oddalić, wypuszczając wino z beczki dotąd, aż kożuch pleśni zniży się do otworu szpuntowego; jeżeli zaś pleśń jest mętem,to przecedza się wino przez płótno i zużywa jak najprędzéj.

Gnicie wina objawia się zniknieniem alkoholu i przerwaniem rozkładu kwasów; wino przybiera odrażający smak i ciemnieje. Przy dalszym rozwoju téj choroby, wino mętnieje, przybiera nieprzyjemny zapach i ostatecznie pozostawia ciecz kwaśną. Dwuwinian potasu przechodzi na węglan potasu, który wobec tlenu powietrza przeprowadza farbniki winne i garbnik w ciała humusowe. Z początku można tę chorobę usunąć za pomocą kwasu etylosiarczanego.

Zatęchły albo beczkowy zapach i smak wina, pochodzić może od uszkodzonych ścian beczek, lub od ich opleśnienia w zatęchłych piwnicach. Traktowanie wina świeżo wyżarzonym węglem drzewnym lub oliwą, wprawdzie pozbawia go zepsutego smaku, lecz zabiéra mu téż zarazem i jego zapachowe składniki. Próżne beczki najłatwiéj można pozbawić stęchlizny przedmuchując je parą wodną. Bardzo wiele chorobliwych własności wina, można usunąć za pomocą dodawania garbnika.

Pastrowanie wina. Nowa metoda przechowywania wina podana przez Pasteura (pasteryzowanie, które R. Wagner proponuje dla skrócenia nazywać *Pastriren*, a ztąd po polsku wypada skrócić na pastrowanie), stanowi wielki postęp w fabrykacyi wina. To postępowanie mające na celu usunięcie przyczyn psucia się wina, polega na ogrzewaniu go do temperatury około 60 stopni. Przyrząd służący do pastrowania wina, zbudowany przez Rossignola (bardzo często używany nad Renem i Menem), składa się z beczki *T*, któréj dolne dno stanowi miedziany kocioł *C*. Dolna część tego kotła ma formę przewróconego kloca ostrokręgowego, a na jéj górnym brzegu nasadza się wierzchnia lejowata część *C*, która ostatecznie zwęża się w otwartą rurkę *c* zewnątrz cynowaną. Wino nalewa się do beczki *T*, a kocioł *C* wypełnia wodą i ogrzewa za pomocą umieszczone-

Fig. 230.



[1]) C. Neubauer radzi w tym razie ogrzać wino do 60°.

go pod nim ogniska. Woda która nigdy nie dochodzi do zawrzenia, pochłonięte ciepło przenosi na wino, tak iż jéj temperatura zaledwie cokolwiek jest wyższą niż temperatura tego ostatniego. Kotła nie potrzeba wypróżniać i znów napełniać, lecz używa się ciągle téj saméj wody. Najlepiéj tyle nalewać wody, aby skoro takowa ogrzeje się do swego maximum, nie dochodziła wyżéj jak do połowy lub $^3/_4$ wysokości rury. Skoro wino ogrzało się do pożądanéj temperatury, którą oznacza się za pomocą termometru *t*, wtedy otworzywszy kran *r*, przez rurę kauczukową spuszcza się go do beczek, w których ma być przechowywanem. Po wypróżnieniu naczynia *T*, natychmiast napełnia się go świeżém winem, aby spożytkować ciepło ogniska i ogrzanéj wody.

Fig. 231.



Figura 231 objaśnia w jaki sposób beczka *T* szczelnie jest połączona z kotłem *C*. Do kotła jest przylutowany miedziany cynowany pierścień *a*; ten pierścień znajduje się między dwoma innemi, jeden z nich, dolny jest grubszy, żelazny(*b*), a drugi to jest wierzchni jest kauczukowy (*d*) grubości 2 centymetrów. Nadto u dołu beczki cokolwiek wpuszczona w klepki, znajduje się żelazna obręcz *e*, którą za pomocą śrub można silnie ześrubować z pierścieniem żelaznym *b* a tym sposobem przyciskając brzeg beczki do pierścienia kauczukowego, łączy się szczelnie beczkę z kotłem.

Ponieważ przy ogrzewaniu wino się rozszerza, ztąd nie można beczki całkowicie napełniać, skutkiem czego wino spotyka się znów z powietrzem. Pasteur okazał, iż należy tego unikać, jeżeli o to idzie, aby wino skutkiem przyśpieszonego utleniania, nie przybrało sztucznéj starości i nie zmieniło swego koloru i smaku. W ogólności jednak najlepiéj jest unikać tego sztucznego starzenia win, ponieważ zwykle przy tém przybierają one właściwy smak kuchenny (*Kochgesmack, goût de cuit*), to zaś nigdy nie następuje, jeżeli wino przez krótki czas ogrzewać bez przystępu powietrza, wtedy bowiem co najwyżéj staje się wino klarowniejszém, nie zmieniając swego koloru i smaku (staje się tylko cokolwiek łagodniejszém z powodu ulotnienia się kwasu węglanego podczas ogrzewania).

Klarowanie i gipsowanie wina.

Po większéj części wina klarują się same przez się, a to w skutek opadania na dno cząstek drożdżowych, skoro ukończy się fermentacyja. Szczególniéj łatwo klarują się tak zwane suche wina czyli wytrawne, t. j. takie, które całkowicie sfermentowały i nie zawierają już cukru. Wina takie nie potrzebują sztucznego klarowania. Przeciwnie przy winach słodkich, zawierających oprócz cukru jeszcze bardzo wiele ciał drożdżowych. W tym razie męty nie mogą się łatwo osadzać z powodu gęstości wina i dlatego przystępuje się do sztucznego klarowania przez dodawanie kléju albo białka, które zabierają męty, a następnie ściągając się, same z niemi opadają. Nie należy jednak zapominać, że barwniki wina czerwonego podobnie się zachowują względem kléju jak kwas garbnikowy i razem z nim zostają strącane. Ciała używane do klarowania są: ciała w kléj zmienne, kléj rybi (karuk), kléj zwierzęcy (zwyczajny), białko, krew, mléko i mięszaniny zawierające jedno z powyżéj wyliczonych ciał.

Gips dodaje się do wina w bardzo rozmaitym celu. Dodawanie gipsu do moszczu czerwonego wina ma wzmacniać jego kolor. Doświadczenie okazało, że czerwony kolor wina rozwija się tym silniéj, im dłużéj fermentujący moszcz pozostawał w zetknięciu z łupinami czerwonych jagód winnych; współcześnie jednak należy miarkować przebieg fermentacyi, a to dokonywa się przy pomocy gipsu, który według Maumené działa w rozmaity sposób. Jeżeli używać wypalonego gipsu, to pochłania on część wody, a przez to zwiększa względną ilość alkoholu, który jak to powszechnie wiadomo, wpływa na osłabienie

fermentacyjnéj działalności drożdży. Daléj gips rozpuszczalne sole potasowe zamienia na nierozpuszczalne sole wapienne i siarczan potasu, który jest trudno rozpuszczalny i prawdopodobnie nie posiada własności zatrzymywania fermentu, przypisywanéj kamieniowi winnemu.

Pozostałości od wyrobu win. Przy wyrobie win pozostałości składają się z wytłoków winnych (gałązki, szypułki, łupiny jagodowe i ziarna) i lagru winnego (drożdże i kamień winny) i znajdują liczne zastosowanie. Co się tyczy wytłoków, to przedewszystkiém nie wyługowane zawierają jeszcze znaczną ilość moszczu, służą: 1) do wina petiotyzowanego (należy odróżniać od wina wytłokowego *Tresterwein*); 2) do wyrobu wódki (*Tresterbranntwein*), do czego służy nietylko gotowy cukier zawarty w wytłokach, lecz prawdopodobnie i powstały przez rozkład glukozydów, przy współczesném wydzieleniu kwasu garbnikowego, który się znajduje w znacznéj ilości w wytłokach winnych; 3) do wyrobu zieleni miedzianéj (grynszpanu, porów. str. 70); 4) do wyrobu octu lub wytwarzania fermentacyi octowéj w cukrowych lub alkoholowych roztworach; 5) na pożywienie dla bydła a mianowicie we Francyi dla owiec, koni i mułów; 6) wytłoki po użyciu ich do wyrobu wódki lub octu, służą jako materyał opałowy lub nawóz; 7) pestki winne zawierające 10—11 proc. tłuszczu, mogą służyć za materyjał do wyrobu oleju; 8) z powodu znacznéj ilości kwasu garbnikowego, zawartego w wytłokach po uwolnieniu ich od tłuszczu (za pomocą pras, albo działaniem benzolu lub siarku węgla) możnaby ich używać do garbowania, farbowania na czarno i t. d.; byłoby też bardzo korzystném wyrabiać z wytłoków winnych czysty kwas garbnikowy, który zwykle otrzymywany z obcych materyj, często bardzo potrzeba dodawać do wina.

Z lagru, po wyprasowaniu, wysuszeniu i wypaleniu, otrzymuje się popiół, który w Burgundyi i innych okolicach, używają do wyrobu potażu gruzołkowego (*Drusenasche*, potaż winno-drożdżowy, *Weinhefenasche, cendres gravelées*). Także i wytłoki przerabiają na potaż.

Korzonki i jąderka winne po zwęgleniu dostarczają pewną czarną farbę (*Weinrebenschwarz*).

Lager winny, głównie złożony z ciał drożdżowych i kamienia winnego, nim go się przerobi na potaż albo kamień winny, poddaje się destylacyi, w celu wyrobu właściwie pachnącéj wódki (*Drusenbranntwein*), zawierającéj olejek zapachu koniaku i znany w handlu pod nazwą oleju gruzłowego winnego, albo koniakowego (*Drusenöl, Weinöl, Cognacöl, huile de marc*).

Surowy kamień winny osadza się częścią na ścianach beczek, częścią w lagrze, tworzy mniéj więcéj grube skorupy, zawierające obok dwuwinianu potasu cokolwiek winianu wapnia, farbniki i drożdże; otrzymany z niego czysty dwuwinian potasu ($C_4 H_5 O_6 K$), służy do wyrobu kwasu winnego, używanego do proszków burzących, napoi musujących, i mającego obszerne zastosowanie w farbierstwie.

Wyrób win musujących. Wyrób win musujących. Wina musujące są już od wieków znane i cenione. Niekiedy na obrazach mistrzów niderlandzkich siedmnastego stulecia, widzimy kieliszki do szampańskiego wina, napełnione spienioną cieczą [1]). Jednakże fabryczny wyrób win musujących w Szampanii,

---

[1]) Tak np. na jednym obrazie Rembrandta z 1650 r. w galeryi drezdeńskiej (Hübners „Verzeichniss" 1862 p. 290, Nr. 1225). Jeżeli zaufamy objaśnieniom, jakie niektórzy komentatorowie nadają następującym słowom Wirgiliusza:

Ille impiger hausit
Spumantem pateram —

sięga dopiéro drugiéj połowy zeszłego stulecia. Późniéj wina musujące wyrabiano téż w Burgundyi z wina *Côte d'or*, daléj w Bordelais i Gaskonii; ztąd téż nic dziwnego, że i w Niemczech próbowano swojskim winom nadawać własność przyjemnie drażniącego smaku i musowania. A że próby te powiodły się, najlepiéj okazuje kwitnący stan wyrobu win szampańskich nad Menem, Mozellą, Ahrem, nad Renem i Nekarą, nad Elbą, Unstrutem i Salą, a nawet w Grünebergu na Szląsku, tak iż w wielu miejscach Austryi i państwa niemieckiego, zredukowało się do minimum używanie francuzkich win szampańskich, jakkolwiek wyroby niektórych fabryk Związku niemieckiego, jeszcze wiele pozostawiają do życzenia. W Niemczech (1873 r.) liczono do 50 fabryk, wyrabiających rocznie $2^1/_4$—$3^1/_2$ milionów butelek wina szampańskiego, z których $1^1/_4$ miliona butelek wychodzi za granicę. We Francyi roczną produkcyję obliczają na 16—18 milionów butelek. W Austryi także są liczne fabryki wina szampańskiego, a mianowicie w dolnéj Austryi, Styryi i Węgrzech. Ten ostatni kraj dostarcza najcięższe ze wszystkich win musujących, a przeciwnie Włochy najlżejsze t. j. *Vino d' Asti spumante* [1]).

Niema win w naturalnym stanie musujących, przybierają one tę własność dopiéro wówczas, jeżeli zatamuje się im utratę kwasu węglanego, pochodzącego z drugiéj fermentacyi, wywołanéj dodatkiem cukru i odbywającéj się już po zakorkowaniu butelek. Przy otwarciu butelki gaz kwasu węglanego uchodzi i sprowadza ponętne dla oka burzenie się i pienienie wina. Źródło kwasu węglanego leży w samém winie i każde wino można zamienić na musujące, na pierwszeństwo jednak przed winami wytrawnemi i zawierającemi mało cukru i alkoholu, zasługują przedewszystkiém wina słodkie. Przy odkorkowywaniu i nalewaniu musujących win odróżniamy: po pierwsze puk, jaki następuje za otworzeniem butelki, a powtóre właściwe musowanie czyli pienienie się wina w kieliszkach. Obydwa te efekty nie występują w prostym stosunku; często puk może być bardzo silny, a za to pienienie się będzie bardzo słabe i znów odwrotnie. Wyobraźmy sobie dwie butelki z winem szampańskiém tegoż samego gatunku, z tą tylko różnicą, iż jedna z nich zawierać będzie ciało wpływające na zmianę rozpuszczalności kwasu węglanego w winie, wtedy efekty musowania będą całkiem różne. Ponieważ obiedwie butelki zawierały jednakową ilość cukru, ztąd wytworzyła się w nich jednakowa ilość kwasu węglanego; jeżeli ciśnienie gazu w jednéj butelce wynosi np. 5 atmosfer, to jeśli w drugiéj butelce wino jest w stanie rozpuścić tylko o $^1/_{20}$ część mniéj kwasu węglanego, ilość ta to jest $^1/_{20}$ niepochłoniętego gazu, musi zmieścić się w szyjce tuż pod korkiem w tak zwanéj i z b i e i tym sposobem znakomicie zwiększa ciśnienie w butelce i za otwarciem sprowadza bardzo silny puk; lecz o tąż samą ilość niepochłoniętego gazu wino jest słabszém, co do ilości zawartego w nim kwasu węglanego, a ztąd i musować będzie znacznie słabiéj.

---

to zdaje się, że już Rzymianie znali wina musujące. B r i l l a t - S a v a r i n, sławny epikurejczyk, podaje w swéj fizyjologii smaku (przełożonéj na niemiecki przez K a r o l a V o i g t a. Brunświk, 1865 r. z oryginału francuzkiego, 2 tomy, Paryż, 1825, „Physiologie du gout"), że wino szampańskie było znanem już w XIV wieku. Miano go poznać podczas bankietu, jaki Karol VI król francuzki wydał w Rheims, na przyjęcie cesarza niemieckiego i króla czeskiego Wieńczysława. w maju 1397 r. Według innych pisarzy, wino szampańskie miał odkryć zakonnik z opactwa Haut-Villers, Dom Perignon między 1670—1715 r.

[1]) W Warszawie już przed kilkunastu laty próbowano z różnych win wyrabiać wino musujące na sposób win szampańskich. Z pomiędzy tego rodzaju wyrobów, do najlepszych zaliczano pochodzące z fabryki Osterlofa w Grochowie.

Wyrób win musujących w ogólności.

W ogólności wyrób win musujących jest następujący: pierwszeństwo oddaje się winogronom czerwonym, a mianowicie z Ingelheimu nad Renem, z okolic Mozeli i Menu, z Heilbronn i Esslingen (Württemberg), z Keiserstuhl (Bryzgowia w Badeńskiem). Natychmiast po winobraniu należy sok wycisnąć aby tym sposobem uchronić go od zabarwienia. Wytłoczone grona przy powtórném prasowaniu, również wydają wino musujące, lecz już czerwonawo zabarwione. Wyciśnięty sok przechodzi do wielkich kuf, w których pozostaje przez 24 – 36 godzin; przez ten czas osadzają się części ziemiste, zanieczyszczenia roślinne i ferménty. Następnie spuszcza się go do beczek, które aby fermentacyja odbywać się mogła jak najwolniéj, ustawia się w chłodnych piwnicach. Dopóki trwa pierwsza gwałtowna fermentacyja, trzeba codziennie beczkę dopełniać. Dobrze jest przed napełnieniem beczek moszczem, na 100 butelek tego ostatniego, dodawać jednę butelkę koniaku; to ma na celu nietylko zwiększenie ilości alkoholu i rozpuszczalności kwasu węglanego w moszczu, ale też głównie i zwolnienie przebiegu fermentacyi. Skoro skończyła się główna fermentacyja, beczki raz jeszcze dopełniają się, a następnie zabijają szpuntem. W końcu grudnia wino przelewa się do wysiarkowanych beczek, klaruje za pomocą kléju rybiego (karuku), z miesiąc pozostawia w spokoju, a następnie na nowo się przelewa. W końcu lutego klaruje się go powtórnie i pozostawia na legarach do początków stycznia, a wtedy tak zwane młode wino ściąga się w butelki. Wina najlepiéj nadające się do wyrobu musujących, w chwili ściągania powinny zawierać na jednę butelkę: *a*) 16—18 grm. cukru; *b*) 11—12 proc. alkoholu (co do objętości) i *c*) wolnego kwasu ilość równoważną 3—5 grm. kwasu siarczanego. Za pomocą mięszania (*Coupiren*, *Verstechen*) rozmaitych win, można zrobić mięszaninę (zwaną *Cuvée*) posiadającą normalny skład potrzebny do wyrobu. Ponieważ to tak zwane młode wino nie zawiera więcéj jak 0,5, do 0,8 proc. cukru, która to ilość nie wystarcza do wytworzenia musowania, dlatego trzeba dodawać pewną ilość cukru, co odbywa się pod postacią tak zwanego likieru.

Butelki do win musujących (tak zwane szampanki), muszą być wyrabiane z wielką dokładnością z czystych materyjałów, a nadewszystko muszą być bardzo starannie studzone. Ciecz w butelce wynosi 800 – 810 centim. kub. a izba czyli wolna przestrzeń pod korkiem 15—16 cent. kub. W ogólności wymaga się aby butelka próżna ważyła 850 – 900 grm., aby na wszystkich punktach położonych na równéj wysokości, posiadała ściany równéj grubości i aby w massie szklanéj nie znajdowały się żadne kamyczki; otwór powinien być stożkowaty, zwolna rozszerzający się ku dołowi; tym sposobem korek siedzi silniéj, wino lepiéj się przechowuje i puk jest silniejszym. Dawniéj pękanie butelek wynosiło 15—25 proc., obecnie zaś wyrób butelek tak dalece postąpił a wyrób win musujących tak można już regulować, że na 100 butelek pęka zaledwie 6—8. W państwie niemieckiém 100 szampanek kosztuje 20 marek niemieckich, czyli 25 franków.

Przed napełnieniem winem, w każdą butelkę nalewa się wzmiankowanego powyżéj likieru, który składa się ze 150 grm. kandysu białego (biały cukier lodowaty), 125 litrów wina, i 10 litrów koniaku (*Cognac*). Likier taki klaruje się za pomocą karuku i przechowywa w piwnicy do chwili użycia. Według Fr. Mohra wkrótce cukier kandys (trzcinowy i z buraków) całkowicie przechodzi w cukier gronowy (chyba w mięszaninę dekstrozy z lewulozą?). W nowszych czasach w likierze zastępują cukier gliceryną [1]). Zależnie od gustu konsumentów i rodzaju wyrabianych win musujących, do likieru dodają porto, madery, essencyi muskatelowéj, pestkowicy, maliniaku i t. p. Wszystkie tego rodzaju likiery rzadko używają się czyste,

[1]) Podług Chapelle'a dodają jeszcze arabskiéj gumy w niektórych francuz. fabrykach.

lecz najczęściéj przed samém ich użyciem dodaje się do nich mięszaniny złożonéj z 60 litrów wody, 20 litrów nasyconego roztworu ałunu, 40 litrów roztworu kwasu winnego i 80 litrów taniny. Na beczkę likieru (zawierającą 15 wiader), dodaje się 2 litry (kwarty polskie) téj mięszaniny. Przy ściąganiu wina w butelki (*Abziehen des Weines, Tirage*) i korkowaniu, jeden robotnik ściąga wino w butelki, drugi je korkuje, trzeci obwiązuje sznurkiem, a czwarty obwija drutem. Korkowanie odbywa się za pomocą maszyny, dokładnie pionowo wtłaczającéj korek w butelkę. Do korkowania używa się najlepszego gatunku korków, których za 1000 płaci się od 80—100 franków (20—30 rs.). Po napełnieniu, zakorkowaniu i tak zwaném ficelowaniu butelek, przenosi się je do izb fermentacyjnych (przeżywiarni), t. j. izb w których panuje temperatura 20—24° C. W tych izbach początkowo układa się butelki w ten sposób, aby szyjka była pochyloną pod kątem około 20 stopni, aby tym sposobem przy powolnéj fermentacyi drożdże zbierały się w szyjce i osadzały na korku. Po upływie 8—10 dni, w tym samym celu zwiększa się kąt pochylenia do 45°, a po upływie następnych 2—3 dni, jeszcze bardziéj się dno podnosi, tak iż ostatecznie butelki stoją zupełnie pionowo. Przez fermentacyję i odstanie się wina, powstaje we wszystkich butelkach osad złożony z drożdży, glutenu i t. d., który należy oddalić i w tym celu pomieszczają się butelki w otworach przeznaczonéj do tego tafli. Aby jednak osad zebrał się aż na samym korku, trzeba każdą butelkę co dzień przez dni 14 systematycznie wstrząsać. Pomimo to niekiedy zdarza się, że osad pod postacią powłoki przylega do butelki i niedaje się od niéj odtrząsnąć, wtedy takie wino nie można sprzedawać i dlatego wylewa się je napowrót do kadzi fermentacyjnéj. Najlepszym środkiem do uczynienia osadu proszkowatym, jest zastosowanie taniny i ałunu i dlatego téż dodaje się ich do likieru, jak to powyżéj podane. Tworzący się wtedy osad składa się z połączenia kwasu garbnikowego z klejem i z ciałami białkowatemi, jest zawsze proszkowatym a wino jest zupełnie klarowne. Skoro wszystek osad zebrał się na korku, przystępujemy wtedy do jego oddalenia, co nazywa się w y p r y s k i w a n i e m (*degorgiren, ausspritzen*). W tym celu robotnik podejmuje butelkę, trzymając ją szyjką do dołu, przegląda przez nią aby się przekonać, czy wino jest doskonale klarowném, a następnie odwija drut przytrzymujący korek, wtedy ten ostatni zostaje wysadzonym, a zarazem wytryskuje i 40—60 centym. kub. wina. Przestrzeń tę dopełnia się likierem (*dosiren*).

Każdy fabrykant ma właściwą metodę wyrabiania likieru, uważając ją jako tajemnicę. Za pomocą likieru wino czyni się ostrzejszém lub łagodniejszém, mocniejszém lub słodszém, stosownie do wymagań konsumentów na miejscu zbytu. Do dolewania likieru używa się albo blaszanéj miarki, albo bardzo pomysłowéj maszyny, która w każdą butelkę nalewa taką samą ilość, bez straty kropli likieru. Jeżeli wino ma być zabarwioném, to trzeba likier kolorować. Po dodaniu likieru, robotnik tak zwany r e c o u l e u r dozowaną butelkę dopełnia do właściwéj wysokości niedozowaném winem tegoż samego rodzaju, za pomocą właściwéj maszyny, tak iż zewnętrzne ciśnienie, chroni od utraty kwasu węglanego z butelki. Następnie tak zwany b o u c h e u r już poprzednio przygotowany korek wtłacza w butelkę za pomocą maszyny, a f i c e l e u r wiąże korek sznurkiem nakrzyż i oddaje butelkę następnemu robotnikowi (f i c e l e u r a u f i l d e f e r), który korek obwija wypalonym drutem i na tém kończy się robota. Korek i część szyjki zwykle obwija się staniolem. Wina musujące zawierają 6—7 objętości kwasu węglanego i posiadają właściwy zapach, który zdaje się, że pochodzi od działania kwasu węglanego na części składowe wina, i prawdopodobnie jest węglanem etylu, albo kwasem etylowęglanym. Ponieważ kwas węglany zawarty

w winach musujących, powstaje dopiéro w butelkach przez właściwą pofermentacyję, dla któréj szkodliwém jest więcéj niż mierna ilość alkoholu, ztąd przy ściąganiu wina należy pilną zwracać uwagę na ilość zawartego w niém alkoholu. Wino musujące, przygotowane według powyżéj opisanéj metody, jest gotowém do picia już po 18—20 miesiącach, zależnie od tego, czy pora roku sprzyjała fermentacyi. Przy analizowaniu sześciu rodzai win musujących, otrzymano następujące wypadki (1867—1875):

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
ciężar gatunkowy .	1,036	1,029	1,041	1,046	1,039	1,041
kwas wolny . . .	5,3 pro M.	5,9 pro M.	7,3 pro M.	7,8 pro M.	6,2 pro M.	5,6 pro M.
alkohol	8,4 proc.	9,5 proc.	8,5 proc.	8,4 proc.	9,8 proc.	8,4 proc.
cukier	8,2 „	4,3 „	6,9 „	9,1 „	7,5 „	5,4 „
ekstrakt	11,6 „	7,5 „	9,8 „	12,0 „	11,6 „	15,2 „

1) wino z Chalons, 2) 3) i 4) z Würzburga, a mianowicie 2) przeznaczone do Indyj, 3) z fabryki M. Oppmanna, a 4) Fr. Silligmüllera, a obydwa gatunki najbardziéj w Niemczech ulubione, 5) z fabryki Soutaine i C o m p. w Rheims, 6) jednéj z celniejszych fabryk nadreńskich, w którém część cukru, jest zastąpiona gliceryną.

Zresztą ilość cukru i alkoholu w kazdém winie szampańskiém bywa bardzo rozmaita, bo wymagania pod tym względem są bardzo różne. We Francyi, gdzie wino szampańskie używa się tylko przy deserze, nie lubią win ani zamocnych ani za słodkich i dlatego, według zagranicznych pojęć, oddają pierwszeństwo podrzędniejszym gatunkom. W Austryi i wschodnich Niemczech szczególniéj wymagają win słodkich. Również wino szampańskie idące do Rossyi, robią słodkiém i łagodném. Anglija dostaje wina z bardzo słabym nadmiarem likieru, ponieważ tam najwięcéj lubią wina ciężkie i ostrzejszego smaku. W ogólności odróżniają trzy rodzaje musujących win szampańskich: *Crémant*, *Mousseux*, *Grandmousseux*. Pierwsze t. j. *Crémant* jest najlżejszym rodzajem wina, najmniéj się burzy, a wywiązujący się gaz tworzy lekką piankę, jakby krem śmietankowy i ztąd pochodzi téż jego nazwa; *Mousseux* odznacza się wielką siłą burzenia się i za usunięciem korka często sam wylatuje z butelki; *Grandmousseux* wyrzuca korek z większą jeszcze siłą, wydając bardzo silny puk i łatwo wymusowywa z kieliszków. Doświadczenia robione za pomocą manometru wykazały, że ciśnienie gazu *Mousseux* musi wynosić 4—4½ atmosfer a *Grandmousseux* 4½—5, wszystko zaś co poniżéj 4 atmosfer jest *Crémant*; największe ciśnienie w butelkach nie może przechodzić 6 atmosfer, gdyż przy 7—8 atm. butelki pękają. Zwykle odróżniają: 1) zwyczajne wino szampańskie, które dawniéj znane było pod ogólną nazwą *Sillery-mousseux*; 2) wyborowe wino *grand vin* albo *qualité superieure*, wino gabinetowe *Vin royal*, *imperial*, *fleurs*, a nakoniec *qualité exquise*. Kolorowe wino szampańskie zawiera *fismes*, farbnik wyrabiany w pewném francuskiém mieście Fismes, jest lekko różowym i dlatego nazywają go *Rosé*; teraz już nie zabarwiają brunatno za pomocą *Oeil de Perdrix*, i brunatne musujące wino obecnie uważa się za nie dobre.

Produkcyja win musujących w Niemczech, wynosiła w 1873 roku w 50-ciu fabrykach:

w Prusach (Rheingau, Koblencyja, Kolonija, Frankfurt n. M., Kreuznach, Freiburg n. U. Neuhaus n. S.)	2,500,000 butelek
Hessyja (Mainz, Bingen).	680,000 „
Bawaryja (Würzburg, Neustadt n. Haardt) .	600,000 „
Badeńskie (Mannheim, Offenburg)	100,000 „
Württemberg (Stuttgart, Esslingen)	230,000 „
Saksonija	100,000 „
	4,210,000 „

We Francyi:

w r.	1845	6,635,652 butelek
„	1850	6,706,776 „
„	1866	13,502,299 „
„	1870	17,487,300 „
„	1872	20,368,661 „
„	1873	22,381,838 „

z produkcyi tego ostatniego roku skonsumowano na miejscu .	3,464,059 butelek
wywieziono	18,917,779 „
	22,381,838 „

Poprawianie wina. P o p r a w i a n i e w i n a i m o s z c z u. Wartość wina jest zależną nietylko od ilości zawartego w niém alkoholu, od właściwego mu aromatu i smaku, ale i od ilości swobodnego kwasu. Im wino zawiera mniéj tego ostatniego, tém jest cenniejszém. Stosunek głównych części składowych soku winnego w dobrym moszczu, a mianowicie cukru, kwasu i wody, jest dosyć jednostajnym i można nawet przyjąć, że nie jest przypadkowym, lecz zależnym od własności moszczu. Jakkolwiek jednostronném i nawet przeciwném doświadczeniu oceniać wartość wina tylko ze względnych ilości zawartego w niém alkoholu, cukru i kwasu wolnego, albowiem ciała zapachowe i stała obecność pewnéj ilości gliceryny, wywierają bardzo znaczny wpływ na smak i wartość wina, to jednak powszechnie panuje to przekonanie, iż dobre wina wymagają pewnego i to dokładnie oznaczonego stosunku między ilościami trzech pierwszych związków. Winogrona nie nadające się wprost do wyrobu dobrego wina, można traktować w dwojaki sposób: albo przerabia się je zwyczajnym sposobem na pospolitsze wina, albo też opierając się na chemicznéj analizie moszczu, dodaje im się składników zawartych w niedostatecznéj ilości, albo ujmuje znajdujące się w nadmiarze; czyli innemi słowy, sztucznie nadaje się moszczowi i winu taki skład, jaki według pojęcia fabrykanta, najwięcéj zbliża się do składu dobrego moszczu i wina. To poprawianie czyli polepszanie wina, trzeba odróżniać od fałszowania win, t j. dodawania do wina ciał niewłaściwych mu i zdrowiu szkodliwych.

Z obecnie używanych metod poprawiania moszczu i wina, jako najważniejsze wypada przytoczyć następujące:

1) dodawanie cukru w razie niedostatecznéj jego ilości w moszczu i zobojętnianie nadmiaru kwasu za pomocą proszku marmurowego (postępowanie C h a p t a l'a).

2) dodawanie cukru i wody do moszczu zawierającego zamało cukru a zawiele kwasu (postępowanie G a l l a).

3) powtórne poddanie fermentacyi wytłoków z wodą ocukrzoną (postępowanie P e t i o t a czyli petiotyzowanie).

4) odciąganie wody za pomocą gipsu lub wymrażania.
5) zobojętnianie kwasu za pomocą różnych środków chemicznych.
6) dodawanie alkoholu do słabych win.
7) dodawanie gliceryny do gotowych win (od nazwiska odkrywcy gliceryny Scheelego nazywane Scheelisiren).

Dodawanie cukru należy do najdawniejszych metod poprawiania wina. Już Grecy i Rzymianie znali ten sposób, lecz ponieważ nieumiano wówczas wyrabiać cukru krystalicznego, więc używano miodu, który nadawał winu właściwy smak; lecz w latach w których najwięcéj go było potrzeba, najwięcéj też go było brak, i dlatego też nie wielkie miał zastosowanie. Chaptal w swém podręczniku o winnictwie myślał o tym dodatku i zalecił dodawanie cukru do moszczu dopóty, aż dany moszcz stanie się tak gęstym, jak bywał z tych samych winogron w lepszych latach. To dodawanie cukru, z którém zarazem połączono i zobojętnianie kwasu w zakwaśnym moszczu, przez dosypywanie proszku marmuru, zwolna znalazło obszerne zastosowanie i jest znane pod nazwą szaptalizowania [1]).

Jakkolwiek prostém się wydaje dodawanie do moszczu tego, co natura skutkiem braku światła i ciepła słonecznego zamało w nim wytworzyła, to jednakże są powody przeszkadzające ogólnemu zastosowaniu téj metody. Czyni ona wina trwalszemi i mocniejszemi, lecz zastosowanie jéj nie zawsze się opłaca. Znacznie większa część win niemieckich, obok niedostatku cukru zawiera zawiele kwasu. A jakkolwiek później, skutkiem wytworzenia się większéj ilości alkoholu, wydziela się znaczniejsza ilość dwuwinianu potasu (kamienia winnego), to jednak niezupełnie dojrzałe winogrona zawierają więcéj kwasu jabłkowego niż winnego, a kwas jabłkowy nie zostaje wydzielonym i wywiera wpływ na smak wina; wiele więc na tém zależy, aby całkiem usunąć lub zmniejszyć przynajmniéj ilość tego kwasu bez popsucia wina. Döbereiner w Jenie a Lampadius we Freiburgu, pierwsi w tym względzie podali odpowiednie pomysły, oparte na zastosowaniu wody z cukrem (t. j. roztworów cukru krystalicznego lub gronowego). Balling (w Pradze czeskiéj) a po nim Gall (w Trewirze) właściwie też same podali pomysły. Metoda podana przez Galla i zwana gallizowaniem, ponieważ jednocześnie służy do zwiększenia ilości otrzymywanego wina, rozpowszechniła się nadzwyczajnie i polega na tém, że najpierw oddzielają się większe i lepsze winogrona, z których wyrabia się lepsze czyli bukietowe wino, a z gorszych i drobniejszych winogron, stanowiących zwykle większą część zbioru, wyciska się oddzielnie sok; inaczéj bowiem traci się zalety pierwszego wina. Następnie moszcz gorszych winogron, natychmiast mięsza się w takim stosunku z wodą i cukrem, aby ilość zawartego w nim kwasu, cukru i wody, zupełnie była takaż sama, jak tychże składników w moszczu z dobrych winogron. Tym sposobem przez gallizowanie otrzymuje się wino, które zawiera kwas, cukier, alkohol i wodę w stosunkach właściwych dobremu, i jeżeli nie dorównywa winu z wyborowych winogron, gdyż mniéj wię-

[1]) Przy winie burgundzkiém dziś jeszcze często używają szaptalizowania, przyjmując w ogólności, iż to wino nie powinno zawierać więcéj jak 0,6 proc. wolnego kwasu. Jeżeli więc wino burgundzkie zawiera 0,8 proc. kwasu, to 0,2 proc. należy zobojętnić przyjmując, że 5 części proszku marmurowego zobojętniają 6 części kwasu. Skoro kwas został odpowiednio zobojętniony, dodaje się cukru (krystalicznego albo co lepiéj cukru z mączki), którego ilość jest zależną od ilości alkoholu, jaką życzymy żeby wino zawierało. Jeżeli np. znaleziono w moszczu 15 proc. cukru, to wino zawierać będzie 7,5 proc. alkoholu. Jeżeli zaś to wino ma zawierać 10 proc. alkoholu, to na 1000 kilogramów moszczu, należy dodać około 50 kilogram. cukru. Przy tém obliczeniu przyjmuje się, że 100 cz. cukru, wydają 50 części alkoholu.

céj brak mu bukietowych własności, to jednak jest znacznie lepszém, niżeli wino otrzymane wprost przez fermentacyję winogron, bez dodatku cukru i wody. Jeżeli metoda G a l l a nietylko ze stanowiska ekonomicznego ale i chemicznego zasługuje na wszelkie uznanie, to należy jednak nie zapominać, iż można używać tylko takiego cukru, który co do czystości możebnie dorównywa cukrowi gronowemu (lub zwyczajnemu krystalicznemu). Wszystkie wina gallizowane nie mają bukietu, jeżeli fabrykant nie posiada na to w pogotowiu środków zaradczych. Według G a l l a (którego poglądów autor w wielu punktach podzielać nie może), normalny moszcz powinien się składać

z cukru	24,0 proc.
„ wolnego kwasu .	0,6 „
„ wody	75,4 „
	100,0 „

zatém 1000 kilogr. takiego moszczu, zawierają 240 kilogr. cukru, 6 kilogr. swobodnego kwasu i 754 litrów wody. Jeżeli więc analiza moszczu okazała 16,7 proc. cukru i 0,8 proc. kwasu wolnego a chcemy z niego otrzymać moszcz o normalnym składzie podanym przez G a l l a, to należy dodać

153 kilogr. cukru i
180 litrów wody

przez co otrzymuje się 1333 kilogr. moszczu (t. j. przecięciowo więcéj o 33 proc. od pierwotnéj ilości). W złych latach, gdy ilość kwasu wynosi do 1,2, a nawet 1,4 proc., powiększenie ilości moszczu dochodzi do 100—115 proc. a nawet i więcéj.

Rozpowszechnione w 1859 roku petiotyzowanie (od P é t i o t a z Chaminy w Burgundyi) polega na tém, że sok wyciśnięty według zwyczajnéj metody, nie zawiera całéj ilości wszystkich barwiących i aromatycznych składników winogron i, że w wytłokach (t. j. korzonkach, skórkach jagód winnych i ziarnach) tyle jeszcze pozostaje tych części, iż wystarczają, aby sfermentowanéj po nad niemi wodzie z cukrem nadać smak, zapach i inne własności soku winnego. Dotąd brak jest dokładnych analiz wytłoków winnych i odpowiednich doświadczeń, aby można dziś już stanowcze o tém wydać zdanie. Z pomiędzy wielu biegłych oenologów, nie wiemy jednak o takich, coby na większą skalę zastosowywali metodę P é t i o t a, starali się ją objaśnić ze stanowiska racyjonalnego i na podstawie naukowéj lub coby ją brali pod swą opiekę i goręcéj zalecali [1]).

Daléj, do poprawiania moszczu proponowano zamrażać go, przez co można znacznie zmniejszyć ilość jego wodnistych części. Według doświadczeń V e r g n e t t e - L a m o t t e ' a i B o u s s i n g a u l t ' a, działanie mrozu na wino jest dosyć złożoném. Przy oziębieniu wina do temperatury 0—6 stopni powstają najpierw osady z ciał, które przy téj temperaturze nie są rozpuszczalne, a mianowicie dwuwinian potasu, farbniki, ciała azotowe i pewna ciecz, stale krzepnąca przy 6°. Jeżeli wtedy odlać ostrożnie wino od tych ciał, to staje się mocniejszém, ognistszém czyli zawiera więcéj alkoholu; główna jednakże wartość téj metody, polega na odebraniu mu skłonności do pofermentacyi i tworzenia osadów w beczkach i butelkach [2]). Podług C. M e l s e n s ' a wino zamraża się, zanurzając go w mięszaninę

[1]) Według B e y s e, niedojrzałe winogrona mają się lepiéj nadawać do téj czynności jak dojrzałe, można bowiem w pierwszym razie powiększyć ilość wina aż do 500 proc.

[2]) M i g n o n i R o u a r t w Paryżu zbudowali przyrząd do zamrażania wina (1874).

oziębiającą, a następnie oddziela się za pomocą odśrodkowców. Sposób ten mógłby zastąpić alkoholizowanie wina.

Odkwaszanie wina za pomocą środków chemicznych, odbywa się albo za pomocą gipsu, albo węglanu wapnia (proszku z marmuru i krédy), cukrzanu wapnia i obojętnego winianu potasu. Dodawanie węglanu wapnia do wina nie jest szkodliwém dlatego, że wino albo całkiem nic, albo tylko bardzo małe ilości soli wapiennéj zatrzymuje; że nie można używać węglanu wapnia dla zobojętniania kwasu octowego, powstałego dopiéro podczas fermentacyi, zaledwie zasługuje na wzmiankę, gdyż w tym razie wino zawierałoby octan wapnia i nie byłoby godném nawet nazwy wina.

Obojętny winian potasu, zastosowany przez L i e b i g a (1848 r.) do zobojętniania kwasów moszczu, w zasadzie jest tąż samą metodą, co i zastosowanie węglanu wapnia. L i e b i g wyszedł z tego faktu, że wiele win niemieckich, a mianowicie wina reńskie, przechowywane w beczkach i dopełniane, z jednéj strony zyskują na bukiecie i smaku, z drugiéj zaś stają się kwaśniejsze. Początkowo osadza się kamień winny, tak z powodu ulatniania się wina, jak i zwiększania się ilości zawartego w niém alkoholu a następuje to prawie równomiernie z ilością nowego kamienia winnego, przybywającego przez dolewanie. Lecz przez dolewanie wino przybiera téż coraz więcéj i swobodnego kwasu winnego, tak iż po niejakim czasie rozpuszczalność kamienia winnego zaczyna się znowu zwiększać. Ztąd téż to pochodzi ten uderzający kwas starych win reńskich. Zobojętnianie kwasu za pomocą obojętnego winianu potasu, ma się odbywać bez najmniejszego popsucia zapachu i smaku wina.

Cukrzan wapnia jest bardzo dobrym środkiem do odkwaszania win, które nie zawierają kwasu octowego. Przepalone wapno obléwa się dziesięcioma częściami wody, wszystko razem zarabia, pozostawia do odstania, a po kilku godzinach, z ponad wapna spuszcza się klarowną wodę, zawierającą wszystkie mniéj więcéj zanieczyszczenia jakie były w wapnie. Pozostałą breję zarabia się z wodą na mléko wapienne i dodaje tyle miałkiego cukru krystalicznego (rafinady lub kandysu), aż przy ciągłém mięszaniu utworzy się klarowna ciecz, którą wlewa się do wina. Wapno działaniem kwasu winnego zostaje strącone, a cukier przechodzi do wina i rozpuszcza się w niém. Z dodawaniem cukrzanu wapnia, należy ostrożnie postępować, ponieważ strąca on nietylko wolny kwas, jak to czyni wapno gryzące, ale jeszcze i kwas, będący już w połączeniach solnych.

Powszechnie używane postępowanie, polegające na dodawaniu alkoholu (1—2 proc.), ma na celu nadanie mu większéj mocy i trwałości. Postępowanie to zowie się spirytusowaniem albo alkoholizowaniem win. Jeżeli spirytus był świéżo domięszany do wina (do tego używa się albo francuzkiego spirytusu winnego, albo spirytusu z kartofli, ale doskonale oczyszczonego od olejków niedogonowych czyli fuzlowych), to nawet mało wprawny język, może go w niém wyśledzić. Skoro jednak po niejakim czasie alkohol dokładnie połączył się i zmięszał z częściami składowémi wina, wtedy jeżeli tylko nie dodano go zawiele, nie można go już wykryć smakiem. Nie ulega wątpliwości, iż dolewanie do wina niewielkiéj ilości alkoholu nie szkodzi zdrowiu konsumentów; można więc dodawać cokolwiek alkoholu do niektórych win, jeżeli chcemy im nadać należytą trwałość.

Weszłe w użycie od 1862 roku dodawanie gliceryny do gotowych win (*Scheelisiren*), pozwala dowolnie je słodzić, bez obawy dalszéj fermentacyi (gdyż gliceryna nie ulega fermentacyi) lub osłabienia trwałości wina. Dodaje się 1—3 litrów na jeden hektoliter, czyli 1—3 procentów. Tym sposobem za pomocą

gliceryny, preparatu taniego, jesteśmy w możności poprawiać nawet dojrzałe wina w butelkach.

Sztuczne starzenie win podobno ma się udawać za pomocą ozonu i ozonowanego powietrza (według P. R u m i n e w Petersburgu).

P i w o w a r s t w o.

Pod nazwą piwa w zwyczajném znaczeniu tego wyrazu, pojmujemy alkoholowy napój niezupełnie przefermentowany, który wyrabia się z mączystych zesłodowanych ciał i chmielu, najczęściéj z jęczmienia i pszenicy, a w nowszych czasach i z ryżu, kukurydzy, kartofli cukru z mączki (glukozy), przez wywołanie fermentacyi alkoholowéj ale bez odpędzania powstałego alkoholu. Piwo zawiera części składowe zboża, lub też ciała, które powstały z jego rozkładu (dekstroza, dekstryna, ciała białkowate, alkohol, kwas węglany, cokolwiek kwasu bursztynowego i gliceryny, różne inne ciała organiczne i fosforany alkalijów i ziem alkalicznych), jak również i pewne wyciągowe części chmielu.

Przy opisaniu wyrobu piwa, bierzemy sobie za podstawę metodę, któréj przeważnie używają w wielu browarach bawarskich i austryjackich (np. D r e h e r a w Schwechacie). Z góry już na to wypada zwrócić uwagę, że odróżnia się piwo młode czyli zimowe (*Winter* albo *Schenkbier*) i stare czyli letnie *Sommer* albo *Lagerbier*). W Bawaryi warzą piwo tylko podczas zimy od października do kwietnia, gdy ciepłomierz pokazuje co najwyżéj 12°—13°. Jedna część piwa po krótkiém przechowaniu w lodowni, zostaje zaraz spożytą podczas miesięcy zimowych (młode piwo), druga część do któréj wyrobu używa się więcéj słodu i chmielu, przechowuje się w lodowni do połowy lata (piwo letnie czyli stare) i służy do użytku aż do rozpoczęcia nowego warzenia piwa:

1 objętość słodu wydaje przecięciowo 2,5—2,6 piwa zimowego,
1 „ „ „ „ 2,0—2,1 „ letniego

W państwie Niemieckiém (dawnym Związku północno-niemieckim) według normy rządowéj (1871 r.) [1]) oblicza się na 1 centnar (niemiecki cłowy) słodu:

300 kwart lekkiego piwa,
200 „ dubeltowego piwa,
180 „ tak zwanego prawdziwego bawarskiego.

Materyjały do wyrobu piwa. Materyjałami do wyrobu piwa są: 1) zboże albo ziarna innéj rośliny mogące je zastąpić np. kukurydza, ryż i t. p.; 2) ferment; 3) chmiel i 4) woda.

Z b o ż e. Jakkolwiek materyjałem do wyrobu alkoholu w piwie, mogłoby być każde ciało zawierające mączkę lub cukier, to jednak ze względów praktycznych oddaje się piérwszeństwo zbożom, a z tych znów jeczmieniowi, w którym ilość mączki nie jest tak zmienną jak w innych zbożach i ponieważ on najłatwiéj dostarcza dobrego słodu i posiada największą zdolność wytwarzania cukru.

---

[1]) Z rozpraw, które miały miejsce na sejmie północno-niemieckim (d. 22 maja 1869 r.), okazuje się, iż w północnych Niemczech zastosowanie syropu kartoflanego przybrało olbrzymie rozmiary. Trzecia część słodu zastępowaną bywa cukrem z kartofli, którego 1 centnar ma odpowiadać 3 centnarom słodu.

W Bawaryi najwyżéj ze wszystkich zbóż cenią wielki jęczmień dwurzędowy (*Hordeum distichon*), przyjmując bowiem jednakową cenę, wydaje więcéj piwa téjże saméj dobroci z jednakowych ilości, niż zwyczajny lub sześciorzędowy.

Według L e r m e r a, 100 części wysuszonego jęczmienia zawierają:

mączki	68,43
ciał białkowatych	16,25
dekstryny	6,63
tłuszczu	3,08
drzewnika	7,10
popiołu i t. d.	3,51

W. P i l l i t z (1872 r.) znalazł w 100 częściach jęczmienia wysuszonego:

wody	13,88
mączki	54,07
popiołu nierozpuszczalnego	1,07
tłuszczu	2,66
drzewnika	7,76
nierozpuszczalnych ciał białkowatych	12,43
dekstryny	1,70
cukru	2,43
rozpuszczalnych ciał białkowatych	1,77
rozpuszczalnego popiołu	1,26
ciał ekstraktowych	1,50
	100,53

Popiół jęczmienny w 100 częściach zawiera 17 cz. tlenku potasu, 30 cz. kwasu fosfornego, 33 części kwasu krzemnego, 7 cz. magnezyi, 3 cz. wapna i t. d. Obok jęczmienia, w postępowém piwowarstwie tu i owdzie kartofle, ryż, kukurydza, mączka kartoflana, cukier z kartofli, a także i gliceryna znajdują obszerne zastosowanie.

Chmiel. To co w piwowarstwie używają pod nazwą chmielu, są kwiaty żeńskie (kotki żeńskie) rośliny tegoż nazwiska, trwałéj, należącéj do famili pokrzywowatych.

Pod delikatnemi, dachówkowato ponad sobą ułożonemi łuskami kwiatów chmielowych, znajdują się złotożółte nérkowate ziarnka (*Drüsen*), które można oddzielić przez potrząsanie i odsiéwanie. Tym sposobem otrzymuje się tak zwany proszek (dawniéj nazywano go l u p u l i n e m i przypisywano jemu wyłącznie aromatyczne i smakowe własności drożdży; dziś wiadomo jest, że i pozostałe części kwiatu tak samo działają). Do téj pory brak jest jeszcze ściślejszych doświadczeń nad temi częściami składowemi chmielu, które zasługują na uwagę w piwowarstwie; więcéj szczegółowe badania odnoszą się do o l e j k u c h m i e l o w e g o, kwasu garbnikowego i części mineralnych. Co się tyczy o l e j k u c h m i e l o w e g o, który w chmielu wysuszonym znajduje się w ilości 0,8 procentu, jest on żółtawo zabarwiony, silnego zapachu chmielu, jakkolwiek nie nazbyt silnego, smaku palącego i słabo gorzkiego; nie działa narkotycznie, posiada ciężar właściwy 0,908, papiérek lakmusowy czerwieni bardzo słabo, a do rozpuszczenia wymaga więcéj niż 600 części wody. Olejek chmielowy należy do olejków formuły $C_{10}H_{16}$, jest zaś mięszaniną właściwego terpenu (izomernego

ze zwyczajnym olejkiem terpentynowym i rozmarynowym $C_{10}H_{16}$) z pewném tlenowém połączeniem składu $C_{10}H_{18}O$, które podobnie jak walerol działaniem ciał utleniających, albo nawet już samego powietrza, przechodzi na kwas waleryjanowy (i to jest przyczyną z powodu której stare drożdże posiadają właściwy zapach séra). Ilość kwasu garbnikowego w rozmaitych odmianach chmielu bywa od 2—5 proc. Co się tyczy jego natury, to okazało się, że a) jest tak zwanym kwasem garbnikowym zieleniącym żelazo, b) działaniem kwasów, synaptazy lub przy fermentacyi nie przechodzi w kwas galusowy, c) przy suchéj destylacyi nie wydaje kwasu pyrogalusowego. Tak zwana żywica chmielowa zawiera oprócz właściwéj żywicy jeszcze i właściwe ciało goryczkowe z chmielu. Jest ona w wodzie bardzo trudno rozpuszczalna a mianowicie w nieobecności olejku chmielowego. Lecz woda zawierająca kwas garbnikowy, różne sole, gumę, cukier a szczególniéj olejek chmielowy rozpuszcza ją znacznie łatwiéj. Zgodnie z Rautertem wypada żywicy chmielowéj przypisać największą część tego działania, dla którego używa się chmielu do wyrobu piwa. Żywica chmielowa ma smak bardzo gorzki i na długo pozostający; wystawiona w cienkich warstewkach na działanie powietrza, po niejakim czasie ulega pewnemu rozkładowi, skutkiem czego staje się nierozpuszczalną w tych rozczynnikach, w jakich przedtém rozpuszczała się. Przemiana ta łatwiéj następuje pod wpływem światła słonecznego. Jednakże goryczka chmielowa i żywica chmielowa nie są tém samém ciałem; piérwsza jest nierozpuszczalna, druga zaś rozpuszczalna w eterze. Pozostałe części składowe chmielu a mianowicie guma, ciała ekstraktowe i barwniki mają bardzo małe znaczenie. Co się tyczy części mineralnych, to chmiel wysuszony przy 100° wydaje 9—10 proc. popiołu, który zawiera 15 proc. kwasu fosfornego, 17 proc. tlenku potasu i t. d.

Przechowywanie chmielu. Jakość chmielu wywiera istotny wpływ na własności piwa, delikatność jego smaku i trwałość. Jeżeli podczas zbioru nie sprzyjała pogoda, to chmiel stracił wiele na swéj dobroci. Przy wilgotnym stanie powietrza prawie niepodobna jest wysuszyć go w ten sposób, aby na wewnętrznych ogonkach łusek nie pojawiły się plamki pleśni. Suszenie za pomocą ciepłego powietrza jest też niedostatecznem, bo w tym razie zwykle brak jest potrzebnéj wentylacyi i takie tylko suszarnie chmielowe zasługują na rozpowszechnienie, w których dostateczny jest przewiew powietrza a przewracanie chmielu odbywa się bez utraty proszku chmielowego. Chmiel wysuszony przy temperaturze 40°, ściska się za pomocą silnych pras i przesyła najlepiéj w workach nieprzemakalnych. Dla uczynienia chmielu trwalszym, siarkuje się go, t. j. wysuszony chmiel wystawia się na działanie gazu pochodzącego ze spalonéj siarki (1—2 funty siarki na 1 centnar chmielu). To siarkowanie, suszenie, prasowanie i przechowywanie chmielu w miejscach szczelnie zamkniętych, są znanemi dotąd środkami przechowywania chmielu i zmniejszenia tym sposobem różnic w cenie jego. Zdarzające się niekiedy siarkowanie starego, zciemniałego chmielu w celu przywrócenia mu piérwotnéj barwy, czyli tak zwane farbowanie chmielu, można potém poznać, że roztarłszy garstkę chmielu między dłońmi a następnie trzymając w zamkniętéj dłoni, za zbliżeniem do nosa można poczuć kwas siarkawy, jeżeli chmiel przed kilku tygodniami był siarkowany, t. j. farbowany.

Chemiczna próba chmielu odbywa się w następujący sposób: kilka szyszek chmielowych pomieszcza się w zwykłym przyrządzie do wywiązywania wodoru, następnie dodaje cynku i kwasu solnego lub podług V. Griessmeyera amalgamatu sodu w ilości 0,5—0,7 grm. i rozcieńczonego H_2SO_4 a uchodzący gaz (złożony głównie z wodoru) przeprowadza się przez rozcieńczony roztwór cukru ołowianego. Jeżeli chmiel zawierał kwas siarkawy, to działaniem wo-

doru w stanie wydzielania się powstanie siarkowodór, który z octanem ołowiu tworzy czarny osad siarku ołowiu, jak to objaśniają następujące równania:

$$\underset{\text{cynk}}{Zn} + \underset{\text{kwas solny}}{2ClH} = \underset{\text{chlorek cynku}}{ZnCl_2} + \underset{\text{wodór}}{H_2}$$

$$\underset{\text{kwas siarkawy}}{SO_2} + \underset{\text{wodór}}{3H_2} = \underset{\text{woda}}{2H_2O} + \underset{\text{siarkowodór}}{SH_2}$$

$$\underset{\text{octan ołowiu}}{(C_2H_3O_2)_2Pb} + \underset{\text{siarkowodór}}{SH_2} = \underset{\text{kwas octowy}}{2C_2H_4O_2} + \underset{\text{siarek ołowiu}}{PbS}$$

Jeszcze lepiéj, jeżeli gaz wydzielający się przy tém doświadczeniu przeprowadzić przez roztwór nitroprusydku sodu z kilkoma kroplami potażu, wtedy najmniejsze ślady siarkowodoru wywołują wyraźne purpurowe zabarwienie.

W Niemczech uprawą chmielu zajmowano się już w IX wieku. Czy znajomość ta od Belgów przeszła do Niemców a od nich do Słowian lub też odwrotnie, rozstrzygnąć trudno. Obecnie uprawa chmielu w kwitnącym znajduje się stanie w Bawaryi (w Spalt, Hollertau, Hersbruck), w Badeńskiém, w Wirtembergskiém, w Hessyi, w Poznańskiém, w Alzacyi, Altmarku i Brunświku. Średni roczny zbiór chmielu w przyjaznych latach jest następujący:

w Bawaryi	300,000 cntr.
„ Wirtembergu	100,000 „
„ Baden	40,000 „
„ Poznańskiém	50,000 „
„ Altmarku, Brunświku i Hanowerskiém .	40,000 „
„ Alzacyi i Lotaryngii	120,000 „
„ Saksonii, Hessyi i pruskich nadreńskich prowincyjach	20,000 „
razem .	670,000 cntr.

Surogaty chmielu. Zamiast chmielu wielokrotnie próbowano zastosowania rozmaitych innych ciał, a mianowicie kory rozmaitych roślin iglastych, kassyi, tysiącznika, liści orzechowych, piołunu, wodnego roztworu aloesu (ekstraktu aloesowego); dawniéj proponowano nawet zastosowanie kwasu pikrynowego. Pominąwszy już to, że wiele z tych ciał wywiera szkodliwy wpływ na organizm, to chociaż nadaje piwu smak gorzki, jednak w żadnym razie nie zastąpi tych części składowych chmielu, dla których on właśnie głównie się używa, a te są: właściwy kwas garbnikowy, żywica i gorzkie ciała ekstraktowe a nakoniec olejek eteryczny. Zatém surogat chmielu musi zawierać te ciała lub przynajmniéj wypada mięszać kilka ciał różnych, które razem wzięte zawierałyby te wszystkie najważniejsze części składowe chmielu.

Woda. Co się tyczy wody, która w piwowarstwie używa się do rozmiękczania zboża, wyciągania słodu i zacierania, to jakość jéj wywiera bardzo wielki wpływ na dobroć piwa. Zwykle odróżnia się w o d ę m i ę k k ą i t w a r d ą. Woda miękka rozpuszcza mydło bez tworzenia mętów, przy gotowaniu nie osadza kamienia kotłowego i nadaje się do gotowania roślin strączkowych, które gotowane w wodzie twardéj nie będą miękkie. Woda twarda zawiera węglan i siarczan wapnia, rozkłada mydło tworząc kłaczki nierozpuszczalnego mydła wapiennego a przy gotowaniu w naczyniach kuchennych, kotłach parowych i t. d. osadza tak zwany kamień kotłowy. W ogólności woda jest tém miększą, im mniéj zawiera części mineralnych w niéj rozpuszczonych. W o d a d e s z c z o w a jest

podobnie jak destylowana najbardziéj miękką i zawiera tylko ślady ciał organicznych, węglan i azotan amonu; wody studzienne i źródlane najczęściéj są wodami twardemi a przeciwnie wody rzeczne są miękkie. Do piwa bezzaprzeczenia najlepsza jest czysta woda miękka lub przynajmniéj bardzo mało twarda; ztąd też wodzie rzecznéj i źródlanéj oddaje się piérwszeństwo przed wodą studzienną, a przynajmniéj o tyle, o ile idzie o zesłodowanie zboża; co się zaś tyczy zaciéru, to zdaje się, że można do tego używać nawet i wodę zawierającą wapno, albowiem według Mulder a, jakkolwiek zawarte w niéj wapno może przechodzić na fosforan wapnia, to jednak kwas mléczny zawarty w brzeczce wystarcza do rozpuszczenia utworzonego fosforanu i tym sposobem nie dopuszcza strącania kwasu fosfornego podczas warzenia piwa. Jeżeli niéma innéj wody, jak tylko mętna i zanieczyszczona ciałami organicznemi, to należy ją wpiérw oczyszcić przez odstanie i filtrowanie. Monachijskie browary używają wody z rzeki Izary, która zawiera częścią zawieszone, częścią rozpuszczone sole wapniowe i magnezowe i to w znacznéj ilości; dlatego też nie używa się jéj wprost do warzenia piwa, lecz piérwéj wprowadza do wielkich zbiorników, ażeby cząstki znajdujące się w zawieszeniu osadziły się, a jednocześnie z niemi, skutkiem przylegania i część rozpuszczonych soli strąconą została. Nadto skutkiem przystępu powietrza, dwuwęglan wapnia (kwaśny węglan wapnia) ulega rozkładowi i osadza nierozpuszczalny węglan wapnia. W innych miejscach wodę do piwa oczyszczają filtrowaniem, przez warstwę piasku, zwiru i węgla.

Ferment. Co się tyczy fermentu t. j. drożdży, to odsyłamy do tego, co powiedzianém było w ogólnym wstępie do przemysłu opartego na zastosowaniu fermentacyi i zresztą do właściwéj części piwowarstwa, a mianowicie do fermentacyi brzeczki piwnéj.

Warzenie piwa w szczególności. Opisanie warzenia piwa [1]) w celu ułatwienia przedmiotu, można rozdzielić na cztery następujące działy:

1) przygotowanie słodu (słodowanie),
2) przygotowanie brzeczki piwnéj (zacieranie),
3) fermentacyja brzeczki,
4) przechowywanie piwa.

Słodowanie. I. Przygotowanie słodu. Zamiana jęczmienia na słód czyli słodowanie, jest przerwanym procesem kiełkowania i przygotowaniem zboża do warzenia piwa i pędzenia okowity. Zboże, które nie kiełkowało, zamienia swoją mączkę na cukier (dekstrozę) bardzo trudno i to tylko w bardzo małéj części. Podczas kiełkowania zboże nabywa własności łatwéj zamiany swéj mączki na cukier i tym sposobem odróżniamy słód od zboża, które jeszcze nie kiełkowało. Dlaczego przy wyrobie piwa, a mianowicie słodu, jęczmieniowi oddaje się piérwszeństwo przed innemi zbożami, jak to było już nadmienioném, przyczyna tego jest ta, iż słód jęczmienny posiada ze słodów wszystkich innych zbóż najwyżéj rozwiniętą własność wytwarzania cukru.

Życie roślinne można rozdzielić na trzy peryjody. W piérwszym roślina rozwija się kosztem kilku jéj organów, które przytém zostają zupełnie wycieńczone

---

[1]) Przy zastosowaném i naukowém studyjowaniu piwowarstwa, następujące czasopisma prawie są niezbędne:

1) *Der bayerische Bierbrauer*, redagowany przez Dr. Lintnera, professora kierującego szkołą piwowarską w Weihenstephan; wychodzi w Monachium;
2) *Der Bierbrauer*, założony przez G. F. Habicha, redagowany przez H. Flecka wychodzi w Lipsku.

i obumierają. Ten okres stanowi kiełkowanie. W drugim okresie t. j. wzrostu, roślina żyje kosztem świata zewnętrznego, a w trzecim t. j. kwitnienia i owocowania, jéj organy rozmnażania żyją kosztem całéj rośliny, która przezto tak się wyniszcza, iż ostatecznie obumiera. Kiełkowanie, ta piérwsza faza życia roślinnego, którą tu .wyłącznie się zajmiemy, ma na celu wyżywienie młodziutkiéj rośliny w chwili jéj rozwoju, a mianowicie podczas wytwarzania korzeni, aż do tego czasu, gdy one same będą w stanie czerpać pokarm dla rośliny. W tym celu, w umyślnych do tego utworach natura nagromadziła pewną oznaczoną ilość pożywienia, które powstająca roślinka może dopóty już gotowe zużywać, dopóki nie rozwinie się do tego stopnia, iż już bez potrzeby korzystania z tego zapasu będzie mogła samodzielnie się wyżywić i utrzymać. Kiełkujące ziarno, mniéjwięcéj podobném jest do jajka. W jajku pod skorupą znajduje się białko z żółtkiem i zarodkiem, który skoro tylko rozpoczął się rozwijać, komórki na około niego leżące ulegają zmianom i służą mu za pożywienie, co trwa tak długo, dopóki dostatecznie rozwinięte zwierzę nie będzie mogło czerpać pożywienia z zewnątrz. Jak jajko posiada skorupę, tak ziarno zbożowe posiada twardą zewnętrzną skórkę (którą np. przy jęczmieniu stanowi ostra plewka). Jak w jajku odróżniamy białko, tak i w zbożu mamy ciałko białkowate albo mączkowate, które składa się z glutenu i mączki, a podobnie jak w jajku zarodek, tak w zbożu mamy kiełek, który z przodu przyciśnięty do skóry, z tyłu jest otoczony ciałem białkowatém i mączką. Kiełek składa się z korzoneczka (*radicula*) i piórka (*plumula*); piérwszy rozwija się najpiérw dając początek korzeniowi, a drugi po nim rozwija się w łodygę. Piórko czyli piérwszy zaczątek łodygi, zanim korzeń jest mu w stanie dostarczyć pokarmu od zewnątrz, żywi się za pomocą ciał białkowatych zawartych w ziarnie, lecz dopiéro wówczas, gdy przez rozmiękczenie zboża ciała białkowate zostaną rozpuszczone. W chwili rozwoju kiełka pojawia się w ziarnie silny odczyn chemiczny, którego siedliska szukać należy w ciałach białkowatych; stają się one coraz więcéj rozpuszczalne, a z niemi i mączka staje się coraz więcéj zdolną do przemiany na ciała rozpuszczalne: dekstrynę i cukier. I na tym to punkcie spotykają się ze sobą: naturalny dalszy rozwój kiełka i wyrób słodu w celach przemysłu. Zadaniem tego ostatniego jest: w chwili, gdy mączka jest najwięcéj usposobioną do przemiany na cukier, przerwać dalszy rozwój rośliny, aby tym sposobem materyjał zawarty w ziarnie, a przeznaczony do zamiany na cukier, nie został zużyty przez piórko do dalszego wytworzenia łodygi i całéj rośliny.

Warunki kiełkowania rośliny są zawsze też same, czy ona jest zasianą na ziemi ornéj, czy użyta jako materyjał do wyrobu słodu. Te warunki są: nasycenie ziarna wilgocią, właściwy ciepłostan, który nie powinien być niższym od 4° a wyższym od 40°, przystęp powietrza atmosferycznego i brak światła.

a) Rozmiękczanie i namaczanie. Współcześnie z namoczaniem łączy się też i oczyszczanie jęczmienia od wszelkich nieczystości i kurzu. Kadzie służące do moczenia jęczmienia (namaczalniki) są z drzewa, piaskowca lub cementu; napełnia się je wodą tylko do połowy, a następnie przy ciągłém mięszaniu dosypuje się jęczmień, poczém znów dolewa tyle wody, aby ponad jęczmieniem tworzyła warstwę na kilka cali grubą. Po upływie kilku godzin wszystkie zdrowe ziarna osiadają na spodzie, gdy na powierzchnię wypływają ziarna lekkie i zepsute; te zbierają się i służą na pożywienie dla bydła lub drobiu.

Woda stopniowo przesiąkając i rozmiękczając ziarna, współcześnie rozpuszcza i pewne części składowe źdźbła i przezto przybiera brunatnawą barwę, właściwy zapach i smak, a również i wielką skłonność do podlegania fermentacyi mlécznéj, masłowéj i bursztynowéj. Ta zmiana wywierałaby szkodliwy wpływ na słód, gdyby jéj nie udało się zapobiedz przez częste zmienianie wody rozmiękczającéj, co

należy dotąd powtarzać, dopóki odpływa mętna woda. Czas rozmiękczania jest zależnym od własności i wieku jęczmienia, temperatury wody i t. d. Przy młodym i świeżym jęczmieniu wystarcza 48—72 godzin, gdy stary i zawierający wiele glutenu wymaga 6 – 7 dni. Aby osiągnąć jednakowe rozmiękczenie, trzeba używać jęczmienia możebnie jednakowych własności i wieku. Skoro jęczmień rozmiękł już dostatecznie, wtedy pozostawia się go w namaczalniku jeszcze przez 6—8 godzin, dla odcieknięcia wody, zanim przystąpi się do przegarnienia go do rostnika. Że ziarno już dostatecznie rozmiękło i napęczniało poznaje się po tém: 1) ziarno można łatwo zgiąć paznokciem bez rozłamania; 2) plewa łatwo się wyłuszcza, jeżeli ziarno nacisnąć w kierunku jego długości; 3) kréska zrobiona ziarnem po drzewie pozostawia ślad mączysty. Lepiéj ziarno zamało rozmiękczyć, niż zawiele, ponieważ zadługie namaczanie sprawia, że ziarno łatwo utraca możność kiełkowania a przezto marnieje. Jęczmień właściwie rozmiękczony posiada zapach przypominający jabłka. W ogólności ilość wody, jaką podczas namaczania jęczmień nabiéra, wynosi 40—50 proc. skutkiem czego jego objętość powiększa się o 18—24 proc. Pominąwszy ten przyrost ciężaru spowodowany pochłonięciem wody, przez namoczenie jęczmień utraca 1,04—2% ze swéj substancyi. Lermer w świeżéj wodzie użytéj do rozmiękczenia wykazał obecność kwasu bursztynowego (30 grm. = 2 łuty na 1 szeffel).

b) Kiełkowanie namoczonego jęczmienia. Skoro tylko jęczmień dostatecznie napoił się wodą, rozpoczyna się kiełkowanie i zamiana mączki na cukier. Ta ostatnia przemiana postępuje zwolna i krok w krok za rozwojem i potrzebą pożywienia młodéj roślinki. Wkrótce po rozpoczęciu się rozwoju łodyżki czyli piórka, kiełek trzeba zabić. Jestto głównem zadaniem fabrykanta przez regulowanie temperatury, miarkować ciągle kiełkowanie i przerwać go w chwili właściwéj. Izba w któréj odbywa się kiełkowanie czyli słodowanie jęczmienia, nazywa się rostnikiem (*Malz—Haufentenne* albo *Wachskeller*).

Kiełkowanie jęczmienia urządza się w ten sposób, iż rozmiękczone ziarna rozgarnia się na podłodze rostnika tak, aby tworzyły warstwy 12—15 ctm. grubości (*Malzscheiben*, *Beete*) i z początku co sześć, a następnie co ośm godzin przegarnia, dopóki górna powierzchnia nie zacznie wysychać. Podczas tego podsychania pokazuje się kiełek, jako biały punkt, z którego rozwijają się liczne korzonki (*Guzen*, *Aeugeln*). Gdy wszystkie ziarna mniéjwięcéj tak samo się rozwiną, wtedy podnosi się temperaturę, co odbywa się przez zgarnienie ziarn w warstwę grubości 10—12 cali i pozostawia się tak przez jakiś czas bez przegarniania. Temperatura zboża wkrótce podnosi się o 6°—10° ponad temperaturę otaczającego powietrza i sprowadza obfite wydzielanie się pary wodnéj, która zagęszcza się na wierzchnich warstwach. To ostatnie zjawisko zowią zapoceniem się zboża. Współcześnie wywiązują się znaczne ilości kwasu węglanego i można zauważyć przyjemny zapach owocowy. Zwykle po raz trzeci powtarza się przegarnianie. W tym czasie korzonki mają już kilka linij długości i są wzajemnie pozwijane i właśnie jestto chwila, w któréj należy powstrzymać dalsze kiełkowanie, a to uskutecznia się przez obniżenie temperatury i w tym celu zboże rozgarnia się w warstwy o kilka cali cieńsze. Postęp kiełkowania i jego warunki poznaje się z długości korzonków. Kiełki powinny długością swoją przechodzić o ¼ lub ½ długość ziarna i tak być między sobą splątane, aby po kilka ziarn razem około siebie wisiéć mogło. Czas trwania kiełkowania w ciepłéj porze roku wynosi 7—10 dni, a przy końcu jesieni 10—16 dni. Kiełkowanie kończy się tym prędzéj, im wyżéj podnosi się temperatura. Średni czas trwania kiełkowania wynosi 8 dni. Wiosna i jesień bardziéj niż lato sprzyjają kiełkowaniu. Strata na wadze, jaką ziarna doznają

podczas kiełkowania, wynosi około 2 proc.; to się dzieje kosztem węgla, który działaniem tlenu powietrza odchodzi, jako kwas węglany.

c) Suszenie słodu. Skoro kiełkowanie doszło już do właściwego punktu, zabija się kiełek przez szybkie zabranie mu wody, to jest przez wysuszenie i ogrzanie. W tym celu przekiełkowany jęczmień (*Grünmalz*) szybko przenosi się na suchą podłogę góry wystawionéj na przewiew wiatru (czyli na tak zwane szwelki od niemieckiego *Schwelkboden*, *Welkboden*, *Schwelche*), znajdującéj się w bliskości lasów (*Darre*) [1]) i rozgarnia na warstwy grubości 3—5 cali, żeby przeszkodzić rozgrzewaniu się słodu, rozgarnianie powtarza się 6—7 razy dziennie. Po wyschnięciu słodu oddala się korzonki; część ich sama odpada, a druga część odrywa się od ziarn, przez deptanie (w drewnianych trzewikach) i ostatecznie oddziela się od ziarn za pomocą zwyczajnéj wialni. W ten sposób otrzymany słód ze szwelek czyli słód szwelkowy (*Luftmalz*), co do swego składu chemicznego tém tylko różni się od przekiełkowanego jęczmienia, iż ma mniéj wilgoci, zresztą bowiem posiada wszystkie też same chemiczne składniki.

Do niektórych piw używa się słodu wysuszonego tylko na szwelkach, jednakże do wyrobu największéj liczby piw używa się suszonego słodu we właściwych do tego suszarniach czyli na tak zwanych lasach. Jeżeli bowiem słód podczas suszenia ogrzać do temperatury blizkiéj punktu wrzenia wody, to ulega istotnym zmianom, które objawiają się zciemnieniem barwy i właściwym przyjemnym smakiem. Te różnice zależą od dalszéj przemiany mączki na cukier, a głównie od przypalania się składowych części słodu. Właściwe miarkowanie temperatury podczas palenia słodu jest rzeczą bardzo ważną, bo temperatura przy któréj słód nabiera najlepszych własności, jest bardzo blizką temperatury, przy któréj staje się całkiem bezużytecznym. Zanim słód dostanie się do suszarni, musi piérw przejść przez szwelki. Z początku słód ogrzéwa się tylko na 30°—40°. Jeżeli bowiem słód świéżo przekiełkowany odrazu mocniéj ogrzéwać, to część mączki przeszłaby w klajster, a ziarno stałoby się rogowatém, nieprzesiąkliwém (*Glasmalz*, *Steinmalz*) i przezto nieużytecznem do wyrobu piwa.

Z pomiędzy najpowszechniéj obecnie używanych suszarni do słodu, wymienimy tu tylko następujące, z góry jednak zwracając na to uwagę, że każda suszarnia składa się z dwóch części t. j. właściwéj suszarni (*Darrfläche*, *Darrplatte*) i z ogniska (*Darrheizung*). Dawniéj podłoga suszarni była zbudowana z kafli albo płyt kamiennych, obecnie zaś bywa zbudowaną albo z sitowato podziurawionych tafli metalicznych (*Blechdarren*, *Plattenhärden*), albo upleciona z drótu żelaznego lub miedzianego (*Drahtdarren*, *Drahthärden*). Prócz tego odróżniają suszarnie dymowe czyli niderlandzkie i powietrzne, czyli angielskie. W piérwszym razie rozgrzane powietrze i dym wychodząc z ogniska, przechodzą ponad rozgarniętém zbożem i tym sposobem osuszają go. Do takiego suszenia najlepsze są tego rodzaju paliwa, które jak np. koks nie wydają żadnego dymu. Przy używaniu drzewa słód staje się ciemniejszym i przybiéra zapach dymu, który następnie udziela się wyrobionemu z niego piwu. Suszarnie powietrzne urządzone są w ten sposób, iż gazy spalenia całkiem nie stykają się ze słodem, lecz przebiegają przez liczne kanały znajdujące się tuż pod powierzchnią suszarni i tym sposobem wywołują strumień gorącego powietrza, który słód suszy. Jeżeli podłoga suszarni nie leży poziomo, lecz pochyla się na obie strony, to takie suszarnie nazywają siodełkowatemi. W Bawaryi łączą te obydwa systemy prze-

[1]) W niektórych miejscach nazywają szwelki lasami a lasy suszarnią.

prowadzając pod podłogą suszarni, przez liczne kanały z blachy żelaznéj, gazy odchodzące z ogniska do opalania kotła zacierowego, a przez kanały kamienne dym z oddzielnego ogniska. Obecnie budują dosyć często tak zwane podwójne czyli dubeltowe suszarnie, w których po nad zwyczajną podłogą, w odległości 1 metra, znajduje się druga.

Nie zawsze pali się słód do tego samego stopnia (50—100°), lecz odróżnia się słód żółty, bursztynowo-żółty i brunatny. Nadto gdy według tych zwyczajnych metod słód doznaje tylko słabéj powierzchownéj zmiany, otrzymuje się jeszcze niekiedy tak zwany słód na farbę (*Farbemalz*) koloru mocno palonéj kawy, który przepalony został w całéj swéj massie, i mianowicie w angielskich browarach używa się do zabarwiania porteru. Słód ten pali się w podobny sposób, jak kawę w blaszanych cylindrach na gołym ogniu. Taki słód całkowicie traci swą własność wytwarzania cukru, mączka przechodzi w leiokom a cukier w karamel. Po wysuszeniu oczyszcza się słód od kiełków również w taki sposób, jak przy suszeniu na szwelkach.

100 części jęczmienia przecięciowo wydają 92 części słodu. Pozostałe 8 proc. straty rozdzielają się w następujący sposób:

woda użyta do namaczania unosi	1,5
strata na rostniku	3,0
strata przez kiełkowanie . . .	3,0
inne straty	0,5
	8,0

Stopień wilgotności słodu idącego do suszarni jest taki sam, jak czystego jęczmienia i wynosi 12—15 proc. wody, która przy suszeniu w suszarni całkowicie odchodzi. Według C. J o h n a (1869 r.) 100 cz. suchego jęczmienia wydają:

	1.	2.
słodu	83,09	85,88
piórka (łodyżki) .	3,56	3,09
korzonków . . .	4,99	4,65
ciał gazowych . .	8,36	6,38
	100,00	100,00

Zmiany, jakim skutkiem suszenia ulega słód szwelkowy, najlepiéj można sobie przedstawić z następujących analiz O u d e m a n a:

	słód szwelkowy	sł. słabo palony	sł. mocno palony
produkty spalenia .	0,0	7,8	14,0
dekstryna	8,0	6,6	10,2
mączka	58,1	58,6	47,6
cukier	0,5	0,7	0,9
drzewnik	14,4	10,8	11,5
ciała białkowate .	13,6	10,4	10,5
tłuszcz	2,2	2,4	2,6
popiół	3,2	2,7	2,7

Zatém podczas suszenia, ilość cukru zwiększa się bardzo nieznacznie, a przeciwnie ilość dekstryny (*Leiokom*, *Röstgummi*), która szczególniéj przy mocniejszém

ogrzewaniu wzrasta o tyle, o ile ubywa mączki. Następujące analizy przedstawiają skład słodu palonego otrzymywanego fabrycznie (w suszarni wzorowo zbudowanéj przez C. Völcknera w Pradze):

	słód suchy	sł. wysusz. przy 100° C.
wody	6,38	—
popiołu . . .	2,32	2,49
tłuszczu . . .	3,05	3,27
drzewnika . .	9,51	10,68
glutenu . . .	9,53	10,23
białka . . .	0,28	0,30
dekstryny . .	6,48	6,96
cukru	5,16	5,54
mączki . . .	56,79	60,53
	100,00	100,00

Działanie słodu zamieniające mączkę na cukier i dekstrynę, jak wiadomo zależy od obecności diastazy w nim zawartéj. Dubrunfaut niedawno otrzymał (1868 roku) ze słodu inne ciało, które działa nierównie energiczniéj niż diastaza i takowe nazwał maltynem (*Maltin*). Ciało to dotąd nie otrzymane w stanie zupełnéj czystości, jednak odróżnia się bardzo wyraźnie od diastazy tém, iż względem kwasu garbnikowego zachowuje się jak zasada i łącząc się z nim, nie traci swéj własności działania na mączkę. Dobrze przekiełkowany jęczmień zawiera zaledwie 1 proc. maltynu. Czynna własność maltynu tak dalece przenosi działanie diastazy, iż za pomocą jednéj części jego można przygotować z téj saméj ilości słodu dziesięć razy tyle piwa, jak przy zastosowaniu tylko saméj diastazy. Dubrunfaut otrzymał jeszcze inne ciało, lecz już nierównie słabiéj działające, a zachowujące się względem mączki zaledwie tak, jak diastaza, a w słodzie znajdujące się w ilości 1 $^1/_2$ proc. Przy traktowaniu alkoholem wyciągu słodowego w celu wydzielenia diastazy, maltyn ulega rozkładowi. Ztąd Dubrunfaut sądzi, że diastaza jest tylko niedziałającą modyfikacyją nowego ciała (?).

Przygotowywanie brzeczki piwnéj.

II. Warzenie brzeczki piwnéj [1]). Pod nazwą brzeczki piwnéj pojmujemy wyciąg wodny otrzymany ze słodu i chmielu, zawierający cukier i dekstrynę, który następnie skutkiem fermentacyi przechodzi w piwo. Przygotowywanie brzeczki rozpada się na trzy części:

a) szrótowanie słodu,
b) zaciéranie,
c) warzenie brzeczki.

a) Szrótowanie słodu. Brzeczka piwna otrzymuje się przez wyciąganie wodą zeszrótowanego słodu. W tym celu należy słód odpowiednio rozdrobnić czyli zeszrótować. Wprawdzie miałkie zmielenie słodu mogłoby znacznie ułatwić jego ługowanie, lecz za to byłoby daleko trudniéj przez filtrowanie otrzymać klarowną brzeczkę.

[1]) Pozwalamy sobie na to zwrócić uwagę, że przy opisywanym tu wyrobie piwa pozostawiamy w stronie często obecnie używane surogaty słodowe, jak cukier z kartofli, ryż, gliceryna i t. p.

Szrótowanie odbywa się albo w zwyczajnych młynach, przyczém dla uniknięcia rozmiażdżenia ziarn trzeba słód wilgocić, albo za pomocą walców do szrótowania (szrótowników), które bez zaprzeczenia zasługują na piérwszeństwo przed młynami, ponieważ za pomocą nich słód zeszrótowany daje się lepiéj wyługować, przy zacieraniu ławiéj obrabiać, a nakoniec brzeczka łatwiéj odcieka. Słód rozgnieciony między walcami musi wydawać więcéj ekstraktu, niż zeszrótowany, ponieważ walce każdą część ziarna rozgniatają jednakowo.

Zacieranie. b) Zacieranie ma na celu nietylko wyługowanie cukru i dekstryny i w ogólności wszystkich ciał rozpuszczalnych, ale nadto za pomocą wody, diastazy i odpowiedniéj temperatury zamianę na cukier i dekstrynę niezmienionéj dotąd mączki. Właściwy zaciér poprzedza zarobienie szróty z wodą (*Einteigen*) w celu zwilgocenia i rozmiękczenia zeszrótowanego słodu. Jeżeliby bowiem odrazu oblać go znaczną ilością wrzącéj wody, to utworzyłyby się zbite bryły trudne do rozdrobnienia. Zagorąca woda zamieniłaby mączkę na klajster, który otaczając części rozpuszczalne, przeszkadzałby ich wyługowaniu; daléj diastaza działaniem wrzącéj wody utraciłaby swoje własności. Wodę przeznaczoną do ługuwania słodu nie dodaje się odrazu, lecz częściowo. Wyższą temperaturę łatwiéj można osiągnąć przy gęstszéj brzeczce, niż przy bardziéj rozcieńczonéj; tym więc sposobem, ponieważ wszystkie potrzebne warunki ciągle zostają zachowane, ułatwia się tworzenie cukru. Doświadczenia Musculusa okazały, że tylko część mączki działaniem diastazy przechodzi na cukier, a Lemer znalazł, iż w najlepszym razie przy zaciéraniu tworzy się tylko połowa cukru z odpowiedniéj ilości mączki zawartéj w słodzie.

Metody zaciérania słodu czyli wyrabiania brzeczki piwnéj są bardzo rozmaite, lecz wszystkie mają to wspólnego, iż zcukrzanie szróty (*Verzuckerung*) odbywa się w tém samém naczyniu co i ługowanie. Zależnie od sposobów, za pomocą których doprowadza się zaciér do temperatury 75° C. najwłaściwszéj do zcukrzania, odróżniają się głównie dwie metody:

a) metoda wyciągowa (*Infusionsmethode*), według któréj zaciér ogrzéwa się do pewnéj oznaczonéj temperatury, tak jednak, aby żadna jego część nie dosięgła punktu wrzenia. Za pomocą gorącéj wody zarobiony zeszrótowany słód doprowadza się do właściwéj temperatury (piérwszy nalév, *erster Guss*), a po dostatecznem zcukrzeniu odpuszcza się otrzymany wyciąg i pozostałość traktuje świéżą wodą (drugi nalév, *zweiter Guss*) raz i drugi, otrzymując tym sposobem ekstrakt piwny pozostały w słodzinach po piérwszym wyciągu; téj metody wyciągowéj czyli infuzyjnéj używają po większéj części w północnych Niemczech, we Francyi, w Anglii, Austryi i w niektórych okolicach Bawaryi;

b) metoda odwarowa (*Decoctionsmethode*). Według téj metody używa się cząstkowego gotowania brzeczki piwnéj;

a) jeżeli używa się tak zwanego gotowania na gęsto, to szróta słodowa zarobiona ze znaczną ilością wody, nie ogrzéwa się do właściwéj temperatury brzeczki, lecz doprowadza się do takowéj przez mięszanie jéj z częścią brzeczki ogrzanéj do zawrzenia, co powtarza się dopóty, aż brzeczka dojdzie do temperatury zcukrzenia;

b) według metody gotowania na rzadko (*Lautermaischkochen*) ogrzéwa się szróta do temperatury brzeczki, spuszcza piérwszy wyciąg i ogrzéwa go do zawrzenia a następnie napowrót naléwa na słodziny.

Zacieranie odbywa się we właściwych kadziach zaciérowych, które są albo okrągłemi, albo też czterograniastemi skrzyniami z drzewa, opatrzonemi w każdym razie podwójném dnem. Górne dno jest podziurawioném i znajduje się na kilka cali ponad dolném, a pomiędzy obydwoma dnami jest kran do wypuszczania brzeczki. W większych browarach górne dno jest sitowato podziurawioném dnem metaliczném. Wodę dopuszcza się nie z góry, lecz z dołu za pomocą tak zwanego popa (*Pfaffe*), t. j. drewnianego kanału, albo co lepiéj szerokiéj miedzianéj rury, która od górnego brzegu kadzi sięga aż pod górne dno. Jeżeli zacieranie odbywa się za pomocą mięszadeł, to pop nie znajduje się wewnątrz, lecz zewnątrz kadzi i to najwłaściwiéj nad rurą odpływową. Pod kadzią zaciérową znajduje się duży zbiornik (*der Biergrand*) zbudowany z kamienia, cementu, drzewa lub cegły, w każdym jednak razie wybity miedzią i służy do pomieszczenia brzeczki wypływającéj z kadzi zaciérowéj (zaciérnicy). Tam gdzie brzeczka odrazu przechodzi do kotła zaciérowego, naturalnie obywa się bez tego zbiornika. Zacieranie dokonywa się ręcznie za pomocą właściwych wioseł, albo łopatek lub też za pomocą maszyn zaciérowych poruszanych wodą albo parą.

Metoda odwarowa. Przystępując do opisu właściwego zaciérania rozpoczynamy od metody odwarowéj (*Decoctionsmethode*). Zaciéranie to odbywa się w zaciérnicy, do któréj nalewa się pewną oznaczoną ilość wody, a następnie dosypuje szróty. Na 100 objętości słodu, zwykle używa się 202 objętości wody, przy temperaturze zwyczajnéj. Po dokładném zmięszaniu wody ze słodem, pozostawia się wszystko przez 6—8 godzin w spokoju. Przez ten czas w kotle zaciérowym ogrzéwa się do zawrzenia dostateczną ilość wody, potrzebną do otrzymania właściwéj brzeczki; ilość ta jest zależną od tego, czy chcemy przygotować piwo lekkie, czy też mocne lagrowe. W Niemczech ilość wody, jaką się używa do przygotowania pewnéj ilości piwa nazywają „*Guss*" a stosunek między ilością mączki, a jakością otrzymanéj brzeczki „*Schüttung.*" W Bawaryi jest prawnie oznaczoną ilość piwa, jaką można wyrobić z danéj ilości słodu i wynosi dla piwa lekkiego czyli zimowego (*Schenkbier*) 7 eimerów, a dla lagrowego 6 eimerów na 1 szeffel słodu, czyli innemi słowy:

100 objętości słodu wydają { 202,3 objętości piwa lekkiego, / 174,4 „ „ lagrowego.

Naturalnie jednak, aby otrzymać taką ilość piwa, do warzenia należy użyć znacznie większéj ilości wody. I tak np. w browarach bawarskich używają:

na 1 szeffel słodu	do p. lekkiego	do p. mocnego
do zarobienia na tak zwaną kaszę, czyli do piérwszego zaciéru	7 eimer.	7 eimer.
do przygotowania brzeczki	6 „	4,5 „
	13 eimer.	11,5 eimer.

albo:

na 100 objętości słodu	do p. lekkiego	do p. lagrowego
do zarobienia na kaszę . .	202,3 objęt.	203,2 objęt.
do otrzymywania brzeczki .	170,0 „	130,0 „
	372,3 objęt.	332,3 objęt.

Stosunki te zmieniają się zależnie od jakości jęczmienia, stanu powietrza, czasu przechowywania i t. d.

Z pomiędzy rozmaitych odmian metody odwarowéj (dekokcyjnéj) przytaczamy tu tylko: 1) bawarską czyli monachijską i 2) augsbursko-norymberską czyli szwabską (*auf Satz brauen*).

Metoda bawarská. Według metody bawarskiéj (*Münchner Maischverfahren*, *Dickmaischkochen*, *Lautermaischkochen*) do zarobienia na kaszę czyli do piérwszego zaciérania używa się tylko $^2/_3$ całéj ilości wody, a następnie skoro kasza pozostawała w kotle już od 2—4 godzin, przy ciągłém mięszaniu dodaje się pozostałą trzecią część wody, którą tymczasem ogrzano do zawrzenia. Skutkiem tego temperatura zaciéru podnosi się do 30°—40° C. Po tém następuje piérwsze gotowanie zaciéru na gęsto czyli gotowanie kaszy. W tym celu zarobiona szróta zgarnia się na jedną stronę zaciérnicy i przeléwa się część takiéj gęstéj brzeczki do kotła zaciérowego (zaciérnika), w którym gotuje się przy wyrobie piwa lekkiego przez 30 minut, a lagrowego przez 75 minut. Ilość wyczerpanéj massy zwykle wynosi połowę całego waru (*Guss*). Wrząca massa przeléwa się napowrót do zaciernicy na szrótę, a następnie połowę znów do zaciérnika, w którym gotuje się 75 minut (piwo lekkie) lub godzinę (piwo lagrowe). Przy piérwszém ogrzéwaniu temperatura całéj massy podnosi się do 48°—50°, przy drugiém do 60°—62° C. Po skończoném zaciéraniu czyli gotowaniu drugiéj kaszy, przystępuje się do przeléwania całéj brzeczki bez słodzin do zaciérnika (kotła zaciérowego), w którym gotuje się ją przez piętnaście minut, a następnie napowrót przeléwa się do kadzi na pozostałe słodziny; wtedy temperatura brzeczki w kadzi dochodzi 72°—75° C, najwłaściwszéj do tworzenia się cukru. W tym razie pozostawia się brzeczkę w spokoju przez $1^1/_2$—2 godzin. Przez ten czas, skoro tylko brzeczka opuściła kocioł, naléwa się do niego wody i mianowicie tyle, ile potrzeba do przygotowania tak zwanego dobiérka (*Nachbierbereiten*, *Anschwänzen*). Po ukończoném cukrowaniu spuszcza się do zbiornika (*Grand*) piérwszą gotową brzeczkę, albo téż pompuje wprost do kotła zaciérowego, a na pozostałe słodziny naléwa się nanowo wrzącéj wody, mięsza i po upływie godziny spuszcza albo oddzielnie, albo téż mięsza z piérwszą brzeczką. Po otrzymaniu tym sposobem drugiéj brzeczki otrzymuje się zupełnie w taki sam sposób trzecią, którą używa się na wyrób tak zwanego podpiwka (*Nachbier*, *Schöps*, *Heinzeln*, *Dünnbier*, *Covent* albo *Convent*); mniéjwięcéj z 1 szeffla słodu wyrabia się 30—40 maass piwa. Pozostały osad obléwa się jeszcze raz wodą, a otrzymany ztąd wyciąg wraz z brejowatą massą, jaka się tworzy z mączystych części słodu i osadza w słodzinach (tak zwany *Malzteig*), używa się do wyrobu okowity lub octu, a nawet chleba. Słodziny używają się na pożywienie dla bydła.

Warzenie piwa na gęsto czyli na kaszę t. j. według metody bawarskiéj, w żadnym razie nie jest metodą racyjonalną. Wielokrotne wyczerpywanie brzeczki wymaga wiele pracy, a nie przyczynia się do zupełnego wytrawienia słodu, jak to w ogólności sądzą. Z drugiéj znów strony skutkiem zawysokiéj temperatury, część diastazy utraca swą najważniejszą własność, a przez to nietylko, że się nie przyspiesza przemiany mączki na dekstrynę i dekstrozę, ale nawet niéma pewności czy wszystka weszła w reakcyję. Ci, którzy piwowarstwo starają się oprzéć na pewnych racyjonalnych podstawach, oświadczają się przeciw metodzie bawarskiéj, niesłusznie zbyt często zachwalanéj z tego względu, jakoby skutkiem powtórnego gotowania brzeczka była więcéj zabezpieczoną od kwaśnienia; a daléj, że skutkiem powtórnego warzenia, brzeczka zawiéra więcéj dekstryny i przez to nawet słabe piwo staje się trwalszém i t. d. Aby zaś pokryć wady téj metody zalecają do zarabiania kaszy używać wody ciepłéj (na 60°—65° C.), albowiem w tym razie wystarcza już tylko jednorazowe gotowanie, aby osiągnąć temperaturę potrzebną do zcukrzania. Mniemanie, jakoby piwa przygotowane według metody odwarowéj zawierały więcéj dekstryny, niż wyrabiane za pomocą metody wyciągowéj, nie za-

sługuje na uwzględnienie, gdyż J. Gschwändler (1868 r.) otrzymał niemal odwrotne wypadki, t. j. znalazł w piwie otrzymaném według metody odwarowéj 6,2% dekstryny, a w otrzymaném według metody wyciągowéj (infuzyjnéj) 6,68 proc.

Metoda szwabska (auf Satz brauen).

Metoda szwabska czyli augsburgsko-norymbergska (*auf Satz brauen*) używana w Szwabii i Frankonii (w Augsburgu, Ansbachu, Erlangen, Norymberdze, Kulmbachu i Kitzingen) różni się dosyć znacznie od poprzedniéj metody. A mianowicie przy postępowaniu szwabskiém brzeczka zawierająca wiele dekstryny, otrzymana przez zarobienie słodu zimną i piérwsze zalanie ciepłą wodą, spuszcza się dla powstrzymania dalszego zcukrzenia. Na 7 szeffli zeszrótowanych słodzin używa się 30—35 eimerów zimnéj wody, a po upływie około 4 godzin spuszcza się $^2/_3$ téj brzeczki do zbiornika (granda), w którym przechowuje się jako tak zwany zimny war (*kalter Satz*). Dla ułatwienia wyciągania, słód równo się rozgarnia w kadzi, a przez ten czas w kotle zagrzéwa się do zawrzenia świéżą wodę przeznaczoną do piérwszego zaparzenia słodu (na 7 szeffli słodu 48 eimerów wody). Skoro woda zawrzała, doléwa się ją do zaciéru, dopóki temperatura w kadzi nie dosięgnie 50°—52°. Tę robotę Niemcy nazywają „Annebeln." Następnie do wody pozostałéj w kotle przeléwa się ze zbiornika zimny war, który zawiera w swym roztworze dekstrynę, dekstrozę, diastazę i białko, które ścinając się klaruje wodę, lecz przytém diastaza ulega zniszczeniu. Słodziny w kadzi zaparzone gorącą wodą, pozostawia się przez kwadrans, a następnie otwiéra kran i szybko spuszcza brzeczkę z ponad słodzin, którą jako piérwszy war ogrzéwa się w kotle do zawrzenia. Ciecz z kadzi dlatego należy szybko wypuszczać, aby przestrzeń między dnami była jak najprędzéj pustą; poczém kran się zamyka. Wtedy bowiem, podczas gdy piérwszy war w kotle ogrzéwa się do zawrzenia, między dnami kadzi zbiera się klarowna brzeczka, zwana ciepłym warem (*warmer Satz*). Ten war z kadzi przechodzi do zbiornika, a ztamtąd na chłodnicę (*Kühlstock*), na któréj mięsza się od czasu do czasu. Następnie ciecz ogrzéwana w kotle do zawrzenia, przeléwa się do kadzi dopóki temperatura w niéj nie dojdzie 72°—75° C. Ten drugi war napowrót prawie wszystek [1]) przeléwa się do kotła i przy ciągłém mięszaniu gotuje się przez godzinę, a po upływie tego czasu znów przeléwa się ją do kadzi i wtedy nazywa się ona trzecim warem. Przez ten czas tak zwany ciepły war przeléwa się z chłodnicy do kotła i dodaje chmielu, tak jednak, aby się z nim nie mięszał dokładnie. Gdy temperatura w kotle dosięgła 25°—28° spuszcza się brzeczkę (*wird gezogen*) z kadzi, a spływającą z początku mętną napowrót wléwa się do kadzi i dopiéro klarowną zbierającą się w zbiorniku przeléwa na chmiel znajdujący się w kotle. Wtedy dopiéro ogrzéwa się silniéj kocioł i wszystko utrzymuje w łagodném wrzeniu przez $^3/_4$—1 godziny. Następnie brzeczkę zarobioną chmielem spuszcza się na chłodnicę. Wszystko cośmy powiedzieli o metodzie bawarskiéj, odnosi się jeszcze w wyższym stopniu do metody szwabskiéj; opiéra się ona na całkowicie fałszywych podstawach i mogła powstać tylko w takim czasie, gdy jeszcze nie umiano sobie zdać sprawy z chemicznych przemian zachodzących przy wyrobie brzeczki.

Metoda wyciągowa czyli angielska.

Metoda wyciągowa czyli infuzyjna albo angielska tém się odróżnia od metod odwarowych, iż według niéj szróta zarobiona z wodą doprowadza się do temperatury zcukrzenia (70°—75° C.) za pomocą gorącéj wody, bez potrzeby gotowania części brzeczki i w ten sposób powtarza się kilkakrotne wyciąganie (ekstraktowanie) słodzin. Téj metody używają w Anglii, Ameryce północnéj, Francyi, Belgii i niektórych miejscach północnych Niemiec, a także i u nas.

---

[1]) W kadzi trochę się pozostawia żeby jéj niewystudzić.

Wodę używaną do zarabiania szróty ogrzéwa się albo wszystką, albo też część jéj i to w lecie na 50°—60° C., a w zimie na 75° C. Zaciéranie odbywa się w ten sposób, iż do kadzi naléwa się dostateczną ilość wody ogrzanéj jak wyżéj, a następnie dosypuje zeszrótowany słód i zarabia na jednorodną massę. Zaraz po zawrzeniu wody przystępuje się do przygotowania brzeczki. W tym celu za pomocą popa dopuszcza się wrzącéj wody do kadzi, gdzie ostudzona przez wodę użytą do zarobienia słodu, przechodzi przez otwory sitowatego dna i mięsza się ze słodem. Ogrzéwanie się całéj massy do 75° jako najwłaściwszéj temperatury do zcukrzania mączki, następuje bardzo powoli i tym sposobem unika się tworzenia klajstru, który wywierałby szkodliwy wpływ na działanie diastazy. Ponieważ przemiana mączki na dekstrynę i dekstrozę przechodzi dosyć zwolna, dlatego potrzeba brzeczkę przez czas jakiś utrzymywać przy temperaturze zcukrzenia, byle tylko nie zadługo, ponieważ skutkiem tworzenia się kwasu mlécznego (a prawdopodobnie i propionowego), brzeczka stałaby się kwaskowatą. Postęp tworzenia się dekstryny i dekstrozy najłatwiéj można śledzić za pomocą wodnego roztworu jodu (t. j. 0,1 gr. jodu i 0,1 grm. jodku potasu w 100 centim. kub. wody), który początkowo barwi brzeczkę na kolor ciemno-niebieski, następnie czerwono-winny, a w końcu (gdy mączka już całkowicie uległa rozkładowi) nie wywołuje prawie żadnego zabarwienia. Tę próbę robi się w ten sposób, iż do niewielkiéj ilości jodowego roztworu dodaje się 2—3 kropli brzeczki i uważa się powstałe zabarwienie.

Gdy brzeczka pozostawała mniéjwięcéj przez 2 godziny przy temperaturze zcukrzania, wtedy wypuszcza się ją z zaciérnicy, albo do zbiornika, albo do umyślnéj na to kadzi, albo też wprost do kotła zaciérowego (zaciérnika). Po wypuszczeniu piérwszéj brzeczki, zaparza się słodziny wrzącą wodą po raz drugi, aby je możebnie wyciągnąć i ten drugi zaciér również podtrzymuje się przy 75°, lecz już tylko przez ½—1 godziny. Po odciągnięciu téj drugiéj brzeczki, oddala się wierzchnią gęstwę słodzin, a pozostałość zaparza się po raz trzeci. Jasném jest, iż według metody wyciągowéj można otrzymywać różne brzeczki zależnie od liczby zaparzań i ilości użytéj wody, w każdym jednak razie dla otrzymania piwa tychże samych własności, należy wyrabiać brzeczkę téjże saméj mocy. Moc czyli zagęszczenie brzeczki oznacza się za pomocą cukromierza (saccharymetru) K a y s e r a albo B a l l i n g a, który w czystym roztworze cukru pokazuje w procentach ilość rozpuszczonego cukru. Ponieważ B a l l i n g okazał, że roztwory bezwodnego wyciągu słodowego posiadają te same ciężary właściwe, co równo procentowe roztwory cukru, to procenty cukromierza oznaczają zarazem w procentach ilość bezwodnego wyciągu słodowego zawartego w danéj brzeczce. Do celów piwowarskich wystarcza cukromierz z podziałką na 20%—30% (próba piwowarska).

Wyciąg brzeczkowy. Ilość wyciągu czyli ekstraktu, jaka ma się znajdować w danéj brzeczce, aby następnie otrzymać piwo żądanéj wartości, naturalnie zależną jest od tego jakie własności chcemy nadać piwu, t. j. otrzymać go alkoholicznem (mocném) lub ekstraktowém. Ilość ekstraktu słodowego w rozmaitych piwach zmienia się od 4—15 proc., a alkoholu od 2—8 proc. Jak to wypada z tego, co powiedzianém było wyżéj, 1 proc. cukru w brzeczce piwnéj wydaje około 0,5 proc. alkoholu przez fermentacyję alkoholową, ztąd oznaczyć można do jakiego piwa jakiego stężenia potrzeba mieć brzeczkę. Potrzeba np. aby pewien rodzaj piwa zawierał 5 proc. alkoholu i 7 proc. ekstraktu, w takim razie brzeczka przed fermentacyją musi posiadać 17 stopni cukromierza, a piwo zawierające 3,5 proc. wyskoku i 5,5 proc. ekstraktu wymaga brzeczki posiadającéj 12,5 stopni cukromierza.

Gotowanie brzeczki.

c) Gotowanie czyli warzenie brzeczki. Gotowa, lecz nieprzegotowana brzeczka zawiera dekstrozę, dekstrynę (niekiedy niezmienioną mączkę), ciała proteinowe, a mianowicie kléj roślinny, ciała ekstraktowe i sole mineralne. Zależnie od koloru użytego słodu, bywa brunatną lub żółto-brunatną, przyjemnego zapachu i smaku słodkiego. Skutkiem obecności niewielkich ilości kwasu fosfornego, mlécznego i t. d., brzeczka piwna zawsze okazuje słabo kwaśny odczyn, który jednak nigdy nie jest tak mocnym jak przy kwaśnéj brzeczce słodzinowéj, zawierającéj tyle wolnych kwasów (mlécznego, propionowego, a w pewnych warunkach i masłowego), iż można je poznać już za pomocą smaku i zapachu. Gotowanie zatém brzeczki ma na celu jéj zagęszczenie, wyciąganie chmielu, oddzielenie skrzepłych ciał białkowatych, które znacznieby zmniejszały trwałość piwa. Ciała białkowate oddzielają się po części tym sposobem, iż przy temperaturze blizkiéj wrzenia wody ścinają się, a po części zostają strącone przez kwas garbnikowy wyługowany z chmielu. Przez osiadanie białka, brzeczka się znacznie klaruje. W wielu browarach przez dodawanie gipsu do wrzącéj brzeczki starają się całkowicie usunąć z niéj ciała białkowate.

Do gotowania brzeczki używają albo okrągłych głębokich kotłów zaciérowych, albo płaskich kadzi prawie zawsze miedzianych, a tylko bardzo rzadko żelaznych. Najczęściéj kadzie bywają czterograniaste, płaskie i osadzone w ten sposób, iż tylko do połowy swéj wysokości są w ogniu, a górna połowa jest obmurowaną i tym sposobem mniéj wystawioną na działanie ognia. Za pomocą rozmaitego rodzaju ulepszeń starano się o zmniejszenie ilości używanego paliwa. W każdym jednak razie należy na to zwracać uwagę, iż brzeczkę potrzeba ogrzéwać jak najprędzéj.

Przechowywanie chmielu.

Sposób przechowywania chmielu, właściwie jego zastosowanie w piwowarstwie bywa bardzo rozmaite. Sposób dodawania i ilość dodawanego chmielu zależy od dobroci i rodzaju tegoż, od mniejszéj lub większéj zawartości ekstraktu w piwie, a nadewszystko od sposobu przechowywania. Do piw lekkich czyli zimowych (*Schenkbier*), które zwykle bywają spożywane już po upływie 4—6 tygodni, w Bawaryi zwykle używają tylko chmielu starego t. j. z poprzedniego roku, w ilości 2—3 funtów na szeffel (=222 litrów) słodu. Do piwa letniego czyli lagrowego używają tylko młodego chmielu licząc 4—5 funtów na 1 szeffel suchego słodu, jeżeli piwo ma być używaném w piérwszych miesiącach, t. j. maju i czerwcu; a do piw, które mają się pić dopiéro we wrześniu i październiku, obliczają 6—7 funt. chmielu na 1 szeffel słodu, czyli na 1 eimer 1—1,5 funt.

Z pomiędzy części składowych chmielu, które zasługują na uwagę przy wyrobie piwa, w piérwszym rzędzie wypada wymienić ciała goryczkowate (mało znane), które oprócz goryczki nadają piwu jeszcze i narkotyczne własności; następnie kwas garbnikowy, który przy gotowaniu piwa strąca ciała białkowate i tym sposobem nietylko, że przyczynia się do klarowania brzeczki, ale i osłabia zbyt gwałtowną główną fermentacyję, a reguluje pofermentacyję. Olejki eteryczne i żywica z chmielu, również działają powstrzymująco na fermentacyję, a ztąd téż pomagają do przechowywania piwa. Z pomiędzy pozostałych części składowych chmielu, które przy chmieleniu przechodzą do brzeczki, możnaby tu téż wymienić niektóre sole mineralne, jakkolwiek zresztą zupełnie się nié zwraca na to uwagi. Co się tyczy zagęszczenia, jakie należy nadać brzeczce przez gotowanie, to trzeba wiedzieć, iż ona zawsze być musi o pół do jednego stopnia niżéj, t. j. mniéj zagęszczona od tego stopnia, jaki powinien pokazywać cukromierz przy początku fermentacyi, gdyż przez ostygnięcie brzeczka o tyle jeszcze zgęstnieje. Skoro temperatura dosięgnie 90° następuje ścinanie się i zbieranie się białka i to przy metodzie wyciągowéj w znacznie większéj ilości, jak przy metodzie odwarowéj.

Warzenie brzeczki uważa się za skończone, jeżeli w próbce wziętéj, szybko zbierają się pływające w niéj kłaczki, a brzeczka pokazuje się klarowną (*geschieden* albo *gebrochen*). Jeżeli jak to np. przy metodzie wyciągowéj, wypada brzeczkę jeszcze bardziéj zagęszczać, w takim razie przedłuża się gotowanie jeszcze przez 5—8 godzin. Gdy przy gotowaniu chodzi tylko o to, aby się białko ścięło, to w lecie wystarcza na to gotowanie przez $^3/_4$, a w zimie przez jedną godzinę. Chmielu najlepiéj dodawać w rozdrobnionym stanie i to dopiéro wtenczas, gdy białko prawie że się już zupełnie ścięło i zostało zgarniętém. Chmiel naparza się t. j. właściwie wyciąga w ten sposób, że wrzącą brzeczkę albo przepuszcza się na chłodnicę przez tak zwane sito albo przetak chmielowy (t. j. kosz spleciony z wici wierzbowych odartych z kory, albo skrzynie czterograniaste z łat drewnianych, których dno i boczne ściany są wyłożone sitowato podziurawioną blachą miedzianą, albo siatką drucianą) napełniony chmielem, albo gotuje się chmiel z całą brzeczką, albo też kolejno z różnémi jéj częściami, ostatecznie aż nawet i z najsłabszym dobierkiem.

Studzenie brzeczki. d) Studzenie czyli chłodzenie brzeczki, odbywa się w tym celu, aby temperaturę jéj zniżyć do stopnia właściwego dla wywołania fermentacyi alkoholowéj. Przy temperaturze między 25—30° C., brzeczka posiada wielką skłonność do tworzenia kwasu mlécznego i dlatego trzeba oziębiać jak najprędzéj, aby brzeczka znajdowała się jak najkrócéj przy téj szkodliwéj dla niéj temperaturze. Chłodzenie odbywa się w ogólności na tak zwanych chłodnicach (oziębniki, kilsztoki, *Kühlstock*, *Kühlschiff*) i mianowicie od ich dobrego urządzenia zależy obecnie możność otrzymania trwałego piwa lagrowego, nawet w wielu takich miejscowościach, gdzie pierwéj przy nie ulepszoném urządzeniu chłodnic, to było niemożebném.

Chłodnice są to 18—24 centymetrów głębokie, pospolicie czterograniaste, o znacznéj powierzchni naczynia z drzewa lub metalu (żelaza lub miedzi), znajdujące się w miejscach chłodnych, wystawionych na przewiew powietrza. Zwiększenie parowania przez zwiększenie i ruch powierzchni parującéj brzeczki, możebnie suchy stan atmosfery, pogodne niebo i strata cieplika przez ściany chłodnic, znacznie ułatwiają oziębianie brzeczki. Chłodnice drewniane pozwalają tylko na jednostronne studzenie t. j. powierzchnią parującą, gdyż ściany chłodnicy mało się do tego przyczyniają. Za to nierównie korzystniejsze są chłodnice metalowe (żelazne), które i znacznie prędzéj chłodzą, dłużéj trwają i utrzymują się w stanie znacznie większéj czystości. W wielu browarach bawarskich używają jeszcze tego rodzaju studzenia (*Aufkühlen*), iż wrzącą brzeczkę, czerpaną z kotła na chłodnice rozbija się długiemi hakami. Jestto jednak mozolna i długa robota, zajmująca 8—10 godzin. Według panujących wyobrażeń, tym sposobem skutkiem dokładnego zetknięcia całéj massy brzeczki z powietrzem, piwo ma jaboby znacznie więcéj nabierać trwałości i klaru, i w istocie jest rzeczą prawdopodobną, że działaniem powietrza lepiéj osadzają się ciała białkowate. Dla przyśpieszenia chłodzenia należy zwracać pilną uwagę na oddalenie pary wodnéj i przypływ świeżego powietrza, i w tym celu zastosowywa się różnych wentylatorów (przewietrzaczy) t. j. walców z wiatrakowatémi skrzydłami i mięszadeł (*Kührmaschine*). Bardzo dobre są przyrządy do dochładzania (*Nachkühlung*) przy pomocy zimnéj wody. Najlepszym jednak bez wątpienia środkiem szybkiego dochładzania brzeczki do właściwéj temperatury jest lód, który albo się wprost dorzuca do brzeczki, albo też na pływakach puszcza na jéj powierzchnię; należy tylko na to zwracać uwagę, czy stopień zagęszczenia brzeczki pozwala na rozpuszczanie w niéj lodu; przy jakiéj zaś temperaturze można już zacząć lód dodawać, jestto zależném tylko od warunków czysto ekonomicznych. Zwykle temperatura do któréj trzeba brzeczkę ochładzać, regu-

luje się względem temperatury izby fermentacyjnéj i rodzaju fermentacyi. Doświadczenie wykazało następujące stopnie temperatury, jako najodpowiedniejsze:

Temperatura izby fermentacyjnéj	Temperatura brzeczki przy dolnéj ferment.	przy górnéj ferment.
6— 7° C.	12° C.	15° C.
7— 8° „	11° „	14° „
8— 9° „	10° „	13° „
9—10° „	9° „	12° „
10—12° „	7—8° „	12—11° „

Stopień zagęszczenia tak gotowanéj jak i chmielonéj t. j. zaprawionéj chmielem brzeczki, wyraża się w stopniach cukromierza. W Niemczech (Bawaryi) prawne zagęszczenie gotowanéj i chmielonéj brzeczki wynosi przy 17,5° C. dla piwa lekkiego (zimowego) 10,4—10,8 proc., dla piwa lagrowego 12,3—12,6 proc. Brzeczka na tak zwane piwo bock ma 15—16 proc., na piwo salvator 17—18 proc. wyciągu. Według doświadczeń J. Gschwändlera w Weihenstephan (1868 r.), skład brzeczki jest następujący: I. otrzymanéj według metody odwarowéj; II. brzeczki na piwo bock; III. otrzymanéj według metody szwabskiéj; IV. otrzymanéj według metody wyciągowéj czyli angielskiéj:

	I.	II.	III.	IV.
cukru	4,85	7,10	4,37	5,26
dekstryny	6,24	8,60	7,61	6,68
ciał azotowych	0,79	1,35	—	—
pozostałych części składowych . .	0,41	0,63	0,95	0,70
ciężar właściwy.	1,050	1,073	1,052	1,051
ekstraktu (wprost oznaczonego) .	11,87	17,05	11,98	11,94
„ (według Ballinga) .	12,29	17,68	12,93	12,64

Żółto brunatny szlam (*Kühlgeläger*) osadzający się w chłodnicach, zależnie od sposobu przygotowywania piwa, miewa skład rozmaity. Pochodzący z brzeczki gotowanéj według metody odwarowéj, gotowania na gęsto (*Dickmaischmethode*), składa się pominąwszy listki chmielu, plewki słodowe i t. p. głównie z kwasu chmielogarbnikowego połączonego z glutenem, a niekiedy i z klajstrem krochmalowym, w pomięszaniu ze ściętém białkiem roślinném, które to ciała wydzieliwszy się w kotle, przedostały się z brzeczką do chłodnicy. W świeżym stanie szlam ten wynosi 3—4 proc. oziębianéj brzeczki, a przemyty i wysuszony wynosi 0,5 proc. użytego słodu.

Fermentacyja. III. Fermentacyja brzeczki piwnéj i przechowywanie piwa. Brzeczka piwna po dostatecznem ostudzeniu, jest już gotową do fermentacyi, która albo bywa samowolną (*Selbstgährung*), albo i to najpowszechniéj, wywołuje się ją przez dodanie (*Stellen*) dostatecznéj ilości drożdży. Pierwszy rodzaj t. j. fermentacyja samowolna, występuje natychmiast, skoro brzeczkę pozostawimy saméj sobie, przy właściwéj temperaturze; w tym bowiem razie, zarodki drożdżowe znajdujące się w powietrzu, a szczególniéj w izbach fermentacyjnych, znajdując w brzeczce dla siebie obfity pokarm, szybko się w niéj rozwijają. Téj fermentacyi używają w Belgii, przy wyrobie tak zwanych Faro i Lambik, zawierających wiele kwasu mlécznego. Zwykle jednak fermentacyję brzeczki wywołuje się przez dodawanie drożdży, przez co pomijając zawsze niebezpieczne stadium fermentacyi samowolnéj, odrazu przechodzimy do regularnego i szybkiego przebiegu fermentacyi, którą jednak należy w ten sposób miarkować,

aby nie cała dekstroza rozłożoną została na kwas węglany i alkohol już w naczyniach fermentacyjnych, lecz aby dalszy jéj rozkład następował bardzo powoli dopiéro w beczkach w lodowniach [1]). Do tego celu dochodzi się powstrzymaniem fermentacyi, jużto za pomocą obniżenia temperatury, już téż przez zmniejszenie ilości dodawanych drożdży.

Im wyższą jest temperatura brzeczki i izby fermentacyjnéj, tym mniéj potrzeba dodawać drożdży. Lecz obok temperatury i rodzaj drożdży wywiera wpływ na przebieg fermentacyi. Drożdże powstałe przy wyższéj temperaturze i szybkiéj fermentacyi, także i w brzeczce wywołują prędszy rozkład, niż drożdże wydzielone przy niższéj temperaturze i powolnéj fermentacyi. Pierwsze zbierają się na powierzchni piwa i nazywają się drożdżami górnemi, gdy drugie po spuszczeniu przefermentowanéj cieczy znajdują się na dnie, i dlatego nazywają się dolnémi. Zastosowanie jednego lub drugiego rodzaju drożdży, przy właściwéj do tego niższéj lub wyższéj temperaturze, wywołuje fermentacyję górną lub dolną. Drugiéj mianowicie, t. j. fermentacyi dolnéj używa się w tym razie, gdy idzie o wyrób piwa, któreby można przechowywać przez dłuższy czas, np. piwa bawarskiego, przy którém fermentacyja t. j. właściwie rozkład cukru, zwalnia się tak przez użycie drożdży dolnych, jak i przez obniżenie temperatury piwa. Przeciwnie zaś, fermentacyi górnéj używa się do takiéj brzeczki, która ma jak najprędzéj dostarczyć piwo dobre do picia; zwykle wzbudza się ją w brzeczce, która zawiera wiele cukru (glukozy) i tym sposobem już przez sam częściowy rozkład jego, piwo staje się dostatecznie alkoholicznem, a przez to trwałém. Daléj, ze względu na swój szybki przebieg, używa się téż fermentacyi górnéj przy takich brzeczkach, które z powodu znacznego swego zagęszczenia albo domięszki pewnych ciał, powstrzymujących fermentacyję, np. pochodzących z przepalenia słodu, nawet przy pomocy znaczniejszej ilości drożdży z trudnością ulegałyby fermentacyi (jak to ma miejsce np. przy wyrobie porteru). Fermentacyja dolna czy górna, przechodzi trzy fazy:

1) fermentacyja główna (*rasche oder wilde Gährung*), która występuje wkrótce po dodaniu drożdży, skutkiem rozkładu znacznéj części glukozy, a odznacza się wytwarzaniem nowych drożdży i znacznem podniesieniem temperatury;

2) pofermentacyja (*Nachgährung*), przy któréj, jakkolwiek rozkład glukozy daléj postępuje, to jednak tworzenie się nowych drożdży już się więcéj nie odbywa, tak jak w pierwszéj fazie, a pływające komórki drożdżowe osadzają się i przez to klarują piwo;

3) spokojna, niedostrzegalna fermentacyja, występująca po skończonéj pofermentacyi; odbywa się wprawdzie przy niéj dalszy rozkład glukozy, lecz już nie można dostrzedz tworzenia się nowych komórek drożdżowych.

Fermentacyja dolna. Fermentacyja dolna przy wyrobie piwa bawarskiego tak lekkiego jak i lagrowego jedynie używana, odbywa się w wielkich kadziach fermentacyjnych, zwykle posiadających 1000—2000 litrów objętości, (a według G. Sedlmayera i w wielkich naczyniach szklanych). Dodawanie drożdży odbywa się dwojakim sposobem: albo wprost odrazu dodaje się całą

---

[1]) Dla racyjonalnie prowadzonego piwowarstwa, są bardzo wielkiéj doniosłości rezultaty badań Lermera i Liebiga, według których za dodaniem cukru do roztworu dekstryny zaprawionego drożdżami, rozkłada się większa część dekstryny, podobnie jak cukier na alkohol i kwas węglany. W tym bowiem razie 300 ctm. kub. brzeczki zawierającéj 8,449 grm. cukru, po skończonéj fermentacyi wydały 6,942 grm. alkoholu, gdy ta ilość cukru powinna wydać tylko 4,317 grm. alkoholu. W każdym jednak razie możnaby z A. Schwarzerem przyjąć, iż rozwijające się drożdże działają diastazyjnie i zcukrzają część dekstryny.

potrzebną ilość drożdży do całéj beczki, albo też część beczki zaprawia się drożdżami, a gdy zacznie się w niéj fermentacyja, dolewa się ją do pozostałéj beczki. Według pierwszéj metody (*Trockengeben*), w małéj kadce drożdże dobrze się rozmącają z troszką brzeczki i nalewają do kadzi fermentacyjnéj, w któréj mięsza się je jeszcze za pomocą łopatek. Według drugiéj metody (*Herführen des Bieres*), na 1000 objętości brzeczki dodaje się 6—8 objętości drożdży, następnie mięsza z trzema częściami brzeczki i pozostawia w spokoju przez 6—8 godziu. Skoro przez ten czas rozwinęła się fermentacyja, dolewa się taką brzeczkę do kadzi fermentacyjnéj. Drożdże używane do zadawania, powinny pochodzić z dolnéj fermentacyi, nie być za stare, mieć czysty zapach, dosyć gęstą konsystencyję i pienić się.

Po dodaniu drożdży, fermentacyja przebiega z towarzyszeniem następujących zjawisk: po upływie 10—12 godzin można już zauważyć rozkład dekstrozy po tém, iż wydzielają się pęcherzyki kwasu węglanego, i tworzą pienisty wieniec w około brzegów kadzi. Po upływie następnych dwunastu godzin, wydziela się znacznie więcéj gęstéj piany, która wznosi się w formie skalistych rozpadlin; przy tém odbywa się żywe wydzielanie kwasu węglanego, któremu towarzyszy szczególniejszy zapach (*das Bier steht in den Kräusen*). To silne wytwarzanie piany trwa 2—4 dni, poczém zwolna znika; najpierw brunatnieją najwyższe wyniosłości piany, następnie się zapadają tak, iż ostatecznie cała piana tworzy tylko cienką brunatnawą powłokę, zwaną odskokiem albo chmielnicą, złożoną głównie z żywicowatych i olejkowych ciał składowych chmielu, które podczas fermentacyi głównéj, wydzielają się w stanie wielkiego rozdrobnienia, są białe, a następnie razem zsiąkają się i są przyczyną gorzkiego smaku piany. W téj powłoce znajduje się jednak bardzo mało drożdży, ponieważ kwas węglany nie jest w stanie wynosić do góry pojedyńczo pływających komórek drożdży dolnych. Z rozpoczęciem się fermentacyi, temperatura cieczy się podnosi i o kilka stopni przechodzi po nad temperaturę izby fermentacyjnéj i dopiéro po skończonéj fermentacyi nabiéra tejże saméj temperatury co i otaczające powietrze. Przez tę fermentacyję znika z brzeczki większa część dekstrozy, któréj połowa uchodzi pod postacią kwasu węglanego, a druga połowa przechodzi w alkohol; część zaś rozpuszczonych w brzeczce ciał białkowatych, przez fermentacyję osadza się pod formą drożdży, które są nierozpuszczalne. Samo się przez się rozumie, że cukromierz po ukończeniu fermentacyi, okazuje mniéj stopni jak na początku. Różnica stopni cukromierza wprost zależy od ilości rozłożonéj dekstrozy, i daje pewne podstawy do sądzenia o przebiegu fermentacyi. Dzieląc otrzymaną różnicę przez liczbę stopni cukromierza przed fermentacyją, otrzymujemy ułamek tém większy, im fermentacyja daléj postąpiła. Ten ułamek nazywa się s t o p n i e m p o z o r n e g o p r z e f e r m e n t o w a n i a i rzeczywiście wystarcza do ocenienia przebiegu fermentacyi, gdy idzie o porównanie piw wyrobionych w tenże sam sposób. Jeżeli np. dana brzeczka okazywała przed fermentacyją 11,5 proc. na cukromierzu, a po fermentacyi 5 proc., to różnica wynosi 6,5 proc., które podzielone przez 11,5 proc. wydają 0,565 t. j. że ze 100 części ekstraktu słodowego, pozornie 56,5 proc. rozłożonemi zostały podczas fermentacyi.

Fermentacyja w beczkach i pofermentacyja.

Po skończeniu głównéj fermentacyi, która trwa

dla piwa lagrowego	9—10 dni
„ „ lekkiego zimowego . . .	7— 8 „

sfermentowaną brzeczkę nazywa się młodém piwem (*grünes Bier*, *Jungbier*), skoro zaś przez osadzenie się drożdży piwo się wyklarowało, powiadamy iż jest b e c z k o w é m (*fässig*) t. j. dostatecznie dojrzałém do zlewania w beczki. W tym je-

dnak razie, t. j, przed zlewaniem piwa do beczek, należy zebrać pianę pływającą na piwie.

Drożdże zbierające się na dnie, składają się z trzech warstw, z których średnia jest najlepszą; najniższa składa się z osadu powstałego przy dalszém chłodzeniu piwa, z rozłożonych drożdży i innych zanieczyszczeń a pomięszaną jest z ciałami składającémi cienką warstwę wierzchnią; jeżeli nie można jéj sprzedać, najlepiéj użyć w gorzelni; zaś gęsta średnia warstwa, służy do dalszego zaprawiania brzeczki (*Anstellen*). W niektórych browarach, a mianowicie w takich, które cierpią niedostatek wody, zwykle od czasu do czasu zmieniają drożdże (na kształt płodozmianu w rolnictwie). Piwo lżejsze zlewa się do mniejszych beczek, tak jak piwo letnie czyli lagrowe. Piwem lekkiém zwykle odrazu napełniają się całe beczki, gdy przy piwie lagrowém wiele wywarów rozdziela się między pewną liczbę beczek, aby tym sposobem zatrzeć różnicę ich barwy.

. Beczki służące do przechowywania piwa, zwykle są wewnątrz wylewane smołą (*ausgepicht*), a to w celu utrzymania większéj czystości, albowiem jeżeli beczki nie są wylane wewnątrz smołą, to po wypuszczeniu piwa tworzy się pewna ilość kwasu octowego; z drugiéj znów strony, wylewanie smołą chroni od strat z przeciekania piwa, nadto gdzieniegdzie są jeszcze tego przekonania, że smoła jako zły przewodnik elektryczności, chroni piwo od szkodliwego jakoby jéj wpływu. Piwo przeznaczone do pofermentacyi i przechowywania, należy pomieszczać w piwnicach dobrze oziębionych, t. j. właściwie lodowniach, aby pofermentacyja (czyli fermentacyja wtórna) przebiegała bardzo powoli, i aby piwo mogło się utrzymać aż do nowego warzenia. Do piwa lagrowego t. j. letniego, wybiéra się najzimniejsze piwnice. Dobroć i trwałość piwa w wysokim stopniu zależy od dobrego rozkładu, urządzenia i utrzymywania lodowni. Najlepsze są skaliste lodownie, wykute w granicie, wapieniach pierwotnych (*Urkalk*) albo piaskowcu. Piwnice na płaszczyznach muszą być opatrzone dachem, nie może do nich przesiąkać żadna woda zaskórna, nie mogą one podlegać żadnym wstrząśnieniom, a południowa ich strona musi być osłoniona drzewami. Zwykle piwnice piwne posiadają liczne oddziały. Dla utrzymania w piwnicach pożądanego zimna, albo we wszystkich nagromadza się lód, albo też tylko w ostatnich oddziałach, zawierających piwo przeznaczone na ostatnie letnie miesiące.

W piwnicach bardzo prędko rozpoczyna się pofermentacyja; początek jéj jest zależnym od jakości piwa spuszczonego do beczek, równie jak i od temperatury piwnicy. Pofermentacyja, którą poznaje się po pojawieniu się na wierzchu beczki w otworze szpuntowym delikatnéj białéj piany, może występować albo zaraz po zlaniu w beczki, albo nawet dopiéro po ośmiu dniach. Jeżeli piwo w beczkach nie chce fermentować, to dodaje się cokolwiek młodego piwa (*grünes Bier*), albo nawet brzeczki przechodzącéj główną fermentacyję (*Krausenbier*). Po skończeniu pofermentacyi, nie zabija się beczek odrazu zupełnie, lecz z początku tylko się lekko zatyka szpuntem. W takim stanie piwa pozostają przez miesiące letnie, i nie prędzéj jak na 14 dni przed spuszczeniem piwa do antałków (ósemek), zabijają się szczelnie szpunty. Potrzeba zaś to czynić dlatego, aby piwo rozpuściło więcéj kwasu węglanego i lepiéj się pieniło. Jeżeliby młode piwo odrazu zlewać do beczek, to ono zawierając jeszcze wiele ciał drożdżowych, nie mogłoby tak długo pozostawać zaszpuntowaném i przy otwieraniu podniósłby się do góry osad z dna i piwoby wymusowało (*das Fass würde aufstehen*). Prężność kwasu węglanego jeszcze znaczniejszą się staje, jeżeli zwiększyć ilość ciał drożdżowych zawartych w piwie a przez dodanie cukru lub brzeczki, naprawiać za daleko posunięte przefermentowanie. Zwykle do tego używa się młodego piwa (*grünes Bier*), znajdującego się w peryjodzie fermentacyi głównéj;

używają go w ilości 4—6 litrów na 1 eimer gotowego piwa. Wtedy fermentacyja wkrótce się na nowo rozpoczyna, a beczek dopóty się nie zaszpuntowywa, dopóki zupełnie nie osadzą się nowo utworzone drożdże. Po czém z zaszpuntowanéj beczki dopiéro po 3—4 dniach przystępuje się do spuszczania piwa w antałki.

Po skończeniu fermentacyi w kadzi, brzeczka według J. G s h w ä n d l e r a posiada następujący skład:

	I.	II.	III.	IV.
alkoholu	2,81	3,38	2,94	3,13
cukru	1,58	2,32	1,46	1,33
dekstryny	4,61	6,91	4,77	4,80
ciał azotowych	0,38	0,74	—	—
pozostałych części składowych . .	0,38	0,40	0,89	0,55
ciężar właściwy	1,022	1,042	1,028	1,026
ekstraktu (wprost oznaczonego) . .	6,57	9,98	6,23	6,13
„ (według Ballinga) . .	6,95	10,38	7,12	6,68

I. Brzeczka otrzymana według metody odwarowéj.
II. „ na Bockbier.
III. „ otrzymana według metody szwabskiéj.
IV. „ „ „ „ wyciągowéj t. j. angielskiéj.

Pasteryzowanie piwa mianowicie eksportowego, praktykuje się obecnie w celu uczynienia go trwalszém. H. K o l b e [1]) w tym celu radzi używać kwasu salicylowego.

Fermentacyja górna. F e r m e n t a c y j a g ó r n a ma zastosowanie przy wyrobie butelkowego piwa w północnych Niemczech, w Alzacyi, Anglii i Belgii. Piwa otrzymywane za pomocą téj fermentacyi, zawsze są mniéj trwałe, niż otrzymywane przy pomocy fermentacyi dolnéj, ponieważ przy wyższéj temperaturze fermentacyja górna rozwija się samowolnie i drożdże zawierają więcéj ciał białkowatych, które z powodu przerwanéj fermentacyi, mniéj zupełnie się osadzają. Powodem, dla którego w niektórych krajach oddają pierwszeństwo fermentacyi górnéj jest to, iż nie jest ona tak ściśle związaną z konieczną potrzebą tak niskiéj temperatury, jak to ma miejsce z fermentacyją dolną, a więc wszędzie, w każdym klimacie i w każdéj porze roku można ją zastosować, i nie potrzeba utrzymywać tak wiele piwa na składzie w lodowniach, jak przy wyrobie piw lagrowych i lekkich o dolnéj fermentacyi. Do piw silnie mussujących (winnych) np. jak berlińskie weissbier albo nasze zwyczajne, można używać tylko fermentacyi górnéj. Piwa angielskie (*ale* i *porter*) możnaby wyrabiać równie dobrze i przy pomocy fermentacyi dolnéj, lecz pominąwszy już, iż klimat Anglii przedstawia trudności pod tym względem, zawierają one tyle alkoholu, ekstraktu słodowego i konserwujących go składowych części słodu i chmielu, iż już za pomocą tańszéj fermentacyi górnéj, można z nich miéć piwa dostatecznie trwałe.

Zewnętrzne objawy przebiegu fermentacyi górnéj, od objawów przebiegu fermentacyi dolnéj, głównie tém się różnią, iż przy fermentacyi górnéj występują one znacznie silniéj i prędzéj po sobie następują; daléj, że drożdże nie tworzą tu na powierzchni piwa takich rozpadlin jak przy fermentacyi dolnéj, lecz duże białe plamy, i występują na powierzchnię w znacznie większéj ilości. Fermentacyję gło-

[1]) Jour. f. pract. Chemie 1875, Bd XI, u. 1 p. 17.

wną przerywa się znacznie wcześniéj i zlewa piwo do beczek, w których pofermentacyja i zupełne osadzanie się drożdży, zwykle odbywa się zaraz w tych samych izbach fermentacyjnych, gdzie się odbywała fermentacyja główna. Do téj ostatniéj używają albo kadzi, albo nawet beczek.

Browar parowy. Wielka korzyść, jaka się okazała z zastosowania pary do różnych przemysłowych zakładów, jak np. do cukrownictwa i gorzelnictwa, dała powód przed mniéj więcéj trzydziestu laty do zastosowania i w piwowarstwie pary, zamiast bezpośredniego ogrzewania. Korzyści z ogrzewania parą w piwowarstwie, pod wielu względami są bardzo znaczne; z aparatu wytwarzającego parę, przy którego konstrukcyi należy zwracać uwagę na jaknajzupełniejsze zużytkowanie paliwa, z łatwością można rozprowadzić gorącą parę gdzie tylko tego potrzeba, temperaturę można regulować łatwo i dokładnie, a nadmiar przybywającego ciepła można odrazu powstrzymać, którą to korzyść, szczególniéj przy wypróżnianiu kotłów łatwo można ocenić. Jeżeli w browarze znajduje się maszyna parowa, to często bezpośrednią parę (*direct*), możnaby zastępować parą z maszyny. Jeżeli para ma służyć tylko do ogrzewania bez współczesnego zagęszczania, to można ją wprost dopuszczać do zaciéru (*Dampfmaische*), lecz woda pochodząca z zagęszczenia dopuszczonéj pary, rozcieńcza brzeczkę. W innym razie ogrzewanie brzeczki odbywa się przy pomocy systemu rur zasilanego parą i pogrążonego w cieczy. Bezpośrednie zastosowanie pary, zaleca się przy metodzie wyciągowéj, gdy przy używaniu metody bawarskiéj, trzeba uciekać się do innych sposobów, i budować kadź podobną do kadzi P e c q u e r a.

Części składowe piwa. Normalne części składowe piwa zrobionego ze słodu i chmielu (wyłączając wszystkie surrogaty słodu i chmielu) są następujące: alkohol, kwas węglany, nie rozłożona dekstroza, dekstryna, składowe części chmielu (olejki i ciała goryczkowe bez kwasu garbnikowego), ciała białkowate, cokolwiek tłuszczu, gliceryny i ciał nieorganicznych, które z jęczmienia i chmielu przeszły do piwa. Kwaśny odczyn, który posiada każde normalne piwo, po oddaleniu kwasu węglanego, pochodzi od kwasu bursztynowego i mlécznego, często téż i śladów kwasu octowego, a prawdopodobnie i kwasu propionowego. Summę wszystkich części składowych piwa, po odciągnięciu wody, Niemcy nazywają G e s a m m t g e h a l t (bogactwo albo moc piwa), a summę części nielotnych E x t r a c t g e h a l t (t. j. cała ilość ekstraktu piwnego). Piwa zawierające wiele ekstraktu słodowego nazywają się pożywnémi (*substantiöse, reiche, fette, vollmundige*); przeciwnie zaś piwa, które zawierają mało ekstraktu a wiele alkoholu, których brzeczka zawierała wiele cukru, a ten przez fermentacyję całkowicie przeszedł na alkohol i kwas węglany, nazywają się chudémi albo mało pożywnémi (*trockne, arme, magere Biere*).

Jeżeli idzie o dokładne chemiczne oznaczenie ilości alkoholu zawartego w piwie, odbywa się to albo przez destylacyję i oznaczenie w destylacie ilości alkoholu za pomocą areometru, albo za pomocą ebulioskopu, albo nakoniec za pomocą waporymetru. Inne metody, mianowicie halimetryczna, są poniżéj opisane. Średnia ilość alkoholu w piwach, jest następująca:

w würzburskiém piwie lagrowém (1874)	3,9—4,2 proc.
„ „ „ zimowém	3,3—4,2 „
„ sztutgardzkiém piwie lagrowém (1865)	4,1 „
„ piwie lagrowém z Culmbach (1865)	4,5 „
„ „ „ „ Koburga	4,4 „
„ „ „Salvator" „ Monachium	4,6 „

w piwie „Bock" z Monachium (1874)	4,2—4,7	proc.
„ porterze (Barkley, Perkins et C., London. 1862) .	5,5—7,0	„
„ piwie Drehera ze Schwechatu pod Wiedniem (1874)	4,2	„
„ „ eksportowém z Ehemann w Kitzingen (1873) .	4,4	„
„ „ ryżowém z Moguncyi (Rheinis. Brauerei, 1870)	3,8	„
„ „ eksportowém z Weihenstephan (1873) . . .	3,24	„
„ „ saskiém (Waldschlöschen pod Dreznem 1870)	3,6	„
„ „ „ Felsenkeller „ „ „	3,9	„
„ „ „ Feldschlösschen „ „ „	3,5	„
„ „ „ Reisewitzer Actien Brauerei pod Dreznem (1870)	3,7	„
„ „ strasburgskiém (1871)	4,2	„
„ „ pilzeńskiém (1873)	3,5	„
„ „ Tivoli pod Berlinem (1872)	4,2	„
„ „ z czeskiego browaru pod Berlinem (Böhmische Brauerei)	3,9	„
„ „ z browaru Liesing pod Wiedniem (1873) . .	3,7	„
„ „ dubeltowém kopenhagskiém (1874) podług C. Himly	2,1	„

Ilość kwasu węglanego w piwie wynosi 0,1—0,2 proc., ilość dekstrozy zależnie od stopnia sfermentowania piwa, wynosi (według Prandtla 1868) od 0,2—1,9 proc., a według Gschwändlera ilość dekstryny wynosi 4,6—4,8 proc. Stosunek cukru do dekstryny nie jest stałym. Co do ilości i natury ciał białkowatych zawartych w piwie, pomimo licznych doświadczeń jeszcze nic pewnego nie wiemy. Przypuszczając, iż ekstrakt słodowy zawiera 7 proc. ciał białkowatych, to według Mulder a teoretycznie wypada, iż piwo powinno ich zawierać 0,56 proc. A. Vogel (1859 r.) znalazł, że 1 bawarski maas (=1,069 litra) piwa, przecięciowo zawiera 1—1,2 grm. azotu, a Feichtinger przeciwnie (1864 i 1870 r.), iż ilość azotu w rozmaitych piwach monachijskich waha się między 0,467 do 1,248 grm. w 1 maassie bawarskim. Daléj Feichtinger okazał doświadczeniem, iż azot zawarty w piwie aż do *minimum* (z drożdży i chmielu), pochodzi tylko z rozpuszczonych ciał białkowatych słodu. Z kwasów zawartych w piwie znajdują się tylko właściwe kwasy fermentacyjne, a mianowicie kwas bursztynowy, octowy i mléczny, który występuje w cokolwiek większych ilościach, tylko w pewnych szczególnych rodzajach piw, a mianowicie niektórych belgijskich, i tak zwaném Gose (piwo pszeniczne z dodatkiem słodu) wyrabianém w Saksonii. Prawdziwe piwa bawarskie albo całkiem nie zawierają kwasu garbnikowego, albo tylko nieznaczne ilości. Ciała nieorganiczne napotykane w piwie, były często przedmiotem obszernych badań. Martins przy oznaczaniu ilości popiołu w bawarskiém piwie lagrowém, znalazł na 1000 części piwa 2,8—3,16 cz. popiołu, który $^1/_3$ zawierał potażu, $^1/_3$ kwasu fosfornego i $^1/_3$ magnezyi, wapna i krzemionki.

Co się tyczy ekstraktu zawartego w piwie, to poprzestać musimy na następujących wypadkach, otrzymanych przez J. Gschwändlera i C. Prandtla (1868 r.). Znaleźli oni przecięciowo w 100 częściach:

piwa zimowego monachijskiego	5,5—6,0	proc. ekstraktu
„ lagrowego „	6,1	„ „
„ zimowego (Würzburg)	4,6	„ „
„ lagrowego „	4,4	„ „

piwa „Bock" (Monachium)	8,6—9,8	proc. ekstraktu
„ „Salvator" (Monachium)	9,0—9,4	„ „
„ ryżowego (Rheinisches Reisbier) . . .	7,3	„ „
porteru (Barkley, Perkins et C. London) . .	5,9—6,9	„ „
piwa szkockiego (Scotsh Ale z Edynburga) . .	10,0—11,0	„ „
„ Burton Ale	14,0—19,29	„ „

W saskiém piwie lagrowém według H. F l e c k a (1870), a mianowicie w piwie Waldschlöschen było 4,8 proc., Felsenkeller 5,4 proc., Feldschlösschen 5,9 proc. i w piwie z Reisewitze Actienbrauerei 6 procentów ekstraktu.

Według A. V o g e l a (1865 r.) 100 części ekstraktu zawierają 3,2—3,5 proc. popiołu, a 100 cz. popiołu zawierają 28—20 proc. kwasu fosfornego. Litr piwa zawiera 0,57—0,93 gramów kwasu fosfornego. C. H i m l y z Kiel (1874) znalazł 0,056—0,088 kwasu fosfornego (rezultat z rozbiorów 15 gatunków piwa).

L e r m e r podaje (1866 r.) następujące analizy piw monachijskich:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
ciężar właściwy	1,02467	1,0141	1,01288	1,0200	1,02678	1,03327	1,0170
ekstraktu	7,73%	4,93%	4,37%	4,55%	8,50%	9,63%	5,92%
alkoholu	5,08—	3,88—	3,51—	4,41—	5,23—	4,49—	3,00—
ciał nieorganicznych . . .	0,28—	0,23—	0,15—	0,18—	—	—	—
azotu na 100 cz. ekstraktu .	11,15—	8,71—	12,19—	8,85—	—	6,99—	—
azotu na 100 cz. piwa . .	0,87—	0,43—	0,53—	0,39—	—	0,67—	—

I. Bockbier; II. piwo letnie; III. Weissbier; IV. białe „Bockbier" (górno sfermentowane piwo pszeniczne): wszystkie cztery z tak zwanego K. Hofbräuhaus; V. Bockbier (*Spatenbräu*); VI. piwo „Salvator" i VII piwo zimowe (*Löwenbräu*).

Popioły z pięciu tych piw zawierają:

	I.	II.	III.	IV.	V.
tlenku potasu . . .	29,31	33,25	24,88	34,68	29,32
tlenku sodu . . .	1,97	0,45	20,23	4,19	0,11
chlorku sodu . . .	4,61	6,00	6,56	5,06	6,00
tlenku wapnia . . .	2,34	2,98	2,58	3,14	6,21
magnezyi	11,87	8,43	0,34	7,77	7,75
tlenniku żelaza . .	1,01	0,11	0,47	0,52	0,84
kwasu fosfornego . .	34,18	32,05	26,57	29,85	29,28
kwasu siarczanego .	1,29	2,71	6,05	5,16	4,84
kwasu krzemnego .	12,43	14,12	7,70	2,86	8,01
piasku	0,83	0,67	2,30	5,20	6,27
węgla.	0,49	0,81	0,40	0,65	0,28
	100,33	101,47	98,03	99,08	98,91

Próby piwa. Piwo jako napój pożywny i jako artykuł obszernego handlu, jest ważnym przetworem i dlatego już oddawna szukano środków, za pomocą których możnaby oznaczać względną wartość różnych jego gatunków. Wszystkie próby podawane dotąd w tym celu, objęto pod nazwą prób piwa i wymagano od nich aby były łatwe do zastosowania, i dawały dostatecznie dokładne rezultaty. Ilość alkoholu, ekstraktu i kwasu węglanego zawartego w piwie, służy do ocenienia dobroci, jakkolwiek dobroć piwa jest bardzo zależną i od części składowych ekstraktu, a mianowicie od dekstryny i ciał pochodzących z chmielu, a daléj i od związków powstałych obok alkoholu, podczas fermentacyi alkoholowéj (kwas bursztynowy

i gliceryna), nie mówiąc już o surrogatach słodu (cukrze z mączki, syropie cukrowym, melassie, dodawanéj glicerynie i t. d.), które przy ścisłém badaniu piwa muszą być téż uwzględnione.

Próby piwa opierają się w części na fizycznych, w części zaś na chemicznych jego własnościach. Do pierwszych należy zaliczyć smak, zapach, kolor [1]), gęstość, klarowność (przezroczystość i blask), ciężar właściwy, współczynnik załamania światła, zachowanie się piwa przy wylewaniu, zdolność musowania (pienienia się). Do chemicznych zaś prób piwnych należy oznaczenie ważniejszych jego części składowych, a mianowicie kwasu węglanego, alkoholu, ekstraktu i wody.

Próba Ballinga. P r ó b a p i w a B a l l i n g a (za pomocą cukromierza). Po oddaleniu kwasu węglanego przez kłócenie i przelewanie piwa, oznacza się jego ciężar właściwy za pomocą cukromierza (areometru) lub jakimkolwiek innym sposobem. Następnie wygotowywa się piwo aż do połowy, rozcieńcza wodą do pierwiastkowéj ilości (co do wagi) i w tak otrzymanéj cieczy powtórnie oznacza ciężar właściwy, który jest większym od znalezionego przedtém. Z różnicy tych ciężarów oznacza się ilość alkoholu. Ponieważ przy fermentacyi ze 100 części ekstraktu słodowego, tworzy się 50 części alkoholu, ztąd przez podwojenie znalezionéj ilości alkoholu, otrzymuje się ilość ekstraktu słodowego, jaka była konieczną do otrzymania znalezionéj ilości alkoholu. Dodając do téj ilości, ilość ekstraktu słodowego zawartego w piwie, otrzymuje się całą jego ilość, jaka się znajdowała w brzeczce przed fermentacyją.

Przy fermentacyi brzeczki piwnéj, zmniejsza się jéj ciężar właściwy, po części z powodu iż ubywa ekstraktu, a po części i z tego powodu, że tworzy się gatunkowo lżejszy alkohol i różne rozpuszczone ciała osadzają się pod postacią drożdży, szlamu i t. d. To zmniejszanie się ciężaru właściwego czyli attenuacyja oznacza się albo za pomocą bezpośredniego ważenia, albo za pomocą cukromierza. Zwykle liczbę stopni cukromierza znalezioną po uwolnieniu piwa od kwasu węglanego, oznacza się przez m, a ilość ekstraktu słodowego zawartego w brzeczce, przez p. Odejmując od p liczbę stopni cukromierza t. j. m, otrzymujemy $p—m$, czyli p o z o r n ą a t t e n u a c y j ę, która musi być tém większa, im daléj postąpiła fermentacyja. Według tego ilość alkoholu zawartego w piwie, ma się w prostym stosunku do pozornéj attenuacyi. Współczynnik alkoholowy a, przez który należy mnożyć pozorną attenuacyję wyrażoną w stopniach cukromierza, aby otrzymać co do wagi całą ilość alkoholu A zawartą w piwie, znajduje się za pomocą doświadczenia i jest tém większy, im wyższy był stopień pierwotnego zagęszczenia brzeczki. Według tego więc ilość alkoholu zawartego w piwie t. j. $A=(p—m)a$. Dla brzeczki zawierającéj 6—30 proc. ekstraktu, współczynnik a wzrasta od 0,4079—0,4588; wynajduje się go zaś za pomocą powyższego równania, jeżeli znamy pozorną attenuacyję i ilość alkoholu A, gdyż $a = \frac{A}{(p—m)}$, tak jak znów odwrotnie, otrzymawszy ilości p i m w stopniach cukromierza, przy pomocy współczynnika a znajdujemy ilość alkoholu w procentach na wagę. Jeżeli pewną ilość piwa zagotować dla odpędzenia alkoholu, a następnie dodać tyle wody, aby ciężar téj mięszaniny równał się pierwotnemu ciężarowi piwa, to otrzymujemy tym sposobem ciężar właściwy roztworu

[1]) W ostatnich czasach szczególniejszą uwagę zwrócono na kolor i oznaczenie jego mocy; tym sposobem powstała właściwa kolorymetryja piwa, która polega na porównaniu barwy piwa z normalnym roztworem jodu (12,7 grm. jodu w 1 litrze) rozcieńczonego wodą do tego stopnia, iż barwa jego równa się barwie piwa, i na wyznaczeniu ilości jodu w tak rozcieńczonym roztworze. (Porówn. C. L e y s e r „Jahresbericht d. chem. Technologie". 1869. str. 467).

ekstraktu piwnego, który Balling oznacza przez n. Różnica zaś między ilością ekstraktu w brzeczce t. j. p, a ilością ekstraktu w piwie t. j. n będzie $p-n$, czyli rzeczywista attenuacyja, która pomnożona przez współczynnik alkoholowy rzeczywistéj attenuacyi t. j. b, daje również ilość alkoholu zawartego w piwie, wyrażoną w procentach na wagę t. j. $A=b(p-n)$, a ztąd współczynnik $b=\frac{A}{(p-n)}$. Odejmując od pozornéj attenuacyi $(p-m)$ rzeczywistą attenuacyję $(p-n)$, otrzymujemy różnice attenuacyi, t. j. d, czyli

$$d=(p-m)-(p-n) \text{ albo}$$
$$d=n-m.$$

Wartość na d otrzymuje się, jeżeli od liczby stopni cukromierza, oznaczających ilość ekstraktu w piwie t. j. n, odjąć ilość stopni cukromierza piwa pozbawionego kwasu węglanego, t. j. m; d jest tém większe, im piwo zawiera więcéj alkoholu. Współczynnik pomnożony przez różnicę attenuacyi, dający w procentach (co do wagi) ilość alkoholu A, nazywa się współczynnikiem alkoholowym dla różnic attenuacyi i oznacza się przez c, a znajduje się z następującego równania:

$$c=\frac{A}{(n-m)}$$

c przecięciowo wynosi 2,24. Przy pomocy c można z różnicy attenuacyi z góry obliczyć ilość alkoholu zawartego w piwie nawet wtedy, gdy nie znamy ilości ekstraktu słodowego zawartego w brzeczce. Attenuacyja pozorna podzielona przez attenuacyję rzeczywistą, daje stosunek (iloraz) attenuacyi t. j. $q=\frac{p-m}{p-n}$, za pomocą którego można obliczyć współczynnik attenuacyi pozornéj, t. j. a i pierwotną ilość ekstraktu zawartego w brzeczce t. j. p. Piérwszy to jest a otrzymuje się dzieląc współczynnik attenuacyi rzeczywistéj przez odpowiedni wykładnik attenuacyi. Jeżeli np. współczynnik dla różnicy attenuacyi przyjmiemy równy 2,24, to podwoiwszy otrzymaną z obliczenia ilość alkoholu, znajdujemy ilość ekstraktu zawartego w brzeczce, z któréj obok kwasu węglanego powstała ta ilość alkoholu. Dodając zaś do tego ilość ekstraktu jeszcze zawartego w piwie, otrzymujemy tym sposobem w procentach w przybliżeniu całą ilość ekstraktu, jaka znajdowała się w brzeczce. Znalazłszy tym sposobem w przybliżeniu wartość na p, otrzymujemy wtedy za pomocą odpowiednich tablic Ballinga, wykładnik attenuacyi t. j. q, przyczém ułamki większe od 0,5 liczą się za jedność, a mniejsze od 0,5 opuszczają się. Znalazłszy nakoniec pierwotne zagęszczenie brzeczki t. j. p, znajdujemy wtedy ilość alkoholu (w procentach na wagę) zawartego w piwie, za pomocą równania na rzeczywistą attenuacyję t. j. $A=(p-n)b$. Jeżeli stopień sfermentowania wynosi 9,75 t. j. (16,29—6,54) stopni cukromierza, to otrzymujemy $\frac{9,75}{16,29}=0,542$.

Areometryczne analizy piwa. W najnowszych czasach A. Metz podał areometryczną metodę rozbioru piwa, która zdaje się że wyruguje z użycia wszystkie inne próby piwa. Najpierw przez kłócenie oswobadza się piwo od kwasu węglanego, a następnie za pomocą czułego areometru oznacza się jego ciężar właściwy przy 17° C. Przyrząd A. Metz'a pozwala na dokładne odczytanie podziałki aż do czwartéj cyfry dziesiętnéj i tym sposobem ułatwia bezpośrednio zastosowanie tablicy Ballinga, podającéj ilość ekstraktu. Następnie z tegoż piwa uwolnionego od kwasu węglanego, odlewa się w półlitrową kolbkę dokładnie 500 centymetrów kubicznych i w kociołku dodanym do przyrządu, wygotowywa się do je-

dnéj trzeciéj dla odpędzenia alkoholu. Po oziębieniu, zagęszczoną ciecz napowrót zléwa się do kolbki, a kociołek popłókuje wodą i dopełnia się nią do pierwotnego znaku; przyczém naturalnie zwracać na to należy uwagę, aby temperatura cieczy również jak na początku wynosiła 17° C. Wtedy po dokładném jéj skłóceniu, oznacza się znów ciężar właściwy i z tych obydwóch oznaczeń oblicza się ilość ekstraktu i alkoholu zawartych w piwie. Następujący przykład posłuży nam do wyjaśnienia metody M e t z'a, należy wiedzieć jednakże, że ciężar właściwy w tym razie oznacza ciężar jednego centymetra kubicznego danego ciała, wyrażony w grammach. Według tego więc, ciężar właściwy piwa albo roztworu ekstraktu przy 17° C. w porównaniu z wodą przy téj saméj temperaturze (z tablicy B a l l i n g a) jest wyrażeniem w grammach ciężaru jednego centymetra kubicznego (titrometrycznego). Jeżeliśmy np. przed doświadczeniem znaleźli że:

s ciężar właściwy piwa . . . . . = 1,0189
Σ ciężar właściwy piwa wygotowanego od alkoholu i rozcieńczonego wodą do pierwotnéj swéj obiętości . . . . . = 1,0250

to można z tego oznaczyć ilość ekstraktu i ilość alkoholu, a to w następujący sposób:

1) Ilość ekstraktu. Obydwa otrzymane oznaczenia ciężaru właściwego piwa wyrażają, że jeden titrometryczny centymetr kubiczny piwa waży:

przed odgotowaniem alkoholu . 1,0189 grm.
po odgotowaniu „ . 1,0250 „

Według tablicy B a l l i n g a, ciężarowi właściwemu 1,0250 odpowiada 6,244 procentów ekstraktu. A zatém w jednym centymetrze kubicznym piwa odgotowanego od alkoholu i rozcieńczonego do swéj pierwotnéj objętości było $\frac{1,0250 \times 6,244}{100} = 0,064001$ grm. ekstraktu. Lecz taż sama ilość ekstraktu znajdowała się téż i w jednym centymetrze kubicznym czyli w 1,0189 grammach piwa, a zatém według tego w 100 grammach piwa znajdować się będzie E grammów ekstraktu t. j.

$$E = \frac{100 \times \frac{1,025 \times 6,244}{100}}{1,0189} \text{ czyli}$$

$$E = \frac{1,0250 \times 6,244}{1,0189}$$

czyli używając ogólnego wyrażenia

$$E = \frac{\Sigma \times (\text{liczba proc. ekstraktu według tablicy B a l l i n g a})}{s}$$

Ztąd E t. j. ilość ekstraktu zawartego w piwie równa się Σ t. j. ciężarowi właściwemu odgotowanego piwa, pomnożonemu przez liczbę procentów ekstraktu odpowiadającą temu ciężarowi (znalezioną w tablicach), a podzieloną przez ciężar właściwy piwa t. j. s.

2) Obliczenie ilości alkoholu. Dla oznaczenia ilości alkoholu zawartego w piwie za pomocą ciężarów właściwych, najprościéj byłoby z tablicy wyna-

leźć taki ciężar właściwy, jakibyśmy otrzymali, gdyby wygotowane piwo zamiast do pierwotnéj objętości, rozcieńczyć do pierwotnéj wagi. Jeżelibyśmy wygotowane piwo zamiast do pierwotnéj objętości rozcieńczyli wodą do pierwotnego ciężaru, to taka sama ilość ekstraktu, jaka w pierwszym razie znajdowała się w jednym centymetrze kubicznym, znajdowałaby się teraz w 1,0189 grm., ponieważ w obu razach ta ciecz pochodziła z jednego i tegoż samego piwa, a 1,0189 grm. wyraża wagę jednego kubicznego centymetra piwa. Ta zaś ilość ekstraktu według poprzednich obliczeń wynosiła 0,064001 grm., a ilość ekstraktu wyrażona w procentach, naturalnie będzie znów takaż sama, jak znaleziona powyżéj, to jest $E = \frac{100 \times 0{,}06401}{1{,}0189} = 6{,}281$, ponieważ porównywamy teraz taką samą ilość (co do wagi) wygotowanego piwa jak przedtém świeżego. Daléj zaś za pomocą tablicy Ballinga znajdujemy, iż taka ilość ekstraktu odpowiada roztworowi, którego ciężar właściwy jest 1,0252, który w tym razie oznaczony przez S, wyraża nam szukany ciężar właściwy wygotowanego piwa, jakibyśmy otrzymali, gdyby po wygotowaniu rozcieńczyć go do jego pierwotnego ciężaru, zamiast do jego pierwotnéj objętości. Tym więc sposobem mamy

s = ciężar właściwy piwa = 1,0189 (znaleziony)

S = ciężar właściwy piwa po wygotowaniu i rozcieńczeniu do pierwotnego ciężaru (znaleziony za pomocą obliczenia) = 1,0252.

Tym sposobem w zupełności powracamy do dawnéj metody i otrzymujemy ilość alkoholu

$$A = \frac{P}{S}, \text{ gdzie } P = \left(\frac{s}{S}\right);$$

zwracając się zaś do podanego przykładu i podstawiając wartości dla s i S, otrzymujemy $A = \frac{P}{1{,}0252}$ a że $P = \frac{s}{S} = \frac{1{,}0189}{1{,}0252} = 0{,}9939$; ztąd $A = \frac{\frac{1{,}0189}{1{,}0252}}{1{,}0252} = \frac{0{,}9939}{1{,}0252}$ a że według tablicy Owne s'a stosunkowi $P = \frac{s}{S} = 0{,}9939$ odpowiada ilość alkoholu 3,47 proc., ztąd $A = \frac{3{,}47}{1{,}0252} = 3{,}38$.

Więc aby znaleźć ilość alkoholu zawartego w piwie, przedewszystkiém wynajduje się w procentach ilość zawartego w nim ekstraktu. Następnie w tablicy Balinga szuka się ciężaru właściwego, odpowiadającego téj znalezionéj ilości, t. j. ciężaru właściwego wygotowanego piwa, po rozcieńczeniu do pierwotnego ciężaru czyli S, przez tenże dzieli się s t. j. ciężar właściwy nie odgotowywanego piwa (lecz po uwolnieniu od kwasu węglanego) i za pomocą tablicy Owne s'a wynajduje P t. j. liczbę procentów alkoholu, odpowiadającego ciężarowi właściwemu, równemu otrzymanemu ilorazowi $\frac{s}{S}$. Następnie wartość otrzymaną dla P dzieli się znów przez wartość dla S, a iloraz wyraża już w procentach (na wagę) ilość alkoholu zawartego w piwie. Widzimy więc, że przy użyciu metody Metza, rachunek jest bardzo prosty i postępowanie w porównaniu z poprzedniém jest nierównie prostsze. Skład piwa użytego w powyższym przykładzie przedstawia się w następujący sposób:

ekstraktu . .	6,28
alkoholu . . .	3,38
wody	90,34
	100,00 części [1]).

Proba Fuchsa. Hallymetryczna próba piwa. Ta metoda podana przez Fuchsa, dziś już zresztą prawie nigdzie nie używana, polega na tém przypuszczeniu, iż piwo zostało wyrobioném tylko ze słodu i chmielu, i na tym fakcie, iż 100 części wody prawie niezależnie od temperatury, rozpuszcza 36 części czystéj soli kuchennéj, t. j. w stosunku 2,778 : 1; a nakoniec i na tém, iż woda rozpuszcza tém mniéj soli kuchennéj, im więcéj zawiera alkoholu, ekstraktu słodowego i t. d. Tym więc sposobem oznaczywszy ilość soli rozpuszczonéj w danéj ilości piwa, możemy znaléźć ilość zawartéj w niém wody. Do zmierzenia ilości pozostałéj nierozpuszczonéj soli kuchennéj, służy tak zwany hallymetr (fig. 232), zbudowany z dwóch rurek szklanych, jednéj węższéj i drugiéj znacznie szerszéj, razem ze sobą spojonych w formie lejka. Węższa rurka jest opatrzona podziałką, któréj każdy większy stopień odpowiada 5 granom (=0,30 gram.), a mniejszy 1 granowi (=0,06 gram.) oczyszczonéj soli kuchennéj. Przy wszystkich próbach hallymetrycznych należy na to zwracać pilną uwagę, aby zawsze używać soli jednakowo sproszkowanéj (t. j. na proszek jednakowéj grubości) i aby przez utrząsanie zebrać go do jak najmniejszéj objętości, t. j. aby tym sposobem, o ile można równe ilości co do wagi zajmowały równe objętości. Dlatego też sproszkowaną sól kuchenną należy przesiewać przez delikatne sitko druciane, a przesianą sól przechowywać w słoikach ze szlifowanemi korkami.

Fig. 232.



Próba hallymetryczna składa się z dwóch doświadczeń. Za pomocą pierwszego doświadczenia oznacza się obok kwasu węglanego prawie cała ilość wody i cała zawartość piwa (t. j. alkohol, ekstrakt i kwas węglany); w drugiém zaś doświadczeniu, ilość samego ekstraktu, po odciągnięciu któréj od całéj zawartości piwa (*Gesammtgehalt*) bez kwasu węglanego, znajdujemy ilość alkoholu z odpowiednich tablic, gdyż bezpośrednio otrzymana cyfra, oznacza nam nie bezwodny alkohol, lecz zawierający pewną ilość wody. Do każdéj próby używa się 1000 granów (= 62,5 grammów) piwa, do którego do kolbki dosypuje się 330 granów (= 20,46 grammów) odsianéj soli i oznacza się ciężar kolbki. Następnie lekko zatkaną kolbkę przy częstém mięszaniu ogrzewa się na kąpieli wodnéj do 38°; po 6—10 minutach zdejmuje się ją z kąpieli, wypędza z niéj kwas węglany za pomocą wdmuchiwania powietrza i po ostudzeniu oznacza ciężar po raz drugi, a strata na wadze oznacza ilość kwasu węglanego, która w dobrych piwach wynosi 1,5 grana. Daléj kolbkę zatyka się palcem, odwraca, aby nie rozpuszczoną sól zebrać do szyjki i wszystko przelewa się do hallymetra. Wtedy nie rozpuszczona sól zbiera się

[1]) Zupełne przyrządy, w przenośnych pudełkach, do wykonywania próby piwa według metody Metza, wyrabia i puszcza w handel J. Greiner mechanik w Monachium.

w rurce z podziałką, a osadzanie się jéj ułatwia się przez lekkie wstrząsanie i pochylanie przyrządu. Skoro objętość soli już się więcéj nie zwiększa, z liczby stopni jaką zajmuje, znajduje się liczbę granów, którą należy odjąć od 330, aby znaleźć ilość wody, jaka była potrzebną do rozpuszczenia znalezionéj tym sposobem ilości soli.

P r z y k ł a d. Jeżeli 1000 granów (62,5 grammów) piwa rozpuszczają 330—18=312 granów soli kuchennéj, to zawierają one 866,6 granów wody, albowiem

$$\frac{36 : 100 = 312 : x}{x = 866{,}6}$$

zaś 1000—866,6=133,4 oznacza zawartość czyli moc piwa, t. j. razem ilość kwasu węglanego, alkoholu i ekstraktu. Jeżeli zaś kolba przy ogrzewaniu straciła na wadze 1,5 grana, to moc piwa wynosi 133,4—1,5=131,9 granów. Druga część próby przedewszystkiém ma na celu oznaczenie ilości ekstraktu. W tym celu odważa się w kolbce 1000 granów piwa i wygotowuje z niego połowę t. j. 500 granów, przez co całkowicie odchodzi kwas węglany i alkohol. Następnie dodaje się 180 granów soli kuchennéj i postępuje jak powyżéj, a przypuszczając iż znaleźliśmy, że rozpuściło się 180—20=160 granów soli, wypada nam 444,4 granów wody, albowiem

$$\frac{18 : 50 = 160 : x}{x = 444{,}4}$$

pozostałe zaś 500—444,4=55,6 granów, oznacza ilość ekstraktu. A odejmując od całéj mocy piwa t. j. 133,4 granów tę ilość ekstraktu i ilość kwasu węglanego, otrzymujemy 133,4 — 55,6 — 1,5 = 73,3 granów, t. j. ilość wodnego alkoholu, któremu według tablic właściwych do téj próby, odpowiada 42,27 granów bezwodnego alkoholu, a 34,03 grn. wody (w połączeniu). Według téj próby zatém, 1000 części badanego piwa składa się:

z kwasu węglanego . . .	1,50
„ swobodnéj wody . . .	866,60
„ wody w połączeniu . . .	34,03
„ ekstraktu	55,60
„ alkoholu	42,27
	1000,00

Nakoniec raz jeszcze zwracamy na to uwagę, iż zastosowanie próby hallymetrycznéj traci całe swoje znaczenie, jeżeli do wyrobu badanego piwa używano gliceryny i cukru z mączki.

Produkty poboczne i odpadki browarne. Z pomiędzy produktów pobocznych otrzymywanych przy warzeniu piwa, s ł o d z i n y są najważniejszemi. 100 części suszonego słodu, przecięciowo dostarczają 133 części wilgotnych słodzin, które po wysuszeniu do stopnia suszonego słodu, wynoszą 33 części. Słodziny używają się na pokarm dla bydła. Oprócz łupinek i drzewnika, słodziny zawierają jeszcze niezmieniony jęczmień, tłuszcz i ciała białkowate, od których obfitości zależy ich wartość. Słodziny otrzymane z jednego z browarów w Monachium z wywaru piwa letniego (według metody bawarskiéj) z jęczmienia dwurzędowego, miały następujący skład:

	wilgotne	wysuszone w powietrzu	wysuszone przy 100° C.
wody	74,71	7,28	—
popiołu	1,06	3,87	4,18
drzewnika	3,06	11.22	12,10
tłuszczu	1,70	6,23	6,72
pożywnych ciał azotowych	6,26	22,89	24,71
„ „ bezazotowych	13,21	48,51	52,29
	100,00	100,00	100,00

Kiełki zesłodowanego jęczmienia, które przecięciowo wynoszą 3 proc. suszonego słodu, są ciałem bardzo pożywném, zawierającém wiele ciał białkowatych, a według rozbiorów Schevena, Way'a i Lermer'a (z jęczmienia węgierskiego) okazały następujący skład:

	Scheven	Way	Lermer
wody	7,2	3,7	10,72
popiołu	6,8	5,1	6,91
drzewnika	17,0	18,5	—
ciał białkowatych	45,3	48,9	32,40
pożywnych ciał bezazotowych	23,6	23,8	49,97
	99,9	100,0	100,00

Osad z chłodnicy, który po części używa się do gorzelni a po części na karm, wynosi 3 proc. warzonéj brzeczki. Tak zwany dobierek (*Glattwasser*) t. j. bardzo słaby podpiwek używa się w gorzelniach do rozcieńczania lub chłodzenia brzeczki, albo też na wyrób octu. Przy zastosowaniu metody bawarskiéj, dobierek zawiera niekiedy 4—8 proc. ekstraktu, a przy metodzie wyciągowéj (infuzyjnéj), tylko 2—3 procentów. Wierzchni szlamik (*Obertaig*), osadzający się na wierzchu słodzin, używa się w części do gorzelni, a w części do pieczenia chleba.

Drożdże tworzące się przy fermentacyi piwnéj, używają się do wyrobu piwa, jakkolwiek głównie do pieczenia ciasta, w gospodarstwie domowém, w gorzelniach i do wyrobu octu.

W browarach gdzie używają drzewa za materyjał opałowy, jeszcze i popiół drzewny zasługuje na uwagę, jako produkt poboczny. Jeden sążeń drzewa pozostawia 15—20 funtów popiołu.

Opodatkowanie piwa. Opodatkowanie piwa, jeżeli ma odpowiadać zasadom technologii i gospodarstwa, powinno być tego rodzaju, aby z równą sprawiedliwością uwzględniało interes piwowarów, jak wymagania publiczności i interes państwa. Opodatkowanie piwa nie powinno przeciążać piwowarów, powinno dostarczać publiczności pewną gwarancyję dobroci wyrabianego piwa, a nakoniec i państwo powinno być możebnie zabezpieczoném od nadużyć piwowarów. Z pomiędzy licznych rodzajów opodatkowania piwa używanych w rozmaitych krajach, najważniejsze są następujące:

1) opodatkowanie słodu
2) „ brzeczki
3) „ piwa

Opodatkowanie słodu. Opodatkowanie słodu jest najwygodniejszém równie dla państwa jak i dla piwowarów. Posiada ono prócz innych tę zaletę, że podatek zostaje pobieranym przed rozpoczęciem warzenia i skutkiem tego

bez żadnéj dalszéj kontroli i pilnowania, nie obciąża właściwego przebiegu fabrykacyi, pozwalając piwowarowi postępować z surowym materyjałem z całą swobodą, jak sobie uważa za najlepsze, przypuszczając iż niema rozporządzeń, przepisujących jaką ilość piwa może wyrabiać z danéj ilości słodu. Podatek od słodu (*Malzaufschlag*) pobiera się albo przy szrótowaniu (jak w Bawaryi i Wirtembergskiém [1]) w rodzaju podatku od mlewa, albo też przed użyciem słodu do warzenia piwa, t. j. przed samém przygotowaniem brzeczki [2]). W Anglii jest opodatkowanym nie słód lecz jęczmień przeznaczony na jego wyrób i to z objętości w stanie napęcznienia. Bez zaprzeczenia opodatkowanie słodu można uważać obecnie jako jednostronne i nieodpowiednie, wiemy bowiem że bez słodu albo właściwie przy cząstkowém jego podstawieniu przez inne ciała zawierające więcéj mączki jak np. nie zesłodowane zboże, kartofle, mączka z kartofli, ryż, sorghum a daléj i cukier z mączki, możemy wyrabiać mniéj więcéj normalne piwo. Dlatego też podtrzymywanie podatku od słodu, pomimo najgorętszéj jego obrony, właściwie można uważać tylko za tamowanie postępu piwowarstwa, jako gałęzi przemysłu opartéj na zastosowaniu fermentacyi, i prędzéj czy późniéj we wszystkich państwach, gdzie jeszcze istnieje podatek od słodu, trzeba będzie koniecznie przystąpić do innéj racyjonalniejszéj metody opodatkowania.

Opodatkowanie brzeczki. Opodatkowanie brzeczki jest najracyjonalniejszém i jedynie sprawiedliwém opodatkowaniem piwa, ponieważ w brzeczce zawierają się wszystkie pożywne substancyje i zawierające mączkę i dekstrynę. Przy téj metodzie trzeba oznaczyć ilość brzeczki i ilość zawartego w niéj ekstraktu. Oznaczanie całéj ilości może się odbywać albo wówczas gdy piwo jest na chłodnicy, albo już w zbiorniku lub w beczkach. Oznaczanie ilości piwa na chłodnicy jest bardzo

---

[1]) W Bawaryi (według prawa z 31 maja 1872 r.) podatek od nieszrótowanego słodu, bez różnicy suchego czy skrapianego wodą, od 1 hektolitra wynosi 2 floreny i 20 kr. baw. (4 marki). Jako przykład wielkości niektórych browarów niemieckich, wymieniamy tu produkcyję i podatek opłacany z browaru Drehera w Schwechacie pod Wiedniem i G. Sedlmayer'a w Monachium. Dreher 1871 r. wyprodukował 480,000 hektolitrów piwa, z czego opłacił podatku od słodu 3,000,000 franków, a Sedlmayer w r. 1866 wyprodukował 262,000 hektolitrów piwa, z którego opłacił podatku 1,000,000 frankow.

Akcyjny browar w Monachium, produkuje rocznie 280,000 hektolitrow piwa, z których opłaca podatku prawie 1,100,000 franków.

W Bawaryi podatek od słodu wynosił (netto) przecięciowo:

w r.	1819—1825	po	8,600,000 marek
„	1831—1837	„	9,800,000 „
„	1843—1849	„	10,700,000 „
„	1855—1861	„	13,100,000 „
„	1861—1867	„	17,200.000 „
„	1870	„	17,000,000 „

W roku 1873 przerobiono słodu w bawarskich browarach 4,910,496 hektolitrów, piwa za 180,000,000 marek. W 1872 r. przerobiono słodu 4,448,555 hektol., w 1873 r. wywarzono zimowego piwa 4,851,337 hektol., letniego 5,773,992 hektol., wyborowego piwa (Luxusbier) 386,971 hektol. i 239,620 hekt. białego piwa.

[2]) Według prawa z dnia 4 czerwca 1868 r., w byłym Związku północno-niemieckim z każdego centnara słodu lub szróty pobierano podatku 2 marki Prawo dla piwowarów z czerwca 1872 r. w granicach związku celnego niemieckiego (z wyjątkiem Bawaryi, Wirtembergskiego, Badeńskiego, Alzacyi, Lotaryngii i turyngskich okręgów Ostheim i Königsberg) postanawia: § 1, podatek od zbóż, ryżu i zielonego krochmalu (*grüner Stärke*), który zawiera przynajmniej 30 proc. wody, na 2 marki od centnara, od mączki 3 marki, od wszelkiego rodzaju cukru 4 marki, od syropów wszelkiego rodzaju 3 marki, od wszelkiego rodzaju surrogatów słodu 4 marki. Jednakże co się tyczy tego ostatniego punktu, to pozostawionem jest radzie związkowéj (Bundesrath) zmniejszać ten podatek za pomocą rozporządzeń, względnie do dobroci wywaru, z zastrzeżeniem wszelako przyzwolenia rady państwa (Reichstag).

trudném. przedstawia ono wówczas wielką powierzchnię i najmniejsza niedokładność w oznaczeniu wysokości, sprowadza już bardzo znaczne różnice. Mierzenie ilości brzeczki w ogólnym zbiorniku (*Sammelkufe*, *Zusammengussstock*) jest lepsze; nadto ponieważ znajduje się w niéj brzeczka zmięszana z licznych chłodnic, ztąd szczególniéj nadaje się do oznaczenia przeciętnéj ilości ekstraktu w brzeczce. Z ogólnego zbiornika brzeczka przechodzi do beczek fermentacyjnych, a podczas tego może się odbywać kontrola i dokładne oznaczenie ilości brzeczki. Oznaczenie ilości ekstraktu odbywa się za pomocą cukromierza. Przy oznaczaniu brzeczki tym sposobem, jest niemożebną żadna manipulacyja na niekorzyść państwa, lecz za to na szkodę publiczności. Zabezpieczenie z téj strony, właściwie nie należy już do akcyzy piwnéj, lecz do policyi (*Bierkieser*, *Bierprober*).

Opodatkowanie gotowego piwa. Opodatkowanie już gotowego piwa nigdzie dotąd się nie używa, jest ono porównaniem ilości piwa z chłodnicy, z kadzi fermentacyjnych i z beczek, i jest w każdym razie środkiem bardzo zabezpieczającym od nadużyć ze strony piwowarów.

Gorzelnictwo.

Wyrób alkoholu w różnych państwach ma rozmaite cele, znaczenie, podstawy, odbywa się z różnych materyjałów, i jest obłożony różnémi podatkami. Wszystko to wywiera stanowczy wpływ na kierunek i sposób wyrobu alkoholu.

Przepędzając ciecz zawierającą alkohol, otrzymujemy w odbieralniku wodę i alkohol, a w retorcie pozostają części nielotne. Destylacyja alkoholicznych cieczy nazywa się wypalaniem albo pędzeniem, a oddestylowana mięszanina wody i 40 do 50 proc. alkoholu, nazywa się okowitą. Destylaty bogatsze w alkohol nazywają się spirytusem albo wyskokiem (*Weingeist*). Wyrób okowity nazywa się wypalaniem albo pędzeniem okowity, czyli gorzelnictwem. Przedtém w niektórych krajach (a u nas w niektórych miejscach i dziś jeszcze), głównym celem wypalania okowity był wyrób wódki, obecnie jednakże zastosowania spirytusu do różnych gałęzi przemysłu, a mianowicie do perfumeryi, wyrobu lakierów, do ekstraktów i t. d. nadały gorzelnictwu inny kierunek, i obecnie przeważnie z okowity otrzymuje się spirytus i jako taki puszcza w handel.

Od czasu gdy wyrób spirytusu stał się zadaniem przemysłu na wielką skalę, udoskonaliła się znacznie budowa przyrządów, służących do tego celu; zużytkowano wszystkie naukowe zdobycze, by ze surowych materyjałów (kartofli, buraków, zbóż i t. d.) w jak najkrótszym czasie otrzymać największą ilość mocnego alkoholu, oddzielić alkohol od wody i pozostałości zużytkować na pokarm dla bydła.

Alkohol i jego ważne w technice własności. Alkohol (w chemiczném znaczeniu) ma formułę empiryczną C_2H_6O, a budowę cząsteczkową $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$, jest on cieczą bezbarwną, wodnistą, bardzo ruchliwą, c. wł. 0,792, wrze przy 78,3° C. Ponieważ woda pod tém samém ciśnieniem wrze przy 100°, to z temperatury wrzenia danego spirytusu, można oznaczyć ilość zawartego w nim alkoholu. Pomiędzy 0° i 78,3°, alkohol rozszerza się o 0,0278 swéj objętości. Ponieważ rozszerzalność alkoholu stosunkowo jest 3½ raza większa niż wody, to ten szczególny stosunek daje się również jak inne użyć do alkoholometryi. Daléj, prężność alkoholu przy 78,3° dorównywa ciśnieniu atmosfery, kiedy prężność wody dopiéro przy 100° wynosi 76 ctm. rtęci, a ztąd można oznaczać ilość alkoholu w danym roztworze wodnym, przez porównywanie prężności par przy oznaczonéj temperaturze (waporymetr). Alkohol jest łatwo zapalny

i płonie blado niebieskawym nie kopcącym płomieniem. Przy paleniu alkoholu wydziela się 7183 jednostek ciepła. Chciwie przyciąga wodę (na tém polega jego zastosowanie do przechowywania pokarmów i preparatów anatomicznych) i mięsza się z wodą we wszystkich stosunkach. Przy tém mięszaniu następuje zmniejszenie objętości (podniesienie się ciężaru właściwego) i wydzielanie ciepła. Mięszając 53,9 objętości bezwodnego alkoholu z 49,8 objętościami wody destylowanéj, otrzymuje się nie 103,7 objętości, lecz tylko 100 objętości mięszaniny.

Alkohol jest rozczynnikiem dla żywic (na tém opiera się wyrób lakierów, kitów i niektórych preparatów farmaceutycznych), dla olejków eterycznych, tego rodzaju roztwory stanowią tak zwane wody pachnące (woda kolońska), likiery, wódki, a niekiedy i ciecze do palenia, np. roztwór olejku terpentynowego w alkoholu. Alkohol rozpuszcza kwas węglany. Własność ta szczególniéj ważna przy wyrobie napojów burzących (musujących).

Działaniem środków utleniających, alkohol najpierw przechodzi w aldehyd, następnie w kwas octowy (patrz wyrób octu) i nakoniec w kwas węglany i wodę. Alkohol nie rozpuszcza soli kuchennéj (z téj własności korzysta się przy próbach hallymetrycznych). Działaniem kwasów na alkohol tworzą się rozmaite etery. Kwas siarczany zależnie od stężenia, ilości i czasu trwania reakcyi, tworzy kwas etylo-siarczany, eter etylowy, lub węglowodór ciężki (*Etylen*). Kwas solny tworzy chlorek etylu (C_2H_5Cl). Niektóre organiczne kwasy jak masłowy i szczawiowy, łączą się wprost z alkoholem, tworząc odpowiednie etery mięszane (masłan etylu i szczawian etylu); największa liczba kwasów organicznych, łączy się również z alkoholem, lecz dopiéro za pomocą kwasu siarczanego lub solnego. Alkohol jest przyczyną odurzających własności wszystkich napojów spirytusowych.

Materyjały surowe do wyrobu spirytusu.

Materyjały surowe służące do wyrobu spirytusu. Alkohol otrzymywany fabrycznie, jest zawsze produktem fermentacyi alkoholowej, a wyrób jego rozpada się na trzy główne działy:

1) wyrób cieczy zawierającéj cukier;
2) fermentacyja téj cieczy;
3) wydzielenie alkoholu przez destylacyję.

W ogólności powiedzieć można, iż wszystkie substancyje zawierające cukier, lub dostarczające alkohol przez fermentacyję używać można do wyrobu spirytusu.

Wszystkie materyjały używane do wyrobu spirytusu, albo już zawierają utworzony alkohol lub cukier trzcinowy i dekstrozę, albo działaniem diastazy lub rozcieńczonych kwasów, mogą przechodzić w dekstrozę; do takich ciał mianowicie należą: krochmal, inulin, lichenin, ciała pektynowe i drzewnik.

Surowe materyjały służące do wyrobu spirytusu, można rozdzielić na trzy grupy:

1) ciecze, które odbyły już fermentacyję, zawierające gotowy już alkohol, który z nich potrzeba tylko wydzielić przez destylacyję; tu należy wino, piwo, jabłecznik;

2) stałe lub płynne substancyje, zawierające cukier, jużto jako cukier trzcinowy, dekstrozę, lewulozę, jużto jako cukier mléczny. Tu należą: buraki cukrowe, marchew, trzcina cukrowa, kukurydza, perz, owoce pestkowe i ziarnczakowe (mianowicie śliwki, wiśnie i figi), jagody (winne jagody, jarzębina, jałowiec), melony i dynie, owoce kaktusów, marzanny, melassy z fabryk cukru trzcinowego i z buraków, wytłoczyny z winogron, miód i mléko;

3) wszystkie substancyje nie zawierające ani alkoholu ani cukru, lecz których części składowe dają się zamienić na cukier, a mianowicie na dekstrozę. Te części składowe cukrujące się są: krochmal, inulin, lichenin, ciała pektynowe i drze-

wnik; ciała te znajdują się w ilościach odpowiednich do wyrobu spirytusu w następujących materyjałach:

a) w korzeniach i bulwach, kartoflach;

b) w zbożach: życie, pszenicy, kukurydzy, ryżu, jęczmieniu, owsie;

c) w ziarnach strąków: grochu, soczewicy, bobu, wyki, łubinu; daléj, w kasztanach, żołędziach, gryce, prosie;

d) w substancyjach drzewnikowatych: w drzewie (trociny), papierze, słomie, sianie, liściach, mchach i porostach;

4) w przyszłości może być iż przybędzie jeszcze jedna grupa materyjałów surowych do wyrobu, lecz właściwie już mineralnego spirytusu, otrzymywanego syntetycznie. Berthelot 1855 r. wykazał tworzenie się alkoholu z węglowodoru ciężkiego i wody ($C_2H_4+H_2O=C_2H_6O$). Węglowodór ciężki długo kłócony z kwasem siarczanym stężonym, tworzy kwas etylo-siarczany ($C_2H_6SO_4$), który działaniem wody rozkłada się na alkohol i kwas siarczany. Otrzymany alkohol oddziela się od kwasu siarczanego za pomocą destylacyi. Etylen C_2H_4 powstaje z acetylenu C_2H_2 i wodoru, ten zaś ostatni może być otrzymany syntetycznie z węgla i wodoru. Syntetyczne otrzymywanie alkoholu, jeden z techników francuzkich już przed kilku laty próbował wprowadzić do praktyki, jednakże do dziś sposób ten przedstawia tylko naukowy interes.

A. *Otrzymywanie brzeczki alkoholowéj.*

Brzeczka ze zboża. Do otrzymywania spirytusu głównie używają się: pszenica, żyto, i jęczmień. Nigdy nie pędzi się spirytusu z jednego tylko zboża, lecz zawsze z dwóch: pszenicy i żyta, żyta i jęczmienia, bo doświadczenie uczy, że wtedy wydajność jest zawsze większa. Najczęściéj używa się mięszaniny żyta i słodu pszenicznego jub jęczmiennego,albo pszenicy i słodu jęczmiennego. Na jedną część słodu liczy się 2—3 części niezesłodowanego zboża. Przygotowany zaciér albo przerabia się na brzeczkę, podobnie jak przy wyrobie piwa, albo też cały zaciér poddaje się fermentacyi. Téj ostatniéj metody używają w Niemczech i przy niniejszym opisie służyć nam ona będzie za podstawę. W Rossyi i Szwecyi (według prywatnie udzielonych mi objaśnień przez N. Witta) często wyrabiają okowitę bez pomocy słodu, przez odpowiednie zacieranie mąki żytnéj z różnémi ciałami, sprawiającemi tenże sam skutek co i diastaza [1]).

Wyrób brzeczki na okowitę, dzieli się na następujące cztery czynności:

1) szrótowanie. Równie słodowane jak i nie słodowane zboże, przed zacieraniem szrótuje się, a ponieważ przy wyrobie spirytusu nie idzie o otrzymanie klarownéj brzeczki, lecz o dokładną przemianę mączki na cukier, to przedewszystkiém szróta musi być jak najdelikatniejsza. Obecnie w gorzelnictwie używają przeważnie zielonego słodu;

2) zacieranie. Przygotowanie zacieru w gruncie rzeczy jest tu takież same jak w piwowarstwie, jednakże z tą różnicą, że gorzelnik ma na celu najzupełniejszą przemianę mączki w dekstrozę, gdy piwowar część mączki przemienia i na dekstrynę. Zupełne zcukrzenie, a następnie zupełna przemiana dekstryny na alkohol, są możebnémi dopiéro przy dostatecznem rozcieńczeniu brzeczki, a rozcieńczenie to ma pewne granice, których przekroczyć nie można bez obawy zmniejsze-

[1]) Porównaj „Zeitschrift des landwirthschaftl." Vereins in Bayern, 1866. Januar, p. 35.

nia wydajności. Ponieważ w Niemczech po większéj części podatek nie opiera się na ilości wyrobionéj okowity, lecz na objętości kadzi zaciernych, tedy w interesie gorzelników leży jak największe wyzyskanie ich objętości, a ztąd przerabianie jak najbardziéj stężonéj brzeczki. Wymagania więc naukowe są tu wprost przeciwne wymaganiom praktyki; w pierwszym bowiem razie idzie o największą wydajność alkoholu z danéj ilości (co do wagi) materyjału surowego, w drugim zaś—z najmniejszéj objętości wyrobionéj brzeczki. Ztąd daje się osięgnąć korzyść, jaka przy racyjonalném prowadzeniu fabrykacyi jest mniejszą, niż szkoda z opodatkowania. Dopiéro doświadczenie wskazuje drogę, na któréj teoryja z podatkiem, korzyść ze stratą, mniéj więcéj wzajemnie się równoważą. Dawniéj liczono na 1 część szróty 8 części wody, przy tém rozcieńczeniu następowało zupełne zcukrzenie i przefermentowanie, a odpędzenie alkoholu odbywało się z łatwością. Lecz przeciwko tym korzyściom występuje potrzeba obszernych naczyń i znacznéj ilości paliwa, a do tego przybyło jeszcze opodatkowanie objętości brzeczki. Powoli więc trzeba było schodzić z 8 części wody na 6,5, a nareszcie do 3,75 i zarazem przez zupełniejsze sfermentowanie przy mniejszych kosztach, otrzymywać większy wydatek alkoholu. Obecnie zwykle oddają pierwszeństwo stosunkowi 1 : 4,5. Przy stosunku 1 : 3,75 stanowczo następuje strata i w szlempie pozostaje wiele mączki i dekstryny.

3) Chłodzenie i dochładzanie brzeczki. Po skończoném zcukrzaniu trzeba temperaturę brzeczki jak można najprędzéj obniżyć do temperatury odpowiedniéj dla fermentacyi i tworzenia się drożdży. Chłodzenie odbywa się w części w chłodnicach zupełnie w ten sam sposób jak w browarach, a w części za pomocą właściwych przyrządów (oziębialników *Kühlapparate*), które pomagają do odparowywania i w części za pomocą dochładzania zimną wodą i lodem. Temperatura do jakiéj trzeba brzeczkę ochłodzić, reguluje się względnie do temperatury izby fermentacyjnéj i czasu trwania fermentacyi, albowiem używając na to tylko trzech dni, trzeba wyższéj temperatury, niżeli przy fermentacyi czterodniowéj. Po dostateczném ostudzeniu brzeczki, w przecięciu do 23° C. spuszcza się ją do kadzi fermentacyjnych.

4) Fermentacyja brzeczki. Kadzie fermentacyjne najczęściéj bywają z drzewa, lecz niekiedy i z kamienia; pierwsze są lepsze bo trudniéj przewodzą ciepło. Z tegoż samego powodu lepsze są większe kadzie niż małe, rzadko jednak swą objętością przechodzą one 4000 litrów. Zwykle używa się albo zwyczajnych drożdży piwnych (dolnych lub górnych) w stanie lekko płynnéj gęstwy, albo drożdży prasowanych, otrzymywanych za pomocą pras z drożdży piwnych, lub tworzących się podczas fermentacyi brzeczki alkoholowéj. Te ostatnie przed ich zastosowaniem zarabia się letnią wodą. Na 1000 litrów brzeczki alkoholowéj, liczy się 8—10 litrów, a na 3000 litrów brzeczki 15—20 litrów płynnych drożdży piwnych. Zaś drożdży prasowanych używa się na 1000 litrów brzeczki ½ kilogr., a na 3000 litr. 1 kilogr. Ponieważ ani drożdży piwnych ani prasowanych zwykle nie ma się zawsze pod ręką w dostatecznéj ilości, dlatego w wielkich gorzelniach umyślnie przygotowują drożdże. Dodawanie drożdży odbywa się w tenże sposób, jak przy brzeczce piwnéj. Po 3 do 5 godzinach rozwija się fermentacyja, przyczém temperatura podnosi się od 30—32°. Skoro ustaje wydzielanie się kwasu węglanego, cięższe cząstki opadają na dół. To następuje zwykle czwartego dnia i oznacza koniec fermentacyi. Skoro tylko brzeczka dojrzeje, t. j. dostatecznie wyfermentuje, należy natychmiast odpędzać alkohol. Że tu pod nazwą dojrzałości brzeczki nie rozumiemy zupełnego ukończenia fermentacyi, lecz tylko względne, odnośnie do ekonomicznych korzyści, zaledwie zasługuje na wzmiankę.

Zacier z kartofli. Kartofle składają się z 28 proc. ciał stałych (w tém 21 proc. mączki i 2—3 proc. ciał białkowatych) i 72 proc. wody i również jak zboża zawierają mączkę, którą można przemienić na dektrozę, lecz brak im diastazy. Téj ostatniéj nie można w nich wytworzyć nawet przy pomocy kiełkowania. Aby mączkę kartoflaną zamienić na dekstrozę, trzeba albo dodawać słodu, albo traktować ją kwasem siarczanym i zależnie od tego, którego z tych sposobów chcemy użyć, odróżnia się: a) przygotowanie zacieru za pomocą słodu i b) za pomocą kwasu siarczanego. Pierwszy sposób jest najpowszechniéj używany i przedewszystkiem nim się zajmiemy.

Przy wyrobie brzeczki na okowitę, odróżnia się cztery następujące czynności:

1) Przemywanie i gotowanie kartofli. Przed gotowaniem zwykle kartofle muszą być wymyte i oczyszczone od przylegającéj do nich ziemi. Przemywanie odbywa się albo w korytach albo w bębnach. Po wymyciu przystępuje się zaraz do gotowania lub zaparzania kartofli bez poprzedniego ich oskrobywania ze skóry. Pierwéj gotowano kartofle w wodzie, zwyczajnym sposobem, a dziś zwykle uskutecznia się to za pomocą pary.

2) Rozcieranie. Po ugotowaniu, kartofle przesypują się za pomocą pewnego rodzaju wielkiego leja do przyrządów rozcierających, przy czém przypływ pary nie przerywa się zupełnie, lecz tylko zmniejsza dlatego, aby kartofle pozostawały ciągle gorące, ponieważ jak wiadomo, przez oziębianie gotowane kartofle stają się mydłowate, a skutkiem tego trudne do rozcierania i dokładnego, równomiernego rozmięszania z wodą. Wtedy tylko można całkowicie zamienić mączkę kartoflaną na dekstrozę, gdy przyrządy rozcierające dostarczają massę pulchną i mączystą, a nie zbitą i mydłowatą. Najprostszy przyrząd do rozcierania kartofli, składa się z dwóch pustych cylindrów z żelaza lanego, których osie spoczywają w panewkach osadzonych na jednéj podstawie, i za pomocą kół tak są ze sobą połączone, iż przy współczesnym ruchu, obracają się w kierunkach wprost przeciwnych.

3) Zacieranie. Kartofle zacierają się za pomocą słodu w podobny sposób jak zboże. Pierwszeństwo oddaje się słodowi jęczmiennemu, ponieważ on działa najsilniéj i najkorzystniéj, jednakże niekiedy używają téż i mięszaniny słodu jęczmiennego ze słodem żytnim. Słód zielony działa silniéj niż suszony i daje więcéj alkoholu. Stosunek szróty słodowéj do mąki kartoflanéj podają bardzo rozmaity: gdy jedni utrzymują, że na 100 części kartofli wystarcza 2—3 proc. jęczmienia (jako słód), inni żądają aż 10 proc. Jak to często bywa, tak téż i tym razem zdaje się, iż najlepiéj brać średnią ilość, t. j. na 100 cz. kartofli 5 cz. jęczmienia lub słodu suszonego; 100 cz. kartofli (zawierających około 20 proc. mączki) wydają przecięciowo 17,3 cz. bezwodnego wyciągu brzeczkowego, a 5 cz. słodu jęczmiennego wydają 3 cz. takiegoż wyciągu: ztąd ilość spirytusu zależy głównie od tych dwóch materyjałów. Przy zacieraniu brzeczki kartoflanéj na gęsto, dochodzi się do stosunku mąki kartoflanéj do wody 1 : 4,5; 1 : 4 a nawet jak 1 : 3. Jasną jednakże jest rzeczą, iż bierze się w rachunek znaczną ilość wody zawartéj w kartoflach (72—75 proc.)

4) Chłodzenie i dochładzanie (*Ab-und Zukühlen*) odbywa się w tenże sam sposób, jak to poprzednio już było opisaném (przy wyrobie piwa). Na chłodnicy brzeczka ulega zmianom, które po części korzystnie, a po części téż i szkodliwie wpływają na wydajność alkoholu. Do korzystnych zmian wypada zaliczyć zwiększenie się w niéj ilości cukru. Ten fakt, iż brzeczka ostudzona zawiera więcéj dekstrozy, niż przed ostudzeniem, daje się objaśnić tylko obecnością ciał białkowatych, które posiadają własność zamieniania dekstryny na dekstrozę w nie-

zupełnie jzszcze ostudzonéj brzeczce [1]). Inna znów przemiana brzeczki polega na tworzeniu się kwasu mlecznego, który skutkiem działania właściwego fermentu, zawsze powstaje kosztem cukru. Kwas mleczny wytwarza się tém obficiéj, im wolniéj obniżyła się temperatura brzeczki do temperatury fermentacyjnéj. Ztąd najlepszy środek dojścia do tego, aby kwas mleczny tworzył się w tak małych ilościach iżby one nie szkodziły fabrykacyi, polega na jaknajprędszém studzeniu brzeczki. Nadto okazało się, iż kwas siarkawy jest wybornym środkiem zmniejszającym tworzenie się kwasu mlécznego, a ztąd zwiększającym wydajność alkoholu i dlatego zacier zarabia się wodnym roztworem kwasu siarkawego.

W najnowszych czasach rozgotowują kartofle w zaciérnikach o podniesionéj prężności pary (*Vacuum-Maischapparate*). Korzystny wpływ jaki wywiera podniesione ciśnienie pary na ziarnka krochmalu zasadza się na tém, że po usunięciu go (po gotowaniu) ziarnka te zostają rozsadzone, podobnie jak pęcherze napełnione powietrzem pod kloszem maszyny pneumatycznéj. Podług Aleks. Müllera [2]) (1874) korzyść jaka się osięga przy tém postępowaniu nie zależy od mechanicznego działania, lecz od mniejszéj ilości wody, jakiéj potrzeba do zamiany mączki na klajster i od płynności klajstru przy wyższéj temperaturze. W każdym razie wprowadzenie do techniki zaciérników zamieniających mączkę na klajster przy temperaturze wyższéj na 100°, należy uważać za bardzo ważny nabytek w gorzelnictwie. W ostatnich czasach zaciérnik taki o ciągłém działaniu R. Ilges'a [3]) we Wrocławiu, zwraca na się powszechną uwagę.

Zacieranie za pomocą kwasu siarczanego.

Jak to już było wspomniane, przemiana mączki na dekstrozę może się odbywać oprócz za pomocą diastazy, jeszcze i działaniem rozcieńczonych kwasów, a mianowicie działaniem rozcieńczonego kwasu siarczanego. Ten rodzaj przygotowania brzeczki został zalecony przez Leplay'a.

Sposób ten jest następujący: surowe kartofle rozcierają się na gęstwę, którą umieszcza się w obszernéj kadzi, oblewa znaczną ilością wody. Mączka wyswobodzona z rozdartych komórek kartoflanych, osadza się częścią na dnie kadzi, a częścią na roztartéj massie kartoflanéj, a po nad nią zbiera się brudna woda i ciała białkowate, które wraz z wodą należy oddalić za pomocą lewara, ponieważ utrudniałyby działanie kwasu siarczanego. Cieczy téj używa się do zarabiania suchéj paszy dla bydła. Podczas ługowania gęstwy kartoflanéj, w drugiéj kadzi za pomocą pary z kotła parowego ogrzewa się do zawrzenia odpowiednią ilość rozcieńczonego kwasu siarczanego. Na jeden hektolitr kartofli rachują 1,5—2 kilogr. angielskiego kwasu siarczanego rozcieńczonego 3—4 litrami wody. Do tego wrzącego roztworu powoli dodaje się gęstwę kartoflaną i gotowanie prowadzi bez przerwy, dopóki nietylko cała mączka (co łatwo poznać za pomocą wody jodowéj) ale i dekstryna nie zostaną zupełnie zmienione. Wtedy wzięta próba po zmięszaniu z mocnym spirytusem, nie powinna mętnieć i mléczniéć, w przeciwnym ra-

---

[1]) Wszystkie ciała białkowate w pewnym stanie swego rozkładu, posiadają własność przeprowadzania mączki w dekstrozę, a do takich mianowicie należą krew, żółć, substancyja mózgowa, drożdże, białko z kiełkującego jęczmienia, ślina i gnijące mięso. Mulder sądzi, że wyraz „diastaza" można wykreślić z nauki, a podaje na jego miejsce nazwę „Satzmehlumbilder" oznaczającą ciało zmieniające albo przetwarzające mączkę i ze stanowiska chemicznego trudno tu cokolwiekbądź zarzucić, albowiem diastaza nie istnieje jako chemiczny osobnik. W technologii jednakże nazwę tę można bardzo dobrze zatrzymać, tylko wypada pod nią pojmować nie żaden osobnik, lecz ciała białkowate w takim stanie rozkładu, w jakim wywołują przetwarzanie mączki w dekstrozę.

[2]) Porównaj: „Landwirthschaftliches Centralblatt für Deutschland" 1874, p. 252.

[3]) Porówn.: „Jahresbericht" 1874, p. 761.

zie należy gotować daléj. Mniéj więcéj po pięciogodzinném gotowaniu, tworzenie się cukru jest już skończoném. Ciecz przeprowadza się do kadzi o podwójném dnie, a ztamtąd w celu oddzielenia jéj od nierozpuszczonego drzewnika z gęstwy kartoflanéj, spuszcza do innéj kadzi, w któréj zobojętnia się kredą. Następnie, po osadzeniu się gipsu, ciecz spuszcza się do kadzi fermentacyjnéj i po dodaniu drożdży poddaje fermentacyi. O wartości metody Leplay'a praktyka jeszcze nie wypowiedziała swego ostatecznego zdania, a w tém co do dziś wiemy, znajduje się wiele sprzeczności. W ogólności jednak zgadzają się na to, iż metoda ta w rzeczywistości nie wiele przedstawia korzyści; co się bowiem zyskuje na słodzie, to traci na kwasie siarczanym i na paliwie, którego przez kilkogodzinne gotowanie zużywa się znacznie więcéj.

5) Fermentacyja brzeczki kartoflanéj. Dodawanie drożdży do ostudzonéj brzeczki odbywa się tu w tenże sam sposób, jak przy brzeczce ze zboża. Jako ferment używa się téż i tutaj drożdży piwnych. Na 100 kilogr. brzeczki rachują 1—2 litrów gęstych, albo $^3/_4$—1 kilogrm. prasowanych drożdży. W brzeczce kartoflanéj oprócz plewek ze słodu, znajduje się jeszcze delikatnie rozdrobniony drzewnik roślinny (*Zellenstoff*); te ciała podczas fermentacyi zbierają się na powierzchni cieczy i tworzą powłokę czyli tak zwaną deke, z któréj powierzchowności można wnioskować o przebiegu i stanie fermentacyi i odróżnić regularną od nieregularnéj fermentacyi. Piérwsza rozpoczyna się po 3—4 godzinach po dodaniu drożdży i przebiega regularnie w oznaczonym czasie zależnym od temperatury i ilości dodanych drożdży. Przy spokojnym przebiegu téj fermentacyi deka porusza się w właściwy sposób, tak jak gdyby się zwijała w zwój z jednéj strony, gdy z drugiéj znów strony wznosi się na powierzchnię brzeczki (*Gährung mit wälzender Decke*). Niekiedy znów deka wzdyma się w podobny sposób jak rosnące ciasto i dopiéro gdy ujdzie kwas węglany, opada napowrót (*Ebbe* i *Fluth*). Fermentacyja nieregularna bywa odróżniana jako fermentacyja pod deką albo fermentacyja o przerwanéj dece i fermentacyja bez deki (ferment. dzika). Przy fermentacyi pod deką, deka przez cały przebieg fermentacyi, zresztą bardzo często wadliwéj i niezupełnéj, pozostaje nieruchomą; przyczyna tego spoczywa albo w niedokładném przygotowaniu brzeczki i niezupełném zcukrzeniu, albo skutkiem użycia niedostatecznéj ilości drożdży, albo nakoniec z powodu zanizkiéj temperatury brzeczki i lokalu fermentacyjnego. Jeżeli zaś fermentacyja rozwija się zazbyt silnie, deka zostaje rozerwaną i piana wznosi się ponad dekę. Jeżeli nakoniec fermentacyja odbywa się bez deki, to jest znakiem bardzo słabéj fermentacyi, albowiem kwas węglany wydziela się zazbyt powolnie, aby mógł miazgę kartoflaną unosić do góry. Przy normalnym czyli regularnym przebiegu fermentacyja kończy się po 60—70 godzinach i brzeczka jest już gotową do destylacyi.

Spirytus z ryżu i kukurydzy. Obecnie probują wyrabiać spirytus z kukurydzy [1]), a również i z ryżu [2]).

Spirytus z buraków. Przy używaniu do wyrobu spirytusu takich roślin, które zawierają cukier trzcinowy albo dekstrozę, t. j. już gotowe ciała rozkładające się na alkohol, unika się właściwego zacierania t. j. zcukrzania i można odrazu przystępować do fermentacyi, skoro komórki roślinne zostaną rozdarte, a zawarte w nich ciała cukrowe przejdą do roztworu. Ogromna korzyść jaka wypływa dla

---

[1]) Porównaj: „Jahresbericht der Chem. Technologie“ 1861, p. 457; 1868, p. 571; 1869, p. 470.

[2]) Porównaj: „Jahresbericht der Chem. Technologie“ 1869, p. 473.

fabrykujących okowitę z powodu opuszczania procesu zcukrzania, zazbyt uderza w oczy, aby nie usiłowano wprowadzić do wyrobu spirytusu roślin zawierających cukier zamiast obfitujących w mączkę; nie należy jednak zapominać, że w tym tylko razie i takie tylko rośliny cukrowe mogą być do tego zastosowane, które odpowiadają korzystnie warunkom opodatkowania i innym wymaganiom ze stanowiska technicznego i handlowego.

Z pomiędzy roślin cukrowych zasługujących na uwagę jako surowy materyjał do wyrobu cukru, buraki cukrowe zajmują najpierwsze miejsce. Lecz burak cukrowy szczególniéj wtedy nabiéra wysokiéj wartości jako materyjał na spirytus, gdy kartofle się nie obrodzą do tego stopnia, iż takowe głównie muszą być zachowane na pokarm; a daléj, gdy skutkiem spadnięcia cen cukru lub nieprzyjaznych warunków opodatkowania, nie opłaca się z nich wyrób cukru. Otrzymywanie soku z buraków nie jest tak prostém, jakby się zdawało; ponieważ roztarte buraki, pomimo bardzo znacznéj ilości zawartego w nich soku, tworzą bardzo gęstą breję, w któréj zaledwie 4 proc. ciał tworzących miazgę (drzewnika i pektozy), wystarczają do zatrzymania 96 proc. soku. I ta to gąbczasta natura gęstwy buraczanéj przeszkadza do otrzymania dostatecznie stężonéj jednorodnéj brzeczki. Gdyby jednak tę gęstwę udało się doprowadzić do zupełnego przefermentowania, to 100 jéj kilogramów wydałoby około 6 litrów alkoholu, t. j. ilości, która nawet przy najniższych cenach spirytusu dozwalałaby wyrabiać go z buraków. Ponieważ jednak nie można osiągnąć zupełnego przefermentowania brei buraczanéj, ztąd wypada się ograniczyć tylko do przerabiania soku burakowego otrzymywanego przez prasowanie lub maceracyję w podobny sposób, jak przy wyrobie cukru. Stosownie do sposobu otrzymywania soku odróżniają następujące metody:

a) otrzymywanie soku przez rozciéranie,
  a) za pomocą prasy,
  b) za pomocą odśrodkowców;

b) otrzymywanie soku przez maceracyję (przez dializę czyli dyfuzyję) przyczém:
  a) pokrajane buraki ługują się zimną lub gorącą wodą (metoda Siemensa i Dubrunfault'a),
  b) albo ługowanie odbywa się za pomocą ciepłéj szlempy (*Spülicht*) z poprzedniéj destylacyi (metoda Champonnois);

c) według metody Leplay'a (i nieco zmienionéj przez Pluchart'a) pokrajane buraki poddają się wprost fermentacyi, bez wyciągania z nich soku i dodawania drożdży, a powstały spirytus oddestylowywa się za pomocą przegrzanéj pary wodnéj [1]).

Spirytus z odpadków przy wyrobie cukru. Na Antyllach i w Indyjach zachodnich, piana cukrowa, melassy i inne odpadki otrzymywane przy fabrykacyi cukru, poddają fermentacyi, a przefermentowaną ciecz destylują. Wódka w ten sposób otrzymana z rozcieńczonych wodą i sfermentowanych melass z cukru trzcinowego w angielskich kolonijach nazywa się rumem (*Rhum*, *Taffia*), a na Madagaskarze i wyspie Isle de France zowie się Guildive. Porcyje odchodzące zaraz przy początku destylacyi, głównie posiadają właściwy zapach rumu. Przez sfermentowanie i destylacyją piany cukrowéj otrzymuje się bardzo kwaśną wódkę smaku przypalonego, którą zwykle dają czarnym robotnikom i dlatego nazywają ją negerum. W Anglii i w Niemczech wyrabiają ordynarny rum z rozcieńczonéj melassy otrzymywanéj przy wyrobie cukru z buraków, poddając ją fermentacyi za pomocą drożdży, a po 3—4 dniach destylując. Właściwy zapach rumu pochodzi od obecności w nim eteru pewnego kwasu tłuszczowego, a mianowicie eteru pelargonowego.

[1]) Porówn. C. Lintner, Die Rübenbrennereien in Ungarn, München 1871.

Również z melassy wyrabiają i spirytus. Melassa sama przez się z trudnością ulega zupełnemu przefermentowaniu, jeżeli jednak odebrać jéj odczyn alkaliczny i przez gotowanie z rozcieńczonym kwasem siarczanym zawarty w niéj cukier krystaliczny zamienić na niekrystaliczny, to z łatwością można w niéj wywołać zupełną fermentacyję. 100 kilogrm. melassy przecięciowo wydają około 40 litrów okowity. Początkowo nieprzyjemny zapach takiéj okowity po dłuższém jéj przechowywaniu znika prawie w zupełności. Olejki niedogonowe (*Fuselöl*) okowity z melassy z buraków składają się z niewielkiéj ilości alkoholu propylowego, głównie butylowego i amylowego, a daléj zawierają kwas pelargonowy i kaprylowy; nakoniec według najnowszych badań ma się w nich znajdować jeszcze kwas enantowy, kapronowy i waleryjanowy. Pozostałość jaką się znajduje w retorcie po oddestylowaniu alkoholu, używa się do wyrobu węgla szlempowego (porównaj potaż). Dodawanie kwasu siarczanego ma na celu nietylko przemianę cukru krystalicznego w łatwo ulegający fermentacyi cukier niekrystaliczny, lecz przedewszystkiém jeszcze i zabezpieczenie od rozwinięcia się fermentacyi mlécznéj i śluzowéj. Według A. M ü l l e r a dobrze jest kwas siarczany zastępować kwasem fosfornym.

Spirytus z wina i wytłoków winnych. Wyrób spirytusu z wina, szczególniéj praktykuje się we Francyi, a także i w Hiszpanii i Portugalii. Przecięciowo oceniają roczną produkcyję spirytusu winnego we Francyi na 450,000 hektolitrów 85 procentowego, a 400,000 hektolitrów 60 procentowego. Jakość spirytusu oddestylowanego z wina jest zależną od stopnia dojrzałości winogron, od zachowania różnych ostrożności podczas fermentacyi i destylacyi, od mniéj lub więcéj dokładnego zmięszania się lotnych substancyj wina z alkoholem, a nakoniec od starości i rodzaju wina. Świéżo oddestylowany spirytus jest bezbarwny i pozostaje takim, jeżeli go zaraz zlać we flaszki. Ponieważ jednak zwykle przechowują go w beczkach z drzewa dębowego, to rozpuszcza cokolwiek farbnika i ciał ekstraktowych i barwi się żółtawo. Najlepsze rodzaje spirytusu winnego otrzymują się w departamencie Charente; znane one są w handlu pod ogólną nazwą koniaku (*Cognac*) i odznaczają się swoim łagodnym właściwym smakiem korzennym, który nadaremnie próbowano naśladować. Z wytłoczyn winnych i osadu winnego (*Weingeläger*), również wyrabiają spirytus (*Tresterbranntwein*, *Drusenbranntwein*). Szlempa pozostająca po oddestylowaniu spirytusu z wina, zawiera znaczne ilości gliceryny, którą możnaby z łatwością otrzymywać.

B. *Destylacyja przefermentowanéj brzeczki.*

Destylacyja brzeczki. Przefermentowana brzeczka kartoflana jest mięszaniną ciał lotnych i nielotnych. Do piérwszych głównie należy alkohol, woda, trochę kwasu octowego i olejki niedogonowe; do drugich drzewnik, plewy, sole nieorganiczne, ciała białkowate, rozłożone i nierozłożone drożdże, kwas bursztynowy, kwas mléczny, gliceryna i t. d. Lotne ciała powstałe podczas fermentacyi oddzielają się od nielotnych za pomocą destylacyi, a to w ten sposób, iż zamienione w parę, za pomocą oziębienia napowrót się zagęszczają. Jeżeli przefermentowaną ciecz ogrzéwać do zawrzenia, to tworzą się pary złożone głównie z alkoholu i wody, a ciecz otrzymana przez ich zagęszczenie, również składa się z alkoholu i wody.

Woda wrze przy + 100° C. pod ciśnieniem 760 milimetrów.
Alkohol wrze przy + 78,3° C. pod ciśnieniem 760 milimtr.

Ponieważ zatém punkt wrzenia alkoholu różni się o 21,7° od punktu wrzenia wody, zatém możnaby sądzić, iż ogrzewając przefermentowaną brzeczkę do 80°

odpędzilibyśmy wszystek alkohol, a pozostałaby tylko woda. Jednakże jak wiadomo dzieje się inaczéj, punkt wrzenia mięszaniny alkoholu z wodą od samego początku leży powyżéj punktu wrzenia alkoholu, a odchodzące pary stale są mięszaniną wody i alkoholu. Przyczyna tego w części zależy od przylegania cząstek alkoholu do wody, a w części pochodzi od parowania czyli właściwie od prężności par alkoholu i wody. W piérwszym mianowicie razie cząstki alkoholu zostają zatrzymane przez cząstki wody, która tym sposobem przeszkadza przejściu alkoholu w parę przy jego właściwym punkcie wrzenia (t. j. 78,3°). Jeżeli znów z drugiéj strony mięszanina alkoholu i wody ogrzaną została do swego punktu wrzenia, np. 90° C., to większa część alkoholu odchodzi pod postacią pary, ponieważ jego punkt wrzenia znajduje się poniżéj 90°, a nadto wtedy uchodząca para alkoholu porywa i unosi ze sobą cząstki wody w podobny sposób, jak gdyby przez wodę ogrzaną na 90° przeprowadzać strumień suchego powietrza. W tym razie alkohol gra zupełnie tęż samą rolę, przyczém ilość unoszonéj wody jest zależną od temperatury mięszaniny. Ponieważ skład uchodzącéj pary ma się w prostym stosunku do temperatury wrzącéj cieczy, a ilość pary wodnéj zawartéj w mięszaninie témbardziéj wzrasta, im wyżéj wznosi się punkt wrzenia, to przy punkcie wrzenia wody t. j. 100° C. uchodzące pary nie zawierają już nic alkoholu. Przy początku destylacyi para zawiera wiele alkoholu a mało wody, następnie wiele wody a mało alkoholu, a ostatecznie tylko wodę. Dlatego za pomocą destylacyi nigdy nie można całkowicie odddzielić wody od alkoholu i innych lotnych ciał składowych brzeczki, lecz za pomocą przerywania destylacyi we właściwym czasie, otrzymujemy destylat obok niewielkiéj ilości wody zawierający wszystek alkohol, gdy pozostałość (tak zwana przez alchemików flegma) nie zawiera ani śladów tego ostatniego.

Destylat surowy składający się z wody i alkoholu, w Niemczech nazywają luttrem (*Lutter*, *Läuter*, *Lauer*); poddając go nanowo destylacyi t. j. właściwie rektyfikacyi, otrzymuje się okowitę zawierającą coraz więcéj alkoholu, tak, iż ostatecznie przychodzi się do tego punktu, że przez dalsze rektyfikowanie nie można już zwiększyć ilości zawartego w niéj alkoholu. Ostatecznie stężona okowita czyli właściwie już czysty spirytus zawiera wodę tak chciwie zatrzymywaną przez alkohol, iż jéj przez samą destylacyję niepodobna oddzielić, lecz daje się to z łatwością uskutecznić przez dodanie ciał, które chciwiéj łączą się z wodą aniżeli alkohol, jak np. wapna, stopionego chlorku wapnia i t. d. Tym sposobem za pomocą traktowania temi ciałami i następnéj destylacyi, otrzymuje się alkohol absolutny, który jednakże w technice niéma zastosowania przy robotach na wielką skalę. Destylat przechodzący na początku destylacyi luttra czyli surowéj okowity, nazywają w Niemczech Vorlauf [1]), a późniejszy Nachlauf. Okowita dwa razy rektyfikowana zawiéra 50 proc. alkoholu, a przez destylacyją najwyżéj doprowadzoną otrzymuje się tylko alkohol 95 procentowy. Pozostałość po odpędzeniu alkoholu nazywa się szlempą (*Schlempe* albo *Spülicht*).

Destylacyja. Przyrząd destylacyjny do otrzymywania spirytusu w najprostszéj swéj formie składa się zawsze przynajmniéj z czterech części: t. j. kotła (czyli kukurbity), hełma, oziębialnika i odbieralnika do zbierania destylatu.

Kocioł (*Blase*, *Brennkessel*, *Brennblase;* kukurbita, alembik) zwykle bywa z blachy miedzianéj a rzadko z blachy żelaznéj, jest płytki a szeroki, od góry

---

[1]) Vorlauf otrzymywany przy destylacyi surowego spirytusu, według badań Krämera i Pinnera zawiera wiele aldehydu i acetalu.

zamknięty i posiada tylko w środku na samym wierzchu otwór od 12—24 cali w średnicy. Ten otwór jest opatrzony mocną szyją na kilka cali wysoką, na którą nasadza się hełm. Dno bywa albo całkiem płaskie, albo też w środku nieco wygięte na wewnątrz. Do wypuszczania szlempy znajduje się kran osadzony tuż ponad dnem. Nakoniec w górnéj pokrywie znajduje się jeszcze rura służąca do napełniania kotła. Hełm (*Hut*) przeprowadza wydzielające się pary z kotła do oziębialnika. Jakkolwiek w tym celu mogłaby tu wystarczyć zwyczajna rura, to jednakże przy najprościéj zbudowanych przyrządach destylacyjnych lepszy jest hełm obszerny, a to dla tego, że tym sposobem nietylko, że ochrania się destylat od zanieczyszczenia przez zaciér, którego cząstki mogłyby być porywane i przenoszone uchodzącą parą, ale że tym sposobem otrzymuje się też i produkt mocniejszy, albowiem odchodzące pary spotykając obszerną powierzchnię hełmu, ulegają lekkiemu oziębianiu, które utrudnia przechodzenie przedewszystkiém skraplającéj się pary wodnéj. Nakoniec wielkie hełmy przedstawiają jeszcze tę korzyść, iż zwiększają obszar kotła (*Steigraum*), co jest bardzo ważném z powodu znacznego pienienia się brzeczki podczas wrzenia. Ponieważ objętość pary zmniejsza się skutkiem oziębienia, ztąd formę stożkowatą wypada uważać za najodpowiedniejszą dla hełmu. O z i ę b i a l n i k i mają na celu przychodzące z hełmu pary nietylko zagęścić i zamienić na ciecz, ale jeszcze oziębić ostatnią do tego stopnia, aby się z niéj prawie nic nie ulatniało. Oziębialniki nie powinny pozostawiać parze swobodnéj przestrzeni, ponieważ w takim razie z łatwością mogłoby się tam dostawać powietrze, które nasycone parą alkoholową, przez swój ruch powodowałoby znaczną stratę alkoholu. Nakoniec muszą być prostéj, lecz trwałéj budowy i dawać się z łatwością w zupełności oczyszczać. Rury oziębialników są z cyny lub miedzi (rzadko z ołowiu), a do oziębiania używa się zimnéj wody, przy nowszych zaś przyrządach—zaciéru.

Ulepszone przyrządy destylacyjne. Przyrządy destylacyjne, za pomocą których można wprost przy jednorazowéj destalacyi otrzymywać mocną okowitę, zawsze są tak urządzone, że mięszanina par alkoholu i wody przechodząc z kotła do oziębialnika, bezustannie wzbogaca się w alkohol tracąc ciągle wodę, aż w końcu przybywa do oziębialnika już dostatecznie stężona.

Stężanie par czyli wzbogacanie ich w alkohol odbywa się w dwojaki sposób:

1) przez cząstkową destylacyję para wychodząc z kotła przechodzi przez ciecz powstałą ze skroplenia na początku czynności i gdy skutkiem ciągłego przypływu podniesie temperaturę, następuje powtórna destylacyja, przy któréj odchodzące pary stosunkowo zawierają już znacznie więcéj alkoholu, niż przy piérwszéj destylacyi (zasada rektyfikacyi);

2) przez cząstkowe zagęszczanie, pary wychodzące z kotła wielokrotnie spotykają się ze ścianami przyrządu, a przez tego rodzaju chłodzenie można mięszaninę par rozłożyć w ten sposób, że pary lotniejsze t. j. stosunkowo zawierające więcéj alkoholu przechodzą do oziębialnika, gdy para wodna się skrapla (zasada deflegmacyi).

Dawniéj chcąc otrzymać mocną okowitę musiano surowy destylat poddawać wielokrotnéj destylacyi, co pociągało za sobą stratę czasu i paliwa. Obecnie te wszystkie destylacyje odbywają się odrazu w jednym przyrządzie tak, że jesteśmy w możności za pomocą jednorazowéj destylacyi otrzymywać spirytus oznaczonéj mocy, zależnéj od naszéj woli.

W największéj liczbie nowszych przyrządów destylacyjnych możemy odróżnić następujące części:

1) kocioł zawierający przefermentowaną brzeczkę, przeznaczoną do destylacyi;

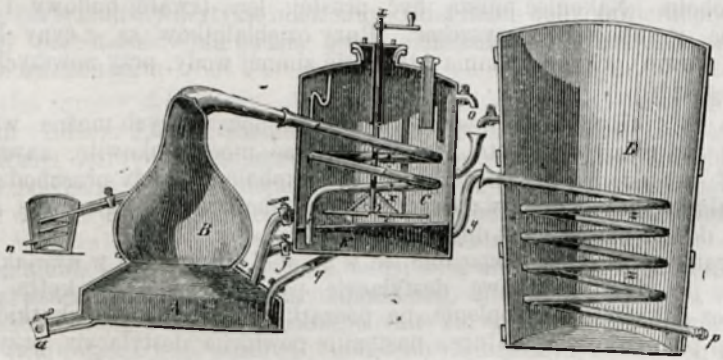
2) dwa oziębialniki, z których piérwszy służy jako rektyfikator, a drugi jest właściwym oziębialnikiem i służy do ostatecznego zagęszczania gotowego produktu;

3) deflegmator (stężalnik), w którym mięszanina par surowych t. j. wychodzących wprost z kotła (pary luttrowe) ulega rozkładowi w ten sposób, że jedna część, a mianowicie zawierająca wiele wody skrapla się i spływa napowrót do kotła, gdy pary zawierające znacznie więcéj alkoholu odchodzą do oziębialnika.

Z pomiędzy przyrządów destylacyjnych używanych w gorzelniach niemieckich i naszych, opiszemy tu tylko przyrządy D o r n a, P i s t o r i u s a, G a l l a, S c h w a r t z a i S i m e n s a.

Przyrząd D o r n a (fig. 233) składa się z kotła *A*, z obszernego hełmu *B*, służącego zarazem jako stężalnik (deflegmator), oziębialnika *D* i znajdującego się między kotłem a oziębialnikiem miedzianego naczynia, które za pomocą drugiego dna rozdzielone jest na dwie części t. j. *C* i *F*. Z tych *C* służy jako podgrzéwacz (*Vorwärmer*) straconém ciepłem, a *F* działa jako rektyfikator (chłodnica luttrowa, *Lutterbehälter*). Mały oziębialnik *n* komunikujący z hełmem *B* pozwala w każdéj chwili na oznaczanie mocy par odchodzących wprost z kotła. Podgrzéwacz *C* jest wypełniony brzeczką do poziomu krana *o* i obejmuje zupełnie tyle

Fig. 233.



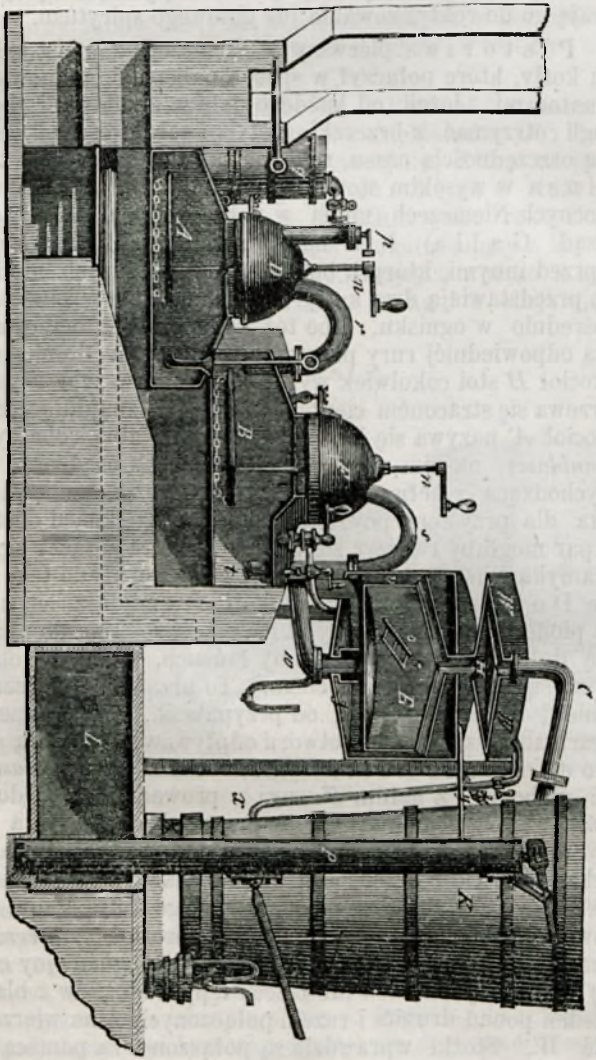
brzeczki, ile jéj jest potrzeba do naładowania kotła *A*. Za pomocą mięszadła *x*, *x* od czasu do czasu mięsza się brzeczkę, aby w niéj równomiernie ciepło rozprowadzić. Pary surowe wychodząc z kotła przechodzą przez wężownicę *i* i tym sposobem zwolna nagrzewają brzeczkę aż do 85° C. Po skończonéj destylacyi szlempę wypuszcza się kranem *a*, a kocioł nanowo napełnia brzeczką z podgrzéwacza. Na początku destylacyi, dopóki brzeczka w podgrzéwaczu jest zimna, to pary przechodzące przez wężownicę *i* skraplają się i ściekają do rektyfikatora *F*; skoro jednak przy dalszéj destylacyi brzeczka ogrzeje się do pewnéj temperatury, to pary przechodzą nie zagęszczone do części *F* i tam ogrzewają do zawrzenia nagromadzony lutter, a pary wytworzone tym sposobem, właściwie pochodzące już z drugiéj destylacyi (rektyfikacyi), przechodzą przez rurę *y* do wężownicy *z z* w oziębialniku *D* i skroplone wypływają przez otwór *p*. Destylacyja prowadzi się dotąd, dópóki destylat zawiera jeszcze przynajmniéj 35—40 proc. alkoholu. Za pomocą małego oziębialnika *n* probuje się czy brzeczka wydziela jeszcze pary alkoholowe.

Jeżeli przy *n* nie otrzymujemy już alkoholu, to destylacyją uważa się za skończoną; kocioł wypróżnia się, następnie za pomocą rury *l* napełnia świeżą brzeczką z podgrzéwacza *C* i destylacyję nanowo rozpoczyna. Lutter czyli surowa okowita zbierająca się w rektyfikatorze *F* spływa rurą *j* albo *q* napowrót do kotła. Jak to z powyższego opisu i rysunku można zauważyć, przyrząd Dorna nie zawiera właściwego stężalnika (deflegmatora) i posiada tylko jeden kocioł destylacyjny i dlatego obecnie używają go dosyć rzadko do odpędzania spirytusu z brzeczki, a głównie używają go do rektyfikowania już gotowego spirytusu.

Przyrząd Pistoriusa. Pistorius piérwszy w Niemczech zamiast jednego zastosował dwa kotły, które połączył w sposób najbardziéj odpowiedni z rektyfikatorami i deflegmatorami. Jeżeli od każdego dobrze zbudowanego przyrządu żądany abyśmy mogli otrzymać z brzeczki nietylko całą ilość alkoholu, ale jeszcze z jaknajwiększą oszczędnością czasu, roboty i paliwa, to przyznać trzeba, iż przyrząd Pistoriusa w wysokim stopniu odpowiada tym wymaganiom. Z tego też powodu w północnych Niemczech (mniéj w południowych, gdzie jest rozpowszechnionym przyrząd Galla) i u nas przyrządowi Pistoriusa oddają pierwszeństwo przed innymi, których budowa w wielu razach nie bardzo się różni. *A* i *B* (fig. 234) przedstawiają dwa kotły: *A* jest kotłem właściwym, który znajduje się albo bezpośrednio w ognisku, albo też co lepiéj jest ogrzewany parą wodną, która za pomocą odpowiedniéj rury przewodniéj dopływa do niego z kotła parowego. Drugi kocioł *B* stoi cokolwiek wyżéj ponad piérwszym i jeżeli nie ogrzewa się parą, to ogrzewa się straconém ciepłem z ogniska znajdującego się pod kotłem piérwszym. Kocioł *A* nazywa się kotłem piérwszym albo roboczym (zaciérowym, ogniowym, *Brennblase*), na nim za pomocą śrub jest osadzony wielki hełm *D*. *p* jest rura wychodząca z hełmu opatrzona klapą bezpieczeństwa, otwierającą się do wnętrza kotła dla przystępu powietrza, skoro przy końcu destylacyi skutkiem skroplenia się par mogłaby tworzyć się próżnia. Rura *p* łączy się z małym oziębialnikiem *q*, zamykanym za pomocą krana, a służącym do tego samego celu, co i w przyrządzie Dorna. W obydwóch kotłach znajdują się mięszadła *m* i *n*, składające się z pionowéj osi opatrzonéj u góry korbą, a na dolnym swym końcu poprzeczną łatą do któréj jest przyczepiony łańcuch, który za obrotem korby po dnie kotła porusza się wstęgowatym ruchem. To urządzenie mięszadeł ma na celu nietylko mięszanie i ochronę brzeczki od przypalenia, ale jeszcze po ukończeniu destylacyi—nagarnianie szlempy do otworu odpływowego. Rura *r* przeprowadza pary luttrowe do drugiego kotła wygrzewacza *B* (*Maischblase*) i zapuszczona jest weń dosyć głęboko. Z hełmu *F* rura *s* prowadzi pary do podgrzéwacza (*Maischvorwärmer*), który podobnie jak w przyrządzie Dorna jest podzielony na dwa oddziały: górny *E* zawiera brzeczkę, a dolny *g* (chłodnica luttrowa) pary, które przez wązkie przejście *v* przechodzą do rektyfikacyjnego przyrządu, a właściwie do stężalnika *H*. Często jeszcze pary z drugiego kotła zanim dostaną się do chłodnicy luttrowéj, przechodzą jeszcze przez trzeci kocioł (*Niederschlagsblase*), nie znajdujący się na opisywanym rysunku. Przyrząd deflegmacyjny czyli stężalnik *H* (*Beckenapparat*) składa się z dwóch lub trzech tępych stożków z blachy miedzianéj, umieszczonych jeden ponad drugim i razem połączonych, a na wierzchu znajduje się naczynie z wodą *W*. Stożki wprawdzie są połączone za pomocą rury, jednakże opatrzone są poprzeczną ścianą w ten sposób osadzoną, że pary nie mogą wprost przechodzić między niemi i ścianą zewnętrzną, lecz muszą piérwéj obchodzić przegrodę poprzeczną. Rura *x* doprowadza zimną wodę do naczynia na stężalniku, a krótsza rura *y* do naczynia na podgrzéwaczu. Pompa *P* służy do pompowania brzeczki ze zbiornika (*Maischbehälter*) do podgrzéwacza, z którego ta ostatnia następnie przechodzi do wygrzéwacza (*B*), a z.tego do kotła zaciérowego *A*. Roz-

poczynając robotę, najpiérw napełnia się brzeczką oba kotły i podgrzéwacz, a następnie ogrzewa piérwszy kocioł, bądźto bezpośrednim płomieniem, bądźto przez doprowadzenie strumienia pary. Pary wywiązujące się w kotle zaciérowym przechodzą do wygrzéwacza i ogrzewają zawartą w nim brzeczkę aż do zawrzenia.

Fig. 234.

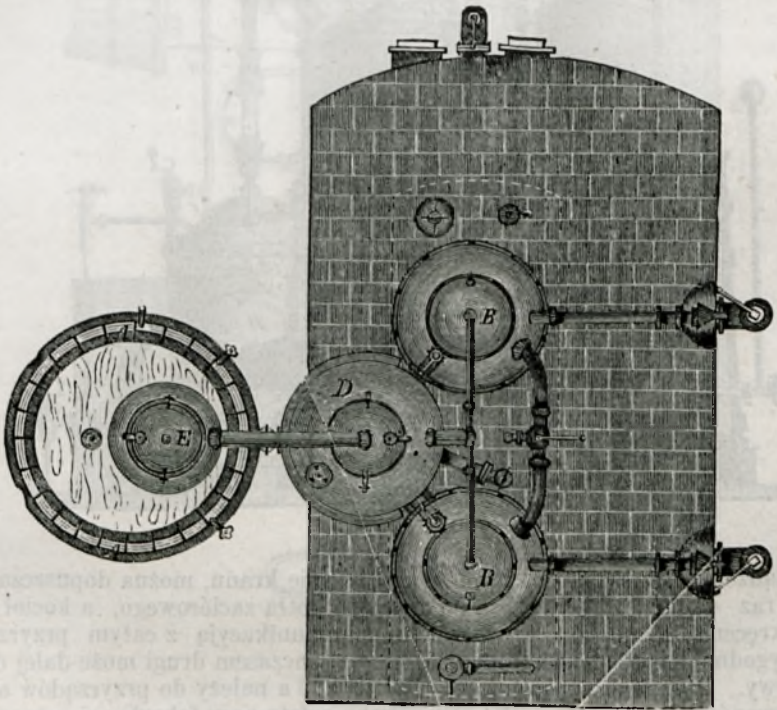


Tym więc sposobem wygrzéwacz *B* działa jakby rektyfikator, ponieważ wywiązujące się w nim pary nie napotykają już żadnego większego ciśnienia; ztąd niezagęszczone w wygrzéwaczu z całą łatwością przechodzą do podgrzéwacza, a niezagęszczone w nim dostają się do stężalnika *H*. Od samego początku destalacyi, naczynia na stożkach winny być wypełnione zimną wodą, a skoro tylko pary

zaczną ze stężalnika przechodzić do oziębialnika, należy nie zapominać o tém, aby ciągle do nich dopływała zimna, a odpływała ciepła woda. Skoro pary przechodzą już przez najwyższy stożek, co prędko następuje, rozpoczyna się wtedy właściwa destylacyja. Skroplona para początkowo wypływając zaledwie pojedynczemi kroplami, coraz prędzéj zaczyna spływać do cylindra, w którym znajduje się areometr, aż nareszcie żywym strumieniem odchodzi do ogólnego zbiornika. Obecnie ogrzewanie za pomocą pary, prawie wszędzie w Niemczech wyrugowało już ogrzewanie na wolném ogniu.

Przyrząd Galla. W największéj liczbie przyrządów używanych do destylacyi przefermentowanéj brzeczki, para luttrowa ku końcowi jest coraz to słabszą, zaś przyrząd G a l l a albo maryjenbadzki (fig. 235 i 236) podaje środek zaradzenia téj niedogodności. Kocioł parowy *C* komunikuje z dwoma innymi kotłami *B*, *B*, podobnie jak w innych przyrządach opatrzonymi chłodnicami luttrowemi (*Lutterbehälter*, *Separator*); lecz sposób połączenia tych kotłów jest dosyć szczególny.

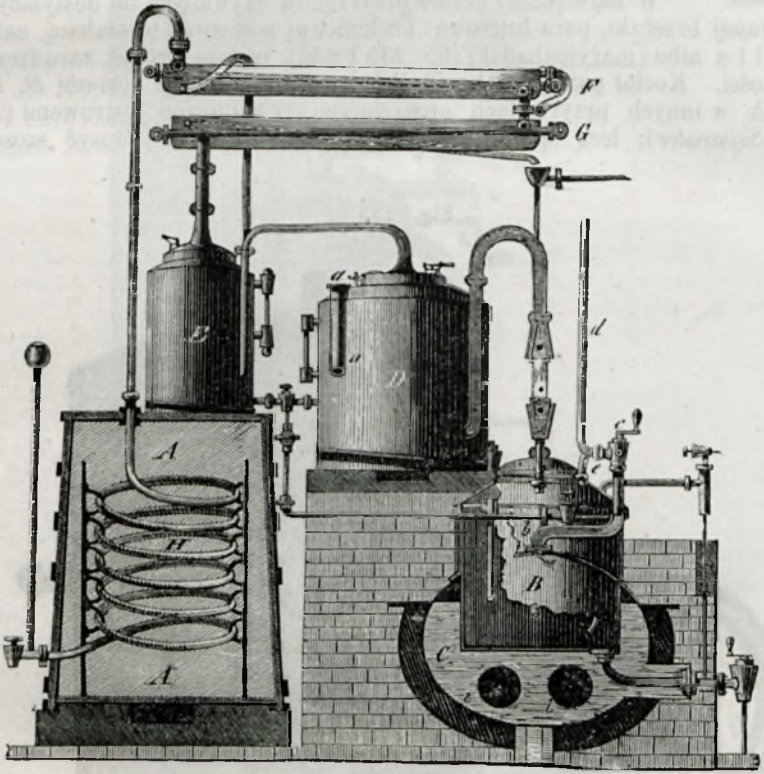
Fig. 235.



Obydwa kotły *B*, *B* są zapuszczone w kocioł parowy *C*, aby tym sposobem zmniejszyć stratę ciepła przez promieniowanie. *D* oznacza trzeci kocioł (wygrzéwacz) umieszczony z wierzchu kotła parowego *C*, *E* chłodnica luttrowa; *F* i *G* dwa stężalniki (deflegmatory); *A* oziębialnik (*Kühlfass*) z wężownicą *H*; *i*, *i* kanały ogniowe przebiegające przez środek kotła parowego. Najpiérw za pomocą rury *a*, *a* napełnia się brzeczką wygrzéwacz *D*, z którego następnie napełniają się brzeczką kotły *B*, *B*.

Para wychodząc z kotła parowego *C* za pomocą rury *b*, dopływa do trójdzielnego krana *c*, zkąd można ją dopuszczać albo do jednego z kotłów *B*, albo za pomocą rury *d* do parnika, t. j. kadzi służącéj do zaparzania kartofli. Następnie para dopuszczona do jednego z kotłów *B* przechodzi do drugiego, a ztamtąd dopiéro do wygrzéwacza *D*, a daléj do chłodnicy luttrowéj *E*, stężalników *F* i *G*, a nakoniec do oziębialnika *A*. Cała zaś szczególność przyrządu G a l l a polega na tém, że

Fig. 236.

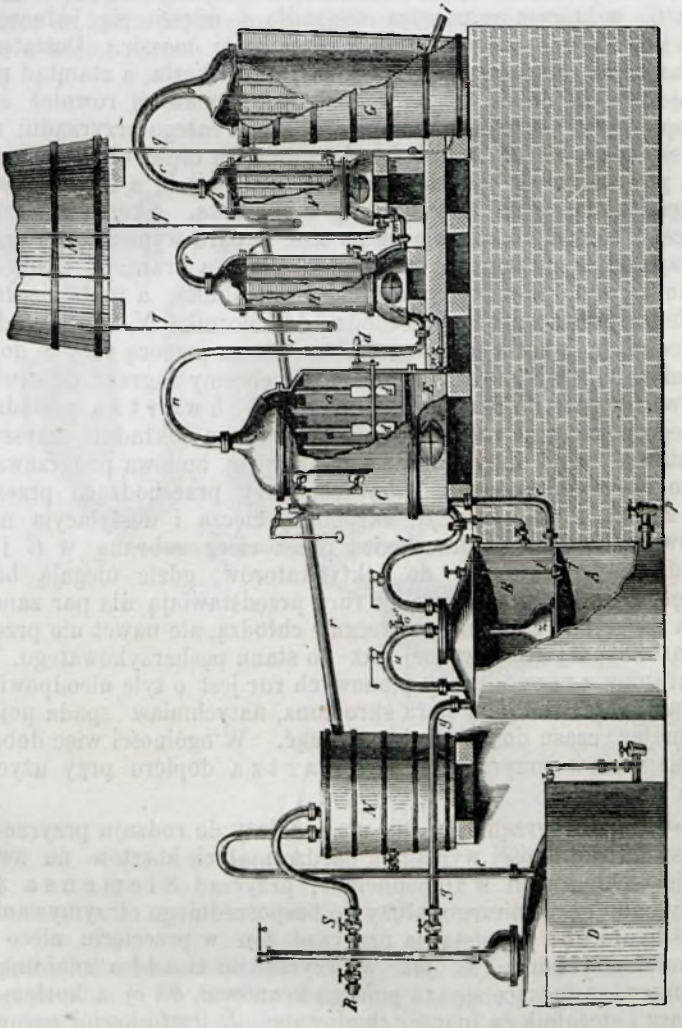


przez urządzenie połączenia i właściwe nastawienie kranu, można dopuszczać parę dowolnie raz do jednego, drugi raz do drugiego kotła zaciérowego, a kocioł skutkiem zakręcenia krana mający przerwaną komunikacyją z całym przyrządem, można wygodnie wypróżnić i naładować, gdy tymczasem drugi może daléj działać bez przerwy. Tym więc sposobem przyrząd G a l l a należy do przyrządów o stałéj nieprzerywanéj działalności, co stanowi wysoką zaletę przy fabrykacyi na większą skalę.

Przyrząd Schwartza. Przyrząd S c h w a r t z a jest przyrządem najczęściéj używanym w południowo-zachodnich Niemczech. Składa się z kotła parowego *D* (fig. 237), podwójnego kotła, t. j. *A* i *B*; podgrzéwacza *C*, chłodnicy luttrowéj *E*, dwóch rektyfikatorów *H* i *F* i oziębialnika *G*. *M* jest zbiornik wody zimnéj, *N* zbiornik wody ciepłéj. Para wytworzona w kotle *D* przechodzi za pomocą rury *g* przez brzeczkę zawartą w *A*, t. j. w dolnéj części kotła a zmięszana

już z parami alkoholowemi zbiéra się w hełmie *z*, zkąd przez rurę *u* przechodzi przez brzeczkę zawartą w *B*, t. j. w górnéj części kotła, a tym sposobem podwójnie przerektyfikowana dostaje się za pomocą rury *t* do podgrzéwacza *C*, którego górna część za pomocą rur *a*, *a*, *a*, chłodzonych brzeczką, działa jako stężalnik (deflegmator); ciecz zaś zagęszczona w stężalniku (flegma)

Fig. 237.



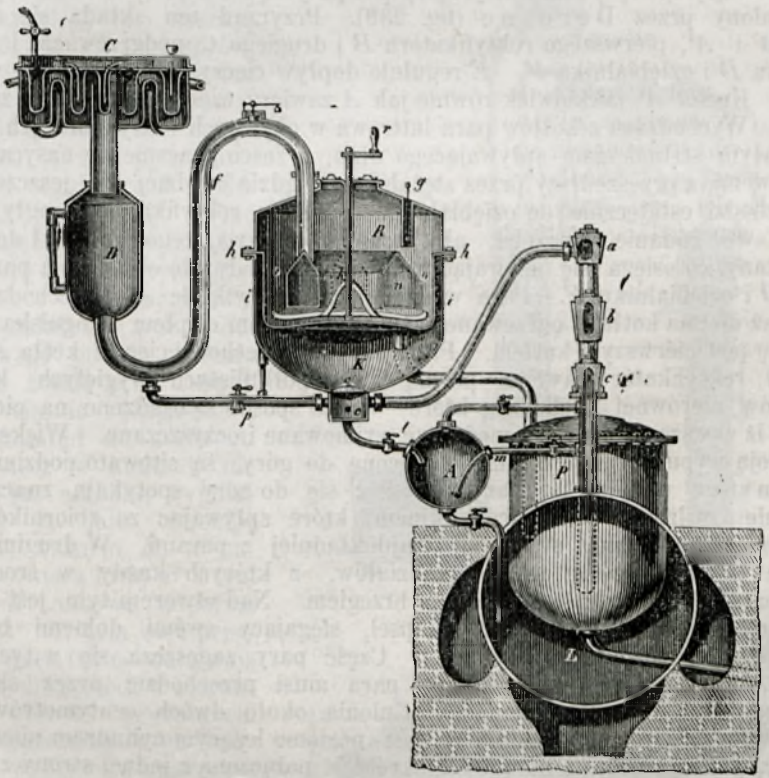
zbiera się w chłodnicy luttrowéj *E*, działającéj jako rektyfikator. Para wychodząc z kotła przechodzi najpiérw do chłodnicy luttrowéj, a następnie przez rury *a*, *a* do hełmu podgrzéwacza, zkąd przez rurę hełmową *n* do rektyfikatora *H*, a z tego ostatniego przez rurę *v* do rektyfikatora *F*. Obydwa te rektyfikatory są zbudowane zupełnie w tenże sam sposób, jak podgrzéwacz *C* i para w nich odbywa

zupełnie taką samą drogę jak w podgrzéwaczu; zachodzi tylko ta różnica, iż para do nich dochodząca, zawiera już wiele alkoholu, a objętość jéj jest już znacznie mniejsza; ztąd wymaga znacznie słabszego studzenia i dlatego téż te obydwa rektyfikatory są mniejsze od podgrzéwacza i napełnione są nie brzeczką, lecz wodą, która ciągle powinna przez nie przepływać nieprzerwanym strumieniem. Para wychodząca z rektyfikatora *F* jest już dostatecznie stężona i za pomocą hełmu *b* i rury *c* przechodzi już wprost do oziębialnika, w którym skroplona wypływa przy *i*, jako gotowa okowita. Brzeczka przeznaczona do destylacyi najpiérw dostaje się do podgrzéwacza *C*, w którym za pomocą mięszadła *d* mięsza się jednorodnie i doprowadza do jednakowéj temperatury w całéj swéj massie. Dostatecznie podgrzana przechodzi za pomocą rury *e*, do górnéj części kotła, a ztamtąd po otwarciu klapy *f* dostaje się do dolnéj części tegoż kotła, w któréj również zbierają się i ciecze skroplone we wszystkich innych częściach całego przyrządu; mianowicie zaś spływają skroplone ciecze z *h* i *l* t. j. z dolnych części obydwóch rektyfikatorów *H* i *F* za pomocą rur *m'* i *n'* do chłodnicy luttrowéj *E*, a ztamtąd przez rurę *e* do górnéj części kotła, gdzie mięszają się z brzeczką. Skoro brzeczka nie zawiera już więcéj alkoholu, co poznaje się po tém, iż para wypuszczona kranem *o* nie powinna się zapalać, wypuszcza się szlempę za pomocą krana *p*. Rury *q*, *q*, *q* doprowadzają zimną wodę do rektyfikatorów i oziębialnika, a woda ciepła z górnéj części oziębialnika przez rurę *r* przechodzi do zbiornika *N*, a ztamtąd do kotła parowego. Jednakże z kotła parowego można téż za pomocą rury *c* doprowadzać parę do zbiornika *N*, jeżeli zawartą w nim wodę chcemy zagrzać do zawrzenia, zaś rura *R* doprowadza parę do parnika. Przyrząd Schwartza posiada tę zaletę, iż wszystkie jego pojedyncze części dają się z łatwością dokładnie oczyszczać, za to jednak przedstawia wiele innych wad; a mianowicie, budowa podgrzéwacza pozostawia bardzo wiele do życzenia, albowiem pary przechodzące przez chłodnicę luttrową, zamało stykają się ze skropioną cieczą i destylacyja nie odbywa się tak jak powinna. Pary te przechodzą przez ciecz zebraną w *E* i niedostatecznie odwodnione dostają się do rektyfikatorów, gdzie ulegają bardzo nieznacznemu stężeniu, albowiem proste ich rury przedstawiają dla par zamało punktów zetknięcia i nietylko, że je niedostatecznie chłodzą, ale nawet nie przeszkadzają unoszeniu cząstek pary zagęszczonéj już do stanu pęcherzykowatego. Nakoniec i oziębialnik złożony z pewnéj liczby pionowych rur jest o tyle nieodpowiednio zbudowany, iż wchodząca od góry para skroplona, natychmiast spada pojedynczemi kroplami, niemając czasu dostatecznie ostygnąć. W ogólności więc dobre oziębianie można osiągnąć w przyrządzie Schwartza dopiéro przy użyciu bardzo znacznéj ilości wody.

Przyrząd Siemensa. Przyrząd Siemensa należy do rodzaju przyrządów, które względnie do swéj działalności wymagają bardzo małych kosztów na swą budowę. W warsztatach technicznych w Hohenheimie, przyrząd Siemensa zbudowany jako wzór przyrządu gorzelniczego, służy do bezpośredniego otrzymywania okowity z brzeczki, zaś figura 238 przedstawia przyrząd ten w przecięciu nieco zmieniony do otrzymywania spirytusu. Tak jak w przyrządzie Galla znajdują się i tu dwa kotły naprzemian łączące się (za pomocą kranów *a*, *b* i *c*) z kotłem parowym, lecz podgrzéwacz i stężalnik są inaczéj zbudowane. *L* jestto kocioł parowy, *P* kocioł do sfermentowaneg zaciéru, *K* chłodnica luttrowa, *R* podgrzéwacz, *A* zbiornik luttru przeznaczonego do zasilania nim kotła parowego, *C* deflegmator, *B* zbiornik dla cieczy skraplającéj się w stężalniku, z którego pary odchodzą już ostatecznie do oziębialnika (nieprzedstawionego na figurze). Rozmiary tego przyrządu są oparte na następującém obliczeniu. Za pomocą pary z kotła parowego należy co 40—45 minut zaparzać 5000 kilogrm. (około 12500 funtów) kartofli, co normalnie w prze-

cięciu wymaga w ciągu trzech godzin około 1000 kilogrm., albo w ciągu jednéj godziny 333⅓ kilogrm. pary, czyli około 11 metrów kwadratowych powierzchni wrzącéj cieczy. Ponieważ jednak dla gorzelni pracującéj za pomocą przyrządu Siemensa potrzebną jest maszyna parowa, ztąd w ogólném obliczeniu powierzchnię wytwarzającą parę obliczać należy o 20 proc. większą t. j., iż powierzchnia cieczy wrzącéj w kotle winna wynosić 13,5—14,0 metr. kwadr. Kotły zaś zaciérowe winny być tylko tak wielkie, aby mogły pomieścić 500 litrów brzeczki; ponieważ, jak to już było powyżéj wspomniane, lutter z *A* spływa nie do kotła zaciérowego, lecz do kotła parowego, a kotły zaciérowe nie stoją na zewnątrz, lecz są zapuszczone w kocioł parowy, ztąd ciepło uniesione uchodzącemi parami, prawie że się nie traci.

Fig. 238.



Chłodnica luttrowa a właściwie wygrzéwacz *K*, oprócz cylindrycznéj części *i i*, posiada zagłębienie *c*. W części cylindrycznéj znajduje się cokolwiek węższy właściwy wygrzéwacz *o o* z kanałami parowymi *f*, *n*. Za pomocą pierścieni *h*, *h* górna część wygrzéwacza łączy się z dolną. Parę wychodzącą z drugiego kotła zaciérowego doprowadza się do zagłębienia *c* (pod podgrzéwacz), które aby wychodzące z niego pary wchodziły w należyte zetknięcia z luttrem zebranym w chłodnicy *K* opatrzone jest sitkiem *c.'* Pary przechodzące tym sposobem, daléj obchodzą dolną część wygrzéwacza, t. j. w tym razie właściwego podgrzéwacza *R* i przez rurę *f* dostają się do dolnéj części cylindra *B*, a następnie do stę-

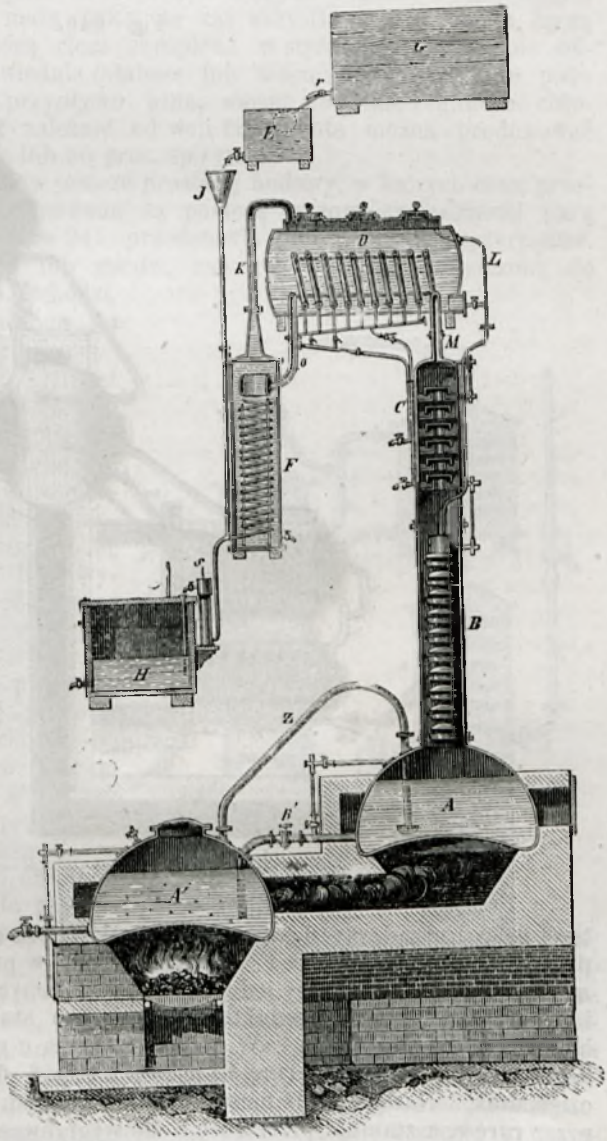
żalnika *C*. Zbierający się lutter w chłodnicy *K*, spuszcza się do zbiornika luttrowego *A*. Zewnętrzne ściany podgrzéwacza są z żelaza lanego, a tylko dno wewnętrzne i ściany ogrzéwające są z miedzi. Podgrzéwacz Siemensa posiada tę wyższość przed innemi tego rodzaju przyrządami, iż ciepło w nim rozdziela się bardzo równomiernie, a nadto, iż z łatwością daje się oczyszczać, przezco nietylko zwiększa się jego przewodnictwo ciepła (z powodu oddalania z powierzchni metalu tworzącéj się na niéj skorupy, źle przewodzącéj ciepło), ale téż i produkt otrzymuje się czystszy. Stężalnik *C* jest zbudowany w ten sposób, iż pary odchodzą z niego dwiema przeciwległemi sobie rurami, które się następnie razem łączą. Reszta szczegółów jest widoczną na samym rysunku.

Przyrządy stale działające. Do przyrządów przeznaczonych do destylacyi wina (nie brzeczki), a działających stale bez żadnych przerw, przedewszystkiém należy stanowiący epokę w fabrykacyi spirytusu przyrząd Cellier-Blumentha'a udoskonalony przez Derosne (fig. 239). Przyrząd ten składa się z dwóch kotłów *A* i *A'*, piérwszego rektyfikatora *B* i drugiego *C*, podgrzéwacza i zarazem stężalnika *D* i oziębialnika *F*. *E* reguluje dopływ cieczy znajdującéj się w zbiorniku *G*. Kocioł *A'* jakkolwiek równie jak *A* zawiera wino, służy jednak za kocioł parowy. Wychodząca z kotłów para luttrowa w obydwóch rektyfikatorach spotyka się ze stałym strumieniem spływającego wina, przezco znacznie się nasyca parami alkoholowemi, a przeszedłszy przez stężalnik *D*, gdzie bardziéj się jeszcze wzmacnia, odchodzi ostatecznie do oziębialnika *F*. Żeby rektyfikatory mogły dobrze spełniać swe zadanie, potrzeba, aby strumień spływającego wina był dostatecznie ogrzany, co osięga się używając wino zamiast wody do chłodzenia par w naczyniu *D* i oziębialniku *F*. Para wydzielająca się w kotle *A'* przechodzi przez rurę *Z*, aż do dna kotła *A* ogrzewanego tylko straconém ciepłem z ogniska znajdującego się pod piérwszym kotłem. Przez rurę *B'* przechodzi ciecz z kotła *A* do *A'*. Piérwszy rektyfikator zawiera pewną liczbę półkulistych wygiętych ku sobie talérzyków nierównéj wielkości, które w ten sposób są osadzone na pionowych prętach, iż zawsze z łatwością mogą być wyjmowane i oczyszczane. Większe talérzyki swoją wypukłą powierzchnią zwrócone do góry, są sitowato podziurawione. Skutkiem tego urządzenia, pary wznosząc się do góry spotykają znaczną powierzchnię zwilżoną ściekającém winem, które spływając ze zbiorników bezustannym strumieniem, styka się najdokładniéj z parami. W drugim rektyfikatorze *C* znajduje się sześć przedziałów, z których każdy w środku ma otwór opatrzony do góry wzniesionym brzegiem. Nad otworem tym jest umocowany do góry dnem odwrócony kapsel, sięgający swemi dolnemi brzegami prawie aż do samego dna przedziału. Część pary zagęszcza się w tych przedziałach, a skutkiem tego następna para musi przechodzić przez skroplony lutter, co znów wymaga pokonania ciśnienia około dwóch centymetrów cieczy. Podgrzéwacz i zarazem stężalnik *D* jest poziomo leżącym cylindrem miedzianym zawierającym wężownicę o pionowych skrętach, połączoną z jednéj strony z rurą *M* doprowadzającą parę z rektyfikatorów, a z drugiéj strony z rurą *o* odprowadzającą parę do oziębialnika. W skrętach téj wężownicy zbiera się lutter, który w przedniéj części jest najmocniejszy, w tylnéj najsłabszy. Ściekający lutter z pojedynczych skrętów wprowadza się, za pomocą odpowiednich rurek, do ogólnéj rury, zkąd znów za pomocą drugiéj rury i właściwie rozłożonych kranów, może zależnie od woli fabrykanta przechodzić do rektyfikatorów lub do rury *o* prowadzącéj do oziębialnika. Przez rurę *L* przechodzi podegrzane wino ze stężalnika do rektyfikatorów. Oziębialnik *F'* jest cylindrem ze wszech stron zamkniętym, zawierającym wewnątrz wężownicę łączącą się z rurą *o*, a drugim swym końcem wyprowadzającą destylat na zewnątrz do zbiornika. Górna część oziębialnika wydłuża się

w rurę *K* doprowadzającą wino do stężalnika, zaś zimne wino dopływa do oziębialnika przez rurę *J*.

Jeżeli przyrząd ma być puszczony w bieg, najpiérw napełniają się winem obydwa kotły *A* i *A'*. Następnie otwiera się kran zbiornika *E* i tym sposobem napełnia oziębialnik i stężalnik, poczém ogrzéwa się wino do zawrzenia w kotle *A'*; wydzielające się pary przez rurę *Z* wchodzą do kotła *A* i tam się zagęszczają, a jednocześnie zawarta w nim ciecz ogrzéwana straconém ciepłem zaczyna téż wkrótce wrzeć. Pary luttrowe z kotła drugiego przechodzą do rektyfikatora *B*, a w dalszéj drodze dostają się do stężalnika *D*, w którym po większéj części skraplają się i wracają napowrót do rektyfikatorów. Skoro wino w deflegmatorze ogrzało się do tego stopnia, iż już nie można w nim utrzymać ręki, otwiera się nanowo kran od regulatora *E* i destylacyja idzie daléj. Wino dopływające do oziębialnika przez rurę *J*, już w tym ostatnim nieco się nagrzéwa, a w stężalniku prawie że dosięga swego punktu wrzenia i w tym stanie przez rurę *L* dostaje się do rektyfikatora *B*, a ztamtąd do kotła *A*. Skoro ciecz w kotle *A'* nie zawiera już alkoholu, wypuszcza się ją jako szlempę (*Vinasse*) kranem *R*, a następnie otwiera kran *B'* i tym sposobem nanowo napełnia kocioł *A'*. W tym więc przyrządzie para i wino odbywają téż samę drogę, lecz w kierunkach wprost odwrotnych. Para zagęszczona w oziębialniku *F* wypływa do naczynia *N* zawierającego areometr, a ztamtąd ostatecznie zbiera się w naczyniu *H*. Alkohol otrzymywany za pomocą tego przyrządu jest tém mocniejszy, im za pomocą większéj liczby skrętów, wężownica stężalnika *D* komunikuje z rektyfikatorami, które zaś krany

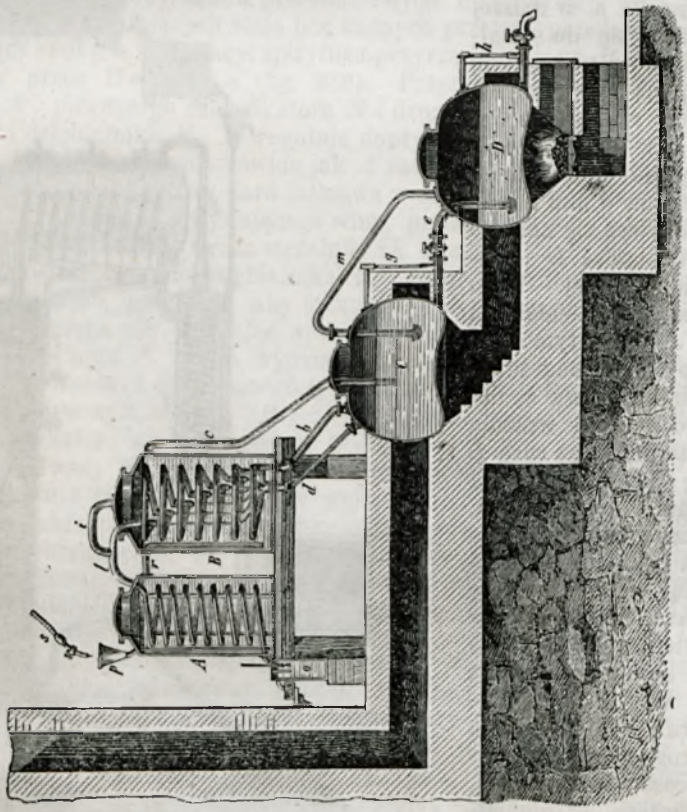
Fig. 239.



należy roztwierać, rozstrzyga praktyka względnie do ilości alkoholu zawartego w winie. Przyrząd Derosne'a z łatwością można zastosować do peryjodycznéj czyli zwyczajnéj destylacyi, potrzeba tylko zbiornik, oziębialnik i stężalnik napełnić wodą zamiast winem i zamknąć kran rury *L* prowadzącéj do rektyfikatora *B*.

Przyrząd Laugier'a. Przyrząd Laugier'a jest również jak poprzedni bardzo interesującym. Jeżeli przyrząd Derosne'a odznacza się oszczędnością paliwa, szybkością destylacyi i wybornym produktem jaki wydaje; to jednakże jest nieco nazbyt złożony, ponieważ jest przeznaczony do destylacyi win najrozmai-

Fig. 240.

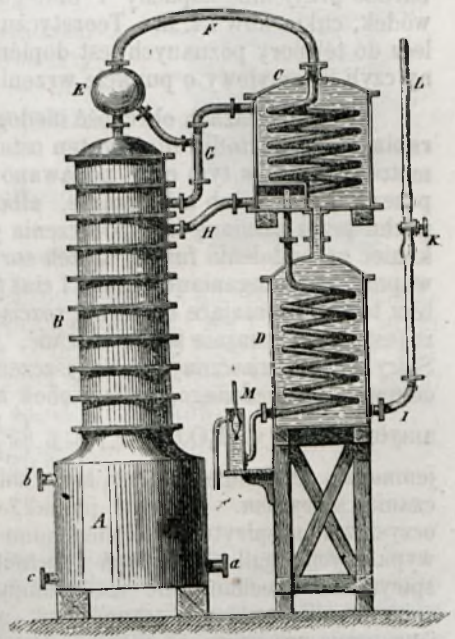


tszéj mocy i urządzony do otrzymywania destylatu dowolnego stężenia. Za to taki przyrząd jak np. Laugier'a (przedstawiony w przecięciu na figurze 240), służąc zawsze do destylacyi cieczy jednych i tychże samych własności (wina lub brzeczki) i dostarczając zawsze produktu zawierającego stałą ilość alkoholu, mogą mieć budowę znacznie prostszą. W przyrządzie Laugier'a ciecz przeznaczona do destylacyi dopływa przez rurę *s* i lejek *p* na spód do naczynia *A* służącego jako oziębialnik. Następnie już nieco ogrzana przechodzi do dolnéj części stężalnika *B* przez rurę *r*, a ztamtąd przez rurę *c* do wygrzéwacza *C* ogrzanego straconém ciepłem z ogniska znajdującego się pod kotłem *D* napełnionym przefermentowanym

zaciérem. Brzeczka sfermentowana (*Vinasse*) w kotle *C* podlega pewnego rodzaju rektyfikacyi i następnie przez rurę *e* dostaje się do kotła *D*, z którego zaś wydzielająca się para przechodzi do kotła *C* przez rurę *m*, a z tego ostatniego przez rurę *b* do stężalnika *B*; *g* i *h* są rury pokazujące wysokość cieczy w kotłach; rura *l* przeprowadza pary ze stężalnika do oziębialnika, zaś rura *i* odprowadza pary wytworzone w samym stężalniku. Alkohol skroplony spływa do cylindra próbnego *o*, w którym pływa alkoholometr pokazujący w procentach ilość alkoholu zawartą w destylacie. Wężownica stężalnika *B* jest w przecięciu dosyć szeroka i składa się z siedmiu pojedynczych części, z których każda w najniższym swoim punkcie jest opatrzona małą rurką; te zaś wszystkie rurki razem łączą się w jednę rurę *d*, przez którą ciecz skroplona w stężalniku ostatecznie odpływa do kotła *C*. Przez odpowiednie (słabsze lub mocniejsze) ogrzéwanie piérwszego kotła i umiarkowanie przypływu wina, można dowolnie regulować chłodzenie par w stężalniku tak, iż zależnie od woli fabrykanta można produkować pięćdziesięcioprocentową okowitę lub 80 proc. spirytus.

Niekiedy używają przyrządów jeszcze prostszéj budowy, w których ciecz przeznaczona do destylacyi bywa ogrzéwana za pomocą wężownicy zasilanéj parą o znaczniejszém ciśnieniu. Figura 241 przedstawia jeden z takich przyrządów. *A* jestto cylinder z lanego żelaza lub miedzi, zawierający ciecz przeznaczoną do destylacyi, do którego przez *b* wchodzi, przez *a* wychodzi para przeznaczona do ogrzéwania, zaś przez otwór *c* wypuszcza się pozostałą ciecz (*Vinasse*). *B* jest stężalnikiem (deflegmatorem), w którym bezustannie dopływa ciecz od góry ku dołowi, gdy pary luttrowe wznoszą się z dołu ku górze. Urządzenie wewnętrzne stężalnika *B* mające na celu zetknięcie spływającéj cieczy ze wznoszącemi się parami, bywa najrozmaitszém. Pary wychodząc ze stężalnika *B*, przechodzą przez zbiornik *E* i przez rurę *F*, dostają się do rektyfikatora *C* zbudowanego w zwykły sposób; skroplona w nim ciecz przez rurę *H* spływa napowrót do deflegmatora, a niezagęszczone pary przechodzą do wężownicy oziębialnika *D*, w którym skroplone wypływają przy *M*. Ciecz przeznaczona do destylacyi przypływa przez rurę *L I* (opatrzoną kranem *K*) ze zbiornika wysoko umieszczonego, najpiérw do oziębialnika *D*, następnie do rektyfikatora *C*, a przez rurę *G* do stężalnika *B* i ostatecznie do cylindra *A*.

Fig. 241.



Oczyszczanie okowity. O c z y s z c z a n i e. Jak to już było wspomnianém przy fermentacyi spirytusowéj, obok zwyczajnego alkoholu (etylowego), w pewnych niezbadanych dotąd warunkach, występują jeszcze w różnych ilościach jego homologi, a mianowicie alkohole: propylowy, butylowy, amylowy i t. d., nadające alkoholowi zwyczajnemu wcale niepożądane własności, a zależące od olejków niedogonowych albo fuzlowych (niedogon lub fuzel). Zależnie od natury brzeczki (kartoflanéj, żytniéj lub burakowéj), niedogon bywa rozmaitego składu; szczególniéj zaś obficie

wytwarza się, jeżeli fermentacyja odbywa się przy wyższéj temperaturze, w stężonych roztworach cukru i w nieobecności kwasu winnego. Ciecze znacznie rozcieńczone, fermentujące przy nizkiéj temperaturze nie dostarczają żadnego niedogonu, a przynajmniéj nigdy nie wytwarzają alkoholu amylowego, który się téż nie znajduje w winie, jako sfermentowaném w obecności kwasu winnego.

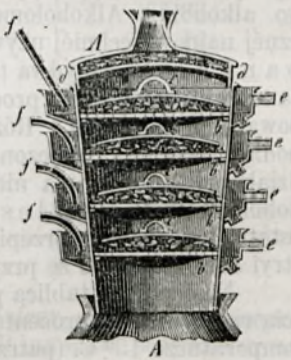
Wszystkie niedogony mają tę wspólną cechę, iż są znacznie mniéj lotne, niż woda i alkohol i dlatego przechodzą w większych ilościach dopiéro przy końcu destylacyi i przy wyrobie spirytusu znajdują się najwięcéj w produktach zagęszczonych w stężalnikach. Część niedogonu przechodzi jednak z alkoholem i bardzo trudno ją od niego oddzielić. Olejki niedogonowe z brzeczki kartoflanéj głównie składają się z alkoholu amylowego fermentacyi, izoamylowego $C_5H_{11}OH$, cieczy bezbarwnéj, oleistéj, ciężaru właściwego 0,818, zapachu właściwego niedogonowego, duszącego, przenikającego i pobudzającego do kaszlu, smaku palącego. Alkohol izoamylowy wrze przy 133° C., a działaniem czynników utleniających (nadmanganianu potasu, kwasu chromnego, mięszaniny chromianu potasu z kwasem siarczanym, braunszteinu i kwasu siarczanego, wreszcie działaniem powietrza wobec sadzy platynowéj) przechodzi w aldehyd izowaleryjanowy, a następnie w kwas właściwie izowaleryjanowy (C_4H_9COOH). Działaniem silnych kwasów alkohol izoamylowy tworzy tego samego rodzaju połączenia eterowe jak i zwyczajny alkohol; lecz eterowe połączenia alkoholu izomylowego przeważnie posiadają bardzo przyjemne zapachy i dlatego są używane w parfumeryi i do zaprawiania wódek, cukierków i t. d. Teoretycznie jest możebnych ośm alkoholi amylowych, lecz do téj pory poznanych jest dopiéro 5, z których alkohol amylowy fermentacyjny czyli izoamylowy o punkcie wrzenia 133° jest najpospolitszy.

W wielu razach obecność niedogonu jest bardzo szkodliwą dla alkoholu wyrabianego z kartofli i dlatego ten ostatni musi być starannie oczyszczonym. Różne metody jakie w tym celu podawano opierają się albo na zniszczeniu niedogonu przez utlenianie lub uchlarzanie, albo na zamaskowaniu jego nieprzyjemnego zapachu przez zamianę na połączenia posiadające mniéj wyraźny zapach, albo nakoniec na oddaleniu fuzlu. Jeżeli surowy spirytus destylować z dodatkiem chlorku wapna, nadmanganianu potasu i ciał tym podobnych, to tworzy się walerian amylu, lecz to ich utleniające działanie rozciąga się téż zarazem i na alkohol etylowy tak, iż jest nadzwyczajnie trudno utrafić, jaką ilość tych odczynników należy dodawać. Spirytus przeznaczony do oczyszczenia, poddany destylacyi z mięszaniną kwasu octowego i siarczanego, wydaje obok niewielkiéj ilości eteru octowego głównie octan amylu składu C_2H_3O,OC_5H_{11} t. j. $\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$, zapachu owocowego, bardzo przyjemnego. Podobnie działają kwas solny i azotny i są również używane do oczyszczania spirytusu. Jednym jednakże z najbardziéj wypróbowanych sposobów oczyszczania spirytusu od niedogonu jest sposób oparty na zastosowaniu świéżo wypalonych węgli (drzewnych [1]) z torfu lub z kości), które w zetknięciu z surowym spirytusem mechanicznie zatrzymują niedogon. Za pomocą węgli oczyszcza się spirytus albo będący w stanie pary, albo przez wytrawianie z węglami na zimno i następne przesączanie (filtrowanie), albo nakoniec, co najmniéj jest odpowiedniém, przez rektyfikowanie spirytusu z węglami, ponieważ w tym ostatnim razie spirytus przy swoim punkcie wrzenia z łatwością rozpuszcza przez węgle zabrany mu niedogon. Węgle przeznaczone do oczyszczania spirytusu zziarnowane i odsiane

[1]) Porówn. W. Schultze: „Die fabrikmässige Entfuselung des Rohspiritus durch Holzkohle, Dingler's Journ. 1872 CCVI" p. 211—234.

od pyłu i miału, umieszczają się w miedzianym cylindrze, który u dołu i u góry opatrzony jest dnami sitowato podziurawionemi i osadza się go między rektyfikatorem a stożkowatymi stężalnikami (*Beckenapparat*, w przyrządzie P i s t o r i u s a) tak, aby para przechodziła przez niego od dołu do góry. Na 100 kilogramów spirytusu używa się 3 — 5 kilogramów węgla, przez które można dwa razy przepuszczać taką samą ilość alkoholu bez obawy przekroczenia jego siły pochłaniającéj, dającéj się następnie nanowo przywrócić przez wypalenie. W przyrządzie F a l k m a n n a służącym do oczyszczania spirytusu, najważniejszą jego częścią jest naczynie postaci hełmu (fig. 242) *A*, opatrzone licznemi sitowatemi dnami *b*, *b*, *b*, *b*, a na każdém z nich jest rozgarnięta warstwa zziarnowanego węgla, pokryta przykrywami *c*, *c*, *c*, *c*. Cały zaś ten przyrząd posiada przykrywę zawierającą także warstwę węgla *d*. Przyrząd oziębiający, który otacza od zewnątrz naczynie *A*, przedstawiony na figurze przez rury dopływowe *f*, *f*, *f*, *f* i odpływowe *e*, *e*, *e*, *e* służy do miarkowania temperatury warstw węgla. Taki przyrząd oczyszczający działa bardzo dobrze, albowiem w nim odbywa się współcześnie i stężanie (deflegmacyja) i oczyszczanie z niedogonu.

Fig. 242.



Wydajność alkoholu. Ilość wytworzonego alkoholu z danéj ilości surowego materyjału jest zależną nietylko od zawartych w nim ilości składników (mączki) wytwarzających cukier, ale też i od mniéj lub więcéj dobrego prowadzenia fabrykacyi (zcukrzania, fermentacyi) w dobrze urządzonych przyrządach. Co się tyczy piérwszego, to pominąwszy produkty tworzące się przy fermentacyi alkoholowéj w nieznacznych ilościach, jak np. glicerynę i kwas bursztynowy, otrzymujemy (teoretycznie):

ze 100 cz. mączki kartoflanéj	.	56,78 cz.	alkoholu
„ 100 „ cukru krystalicznego	.	53,80 „	„
„ 100 „ dekstrozy		51,10 „	„

Jednakże doświadczenie okazuje, iż ilość otrzymanego alkoholu jest cokolwiek mniejsza od teoretycznie obliczonéj, przypuszczając, że 1 cząstka mączki lub cukru winna wydawać 2 cząstki alkoholu. I tak np. 100 części cukru krystalicznego nie wydają teoretycznéj ilości 58,8 części alkoholu, lecz tylko 51,1 części.

100 kilogrm.	jęczmienia	wydają	44,64	litrów	okowity	50° T r.
100 „	sł. jęczmiennego	„	54,96	„	„	„
100 „	pszenicy	„	49,22	„	„	„
100 „	żyta	„	45,80	„	„	„
100 „	kartofli	„	18,32	„	„	„

6 litrów okowity otrzymane z centnara metrycznego (hektolitra, szeffla) surowego materyjału oblicza się jako 6×50=300 procentów na objęt. (stopni, gradusów) alkoholu; ztąd 7 litrów = 350 proc., a 8 litrów = 400 proc. Zaś 8 litrów okowity 48° T r a l l e s a liczy się 8×48=384 proc., czyli iż procenty objętościowe otrzymuje się przez pomnożenie liczby litrów otrzymanéj okowity lub spirytusu, przez liczbę stopni T r a l l e s a, ztąd:

1 centnar metryczny	jęczmienia	wydaje	44,64×50=2232	proc.	alkoh.	na obj.
1 „ „	sł. jęczmiennego	„	54,96×50=2748	„	„	„
1 „ „	pszenicy	„	49,22×50=3461	„	„	„
1 „ „	żyta	„	45,80×50=2290	„	„	„
1 „ „	kartofli	„	18,32×50= 916	„	„	„

W handlu zawsze oblicza się na procenty objętościowe: i tak np. za jedność do której odnoszą się ceny targowe okowity, przyjęto we Wrocławiu 4800 proc. objęt. (t. j. 60 litrów po 80° Tr.); w Berlinie 10800 proc. objęt. (200 litr. × 54), a w Magdeburgu 14400 (180 litr. × 80). W ostatnich jednakże czasach mniéj-więcéj powszechnie w Niemczech zgodzono się na jednostkę = 8000 proc. na objęt. (t. j. 100 litr. × 80).

Alkoholometryja. Alkoholometryja. Do oznaczenia ilości alkoholu znajdującéj się w okowicie, spirytusie lub w ogólności w jakiéjkolwiekbądź cieczy zawierającéj tylko wodę i alkohol, używa się areometru, czyli właściwie alkoholometru.

Alkoholometr. Alkoholometr czyli próba do spirytusu (*Spiritus-Branntwein* albo *Senkwage*). W alkoholometryi rzadko używa się waporymetra i ebulioskopa (str. 616 i 617). Urządzenie i zastosowanie alkoholometru polega na téj zasadzie (prawie hydrostatycznéj), iż każde ciało zanurzone w jakiéjkolwiek cieczy traci tyle na swéj wadze, ile waży ciecz przez to ciało wypchnięta. A ponieważ ciężar każdego alkoholometru jest zawsze dla niego stały, ztąd z mniejszéj lub większéj głębokości do jakiéj się zanurza w próbowanéj cieczy, możemy wynaleźć jéj ciężar właściwy, a ztąd następnie zawartą w niéj ilość absolutnego t. j. bezwodnego alkoholu. Alkoholometry Trallesa i Richtera są w praktyce technicznéj najpowszechniéj używane (z tym ostatnim zgadza się też areometr Stopani'ego). Obydwa te areometry są procentowe, t. j. że stopień do którego się zanurzają, oznacza ile procentów bezwodnego alkoholu znajduje się w 100 cz. próbowanego spirytusu. Różnica zaś obydwóch polega tylko na tém, że Tralles podaje procenty obliczone na objętość, a Richter na wagę. Ponieważ podziałka Richtera nie opiéra się na dostatecznie ścisłych danych, ztąd alkoholometrowi Trallesa należy się piérwszeństwo. W Związku niemieckim ten ostatni jest prawnie przepisany do oznaczania mocy alkoholu przy 14,4° R.; w Austryi również, tylko że przy 12° R. = 15° C.

Następująca tablica porównywa stopnie tych obydwóch alkoholometrów, z ilością rzeczywistych procentów wagowych i odpowiadającym ciężarem właściwym przy temperaturze 15° C. (patrz str. 691):

Alkoholometry powszechnie używane w Niemczech i u nas są objętościowe, t. j. podające ile objętości bezwodnego alkoholu znajduje się w 100 objętościach spirytusu. Ztąd np. ze 100 litrów okowity 50° Tr. powinnoby się otrzymywać tylko 50 litrów bezwodnego alkoholu. Zwracając jednak uwagę na to, że przy mięszaniu alkoholu z wodą następuje znaczne zagęszczenie, zmniejszenie objętości zmięszanych cieczy tak, iż 50 litrów alkoholu i 50 litrów wody wydają nie 100, lecz tylko 96,377 litrów mięszaniny, to 100 litrów takiéj mięszaniny zawierać zatém muszą nie 50, lecz 51,88 litrów alkoholu.

Stosunek gorzelnictwa do gospodarstwa rolnego. Odpadki z gorzelni. Stosunek gorzelnictwa do gospodarstwa rolnego, a szczególniéj pod względem chowu bydła jest nadzwyczajnie ważnym. W gorzelniach jako odpadki pozostają produkty nadające się jeszcze na pożywienie dla bydła; przy wyrobie spirytusu otrzymujemy w gorzelniach tylko alkohol wytworzony podczas fermentacyi brzeczki, a zresztą wszystkie inne ciała pożywne z kartofli i zboża niezmienione przez fermentacyję, pozostają w odpadkach w stanie jeszcze większego stężenia, niż przed wyrobem. Skutkiem tego jasną jest rzeczą, że jeżeli otrzymany spirytus lub okowita opłaca koszta swego wyrobu, to pozostałości z gorzelni stanowiące wyborne pożywienie dla bydła, otrzymujemy bezpłatnie, tak, iż produkcyja tego ostatniego występuje jako główny cel prowadzenia gorzelni, a okowita staje się tylko produktem pobocznym.

ciężar właściwy	rzeczywista ilość alkoholu wyrażona w procentach na wagę	liczba stopni alkoholometru Richtera	liczba stopni alkoholometru Trallesa
0,990	4,99	5	6,23
0,981	11,11	10	13,73
0,972	18,12	15	22,20
0,964	24,83	20	30,16
0,956	29,82	25	36,50
0,947	35,29	30	42,12
0,937	40,66	35	48,00
0,926	46,00	40	53,66
0,915	51,02	45	58,82
0,906	54,85	50	62,65
0,899	60,34	55	67,96
0,883	64,79	60	72,12
0,872	69,79	65	76,66
0,862	74,66	70	80,36
0,850	78,81	75	84,43
0,838	83,72	80	88,34
0,827	88,36	85	91,85
0,815	92,54	90	95,05
0,805	96,77	95	97,55
0,795	99,60	100	99,75

Gorzelnictwo kartoflane uważane jako przemysł rolniczy, opiera się więc na chemicznym rozkładzie ciał wchodzących w skład kartofli, na ciała pożywne i na produkty stosunkowo znacznéj wartości, trwałości i dające się wygodnie przesyłać t. j.: na szlempę i spirytus. Ostatecznie jednakże zawyrokować można, czy prowadzenie gorzelni w danym razie jest korzystném dla pewnego gospodarstwa czy nie, dopiéro po uwzględnieniu wielu okoliczności mianowicie: czy należy zwiększyć ilość żywego inwentarza, a tém samém zwiększyć produkcyję nawozu, czy jest możność zużytkowania piaszczystego gruntu pod uprawę kartofli i t. p., a nakoniec pod względem ekonomicznym, czy dochody przewyższą nakład. Nakład stanowią wydatki na surowy materyjał, robociznę, doglądanie, paliwo, naprawa przyrządów, procenty od kapitału nakładowego i prowadzenie gorzelni, a nakoniec podatki. Dochody zaś stanowi spirytus i szlempa. Zaledwie warto o tém wspominać, iż cena surowych materyjałów jest tu téż jednym z najważniejszych warunków, od których zależą dochody jakie gorzelnia przynosić może. Porównanie ich ceny z wartością otrzymywanego produktu (pominąwszy podatek, który stanowi tylko chwilową rubrykę), odrazu wskazuje nam, czy w danym razie może być mowa o jakim zysku z gorzelni. Drugą część wpływów z gorzelni stanowi szlempa czyli odpadki z gorzelni, które również należy obliczać na pieniądze, co jest znów bardzo trudną rzeczą, ponieważ pod tym względem, a mianowicie co do jéj wartości pożywnych, bardzo różnią się między sobą zdania tak gospodarzy, jak i chemików i naturalnie różnić się muszą, jeżeli zechcemy uwzględnić, że szlempa nigdy nie posiada stałego składu, a jéj własności są zależne od natury surowych materyjałów z których pochodzi, a nakoniec od różnych spo-

sobów prowadzenia gorzelni i nierównego stopnia zcukrzania i sfermentowania brzeczki.

Szlempa. Szlempa jest mętną cieczą zawierającą częścią w rozpuszczeniu, częścią w stanie mechanicznego zawieszenia pływające męty a mianowicie: nierozłożoną mączkę, dekstrynę, ciała pektynowe i białkowate, tłuszcz, cokolwiek cukru, plewy, kwas bursztynowy, glicerynę, sole i ciała drożdżowe. Ilość zawartych w niéj ciał stałych razem wynosi tylko 4%—10%. Ta różnica pochodzi od rozmaitego składu surowych materyjałów, od niejednakowéj ilości wody dodawanéj przy zacieraniu i od ilości wody jaką zatrzymuje brzeczka podczas destylacyi. Ritthausen rozbierał chemicznie rozmaite rodzaje szlempy i otrzymał następujące wypadki:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
stosunek ciał stałych do wody zacierowéj .	1:7,5	1:6	1:4,08	1:4	1:3	
ciał bezazotowych .	2,78	3,23	3,08	4,14	5,31	części
ciał białkowatych .	0,82	1,04	1,26	1,39	1,78	„
drzewnika	0,46	0,43	0,94	0,78	1,00	„
popiołu	0,52	0,59	0,72	0,79	1,01	„
wody	95,40	94,71	94,00	92,90	90,9	„

Jeżeli w jakiéj gorzelni zawsze używa się jednakowych ilości kartofli i słodu jednakowych przymiotów, jeżeli stężenie brzeczki jest zawsze też same, a nakoniec jeśli całe postępowanie jest mniéjwięcéj jednakowe, to i otrzymywana brzeczka mieć musi tenże sam skład prawie. W przybliżeniu można przyjąć, iż przeciętnie $^3/_4$ ciał stałych zawartych w szlempie jest ciałami pożywnemi, że stosunek ciał azotowych do bezazotowych średnio wynosi 1 : 3, gdy w kartoflach zaledwie 1 : 8. Tym więc sposobem kartofle przemienione w szlempę, tracą większą część swoich bezazotowych części składowych i stają się pokarmem stosunkowo bogatszym w ciała białkowate. W praktyce 150—250 kilogr. szlempy uważają jako równe co do wartości 50 kilogr. siana.

Nakoniec ponieważ szlempa zawiera od 0,75—1,0 proc. gliceryny, to przy pomocy pary o większém ciśnieniu, możnaby ją otrzymywać bez zmniejszenia pożywnych własności szlempy.

Drożdże prasowane. Drożdże prasowane albo funtowe. Jakkolwiek przy fermentacyi brzeczki piwnéj wytwarzają się drożdże (górne i dolne) w bardzo znacznéj ilości i mogą być w wielu razach używane do wywoływania fermentacyi alkoholowéj, to jednakże niekiedy a mianowicie do pieczywa, bez poprzedniego oczyszczenia nie dają się zastosować z powodu swego gorzkiego smaku, jaki pochodzi od chmielu, a próby oddalenia téj goryczy jużto za pomocą przemywania, już też, jak to podaje Trommer, przez rozpuszczenie drożdży w potażu gryzącym i następne strącenie ich rozcieńczonym kwasem siarczanym, połączone jest zawsze z osłabieniem ich działalności. Zresztą wyrób drożdży przy wyrobie piwa, w każdym razie jest tylko pobocznem zadaniem, które traktuje się z niedostatecznem uwzględnieniem, głównie bowiem idzie o dobroć i ilość wyrabianego piwa, i dlatego fabrykacyja drożdży musiała stać się oddzielną gałęzią przemysłu, aby odpowiedzieć wymaganiom tak pod względem czystości i dobroci, jako też i pod względem ekonomicznym. Jakkolwiek i w tym razie drożdże otrzymują się za pomocą fermentacyi alkoholowéj, to jednakże ta ostatnia jest tu tylko środkiem, głównem zaś zadaniem jest otrzymanie drożdży i w tym też celu zostaje

odpowiednio prowadzoną. Najlepiéj jest połączyć wyrób drożdży z otrzymywaniem okowity.

W ostatnich czasach skutkiem dokładniejszego zbadania natury drożdży i warunków ich rozwoju, udało się oprzéć fabrykacyję drożdży na właściwych naukowych podstawach. Wyżéj była już mowa o tém, że wyrób drożdży właściwie nie różni się niczém od uprawy roślin zwyczajnych, cała bowiem różnica polega tylko na tém, że drożdże zasiewają się nie w ziemi lecz w cieczy znajdującéj się w warunkach przyjaznych dla ich rozwoju, i zawierającéj dostateczną ilość odpowiednich ciał pożywnych. Według poglądów stwierdzonych doświadczeniem, roztwory ciał białkowatych, a mianowicie glutenu, pochodzące ze zbóż, przedstawiają ciecz najodpowiedniejszą na pożywienie dla komórek drożdżowych. Ciecz tę otrzymuje się w następujący sposób: 1 część szróty jęczmiennéj i 3 części szróty żytniéj zacierają się zwyczajnym sposobem i studzą za pomocą słabéj szlempy; następnie na 100 kilogr. szróty (mięszaniny obydwóch) dodaje się 0,5 kilogr. węglanu sodu i dolewa 0,35 kilogr. kwasu siarczanego, rozcieńczonego wodą, poczém przez dodanie drożdży wywołuje się fermentacyję. Skoro ta się już dostatecznie silnie rozwinęła, zbiera się drożdże za pomocą czerpaka i przecedza przez płótno, albo przez delikatne sito. Przecedzoną wodę pozostawia się do odstania, aby zawieszone w niéj komórki drożdżowe mogły się ostatecznie osadzić. Osad na płótnie wyprasowywa się do gęstości ciasta, a dla odebrania wody dodaje się jeszcze 4—10 proc. (a niekiedy nawet do 24 proc.) mączki kartoflanéj. Czasami wodę z drożdży odciągają przez rozgarnianie ich na cegłach lub taflach gipsowych, łatwo pochłaniających wodę, albo co lepiéj jeszcze za pomocą centryfugowania. Zdaje się, że węglan sodu służy tu do wyciągania ze zboża glutenu, a kwas siarczany do rozpuszczenia glutenu i zarazem powstrzymywania fermentacyi mlécznéj, mogącéj rozwijać się tylko kosztem mączki. Kwas siarczany przyczynia się jeszcze do prędszego osadzania się komórek drożdżowych. Dla praktyki są jeszcze bardzo ważnemi doświadczenia P a s t e u r a i innych, że drożdże mogą rozwijać się w cieczach n i e z a w i e r a j ą c y c h c i a ł b i a ł k o w a t y c h, lecz tylko winian amonu, fosforan potasu, gips, fosforan magnezu i cukier. Z tego bowiem wypada, że drożdże do swéj budowy i rozwoju, podobnie jak wyższéj organizacyi rośliny, potrzebny materyjał mogą czerpać z ciał nieorganicznéj natury, a mianowicie azot z amoniaku, a węgiel z kwasu węglanego, powstającego przy rozkładzie cukru.

Co się zaś tyczy wydajności drożdży prasowanych, to na 100 kilogr. zboża włącznie ze słodem jęczmiennym, zawsze można liczyć 15—16 kilogr. drożdży. Rzeczywista ilość właściwych drożdży albo ciał azotowych w drożdżach prasowanych, wynosi co najwyżéj 20 proc. i pod tym względem, t. j. pod względem wartości pożywnéj, szlempa ulega bardzo małéj zmianie.

Podmłoda. Nakoniec zasługuje tu jeszcze na wzmiankę p o d m ł o d a t. j. drożdże, które właściwie służą tylko do przenoszenia fermentacyi z dzisiejszéj brzeczki do brzeczki dnia następnego, są więc tém dla gorzelnictwa, czém zaprawa kwaśna w piekarstwie. Wiele jest przepisów przygotowywania podmłody i wytwarzania sztucznéj fermentacyi. Główniejsze są następujące: 1) do świeżéj brzeczki dodaje się brzeczki z poprzedniego dnia, znajdującéj się w stanie najwyżéj rozwiniętéj fermentacyi (w podobny sposób, jak przy zaprawianiu piwa dla wywołania dolnéj fermentacyi); 2) z płynnéj części brzeczki najsilniéj fermentującéj, odciąga się trochę za pomocą lewaru, poddaje fermentacyi i zaprawia brzeczkę następną; 3) z poprzedniéj brzeczki w chwili najsilniejszego jéj fermentowania, zbiera się część drożdży spływających na wierzch i dodaje do świeżéj brzeczki ogrzanéj do temperatury fermentacyi. Po upływie zaś kilku godzin, ta znów brzeczka może być użytą do zaprawiania następnéj. Jeżeli zaś idzie o przygotowa-

nie właściwéj podmłody, to robi się zacier ze słodu, wody i szlempy albo brzeczki kartoflanéj i zaprawia albo drożdżami piwnemi, albo drożdżami macierzystemi, t. j. otrzymanemi poprzednio oddzielnie.

Opodatkowanie okowity. Według zasad obecnie panujących w nakładaniu podatków, okowita przedstawia się jako produkt szczególniéj nadający się do bezpośredniego opodatkowania [1]), ponieważ jéj użycie a właściwie nadużycie jest połączone z tak szkodliwemi następstwami, iż jest usprawiedliwione życzenie, aby przez zwiększenie ceny skutkiem podwyższenia opodatkowania, o ile można położyć pewne granice konsumcyi okowity, z uwzględnieniem ma się rozumiéć, innych pożytecznych jéj zastosowań. Opodatkowanie okowity (albo spirytusu) odnosi się albo do wyrobu albo do zużywania. Opodatkowanie zużywania zaledwie daje się urzeczywistnić i jest również nie wygodném dla konsumentów, jak kosztownem dla państwa. Zaś kontrola jest nierównie łatwiejsza i dokładniejsza, a przytém obciążająca znacznie mniejszą liczbę osób, jeżeli opodatkowanie opiera się nie na sprzedaży i zużywaniu, lecz na fabrykacyi. I pod tym ostatnim względem odróżniamy jeszcze następujące opodatkowania:

1) opodatkowanie materyjałów surowych (ciała mączkę zawierające, jak np. zboża i kartofle, a daléj buraki cukrowe, wytłoki, owoce mięsiste i pestkowe, drożdże winne), przyczém należy uwzględnić ilość zawartych w nich ciał stałych lub wytwarzających alkohol (mączka, cukier lub już gotowy alkohol [2]);

2) opodatkowanie brzeczki, przyczém uwzględnia się albo tylko jéj ilość albo zarazem jakość i gęstość;

3) opodatkowanie wyrobionego produktu, przyczém oznacza się jego liczbę stopni (gradusów) t. j. ilość zawartego w nim alkoholu bezwodnego;

4) opodatkowanie oparte na przecięciowo obliczonym czasie, jaki jest potrzebny dla sfermentowania pewnéj oznaczonéj ilości brzeczki i oddestylowania pewnéj oznaczonéj ilości sfermentowanéj brzeczki.

Opodatkowanie produktu. Opodatkowanie już gotowego wytworu (produktu), jest nietylko najsprawiedliwsze i najracyjonalniejsze, lecz także i jedynie możebne w przyszłości, nawet w tym razie, jeżeliby spirytus wyrabiany w gorzelniach miał współzawodniczyć ze spirytusem otrzymywanym z gazu do oświetlania, lub wyrabianym z drzewnika (obecnie otrzymywanego jako produkt poboczny przy wyrobie papieru). Opodatkowanie takie nie utrudnia fabrykacyi, pozostawia fabrykantowi wybór surowych materyjałów i obciąża tylko proporcyjonalnie do ilości wyrobionego produktu. Jednakże ma téż i swoje ujemne strony, a najpierw nie tyle zmusza fabrykanta do ulepszeń i postępu w prowadzeniu gorzelni, jak to ma miejsce przy innych rodzajach opodatkowania. Gdy fabrykantowi, którego brzeczka, materyjały surowe i czas są opodatkowane, przedewszystkiém idzie o to, aby przez możebne ulepszenia w jaknajkrótszym czasie otrzymał jak najwięcéj okowity z danéj ilości materyjałów surowych, to przy opodatkowaniu gotowéj okowity, dla producenta jest obojętną rzeczą staranniejsze i racyjonalniejsze prowadzenie gorzelni; w tym bowiem razie, chociaż przez ulepszenie metody prowadzenia otrzyma z danéj ilości surowych materyjałów więcéj okowity, to téż i więcéj podatku musi zapłacić, a jeżeli przez niedokładne prowadzenie otrzyma mniéj, to téż i mniéj zapłaci. Drugą

---

[1]) Pomimo bezpośredniego opodatkowania, podatek od wódki jest jeszcze nader umiarkowanym, nie dlatego abyśmy sądzić mieli, że tym sposobem t. j. przez wyższe opodatkowanie można wpłynąć na zmniejszenie pijaństwa, bo w tym razie trzebaby niepraktykowanie podnieść podatek, lecz dlatego, że wódki używa się na raz zawsze w mniejszych ilościach, niż innych napojów i dlatego przy każdorazowém użyciu, ilość podatku jest nieznaczną.

[2]) W Bawaryi i Wirtembergskiém jest opodatkowanym tylko słód, a nie kartofle służące do wyrobu.

znów ujemną stroną tego rodzaju opodatkowania, jest łatwość z jaką mogą wydarzać się tu oszukaństwa. I z tego powodu urzędnicy akcyzni muszą zbierać rozmaite dane liczebne podczas saméj fabrykacyi, aby tym sposobem upewnić się, że tylko taka a nie większa ilość okowity została wyrobioną. Tak więc to teoretycznie jedynie racyjonalne opodatkowanie, staje się dla fabrykantów nader uciążliwém i przeszkadza regularnemu biegowi gorzelni. Opodatkowanie takie jest prawnie postanowione w Anglii. W Związku północno-niemieckim (według prawa z d. 8 lipca 1868 r.) opłaca się podatku $1^3/_{16}$ srebrnych groszy od kwarty okowity 50 proc. Trallesa, wyrobionéj z kartofli lub ze zboża.

Opodatkowanie materyjałów surowych. Jeżeli opodatkowanie materyjałów surowych ma być sprawiedliwém, to jest połączone z wielkiemi trudnościami, ponieważ należy uwzględniać nie tylko samą ilość materyjału surowego, ale jeszcze ilość zawartych w nim ciał, służących do wytworzenia alkoholu. Trzeba więc najpierw dokładnie oznaczyć, jaką ilość alkoholu może dostarczyć dana ilość materyjału surowego. Ponieważ zaś z małéj, dowolnie wziętéj próby materyjału surowewego nie można wyprowadzać dokładnych wniosków o składzie całéj massy, to wypływa ztąd konieczność sprawdzania objętości brzeczki. Z drugiéj znów strony tego rodzaju opodatkowanie wymaga urzędników, którzy w razie potrzeby, mogliby być w stanie sami z należytą dokładnością wykonywać próby materyjałów surowych (próby chemiczne za pomocą ważenia lub mierzenia (objętości), oznaczanie ciężaru wł. i t. d.) Ponieważ więc i przy kontroli materyjałów surowych z łatwością można podejść czujność urzędników (przy kartoflach i zbożach a trudniéj przy burakach), ztąd oszustwo jest nieuniknione. I tu nastręcza się potrzeba kontroli w różnych stadyjach przebiegu fabrykacyi. Jakkolwiek ta metoda powszechnie używana w Niemczech, nigdzie dotąd nie znalazła zastosowania, to jednak ma przyszłość przed sobą, ponieważ wpływa na postęp gorzelnictwa, zniewalając bowiem do starania się o wydobycie z danéj ilości surowego materyjału jak najwięcéj alkoholu, staje się tym sposobem potężną zachętą do udoskonalania fabrykacyi. W północnym Związku niemieckim od wszystkich surowych materyjałów gorzelniczych nie zawierających mączki, w ogólności oznaczonym jest podatek (według prawa z d. 8 lipca 1868 r. od jednego eimera (= 60 kwart prusk. = około 69 kwart polskich):

a) od ubitych wytłokow winnych i owoców pestkowych po 4 srebrne grosze (12—15 kopiejek);

b) od wina z winogron i innych owoców, od drożdży i owoców, po 8 srebrnych groszy (24—30 kopiejek).

Opodatkowanie garncy. Opodatkowanie czasu pędzenia gorzelni, jest opartém na opodatkowaniu przyrządów destylacyjnych. Znając wszystkie przyrządy używane do destylacyi w gorzelni, z łatwością i to dosyć dokładnie można oznaczyć ilość wyrabianéj okowity i czas potrzebny do jéj destylacyi; również łatwo i czas ten daje się kontrolować. Naznaczając podatek na pewien przeciąg czasu, potrzebny do jednéj destylacyi (w garncach oznaczonéj wielkości i budowy), stawia się gorzelanemu zadanie, ażeby w jak najkrótszym czasie z przerabianéj ilości materyjału surowego, wydzielił jak najwięcéj alkoholu. Im wyższy jest ten podatek, tém ważniejszém staje się to zadanie, którego rozwiązanie jest prawną nagrodą za najlepsze zużytkowanie czasu. Rzadko w przemyśle daje się tak dotykalnie przedstawić angielska zasada *time is money* (czas to pieniądz) jak w tym razie. Fabrykanci spirytusu uczynili też wszystko co tylko było możebném, aby wyzyskać superatę, i prowadzenie gorzelni na małą skalę dawnoby już musiało upaść, gdyby urzędnicy czas dostatecznie kontrolowali.

Opodatkowanie kadzi fermentacyjnych. Ażeby obok właściwych fabryk ułatwić istnienie gorzelni jako gospodarskiego przemysłu, w nowszych czasach okazała się konieczność nowego sposobu oznaczania ilości wyrabianego spirytusu. Ten środek wynaleziono w oznaczaniu objętości, jaką zajmuje brzeczka podczas fermentacyi. Ten rodzaj opodatkowania nazywa się opodatkowaniem brzeczki (*Maischraumsteuer, Maischsteuer*). Jest on wprowadzony w niektórych krajach Związku niemieckiego i rzeczywiście znajdują się ważne przyczyny, dla których należy im oddawać pierwszeństwo przed innémi rodzajami opodatkowania. Sposób ten opodatkowania zmusza do rzetelnego podawania ilości massy fermentującéj. Na nieszczęście jednak, dla tego praktycznego względu, naukowy zostaje tak dalece pominiętym, iż we wszystkich krajach gdzie wprowadzono to opodatkowanie, nigdy nie chodzi gorzelnikowi o to, aby z danéj ilości surowego materyjału, lecz aby z jak najmniejszéj ilości brzeczki fermentującéj, otrzymał jak najwięcéj alkoholu; gdy z drugiéj znów strony, normalny przebieg procesu zcukrzania i zacierania, jak nie mniéj fermentacyja zcukrzonéj brzeczki, są zależne od pewnego rozcieńczenia, którego nie można przekraczać bez straty alkoholu. Gdy racyjonalna technika wymaga pewnego rozcieńczenia brzeczki, opodatkowanie zmusza do możebnego wyzyskania opodatkowanéj objętości, t. j. do możebnego zagęszczania brzeczki; w praktyce więc zapanowała metoda zaciérania na gęsto (*Dickmaischen*). Możnaby, mówią, zaprowadzić liczne udoskonalenia przyrządów destylacyjnych, i cały sposób pędzenia wódki mógłby się ulepszyć, gdyby nie bezustanne kontrolowanie czasu roboty, fermentacyi i pędzenia, również naczyń i t. d. nie stanowiło istotnych przeszkód. Podatek zacierowy czyli od objętości fermentującéj brzeczki, przedstawia dla wielkich gorzelni większe korzyści niż dla małych. Nie tylko z tego powodu, iż wprowadzenie maszyn parowych połączone z fabrykacyją na większą skalę, pozwala na ułatwienie przerabiania gęstéj brzeczki, lecz że i ustawienie tych maszyn jest znacznie tańsze, albowiem ich utrzymanie i umarzanie nakładu (amortyzacyja) rozdzielają się na znacznie większą ilość alkoholu. Ztąd gorzelnie bezustannie działające, już tém samém przedstawiają większe korzyści, niżeli małe gospodarskie, działające tylko w zimie, które właściwie służą do zużytkowania miejscowych kartofli. W gospodarstwie bowiem odpadki z gorzelni, a mianowicie wywar (t. j. szlempa) jako pokarm dla trzody chlewnéj i bydła przedstawia tak wysoką wartość, że otrzymywanie wywaru często staje się głównem zadaniem, a okowita jest tylko produktem pobocznym.

Piekarstwo.

Wyrób chleba. Chléb się wyrabia celem przeprowadzenia mąki z ziarn rozmaitego zboża za pomocą pewnéj przemiany jéj chemicznych i fizycznych własności w taki stan, żeby się dała najłatwiéj zżuć zębami, zwilżyć śliną i wreszcie strawić. Mięszaniem mąki z wodą i suszeniem powstałego ztąd ciasta przy zwykłéj temperaturze, nie zmienia się ziarnek mączki, i dlatego ciasto takie nie jest strawném, a prócz tego zupełnie bez smaku. Jeżeli suszenie odbywa się przy temperaturze wrzącéj wody, to ciasto jest jakby klajster suszony i bardzo mało strawne. Jeżeli ciepło działa tylko na powierzchnię a nie na ośrodek ciasta, to nadaje mu stan pośredni pomiędzy mączystym a szklistym; tego rodzaju jest suchar okrętowy, który się przygotowuje po prostu silnie osuszając ciasto. Ma on tę wyższość nad chlebem, że się lepiéj przechowuje, za to jest mniéj strawnym i mdłego smaku. Pieczenie chleba ma podwójny cel: po pierwsze, właściwa massa chlebowa ma się w skutek tego tak rozgrzać, żeby mączka przeszła w klajster; ciasto nie powinno

przejść w massę kruchą albo też wodnistą, ale się wzdąć i przybrać po upieczeniu znaną gąbczastą pulchność chleba. Powtóre, ma się także i powierzchnia chleba upiec i przejść w suchą skorupę (skórkę), przez co chléb nie tylko nabywa charakterystycznéj woni, ale też dłużéj przechowywać się może. Do rozdymania i rozpulchnienia ciasta służy fermentacyja wyskokowa, którą się wszczyna dodając fermentów t. j. drożdży (prasowanych) albo ciasta kwaśnego, t. z. kwasu (*Sauerteig*); część pewna krochmalu przechodzi wtedy w cukier niekrystaliczny, rozpadający się na alkohol i kwas węglany. Kwas węglany jako gaz usiłuje uchodzić, ale gęstość ciasta przeszkadza temu. Alkohol który się przytém tworzy niéma znaczenia. Z mąki pszennéj i drożdży robi się chléb biały (bułki etc.), z żytniéj mąki lub z mięszaniny żytniéj z pszenną i z kwasu robi się chléb zwyczajny. Heeren znalazł w mące używanéj do pieczenia 13% wilgoci przecięciowo.

Szczegóły pieczenia chleba. Surowe materyjały do pieczenia chleba służące są: mąka, woda i ferment, prócz tego sól, korzenie różne i t. d. Skład ważniejszych gatunków mąki jest następujący:

	a.	b.	c.	d.
wody	15,54	14,60	14,00	11,70
białka	1,34	1,56	1,20	1,24
roślinnego kleju . .	1,76	2,92	3,60	3,25
sernika	0,37	0,90	1,34	0,15
włóknika	5,19	7,36	8,24	14,84
glutenu	3,50	—	—	—
cukru	2,33	3,46	3,04	2,19
gummy	6,25	4,10	6,33	2,81
tłuszczu	1,07	1,80	2,23	5,67
krochmalu	63,64	64,28	53,15	58,13
piasku	—	—	6,85	—

a. mąka pszenna, b. żytnia, c. jęczmienna, d. owsiana. Prócz tych gatunków mąki, używają w niektórych krajach do wyrobu chleba mąki z kukurydzy, z fasoli, z grochu i t. d.

Popiół pszennéj mąki wynosi 1,03%–1,5%; zawiera on 49,7% kwasu fosfornego, 31,8% tlenku potasu, 14,7% magnezyi, 4,2% tlenku wapnia i t. d.

Zarabianie i gniecenie ciasta. Zarabianie mąki z wodą na ciasto jest pierwszą czynnością piekarza. Przytém dekstryna, dekstroza (któréj ilość podczas téj roboty się wzmaga, w skutek działania diastazy glutenu na krochmal) i niektóre białkowate ciała rozpuszczają się i jako takie przenikają i rozmiękczają inne nierozpuszczalne części mąki, mianowicie gluten. Z wodą dodaje się i ferment, t. j. drożdże, lub kwas, stosownie do tego, czy zwyczajny, czy biały chléb ma się wyrabiać.

Kwasem (*Sauerteig*) u piekarzy nazywa się ciasto fermentujące, które się przechowuje aż do przyszłego pieczenia; jest to mięszanina mąki z wodą, w któréj część krochmalu pod wpływem ciał białkowatych mąki, zamienionych w fermenta (drożdże i ferment kwasu mlécznego) przeszła w części w dekstrozę i następnie w alkohol, kwas octowy i w większéj części w kwas mleczny. Kwas piekarski działa jako ferment w cieście w ten sam sposób, jak fermentująca brzeczka wśród słodkiéj brzeczki t. j. jak drożdże. Po dłuższém leżeniu traci on własności fermentu i powoli przechodzi w gnicie. O stosunku w jakim się kwas do ciasta dodaje, nie można nic ogólnego powiedzieć, zależy on bowiem zupełnie od gatunku chleba który ma się wyrabiać, od własności samego kwasu i t. p. Na 100 części mąki bierze

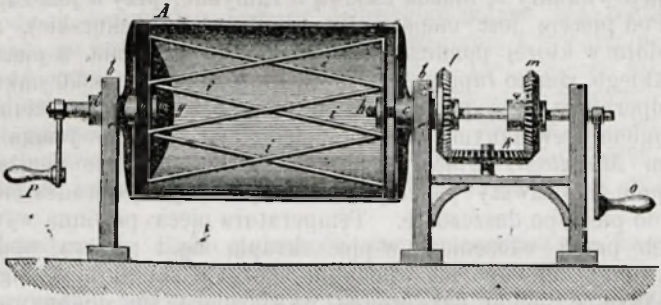
się zwykle 4 części kwasu, albo na 80 części chleba 3 części kwasu. Dla chleba pszennego, na 100 części mąki przypada 2 części drożdży prasowanych. Rozczynia się mąkę wodą letnią na 21 – 37° C.

Ugniatanie. Ciasto w ten sposób otrzymane, składające się z mąki, wody i fermentu, odstawia się zwykle na noc w umiarkowanem cieple, posypawszy je mąką poprzednio. Ciasto zaczyna fermentować, dekstroza rozpada się, a kwas węglany przytém wzdyma całą massę (ciasto rośnie). Wtedy dodaje się jeszcze mąki, ponieważ ciasto niéma dostatecznéj gęstości. Odbywa się to za pomocą u g n i a t a n i a. Zazwyczaj tylko trzecią część mąki zarabia się z wodą; w takim razie dodaje się drugie dwie trzecie i wody tyle ile potrzeba. Po tém posypuje się ciasto mąką i umieszcza się je znowu w ciepłém miejscu. Wtedy w dwa razy krótszym czasie niż za pierwszym razem, ciasto wzdyma się skutkiem wywiązywania się kwasu węglanego. Jednakowoż obecnie opuszcza się w wielu bardzo piekarniach tę powtórną fermentacyję, i po ugnieceniu natychmiast nadaje się ciastu zwykły kształt bochenków (*Auswirken*).

Po ugnieceniu ciasto znacznie gęstszém się staje, dlatego potrzeba je znowu przez krótki czas odstawić w ciepłe miejsce, aby za pomocą fermentacyi samo się podniosło (podrosło). Zazwyczaj dzieje się to na koszykach albo na płótnie (*Brottuch*) posypanych otrębami, aby się ciasto nie przylepiało. Podczas rośnienia podwaja się objętość ciasta, i dlatego należy zwilżać wodą letnią bochenki (z chleba żytniego) aby powierzchnia nie pękała. To samo powtarza się przed wsadzeniem bochenków do pieca. Woda rozmiękcza zewnętrzną powierzchnię i rozpuszcza nieco dekstryny, która następnie gdy woda wyparuje, na powierzchni pozostaje i połysk jéj nadaje. Gdy bochenki dostatecznie już urosły i właściwą alkoholową woń posiadają, wypada fermentowanie przerwać i przystąpić do pieczenia. Przez wypieczenie traci chléb wiele ze swéj wagi, z powodu utraty wody; ponieważ zaś zwierzchność nakazuje pewne stałe wagi, należy więc przy formowaniu bochenków o tyle więcéj ciasta dodawać. Im chléb jest mniejszy, tém więcéj stosunkowo traci na wadze, tém więcéj zatém ciasta wychodzi przy kształtowaniu. Stosownie do wielkości chleba ciasto traci przy pieczeniu aż do 25 procentów na wadze. Im mniejszym jest chléb, tém więcéj ma on skórki w stosunku do ośrodka, a skórka zawiera zawsze mniéj wilgoci jak ośrodek.

Maszyny do ugniatania ciasta. Ugniatanie ciasta rękoma i nogami jest pracą bardzo uciążliwą, a do tego nieczystą i niezdrową. Nie wdając się w ocenienie tych zarzutów, przyznać wszelako musimy, że robota ta wielkiego wymaga natężenia, ztąd téż dawno powstała myśl zastąpienia jéj pracą maszyn. Maszyny nie mogą wprawdzie zastąpić zupełnie pracy rąk, których dotykanie ułatwia czynność, jednakowoż zastosowano je we wszystkich większych piekarniach, gdzie jeden tylko gatunek chleba się wyrabia. Z wielkiéj liczby maszyn takich wymieniamy tylko maszynę C l a y n t o n' a (fig. 243). Ciasto umieszcza się w cylindrycznéj dzieży (*Backtrog*) *A*, która opiera się na podstawie *bb*, za pomocą czopów *c* i *d*, obracających się w łożysku *e*. We środku cylindra jest rama *f*, obracająca się w około czopów *g* i *h*. Obie połowy téj ramy połączone są nożami *ii* w ukos położonemi, które za każdym obrotem cylindra ciasto krają i rozrabiają. Cylinder w jedną a rama w drugą stronę się obraca. Korba *o* złączona jest z osią cylindra, korba zaś *p* z osią ramy wewnątrz cylindra się obracającéj. Trzeba korbę każdą w przeciwna stronę obracać osobno, ale także i jeden człowiek może współcześnie obracać cylinder i wewnętrzną ramę w strony przeciwne, a to za pomocą następującego urządzenia: walec *h* korby *o*, połączony z wewnętrzną ramą za pomocą próżnéj osi, posiada koło trybowe *m*, poruszające takież koło *k*, a to znowu koło *l*, osadzone na próżnéj osi. Jeżeli więc obracamy korbą z lewa na prawo, to koło *m*,

Fig. 243.



oś i rama wewnętrzna obraca się z lewa na prawo, zaś koło *l*, próżna oś i cylinder z prawa na lewo.

Piece piekarskie. Pieczenie chleba odbywa się w umyślnym do tego piecu, który zwyczajnie składa się z ogniska okrągłego albo owalnego i sklepionego. Z przodu jest otwór do wsuwania chleba, a zarazem do wprowadzania paliwa. Piec buduje się z cegły i gliny; trzon albo z cegieł albo z gliny. Sklepienie eliptyczne musi być nizkie aby ciepło dobrze odbijało. Otwór z przodu można zamykać drzwiczkami mosiężnemi lub żelaznemi. Ponieważ ten otwór służy zarazem do odprowadzania dymu, to nad nim jest kanał, wiodący dym do komina. Obok otworu z przodu, są zazwyczaj jeszcze dwa małe otworki, przez które oświeca się piec wiórami palącemi się, podczas wsuwania bochenków. Dolną częścią otworu przychodzi powietrze konieczne przy paleniu, górną zaś odchodzą gazy spalenia i dym. Piec taki jest bardzo niedogodny. Lepsze jest urządzenie pieców takie, że otwór z przodu tylko do palenia służy, dym zaś uchodzi kanałem w tylnéj części sklepienia. Kanał zamykać się daje zasuwą.

Fig. 244 przedstawia przecięcie pionowe, Fig. 245 trzon pieca piekarskiego. Szerokość trzonu *A* (*Backsohle*) wzniesionego ku tyłowi pieca, wynosi 3,1 metra, a długość 4 metry; wznosi się nad niém sklepienie 0,5 metra wysokie. Otwór od

Fig. 244.

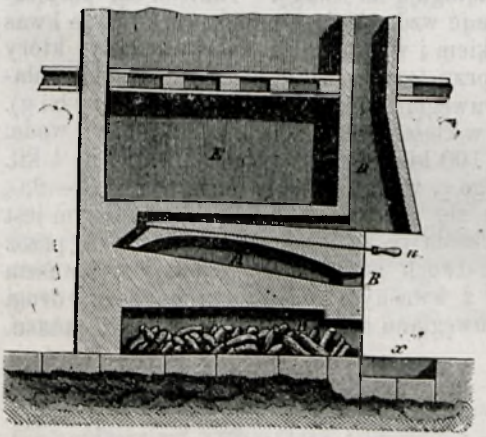
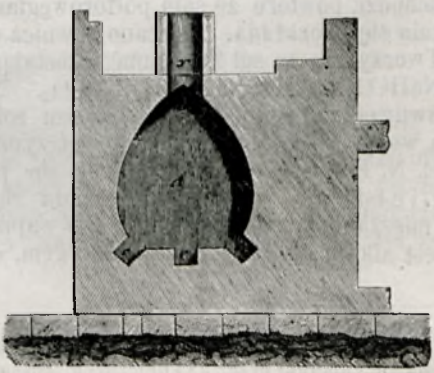


Fig. 245.



przodu (*Mundloch*) jest 0,8 metra szeroki, *eee* kanały, któremi gazy spalenia uchodzą do komina *D;* kanały te można zasuwą *u* zamykać; przy *x* jest zagłębienie dla robotnika. Pod piecem jest miejsce dla węgli (węgle piekarskie), *E* przestrzeń ogrzewana z dołu w której pomieszcza się ciasto. Do palenia w piecu używa się suchego, miękkiego, cienko łupanego drzewa, które się w ognisku nakrzyż układa. Właściwą temperaturę pieca poznaje się po tém, że przy tarciu ścian ogniska lub sklepienia drągiem drewnianym, otrzymuje się iskry. Wtedy wyciąga się żarzące węgle otworem (*Mundloch*) z pieca i składa się je w miejsce poniżéj niego będące. Następnie oczyściwszy piec z popiołu za pomocą wycieradła mokrego, wsadza się chléb do pieca po deszczułce. Temperatura pieca powinna wynosić 200°—225° C. Chléb przed włożeniem w piec skrapia się i pociera wodą zmięszaną z małą ilością mąki, aby zapobiedz pękaniu skórki w skutek zbyt nagłego działania ciepła. Wkrótce potém para wodna wywiązująca się dokonywa chemicznéj przemiany na powierzchni chleba i przyczynia się do otrzymania gładkiéj zupełnie skórki. Stosownie do wielkości, kształtu i gatunku chleba, krócéj lub dłużéj pozostawia się go w piecu. Im bardziéj kulistym jest kształt chleba, a więc im mniejszą jego powierzchnia, tém dłużéj w piecu należy go trzymać. Chléb zwyczajny dłużéj piecze się jak biały. Widoczną wadą tych pieców jest to, że nie można ich jednostajnie ogrzewać ani ochładzać; oziębiają się one z przodu najprędzéj w skutek przypływu powietrza. Zazwyczaj po każdém pieczeniu powtórnie się pali, nim się znów chléb wsadzi do pieca; potrzeba jednak wtedy mniéj paliwa jak za pierwszym razem. Gdzie na większą skalę chléb się przygotowuje, używa się innych pieców, w których ustawicznie palić można, i w których palenisko oddzielone jest od miejsca do pieczenia.

Surrogaty fermentu. Z tego cośmy wyżéj powiedzieli wynika, iż w sztuce piekarskiéj przedewszystkiém idzie o nadanie ciastu koniecznéj pulchności, co się odbywa skutkiem wywiązywania się kwasu węglanego podczas fermentacyi. Pierwsza część krochmalu w mące zawartego, musi więc przejść w cukier, a następnie w skutek fermentacyi, w alkohol i kwas węglany, który uchodząc przyczynia się do rośnięcia ciasta. Aby ciasto rosło, koniecznem jest dodatek fermentu, przez co jednak można czasami chléb zepsuć. Ztąd to od dawna już starano się usunąć fermentacyję, a więc i wszelki dodatek drożdży lub kwasu, i ciasto pulchném uczynić działaniem wywiązujących się w niém gazów lub par. Chociaż nie rozwiązano jeszcze w zupełności zadania wyrabiania chleba bez fermentacyi, to jednak pomiędzy proponowanémi środkami niektóre zasługują na uwagę. Takiemi są: półtorowęglan amonu zmięszany z ciastem, może je wzdąć najsamprzód przez to, że kwas w cieście zawarty łączy się z amonijakiem i wyswobadza kwas węglany, który uchodzi; powtóre że sam półtorowęglan przy temperaturze pieca piekarskiego ulatnia się i rozkłada. Zalecano również dwuwęglan sodu i kwas solny (J. Liebig). Tworzy się tu sól kuchenna pozostająca w cieście i wydziela kwas węglany i woda: $NaHCO_3+ClH=NaCl+H_2O+CO_2$. Na 100 kilogr. mąki żytniéj bierze się 1 kil. dwuwęglanu sodu, 4,25 kil. kwasu solnego c. w. 1,063, soli kuchennéj 1,75—2,0, a wody 79—80 litrów, z tego otrzymuje się 150 kilogr. chleba [1]). Lepszym jest E. N. Horsford'a proszek do pieczenia (*yeast powdre*) zalecany także przez Liebiga. Proszek ten składa się z dwóch przetworów: jeden jest kwasem (mięszaniną) kwaśnego fosforanu wapnia z kwaśnym fosforanem magnezu; drugi jest alkaliczny (mięszanina) 500 grm. dwuwęglanu sodu i 443 grm. chlorku potasu.

[1]) Stosunek dwuwęglanu sodu do kwasu solnego jest taki, że 5 grm. pierwszego zobojętnia się zupełnie przez 33 kubicznych centymetr. kwasu; chléb musi trochę kwaśno oddziaływać.

Na 100 części mąki używa się 2,6 kilogr. kwaśnego a 1,6 alkalicznego proszku. Podczas zarabiania i ugniatania chlorek potasu i dwuwęglan sodu przechodzą w chlorek sodu i dwuwęglan potasu, dwuwęglan potasu zaś rozkłada się pod wpływem kwaśnego fosforanu i wywiązuje kwas węglany. Używając proszku, można w dwie godziny otrzymać chléb i do tego o 10%—12% więcéj niż zwyczajnym sposobem. Mianowicie w razie gdy nie można mieć świeżego fermentu, np. na okrętach lub też na wsi, gdzie się rzadko tylko piecze, metoda ta jest nieocenioną. Wreszcie do domowego użytku godzi się gospodyniom ten proszek polecać, gdyż oszczędza kłopotu i czasu; to też w Ameryce północnéj wyłącznie po domach bywa używanym.

Sposób nadawania ciastu pulchności za pomocą wciskania kwasu węglanego, jest podobny do poprzednio opisanych, nieraz go już zalecano, to znów zarzucano. W ostatnich czasach Dauglish i Bousfield zajmowali się wyrabianiem chleba tym sposobem (*aërated-bread*, chléb powietrzny). Ugniata się ciasto w cylindrze szczelnie zamkniętym, z którego powietrze się wyciąga, i w który się następnie pod wielkiém ciśnieniem wpuszcza kwas węglany, ten zaś rozpuszcza się w wodzie dodawanéj w czasie ugniatania. Po ugnieceniu otwiera się pod cylindrem rurę i ciasto zostaje przez gaz wyciśnięte na zewnątrz. Następnie kraje się na kawałki i wnosi się bochenki w ten sposób utworzone zaraz do pieca. W piecu uchodzi kwas węglany, pochłonięty przez wodę w cieście poprzednio pod ciśnieniem i przez to ciasto rośnie. Chléb w ten sposób, za pomocą czystego kwasu węglanego otrzymany, ma zupełnie inny smak niż chléb zwyczajnie wyrobiony za pomocą fermentacyi ciasta. Przyjemny smak i zapach tego ostatniego, zależy bowiem od produktów pofermentacyi, a mianowicie od alkoholu [1]). Nie trzeba zapominać, że alkohol który się tworzy przy fermentacyi chleba, ulatniając się skutkiem wielkiego ciepła w piecu, także razem z kwasem węglanym do pulchności chleba się przyczynia. Przy pieczeniu ciastek z mąki, tłuszczu i jaj, używa się właśnie dla nadania większéj pulchności ciastu nieco alkoholu (spirytusu lub araku).

Wydajność. Z 100 kilogr. mąki otrzymuje się stosownie do jéj wartości 125—135 kilogr. chleba.

Skład chleba. Mąka zbożowa w suchym stanie zawiera 12%—16% wody, zamieniona na chléb przyjmuje daleko jéj więcéj. 100 funtów pszennéj mąki łączy się z 50 funtami wody i daje 150 funtów chleba. Skład mąki i chleba jest następujący:

	mąka pszenna	chléb pszenny
suchéj mąki . .	84	84
pierwotnéj wody .	16	16
dodanéj wody . .	—	50
	100	150

Podług Heerena 100 funtów pszennéj mąki daje przynajmniéj 125—126 funtów chleba, a 100 funtów żytniéj mąki 131 funtów chleba. Świeży pszenny chléb zawiera dekstryny i rozpuszczalnego krochmalu 9%, krochmalu 40%, proteinowych ciał 6,5%, wody 40%—45%. Świeżo upieczony chléb jest, jak wiadomo, bardzo miękki i elastyczny, po kilku dniach twardnieje, kruszy się, jakby był zu-

[1]) Th. Bolas znalazł (1873) w świeżo wypieczonym chlebie w rozmaitych londyńskich piekarniach średnio 0,314% alkoholu.

pełnie suchym (czerstwieje). Powszechném jest mniemanie, że czerstwienie chleba polega na zmniejszeniu się w nim ilości wody. Jednakże tak nie jest, gdyż Boussingault wykazał, że w czerstwym chlebie tyle jest wody co w świeżym. Różnica polega tylko na zmianie molekularnego układu, jaka w czerstwym chlebie zaszła.

Zanieczyszczanie chleba. Jeżeli mąka do pieczenia jest zepsutą, natenczas zmieniony także gluten jest miększym. Kwas węglany w takim razie podczas fermentacyi nie rozpulchnia ciasta, lecz uchodzi. Chléb taki będzie twardszym i mniéj białym. Aby temu zaradzić i módz zużytkować złą mąkę do wyrobu pozornie dobrego chleba, dodają piekarze w Belgii i w północnéj Francyi nieco siarczanu miedzi ($^1/_{15000}$—$^1/_{30000}$ cz.) do ciasta, który z glutenem daje nierozpuszczalny związek; przez to ciasto staje się bielszém i gęstszém i może téż więcéj wody przyjmować. Aby odkryć tę szkodliwą przymięszkę, suszy się i spopiela część podejrzanego chleba a w pozostałym popiele łatwo już sposobem odpłókiwania (*abschlämmen*) wykryć metaliczną miedź. W Anglii dodają piekarze zwykle do mąki nieco ałunu. W Niemczech, gdzie dodatek ałunu (0,1) i siarczanu miedzi surowo jest zakazanym, omija się w niektórych okolicach prawo, przechowując kwas w miedzianych naczyniach, przez co tworzy się zieleń miedziana (grynszpan).

Octownictwo.

Ocet i jego powstawanie. To co zwykle nazywamy octem, jest właściwie mięszaniną kwasu octowego z wodą. Formuła empiryczna kwasu octowego jest $C_2H_4O_2$ a cząsteczkowa $\overset{CH_3}{\underset{COOH}{|}}$. Kwas octowy w 100 częściach zawiera:

węgla .	40,0
wodoru .	6,7
tlenu .	53,3
	100,0

i tworzy się przy utlenianiu zwyczajnego (etylowego) alkoholu, a również przy suchéj destylacyi drzewnika. Co się tyczy pierwszego sposobu powstawania, to przejście alkoholu w kwas octowy można przedstawić w następujący sposób:

1 cząstka alkoholu $C_2H_6O = 46$	}	dają	} 1 cząstkę kwasu octowego $C_2H_4O_2 = 60$	
2 cząstki tlenu $2\,O = 32$	}		} 1 „ wody $H_2O = 18$	
	78			78

Według tego 100 cz. alkoholu wydają 129,5 cz. kwasu octowego. Zanim z alkoholu utworzy się kwas octowy, powstają przedtém produkty pośrednie, a mianowicie jeden zawierający o jeden atom tlenu mniéj niż kwas octowy, a o dwa atomy wodoru mniéj niż alkohol i zwany aldehydem (C_4H_4O) t. j. alkoholem odwodorodnionym (*Alcohol dehydrogenatus*). Zwracając uwagę na aldehyd, tworzenie się kwasu octowego z alkoholu da się przedstawić w następujący sposób:

alkohol	$C_2H_6O = 46$	te dwa atomy wodoru działaniem tlenu
mniéj dwa atomy wodoru	$H_2 = 2$	powietrza utleniają się na wodę H_2O.
powstaje aldehyd	$C_2H_4O = 44$	
do tego atom tlenu	$O = 16$	
ostatecznie otrzymuje się kwas octowy	$C_2H_4O_2 = 60$	

100 kilogr. alkoholu dla zamiany na kwas octowy, wymagają 300 kilogr. (= 2322 hekt.) powietrza, ponieważ takowe zawierają dokładnie 69 kilogr. tlenu, t. j. ilość potrzebną do utlenienia powyższéj ilości alkoholu na kwas octowy. Jasną jest rzeczą, że w praktyce ta ilość powietrza jest niedostateczną, gdyż najprawdopodobniéj tylko ozonowany tlen działa na alkohol. Dla zamiany alkoholu na kwas octowy, nie dosyć jest obecności samego tlenu, lecz potrzeba jeszcze aby się znajdowało ciało, w obec którego tlen staje się silniéj działającym chemicznie (pominąwszy działanie tlenu *in statu nascendi*) jak np. gąbka platynowa, lub co się w przemyśle octowniczym prawie wyłącznie praktykuje, odpowiedni ferment, a mianowicie pewien rodzaj grzybka, t. j. tak zwany *Mycoderma aceti*.

Otrzymywanie octu jako produktu suchéj destylacyi drzewnika (drzewa i torfu) nie daje się wyrazić za pomocą prostego równania chemicznego, ponieważ wtedy obok kwasu octowego powstaje znaczna liczba gazowych i płynnych węglowodorów, alkohol metylowy, aceton, kreozot, pyrokatechina, smoła i t. d., których względne ilości zależne są od temperatury przy któréj destylacyja się odbywa, formy naczyń destylacyjnych, stopnia wilgotności, rodzaju substancyi drzewnéj i t. d.

a) *Otrzymywanie octu z cieczy alkoholowych.*

Ocet z alkoholu. Czysty alkohol wystawiony na działanie czystego powietrza lub tlenu nie przechodzi w kwas octowy. Ponieważ jednak ocet tworzy się z alkoholu przybierając tylko tlen (w każdym razie tlen czynny [1]), to oczywistém jest, że ciecze alkoholowe ażeby przejść w ocet, oprócz tlenu potrzebują jeszcze odpowiednich warunków. Dokładne poznanie tych warunków, również jak i w innych chemiczno-technicznych procesach, zdobywa się za pomocą doświadczenia. Doświadczenie to oparte na podstawach nauki, jak wszędzie tak i tu daje nam możność racyjonalnego prowadzenia octownictwa, t. j. otrzymywania octu w najkrótszym czasie, najtaniéj i z jak najmniejszą stratą alkoholu.

Warunki przy jakich z korzyścią można prowadzić wyrób octu na wielką skalę są następujące:

1) Ciecz alkoholowa (*Essiggut*): wino, przefermentowany wyciąg słodowy, piwo lub okowita, przedewszystkiem muszą być odpowiednio rozcieńczone wodą i nie powinny zawierać więcéj jak 10 proc. alkoholu. Doświadczenie okazało, że wprost przez fermentacyję otrzymane ciecze alkoholowe nierównie łatwiéj przechodzą w ocet, niżeli mięszanina okowity lub alkoholu z wodą. Za wielkie rozcieńczenie (niżéj 3 procentów) wprawdzie nie przeszkadza tworzeniu się octu, lecz go bardzo zwalnia.

2) Odpowiednia temperatura nie przechodząca wyżéj 36° C. a niżéj 10%—12° C. Przy temperaturze 7° C i niżéj ocet się nie tworzy, fakt który przemawia na korzyść zaprowadzania lodowni i piwnic kamiennych, przeznaczonych do przechowywania piwa i w ogólności cieczy ulegających fermenatcyi, a na który niedostatecznie zwraca się uwagę. Przy temperaturze 40°—60° C. powinowactwo tlenu do alkoholu znacznie wzrasta i tworzenie się octu odbywa się prędzéj, lecz za to ponosi się znaczną stratę przez ulatnianie się alkoholu i kwasu octowego.

3) Dostateczny przystęp tlenu lub powietrza do cieczy alkoholowéj i jak najdokładniejsze zetknięcie się tych obydwóch ciał. Niewielkie ilości cieczy są od-

[1]) Podług W. v. Knieriem i Ad. Meyera (1873), ozonowane powietrze nie utlenia alkoholu w kwas octowy.

powiedniejsze do wyrobu octu niż większe ilości, ponieważ w pierwszym razie ułatwione jest stosunkowo więcéj zetknięcie się cieczy z powietrzem.

4) Obecność substancyj podtrzymujących proces tworzenia się octu: ciała te w działaniu swém są zupełnie podobne do fermentów i jakkolwiek tworzenie się octu nie jest zależném od żadnego fizyjologicznego procesu [1]), to jednakże nazywają się one fermentami octowemi. Najlepszym fermentem jest ocet i wszystkie ciała przesiąknięte octem, również jak i tak zwana pleśń octowa albo grzybek octowy (*mycoderma aceti*). Pierwéj sądzono, że ta pleśń octowa jest tém dla cieczy alkoholowych i kwasu octowego, czém drożdże dla roztworów cukrowych i alkoholu i ztąd pochodzi nazwa fermentacyi octowéj, oznaczająca przemianę cieczy alkoholowych w ocet. Obecnie jednakże jest rzeczą wiadomą, iż pogląd ten nie zupełnie jest prawdziwy, ponieważ pleśń octowa w cieczy alkoholowéj (jak to okazały doświadczenia P a s t e u r' a z 1862 r.) równie dobrze może wywołać i podtrzymywać tworzenie się octu, jak wióry i naczynia przesiąkłe octem, przy dostatecznym przystępie powietrza; wreszcie jak utleniające się białkowate substancyje w cieczach alkoholowych, które sprowadzają zarazem i utlenianie się alkoholu. Czysty kwas octowy nie jest przeto w stanie wywołać utleniania alkoholu, lecz tylko zwyczajny ocet, zawsze zawierający powyższe substancyje, ulegające bezustannemu utlenianiu. Materyje białkowate utleniając się, podobnie działać muszą jak gąbka i sadza platynowa, które utleniają alkohol na kwas octowy. Ostatecznie można przyjąć, że *mycoderma aceti* również jak i rozdrobniona platyna, przeprowadza tlen powietrza w ozon, który utlenia alkohol na kwas octowy. Kwas octowy przeto nie jest produktem fizyjologicznego rozwoju, lecz wyłącznie produktem utlenienia. Ścisłe zbadanie działania różnych ciał wydzielających ozon, na mięszaniny wody i alkoholu, nie wątpliwie wieleby się przyczyniło do zrozumienia chemizmu tworzenia się octu i, może być, dałoby nowe sposoby racyjonalnego otrzymywania go.

Zjawiska zachodzące podczas tworzenia się octu.

Podczas tworzenia się octu należy zwracać uwagę na pewne zjawiska i śledzić je pilnie dla śledzenia postępu i przemiany alkoholu na kwas octowy. Zjawiska te są częścią fizycznéj a częścią chemicznéj natury, zwykle zaś są tylko zmianą powierzchowności, zależną od zmiany chemicznéj natury cieczy. Najważniejszém zjawiskiem chemicznem jest pochłanianie tlenu z powietrza bez współczesnego wydzielania żadnego gazu. W miarę tworzenia się octu znika zapach i smak alkoholu, a występuje znany orzeźwiający kwaśny zapach octu. Do zjawisk fizycznych występujących podczas tworzenia się octu należą: 1) zwiększanie się ciężaru właściwego cieczy i 2) podnoszenie się temperatury utleniającéj się cieczy w skutek chemicznego odczynu, i w skutek przejścia gazowego tlenu do związku płynnego, a tém samém zmiany stanu jego skupienia. Temperatura podnosi się sama przez się tém wyżéj, im szybsze jest pochłanianie tlenu.

Dawna metoda otrzymywania octu.

Zależnie od pochodzenia, odróżniamy obecnie następujące rodzaje octu:

1) Ocet winny otrzymywany z wina i zawierający oprócz kwasu octowego jeszcze i wszystkie inne składniki wina a mianowicie kwas winny, bursztynowy i pewne etery, nadające mu charakterystyczny, przyjemny zapach.

2) Ocet spirytusowy (ocet z okowity, sztuczny ocet winny), zwykle będący tylko mięszaniną kwasu octowego z wodą i niewielką ilością eteru octowego (octanu etylu).

---

[1]) Z doświadczeń v. K n i e r i e m' a i M e y e r' a wypada przeciwnie. Fizyjologiczny rozwój grzybka *mycoderma aceti*, bardzo prawdopodobnie przeprowadza alkohol w ocet.

3) Ocet owocowy otrzymywany z jabłecznika i gruszecznika, zawierający oprócz kwasu octowego jeszcze i kwas jabłkowy.

4) Ocet piwny, słodowy lub zbożowy, otrzymujący się z niechmielonéj brzeczki piwnéj i zawierający oprócz kwasu octowego jeszcze i materyje ekstraktowe, jak dekstryna, ciała azotowe i fosforany.

5) Ocet z buraków cukrowych. Buraki rozcierają się na jednorodną breję, którą się odprasowywa, otrzymany sok rozcieńcza wodą i zagotowywa; po ostudzeniu, za pomocą drożdży poddaje się najpierw alkoholowéj, a następnie octowéj fermentacyi. Naczynie służące do fermentacyi octowéj, łączy się z wentylem. Przy pomocy obfitego przystępu powietrza i podtrzymywania stałéj, odpowiedniéj temperatury, po upływie kilku dni cały alkohol wytworzony przez fermentacyję soku przechodzi w ocet.

6) Ocet stołowy otrzymywany z octu drzewnego.

Co się tyczy dawniejszych metod otrzymywania octu, to są one mniéjwięcéj tylko naśladowaniem naturalnego kwaśnienia piwa, wina i innych cieczy ulegających fermentacyi, z niektóremi zmianami ułatwiającemi tworzenie się octu i wpływającemi na polepszenie jego własności. Zmiany te są: zastosowanie odpowiedniejszéj temperatury i dokładniejsze zetknięcie kwaśniejącéj cieczy z powietrzem i pleśnią octową. Według najdawniejszéj, najprostszéj metody ocet winny a również piwny i spirytusowy otrzymuje się w następujący sposób. Do beczek dębowych wyparzonych parą, a następnie wypłukanych wrzącym octem, naléwa się po 100 litrów wina. Po 8 dniach doléwa się 10 litrów wina i tak daléj dodaje się co tydzień, dopóki nie napełni się beczki do dwóch trzecich jéj objętości. Po upływie 14 dni od ostatniego dodawania, wino jest już zamienione na ocet. Wtedy odléwa się połowę otrzymanego octu i zachowuje na składzie, do pierwotnéj zaś beczki dodaje się tak jak przedtém wina, we właściwym czasie odléwa utworzony ocet i t. d. Pierwotna beczka może w ten sposób służyć bez przerwy do ciągłego wytwarzania octu przez lat 6, a nawet i dłużéj, dopóki nie zbierze się w niéj tyle mętów octowych, drożdży, kamienia winnego i t. p., że trzeba ją oczyścić; poczém nanowo może służyć do wyrobu octu.

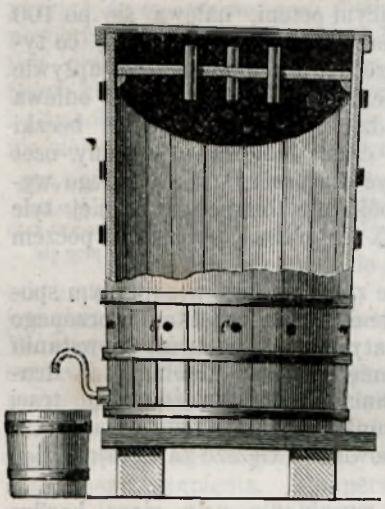
Przy téj fabrykacyi powietrze i ciecz pozornie znajdują się w zupełnym spoczynku, właściwie jednakże tak nie jest, albowiem każda cząstka utworzonego octu jest cięższą od cząstki alkoholu i dlatego natychmiast po swém powstaniu opada na dno, a na jéj miejsce na powierzchnię spływa alkohol. Z drugiéj strony powietrze stykające się z powierzchnią cieczy kwaśniejącéj, traci swój tlen, a wtedy zawierając tylko azot jest stosunkowo lżejsze (cięż. właśc. 0,9) i wznosi się do góry, a na jego miejsce spada powietrze cięższe zawierające tlen (cięż. wł. 1,0).

Pospieszny wyrób octu. Tak zwany sposób pospiesznego wyrabiania octu sięga bardzo dawnych czasów (Boerhave, około 1720) i w roku 1823 został sprzedany przez Schützenbacha w Eudingen w Bryzgowii za 4500 marek, jako tajemnica fabryczna, pod warunkiem, że takowa nie zostanie nikomu udzieloną ani za pieniądze, ani darmo. Podstawą pospiesznego wyrobu octu jest ułatwienie jak najdokładniejszego zetknięcia się cząstek kwaśniejącéj cieczy z powietrzem, przy odpowiedniéj temperaturze i z jak najmniejszą stratą. Zetknięcie powietrza z cieczą alkoholową ułatwia się: 1) przez rozdzielenie cieczy na krople; 2) przez urządzenie przepływu strumienia powietrza w kierunku wprost przeciwnym spadających kropli.

Do pospiesznego wyrobu octu służą właściwie zbudowane naczynia *(Gradirfässer, Essigständer)*, które zestawia się po dwa lub po trzy razem, zależnie od tego,

jak mocny ocet mamy otrzymać. Jedno naczynie tego rodzaju w przecięciu przedstawia figura 246. Jest ono zbudowane z mocnych klepek z drzewa dębowego, u góry otwarte, wysokie 2—4 mtr., a szerokie 1—1,3 mtr. W odległości 20—30 centim. od dna dolnego, w ścianie bocznéj wierci się sześć otworów w równych odstępach. Dziury te służą do ułatwienia przystępu powietrza do wnętrza beczki, mają one 3 cntm. w średnicy i są w ten sposób wiercone, że otwór wewnętrzny leży niżéj cokolwiek niż zewnętrzny, t. j. wszystkie mają kierunek skośny do dna beczki od zewnątrz ku wewnątrz. W odległości około $^1/_3$ metra od dna rzeczywistego umieszcza się podziurawione dno fałszywe, lub też nakłada się chrustu aż powyżéj otworów ciągowych; całe zaś naczynie wypełnia się wiórami bukowemi do 15—20 ctm. od górnego brzegu. Przedtém wióry muszą być wymyte, a następnie wysuszone. Skoro wióry znajdują się już w naczyniu, zakwasza się je. W tym celu oblewa się je ogrzanym najmocniejszym octem, przykrywa i pozostawia w spokoju przez 24 godzin, aby pary octowe przeniknęły o ile można massę wiórów. 18—24 centim. od górnego brzegu znajduje się dno sitowate, którego otwory są grubości pióra gęsiego i są oddalone od siebie na 3—5 ctm. Aby przez te otwory ocet przeciekał na wióry cienkim strumieniem, znajdują się w nich nici związane u góry na węzełek, zatrzymujący je aby się nie wysunęły, a u dołu pod dnem wystające mniéjwięcéj na 3 ctm. Za nalaniem cieczy nici te pęcznieją, zamykają w części otwory i w skutek włoskowatości kroplami wypuszczają ciecz na wióry. Prócz tego w sitowatém dnie znajduje się 5—8 otworów grubości 3—6 ctm. służących do odprowadzania na zewnątrz powietrza, które dostawszy się do wnętrza przez otwory ciągowe, przechodząc przez wióry utraciło swój tlen i ogrzało się. W otworach tych, jak to pokazuje fig. 246, znajdują się osadzone rury szklane długości 10—15 ctm., które wystają 8 ctm. ponad dno sitowate. Cała ta kadź zamyka się nakoniec szczelnie przystającém dnem, w środku którego jest wyrznięty okrągły otwór służący do nalewania cieczy i wypływu powietrza. Skutkiem utleniania temperatura wewnątrz tak się podnosi, że powietrze przechodzi ciągłym strumieniem od dołu ku górze i w miarę jak odtlenione powietrze wychodzi górnemi, na jego miejsce przypływa świeże dolnemi otworami.

Fig. 246.

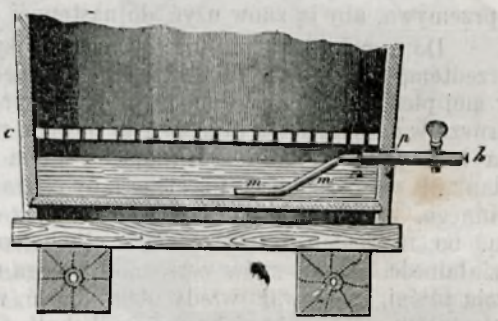


Skoro taka kadź octowa została już naładowaną wiórami i zakwaszoną, nalewa się na górne dno przygotowaną zaprawę octową, najczęściéj rozcieńczoną okowitę (rzadziéj wyciąg słodowy, piwo lub wino), która przeszedłszy przez dwie wyżéj opisane kadzie, spływa na dolne dno drugiéj kadzi, jako zupełnie już gotowy ocet, jeżeli ilość alkoholu w zaprawie nie przenosiła 3%—4%. Ocet zbiera się między dnami i nie może wypływać, dopóki poziom jego nie stanie na równi z zewnętrznym otworem lewara. Skutkiem tego urządzenia zawsze pozostaje w kadzi warstwa ciepłego octu grubości około 16—20 ctm. już gotowa do następnego wyrobu. Niedogodności zależące od łamliwości szklanego lewara, można uniknąć przez zastosowanie urządzenia przedstawionego na figurze 247; *c c* jest dno fałszywe pod otworami ciągowemi, a pod niém znajduje się drew-

niana rura *h*, w któréj osadzoną jest szklana rurka *m m* w ten sposób, że jeden jéj koniec otwiera się dopiéro tuż ponad samém rzeczywistém dnem, w blizkości jego środka.

Rozpowszechniający się obecnie generator octowy Singera (od 1868 r.) [1]) składa się z pewnéj liczby płaskich drewnianych naczyń poustawianych ponad sobą w ten sposób, że ciecz alkholowa z jednego do drugiego spływa kroplami po drewnianych rynnach. Każde z tych naczyń ma po dwie podłużne szczeliny, przez które przechodzi powietrze. Cały ten przyrząd ustawia się we właściwie zbudowanym budynku, chroniącym go od oziębiania i zbyt silnego przystępu powietrza. Za pomocą tego przyrządu ma się znacznie zapobiegać stracie alkoholu.

Fig. 247.



Skład cieczy alkoholowych przeznaczonych do wyrobu octu bywa bardzo rozmaity. Najpowszechniéj używana mięszanina składa się z 20 litrów okowity 50 proc. T r., 40 litrów octu i 120 litrów wody, do któréj, jako pożywienie dla pleśni octowéj, dodaje się jeszcze wyciągu z mąki żytniéj i otrębów. Mięszanina taka musi być ogrzaną na 20°—24° C., a w kadzi octowéj temperatura jéj wznosi się aż do 36° a nawet i wyżéj, przyczém jednak skutkiem ulatniania się aldehydu, alkoholu i kwasu octowego, następuje strata blizko $^1/_{10}$. I z tego względu można przyjąć, że 1 hektolitr okowity 50 proc. T r. (= 42 proc. na wagę) dostarcza następujące ilości wagowe:

13	hektolitrów	octu	zawierającego	3	proc.	kwasu	octowego
9,9	,,	,,	,,	4	,,	,,	,,
7,9	,,	,,	,,	5	,,	,,	,,
6,6	,,	,,	,,	6	,,	,,	,,
5,6	,,	,,	,,	7	,,	,,	,,
4,9	,,	,,	,,	8	,,	,,	,,
4,4	,,	,,	,,	9	,,	,,	,,
3,9	,,	,,	,,	10	,,	,,	,,

Naturalnie iż do transportu najlepiéj opłaca się wyrabiać ocet najmocniejszy, t. j. otrzymywać tak zwany spirytus octowy i ten dopiéro na miejscu rozcieńczać wodą.

Ocet z buraków cukrowych. We Francyi i w Anglii otrzymują ocet z buraków cukrowych w ten sposób, że wyprasowywują buraki, a otrzymany sok rozcieńczają wodą do c. w. 1,025, zaprawiają drożdżami i poddają fermentacyi, a przefermentowaną ciecz mięszają z równą ilością gotowego octu i przeprowadzają przez mięszaninę strumień powietrza za pomocą odpowiedniego wentylatora. W skutek tego, utlenianie od którego zależy tworzenie się octu, przechodzi bardzo szybko.

---

[1]) Porównaj „Jahresbericht der chem. Technologie“ 1868, str. 580 i C. E. Thiel'a: „Gewerbeblatt für Hessen“ 1870, str. 161.

Ocet otrzymywany za pomocą mycoderma aceti. Pasteur, podług którego tworzenie się octu z alkoholu zależy od pewnego fizyjologicznego procesu, podał w roku 1862 nową metodę otrzymywania octu [1]) za pomocą pleśni octowéj (*Mycoderma aceti*). W tym celu zasiéwa się ten grzybek w cieczy złożonéj z wody, alkoholu (2 proc.), octu (1 proc.) i zawierającéj niewielką ilość fosforanów: potasu, wapnia i magnezu. Pleśń ta szybko rozwija się i wkrótce jak najdokładniéj pokrywa całą powierzchnię cieczy. Równocześnie kwaśnieje alkohol. Skoro proces ten znajduje się już w dostatecznym biegu t. j. gdy mniéjwięcéj połowa alkoholu przeszła już w kwas octowy, dodaje się co dzień w małych porcyjach świeżego alkoholu, wina, albo piwa pomięszanego z alkoholem. Skoro zaczyna słabnąć tworzenie się octu, nie dodaje się nowych ilości alkholu i czeka, póki znajdujący się już w cieczy całkowicie nie przejdzie w ocet. Wtedy zléwa się utworzony ocet, a pleśń zbiera i przemywa, aby ją znów użyć do następnéj czynności.

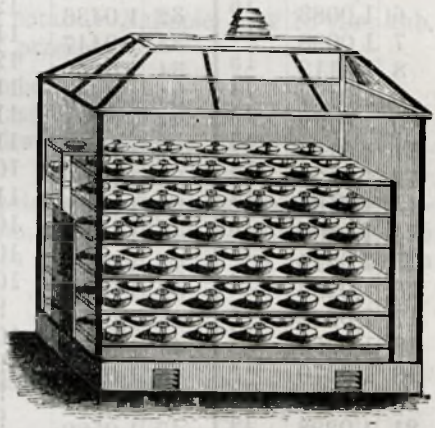
Do wyrobu octu według téj metody używa się takiegoż samego przyrządu jak przedtém, t. j. beczki lub kadzi, którą napełnia się cieczą alkoholową i zasiéwa się w niéj pleśń otrzymaną z poprzedniego wyrobu. Jednakże alkohol powinien być zawsze w nadmiarze, w przeciwnym bowiem razie, pleśń ułatwiałaby działanie tlenu na kwas octowy, który rozkładałby się na uchodzący pod postacią gazu kwas węglany, i ciecz jednocześnie straciłaby charakterystyczny przyjemny zapach octu winnego. Prócz tego pleśń po wyjęciu jéj z octu nie może być długo przechowywaną, bo nie będąc w zetknięciu z alkoholem, znacznie traci na pierwotnéj swéj działalności. Inna znów ostrożność polega na niedopuszczaniu zazbyt silnego rozwoju pleśni, ponieważ wtedy działalność wzrosłaby tak dalece, że nawet ocet utleniałby się pomimo obecności alkoholu. Kadź, w któréj powierzchnia cieczy równa jest jednemu metrowi kwadratowemu, a ilość wynosi 50—100 litrów, dostarcza dziennie 5—6 litrów octu. Przebieg czynności śledzi się za pomocą termometru, którego naczyńko zanurza się w cieczy, skala znajduje się zewnątrz kadzi i posiada podziały na dziesiętne części stopnia. Najodpowiedniejszemi naczyniami są okrągłe albo czworograniaste kadzie, niebardzo głębokie i przykrywane szczelnie dnem. Na obu końcach średnicy dna znajdują się dwa małe otwory dla przystępu powietrza, prócz tego w dnie osadzone są dwie rury gutaperkowe opatrzone u dołu licznemi otworkami i służące do doléwania alkoholu bez potrzeby rozrywania pleśni. Kadzie, których używał Pasteur, posiadały powierzchni 1 mtr. kw., a głębokości 20 ctm. Według niego korzyści przy zastosowaniu téj metody były tém więcéj uderzające, im większych naczyń używał i niższéj temperatury. Dla wytwarzania się pleśni jest potrzebną obecność fosforanów i amonijaku. Przerabiając wino, wyciąg słodowy i t. p., sole te znajdują się już w dostatecznéj ilości, lecz przy alkoholu trzeba je umyślnie dodawać, co dokonywa się w ten sposób, że ilość mięszaniny siarczanu amonu, fosforanu potasu i fosforanu magnezu wynoszącą $^1/_{1000}$ procentu ilości cieczy, rozpuszcza się w niewielkiéj ilości octu i dopiéro wówczas dodaje. Oddawna jest już znaném, że dodawanie chléba, mąki, słodu, rodzynków, znacznie pomaga do przerabiania alkoholu na ocet. A pochodzi to ztąd, że wszystkie te dodatki zawierają dostateczną ilość białkowatych i mineralnych związków koniecznych, jako pożywienie dla grzybków octowych.

Otrzymywanie octu za pomocą gąbki platynowej. Döbereiner odkrył, że gąbka a lepiéj jeszcze sadza platynowa, posiadają własność, pod działaniem powietrza, w krótkim czasie i całkowicie zamieniać pary alkoholowe na kwas octowy. Obecnie i to już poraz drugi, próbują zastosować własności téj do wyrobu octu

[1]) Przeciwko poglądom Pasteura o tworzeniu się octu, Liebig i L. Buchner energicznie wystąpił. Knieriem i Ad. Meyer (1873) przeciwnie, rezultatami prac swoich stwierdzają mniemanie Pasteura.

na wielką skalę. Fig. 248 przedstawia przyrząd używany w tym celu. Jestto pewien rodzaj wielkiego klosza szklanego, a raczéj skrzynki szklanéj, wewnątrz którego na licznych półkach ustawiają się płaskie parowniczki porcelanowe. W każdéj parowniczce na środku ustawia się porcelanowy trójnóg, na który kładzie się szkiełko zegarkowe. W parowniczki nalćwa się alkohol, na szkiełko nakłada się gąbkę platynową. W dolném i górném dnie skrzyni znajdują się otwory, które w celu przewietrzania można otwierać lub zamykać. Przez ogrzéwanie za pomocą pary podnosi się temperaturę na 33°, a tym sposobem następuje powolne ulatnianie się alkoholu, który spotykając się z powietrzem i gąbką platynową utlenia się na kwas octowy. Pary jego po większéj części skraplają się na ścianach skrzyni, ściekają na dół i zbierają się w ogólnym zbiorniku znajdującym się na spodzie całego przyrządu. Dopóki przewietrzanie jest dostateczne, dopóty platyna nietraci swéj własności utleniania alkoholu na kwas octowy. Za pomocą przyrządu posiadającego do 40 metrów kubicznych objętości i zapasu 17 kilogr. gąbki platynowéj, można dziennie 150 litrów alkoholu zamienić na najczystszy kwas octowy. Dla zapobieżenia stratom, należy urządzić odpowiedni przyrząd do skraplania par kwasu octowego i alkoholu, które uchodzą z odtlenionem powietrzem.

Fig. 248.



Własności i próby octu. Wartość octu przeznaczonego do stołowego użytku zależy od jego smaku i ilości kwasu octowego, t. j. od mocy octu. Zależnie od ilości kwasu octowego ocet posiada mniéj lub więcéj smak kwaśny, zależnie zaś od swego pochodzenia, obok smaku kwaśnego posiada jeszcze tak zwany rozmaity posmak. Co się tyczy barwy, to w ogólności nabiera on jéj od cieczy, z któréj był otrzymany. Ocet winny posiada barwę żółtawo lub czerwonawo winną, ocet owocowy blado żółtą, ocet z okowity jest bezbarwny. Zwykle jednakże temu ostatniemu nadaje się barwę podobną do octu winnego, za pomocą cukru palonego (karamelu). Oprócz kwasu octowego, świéży ocet zawiera jeszcze cokolwiek nierozłożonego alkoholu i aldehydu, ten ostatni zwłaszcza znajduje się w większych ilościach w occie nie całkowicie jeszcze gotowym i z powodu używania nieodpowiednich przyrządów. Obecnie do gotowego już octu dodają jeszcze cokolwiek gliceryny.

Ilość kwasu octowego w occie zależy od ilości alkoholu w cieczy przeznaczonéj do wyrobu na ocet i od mniéj lub więcéj zupełnéj przemiany alkoholu na ocet. Ocet słodowy zawiera 2—5 proc., ocet z okowity 3—6 proc., a ocet winny 6—8 pr. kwasu octowego. Samo się przez się rozumié, iż ilość zawartego kwasu octowego w occie nie jest tak stałą, jak ilość alkoholu w pewnym oznaczonym gatunku wina, gdyż ona całkowicie zależy od woli fabrykanta, który ją może zmniejszać lub zwiększać. Ciężar właściwy rozmaitych rodzajów octu zmienia się od 1,01 do 1,03; przy jednakowéj ilości kwasu octowego, octy otrzymywane z okowity są zawsze lżejsze niż otrzymywane z cieczy przefermentowanych a nie oddestylowanych; obecność alkoholu czyni ocet lżejszym, ciała stałe, pewne części składowe wina, wyciągu słodowego, czynią go cięższym. Gęstości czyli ciężary właściwe mięszanin kwasu octowego ($C_2H_1O_2$) i wody, według Oudemana przy 15° C. są następujące:

proc.	gęstość	różnica	proc.	gęstość	różnica	proc.	gęstość	różnica	proc.	gęstość	różnica
0	0,9992		26	1,0363		52	1,0631		78	1,0748	
1	1,0007	+15	27	1,0375	12	53	1,0638	7	79	1,0748	0
2	1,0022	15	28	1,0388	13	54	1,0646	8	80	1,0748	0
3	1,0037	15	29	1,0400	12	55	1,0653	7	81	1,0747	—
4	1,0052	15	30	1,0412	12	56	1,0660	7	82	1,0746	1
5	1,0067	15	31	1,0424	12	57	1,0666	6	83	1,0744	2
6	1,0083	16	32	1,0436	12	58	1,0673	7	84	1,0742	2
7	1,0098	15	33	1,0447	11	59	1,0679	6	85	1,0739	3
8	1,0113	15	34	1,0459	12	60	1,0685	6	86	1,0736	3
9	1,0127	14	35	1,0470	11	61	1,0691	6	87	1,0731	5
10	1,0142	15	36	1,0481	11	62	1,0697	6	88	1,0726	5
11	1,0157	15	37	1,0492	11	63	1,0702	5	89	1,0720	6
12	1,0171	14	38	1,0502	10	64	1,0707	5	90	1,0713	7
13	1,0185	14	39	1,0513	11	65	1,0712	5	91	1,0705	8
14	1,0200	15	40	1,0523	10	66	1,0717	5	92	1,0696	9
15	1,0214	14	41	1,0533	10	67	1,0721	4	93	1,0686	10
16	1,0228	14	42	1,0543	10	68	1,0725	4	94	1,0674	12
17	1,0242	14	43	1,0552	9	69	1,0729	4	95	1,0660	14
18	1,0256	14	44	1,0562	10	70	1,0733	4	96	1,0644	16
19	1,0270	14	45	1,0571	9	71	1,0737	4	97	1,0625	19
20	1,0284	14	46	1,0580	9	72	1,0740	3	98	1,0604	21
21	1,0298	14	47	1,0589	9	73	1,0742	2	99	1,0580	24
22	1,0311	13	48	1,0598	9	74	1,0744	2	100	1,0553	27
23	1,0324	13	49	1,0607	9	75	1,0746	2			
24	1,0337	13	50	1,0615	8	76	1,0747	1			
25	1,0350	13	51	1,0623	8	77	1,0748	1			
		13			8			0			

Acetometryja. Ocet znajdujący się w handlu zawiera bardzo rozmaite ilości kwasu octowego. Z jego ciężaru właściwego nie daje się wyprowadzać żadnego ścisłego wniosku, albowiem kwas octowy ciężarem swym nie wiele się różni od wody, a inne domięszki octu znacznie wpływają na zwiększenie jego gęstości. Ztąd, dla oznaczenia ilości kwasu octowego w occie nie pozostaje nic innego, jak zobojętnianie go alkalijami.

Ocet przeznaczony do próby. Według zwykłéj metody wprowadzonéj przez O t t o, zobojętnia się amonijakiem ocet dopóty, aż dodany na początku wyciąg lakmusu napowrót zniebieszczeje. Jakkolwiek próba ta nie jest absolutnie ścisłą, bo obojętne octany alkalijów posiadają odczyn alkaliczny, to jednakże daje dosyć dokładne wypadki. Acetometr O t t o, przedstawia rurę długą na 36 ctm., średnicy 1,5 ctm. zatopioną u dołu i posiadającą dwojakiego rodzaju podziałkę, t. j. dolną dla octu zabarwionego lakmusem i górną zawierającą drobniejsze podziały dla odczynnika próbnego. Przy oznaczaniu napełnia się rurkę do piérwszego podziału wyciągiem lakmusu, a następnie do drugiego podziału octem przeznaczonym do próby, a późniéj stopniowo, potrochu dodaje się cieczy próbnéj (t. j. amonijaku) dopóty, aż czerwona barwa lakmusu zmieni się u góry na niebieską. Liczba podziałów jaką zajmuje w rurce cała ilość dodanych cieczy, odrazu

daje w procentach ilość kwasu octowego zawartego w occie. Dokładność téj próby zależy od ostrożności z jaką przygotowaną była amonija, która powinna dokładnie zawierać 1,369 proc. amonijaku.

Według metody podanéj przez M o h r' a dla oznaczenia ilości kwasu octowego $\left(\text{formuły } C_4H_6O_3 \text{ t. j. } 2\,C_2H_4O_2 - H_2O = C_4H_6O_3 = \frac{102}{2} = 51\right)$ bezwodnego w danym occie, a który zwykle ma ciężar właściwy 1,010—1,011, należy 5,04 centm. kub. $\left(\text{albowiem } \frac{5,1}{1,011} = 5,04\right)$ albo po prostu 5 ctm. kub. zabarwić lakmusem i zamianować do zniebieszczenia normalnym roztworem potażu. Najlepiéj brać 10 ctm. kub. octu, a liczbę użytych ctm. kub. potażu dzielić przez dwa.

Przykłady. 1) 10 ctm. kub. octu potrzebowały 11,8 ctm. kub. potażu; zatém zawierają 5,9 proc. bezwodnika kwasu octowego, czyli 6,7 proc. kw. octowego ($C_2H_4O_2$);

2) 10 ctm. kub. octu w części przygotowanego z octu drzewnego, wymagały 12,5 ctm. kub. potażu, co odpowiada 6,25 proc. bezwodnika kwasu octowego, czyli 7,3 proc. kwasu octowego ($C_2H_4O_2$).

b) *Wyrób octu z octu drzewnego.*

Ocet drzewny. Przy suchéj destylacyi drzewa, część węgla otrzymuje się jako zwykły węgiel drzewny, a część jego z pozostałemi składnikami drzewa uchodzi pod postacią gazów lub par dających się skroplić. Skroplone pary przedstawiają ciecz właściwie złożoną z dwóch wyraźnie oddzielających się i niełączących się między sobą, t. j. górnéj oleistéj, ciemno zabarwionéj i dolnéj wodnistéj. Ta ostatnia (surowy ocet drzewny) głównie składa się z kwasu octowego i niewielkich ilości propionowego, masłowego, waleryjanowego, pyrokatechiny, kreozotu i surowego alkoholu drzewnego, t. j. mięszaniny alkoholu metylowego, acetonu i octanu metylu. Brunatna ciecz oleista czyli s m o ł a d r z e w n a składa się z wielkiéj liczby rozmaitych ciał stałych i płynnych, między któremi obok niezbadanych dotąd bliżéj produktów, znajduje się parafina, kreozot, naftalina, wiele płynnych węglowodorów, mianowicie benzol, toluol, ksylol i t. d. Przy dobrze prowadzonéj czynności, ilość otrzymanego kwasu octowego wynosi najwyżéj 7—8 proc. ilości użytego drzewa.

S m i t h i M u s p r a t t otrzymali:

z 1000	cz.	dębiny	20	cz. kw. octowego
„ 1000	„	brzeziny . . .	22	„ „
„ 1000	„	młodéj dębiny	36	„ „
„ 1000	„	wierzbiny . .	9	„ „

Według doświadczeń H. V o h l a można téż używać w pewnych razach i torfu do wyrobu kwasu octowego (i spirytusu drzewnego). 10 cntr. torfu dostarczają 3 kilogrm. kwasu octowego i 1,45 kilogrm. spirytusu drzewnego. Następujący szemat przedstawia ważniejsze produkty tworzące się przy suchéj destylacyi drzewa:

drzewo
- a) massa drzewna
- b) woda hygroskopowa
- c) popioły

a) gaz do oświetlania:
- acetylen C_2H_2, etylen C_2H_4, propylen C_3H_6
- butylen C_4H_8, benzol C_6H_6, toloul C_7H_8
- ksylol C_8H_{10}, naftalina $C_{10}H_8$, tlenek węgla CO
- kw. węglany CO_2, metylowodór CH_4, wodór H_2

b) smoła:
- benzol C_6H_6
- toluol C_7H_8
- styrolen C_8H_8
- naftalina $C_{10}H_8$
- reten $C_{18}H_{18}$
- parafina $C_{20}H_{42}$—$C_{22}H_{46}$
- fenole (fenol C_6H_6O; kresol C_7H_8O; florol $C_8H_{10}O$)
- pyrokatechina
- etery metylowe dwuatomowych fenoli (gwajakol, kreosol i t. d.) [1]

c) ocet drzewny:
- kwas octowy $C_2H_4O_2$
- „ propionowy $C_3H_6O_2$
- „ masłowy $C_4H_8O_2$
- „ waleryjanowy $C_5H_{10}O_2$
- „ kapronowy $C_{10}H_{12}O_2$
- aceton C_3H_6O
- octan metylu $C_3H_6O_2$
- alkohol metylowy CH_4O
- „ allylowy C_3H_6O
- metylamin CH_5N
- związek $C_{15}H_{16}O_6$ (hydrocoerulignon) [2]
- oksybenzole

d) węgiel drzewny:
- węgiel . . . . . 85 proc.
- woda hygroskopowa . . . . 12 „
- popioły . . . . . 3 „

Surowy ocet drzewny zawiera rozpuszczone znaczne ilości żywic, a oprócz tego cokolwiek fenolu, gwajakolu i innych związków oksy benzolowych. Wszystkie te ciała nadają octu drzewnemu brunatną barwę, tak zwany zapach i smak empyreumatyczny i własności antyseptyczne. Tam gdzie otrzymywanie octu drzewnego jest głównem zadaniem, do destylacyi drzewa używają żelaznych retort, podobnych do używanych przy wyrobie gazu do oświetlania z węgli kamiennych, lub jak niekiedy we Francyi, stojących cylindrów z blachy żelaznéj (fig. 249). Jeden z takich cylindrów oznaczony literą *A* w górnéj swéj połowie ma otwór *o*, w którym osadza się rurę odprowadzającą gazy. Cylinder ten po naładowaniu drzewem zamyka się szczelnie przyśrubowaném dnem i osadza w cylindrycznym piecu *B*, za pomocą windy *D;* następnie piec *B* zamyka się kamienną przykrywą *E*. Produkty wydzielające się z ogrzewanego drzewa przechodzą przez rurę *b* (fig. 250) do oziębiacza *c*, umocowanego na rusztowaniu drewnianém *d*. Do oziębiacza *c* doprowadza się zimna woda rurą *f*, a rurą *k* odprowadza z niego wodę ciepłą. Ocet, smoła i spirytus drzewny przechodząc przez oziębiacz skraplają się i ściekają do kadzi *g*, w któréj szczególniéj zbiera się smoła, a części wodniste za pomocą rury *m* przechodzą do kadzi *h*. Niezagęszczone palne gazy

---

[1]) Podług S. Marasse (1868—1870) kreosol ze smoły bukowego drzewa jest mięszaniną równych części kreosolu (p. w. 203°) i gwajakolu (200°), który jest eterem i ma skład: $C_6H_5\{CH_3\}O_2$ lub $C_6H_4\{OH\{OCH_3$. A. Baeyer otrzymał (1875) wielkie ilości pyrokatechiny, działając na gwajakol jodowodorem.

[2]) Związek odkryty w occie drzewnym przez C. Liebermanna (1872). Traktowany dwuchromianem potasu daje krystaliczne niebieskie ciało (Coerulignon), które rozpuszcza się w stężonym kwasie siarczanym, dając roztwór prześlicznego bławatno-niebieskiego koloru. Ciało to jest identyczne z cedriretem Reichenbacha.

Fig. 249.

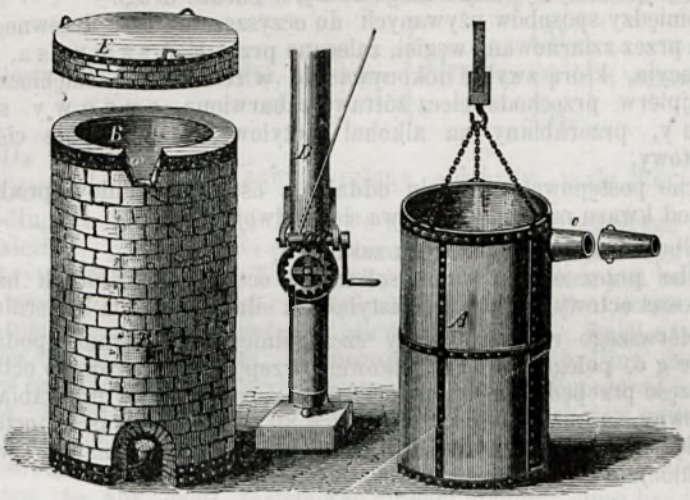
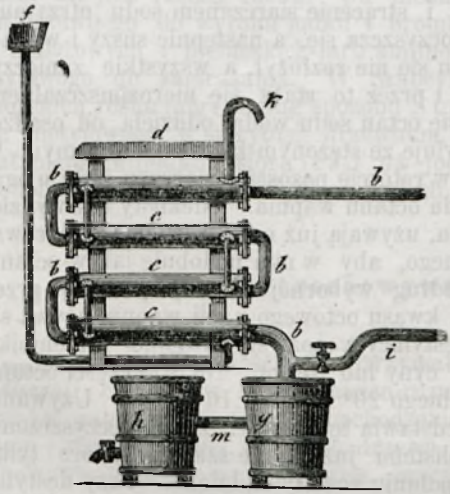


Fig. 250.



przez rurę *i* wprowadzają się w ognisko pod cylinder, gdzie spalają się na produkty bez zapachu i paląc się dostarczają taką ilość ciepła, iż w dalszym ciągu destylacyja odbywa się bez potrzeby dodawania nowego paliwa. W wielkich fabrykach zamiast drewnianych kadzi używają murowanych cementowanych zbiorników pogrążonych w ziemi i łączących się ze sobą od góry za pomocą rur. Wtedy największa ilość smoły zbiera się już w najpiérwszym takim zbiorniku, gdy do następnych przechodzi ocet drzewny uwolniony od pływającéj w nim smoły. Fabryki wyrabiające z drzewa gaz do oświetlania (według patentu P e t t e n k o f e r a) dostarczają obecnie znaczne ilości octu drzewnego.

Oczyszczanie octu drzewnego. Surowy ocet drzewny jest cieczą klarowną, ciemnobrunatną, zapachu i smaku smoły, dymu i kwasu. Surowy ocet drzewny niekiedy wprost używają, a mianowicie do przechowywania mięsa, wyrobów drewnianych, lin i t. d.; największa jego część służy do wyrobu różnych soli kwasu octowego, które używają się w farbierstwie w bardzo znacznych ilościach i to niekiedy nawet otrzymywane wprost ze surowego octu drzewnego bez poprzedniego oczyszczania (octan glinu, żelaza), w części do otrzymywania stężonego kwasu octowego (w celach przemysłowych np. do wyrobu aniliny z nitrobenzolu) i czystych soli (np. cukru ołowianego); nakoniec i to nieraz głównie do wyrobu octu stołowego, który właściwie jednak tylko w tych krajach opłaca się w ten sposób wy-

rabiać, gdzie jak np. w Anglii wyrób spirytusu jest obłożony ogromnemi podatkami, a ztąd otrzymywany z niego ocet jest bardzo drogi.

Z pomiędzy sposobów używanych do oczyszczania octu drzewnego, pomijając filtrowanie przez zziarnowany węgiel, zalecane przez E. Assmussa, najprostszym jest destylacyja, którą zwykle dokonywa się w retortach i oziębiaczach miedzianych. Najpiérw przechodzi ciecz żółtawo zabarwiona, surowy spirytus drzewny, przerabiany na alkohol metylowy, a następnie ciecz bogatsza w kwas octowy.

Obecne postępowanie w celu oddalenia ostatnich śladów produktów suchéj destylacyi od kwasu octowego, odbywa się w dwojaki sposób:

a) albo bez zobojętniania octu zasadami,

b) albo przez otrzymywanie soli kwasu octowego, z których następnie wydziela się kwas octowy za pomocą destylacyi z silnym kwasem mineralnym.

Do piérwszego rodzaju należy szczególniéj postępowanie podawane przez Stolze'go, polegające na cząstkowém przepędzaniu surowego octu drzewnego. Piérwsza część przepędzona wynosząca 10 proc. całéj massy przerabia się na spirytus drzewny, a następnie przechodzące 80 proc. są kwasem octowym, który uwalnia się od aromatycznych substancyj za pomocą utleniania (przepuszczając ozon lub chlor).

Oczyszczanie octu drzewnego według drugiéj metody, obecnie najczęściéj się we fabrykach używa i piérwotnie zostało podaném przez Mollerat'a. Najpiérw z octu drzewnego przez nasycenie wapnem i strącenie siarczanem sodu otrzymuje się octan sodu, który przez krystalizacyję oczyszcza się, a następnie suszy i wypala do tego stopnia, aby sam tylko octan sodu się nie rozłożył, a wszystkie zanieczyszczające go materyje smoliste zwęgliły się i przez to stały się nierozpuszczalnemi w wodzie. Wtedy po ostudzeniu ługuje się octan sodu wodą, oddziela od osadzonych części smolistych, odparowywa i destyluje ze stężonym kwasem siarczanym [1]). Do odbieralnika przechodzi kwas octowy, w retorcie pozostaje siarczan sodu mogący służyć w następnéj czynności do rozkładu octanu wapnia. Niekiedy dla wydzielania kwasu octowego zamiast octanu sodu, używają już octanu wapnia odparowanego przedtém do suchości i lekko wypalonego, aby w nim podobnie jak w octanie sodu rozłożyć materyje smoliste. Według wybornéj metody podanéj przez C. Völckela (z Solothurn) do destylacyi kwasu octowego z soli wapnia używa się nie kwasu siarczanego, lecz solnego. Destylacyja może się odbywać w alembiku z miedzi, a oziębiacz może być z ołowiu, cyny lub srebra. Na 100 części octanu wapnia potrzeba 90—95 części kwasu solnego 20° B. (= 1,16 c. wł.). Używanie kwasu solnego zamiast siarczanego przedstawia tę korzyść, że zanieczyszczenie octanu wapnia stałemi materyjałami smolistemi już tu nie szkodzi, skoro tylko lotne zanieczyszczenia przy suszeniu i wypalaniu zostały oddalone. Przy destylacyi zaś ze stężonym kwasem siarczanym otrzymuje się produkt nieprzyjemnie pachnący, zanieczyszczony produktami z rozkładu ciał smolistych działaniem kwasu siarczanego powstałemi. Destylując nieczysty ocet drzewny na parafinie, ma się otrzymywać ocet zupełnie bezwonny.

Spirytus drzewny. Przy cząstkowéj destylacyi kwaśnéj, wodnistéj cieczy, otrzymywanéj jako produkt suchéj destylacyi drzewa, najpiérw przechodzi ciecz żółtawa,

---

[1]) Doświadczenie okazało, że przy otrzymywaniu kwasu octowego z octu drzewnego, sól wapienna nigdy się w zupełności nie rozkłada siarczanem sodu i część tego ostatniego wraz z gipsem osiada. Podług Beringera najlepiéj wprost nasycać surowy produkt siarkiem sodu.

lżejsza od wody i posiadająca eteryczny zapach obok zapachu smołowego. Eteryczna ta ciecz (spirytus drzewny) głównie składa się z alkoholu metylowego (alkohol metylowy $CH_4O = CH_3.OH$), acetonu $\left(C_3H_6O = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{matrix} \right)$ i octanu metylu $\left(C_3H_6O_2 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ COOCH_3 \end{matrix} \right)$, prócz tego zawiera cetony, aldehydy, małe ilości alkoholu allylowego (podług G. Krella i B. Aronheima [1])) i szeregu związków (metylamin znaleziony przez Lorin'a), które możemy pominąć. Spirytus drzewny został odkryty 1812 r. przez Taylora, w czystym stanie jest bezbarwnym c. wł.=0,814, wrze przy 60,51, długi czas był używany jako paliwo do lamp, jednak prędzéj się ulatnia i mniéj daje ciepła jak alkohol etylowy [2]). Daléj używa się do wyrobu lakierów, politury stolarskiéj, do czego jednak musi być już dostatecznie oczyszczony i w czém również zbyt szybkie jego ulatnianie się jest nieraz bardzo niewygodném. W Anglii próbowano go również używać do napojów odurzających. Pomimo licznych prób spirytus drzewny w Niemczech nie znalazł dotąd obszerniejszego zastosowania, raz dlatego że zwykle bywa produkowanym tylko na małą skalę, a powtóre, że aby mógł zastępować alkohol etylowy, musi być i znacznie tańszy i w wielu razach starannie oczyszczony, co obecnie z powodu kosztownych metod, nie jest rzeczą łatwą. Od niedawna używają się znaczne ilości spirytusu drzewnego do wyrobu jodku i bromku metylu, używanych do przygotowywania fijoletowych i niebieskich farb anilinowych; daléj, służy pod postacią eteru metylowego do zamrażania. W Szkocyi otrzymują obecnie alkohol metylowy z morskich roślin (alg) podług sposobu Stanforda. Dla oznaczenia ilości alkoholu metylowego w spirytusie drzewnym, najlepiéj (G. Krell 1873) zamienić go działaniem dwujodku fosforu (PJ_2) na jodek metylu. 5 centr. kub. absolutnego alkoholu metylowego daje 7,19 centr. kub. jodku metylu.

Przechowywanie drzewa.

O trwałości drzewa. Trwałość t. j. wytrzymałość drzewa na działanie niszczących go czynników bywa bardzo rozmaitą, nawet w jednym i tymże samym gatunku zależnie od miejsca pochodzenia, wieku, szerokości rocznych warstw, miazgi i ziarna. Daléj, toż samo drzewo w różnych warunkach bytu rozmaicie się zachowywa, inaczéj na swobodzie, inaczéj pod przykryciem, na powietrzu lub w wodzie. Drzewo bukowe stale pod wodą może przebywać setki lat, podobnie jak i drzewo dębowe. Olszyna w suchém miejscu szybko niszczeje, pod wodą zaś doskonale się utrzymuje. Drzewo kasztanów słodkich, w suchości trwałością swoją dorównywa drzewu dębowemu. Ze względu na wielką rozmaitość zachowywania się rozmaitych gatunków drzewa i mnogość jego zastosowania, trwałość jego należy uważać:

---

[1]) Fakt ten potwierdzają prace Grodzkiego i G. Kraemera nad spirytusem drzewnym (Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, 1874, p. 1492; 1877, p. 1920).

[2]) Jednostka wagowa alkoholu etylowego spalając się na wodę i kwas węglany wydaje 7189 jednostek ciepła, a spirytus drzewny tylko 5307 takich jednostek.

1) względnie do tego czy wystawia się go na działanie powietrza, wilgoci lub wody w warunkach mniéj lub więcéj sprzyjających gniciu;

2) czy ulega niszczeniu przez rozmaite owady, które przeważnie żyją w drzewie pod postacią poczwarek, zwłaszcza gdy drzewo znajduje się w stanie suchości.

Czyste włókna drzewne, właściwie mało ulegają zniszczeniu działaniem czasu, zależy ono od substancyj zwykle towarzyszących włóknom, mianowicie od soków roślinnych zawierających ciała białkowate. Tym zmianom łatwiéj lub trudniéj ulegają rozmaite gatunki drzew, lecz najtrudniéj drzewa bardzo żywiczne, albowiem obecność żywicy znacznie utrudnia przystęp wilgoci. Po nich następują drzewa bardzo ściśle uwarstwione i zawierające w swych sokach substancyje powstrzymujące gnicie, np. garbnik, i tu mianowicie należy dąb. Zachowanie się drzewa pod powierzchnią wody bywa również bardzo rozmaite. Niektóre gatunki jak np. brzoza, osiczyna, lipa i wierzba, działaniem wody ulegają rozkładowi w ten sposób, iż całkowicie tracą łączność swych tkanek i zamieniają się na pewien rodzaj gęstwy. W bagnach torfowych natrafia się niekiedy na pnie wymienionych wyżéj gatunków, które jednakże z równą łatwością można rozcinać łopatą, jak samą massę torfową. Inne znów drzewa pod wodą nabierają wielkiéj twardości nieulegając zepsuciu jak np. dąb, olszyna, sosna.

Owady szczególniéj nagryzają suche drzewo, niektóre jednak nawet żyją w pokrytym zielonością dębie. Jednakże biel drzewny bywa w ogólności łatwiéj nagryzany od rdzenia. I ten wypadek mianowicie ma miejsce w dębie. Wiąz i osiczyna jak również i drzewa silnie żywiczne mało bywają niszczone przez owady. Młode drzewa obfitujące w soki, a niekiedy słabe łodygi szybko bywają nawiedzane przez owady pasożytne, a szczególniéj w ten sposób bywają trapione: olszyna, wierzbina, brzezina, buczyna i grabina.

Na mniejszą lub większą trwałość mają wpływ liczne okoliczności, z których zwracamy uwagę tylko na następujące: a) warunki w jakich drzewo wzrastało. Drzewo wzrosłe w klimacie zimniejszym jest trwalsze, niżeli wyrosłe w okolicach ciepłych; wyrosłe na gruncie suchym i uboższym jest trwalsze od wyrosłego na wilgotnym i bogatym w soki pożywne. Drzewo sosnowe szybko wyrosłe na urodzajnym gruncie jest znacznie słabszém, od powolnie na skałach wyrosłego; b) daléj również wielki wpływ na trwałość drzewa wywierają warunki, w których używa się go. Im cieplejszym i wilgotniejszym jest klimat i temperatura miejsca gdzie przechowywa się drzewo, tym prędzéj rozpoczyna się gnicie; i na odwrót, w klimacie zimnym i suchym drzewo przechowuje się nadzwyczajnie dobrze; c) czas ścinania. Drzewo ścinane w zimie uważa się za znacznie trwalsze od ścinanego w lecie. I ztąd też w wielu przepisach leśnych jest nawet prawem zabronione ścinać drzewo w innym czasie, jak między 15 listopada a 15 lutego (*Wadelzeit*).

Przy użyciu drzewa do budowli domów, gdzie leży ochronione od wilgoci i ciepła, pozostaje mu prawie wyłącznie jeden tylko niebezpieczny wróg t. j. owad drzewny; gdzie zaś leży wystawione na działanie wilgoci bez dostatecznego przystępu powietrza przeszkadzającego nagromadzeniu się produktów rozkładu, ulegają najpiérw gniciu ciała białkowate, a następnie sprowadzają zniszczenie związku śród włókien drzewnych, które ostatecznie zmieniają się na miękką miazdrowatą massę (gnicie drzewa, *Fäulniss, Vermodern, Verstocken des Holzes*). Przy obecności dostatecznéj ilości wilgoci tworzy się na jego powierzchni tak zwana gąbka. Tworzenie się tych łatwo krzewiących się gąbek i grzybów, zwykle przedtém zdradza się pojawieniem się białych, coraz zwiększających się plam, ostatecznie przechodzących w szarawą tkankę. Najważniejsze z nich są: *Thetephora domestica*, *Boletus destructor*, *Merulius vastator*. Pierwotnie utworzona szarawa tkanka tych grzybów z postępem czasu przybiera budowę właściwą dla każdego gatunku i tak np.

Thetephora domestica tworzy warstwy gałązkowato-skórkowate, posiadające od spodu tkankę grzybiastą fijoletową, a od góry wyglądające jakby poplamione; *Boletus destructor* wyróżnia się swym białawym, nierównym, pomarszczonym kapeluszem; często bardzo występuje obficie rozwinięty między belkami w każdéj porze roku; młody jest miękki i pleśniowaty, a nadto wydziela sok silnie, jakkolwiek niezbyt nieprzyjemnie pachnący. *Merulius vastator* pojawia się na gnijących pniach, belkach i deskach. Płasko i szeroko rozłażący się niekiedy dochodzi długości kilku stóp, koloru czerwonawo-brunatnego, budowy gąbczasto-mięsistéj, na dolnéj stronie włóknisty i jedwabisto połyskujący; raz powstały na kawale drzewa coraz bardziéj rozwija się na nim i w końcu niszczy go zupełnie. Najczęściéj działa on w ukryciu, a występuje nagle już rozwinięty. Z dylów i belek przechodzi na ściany i niszczy obmurowania rozsadzając cegły i kamienie. W tém stadium przybiera niebezpieczny charakter tworząc tak zwany grzyb murowy (*Mauerschwamm*). Warunki bytu tego grzyba stanowią wilgoć, niedostatek powietrza i światła. Ztąd wypływa naturalny środek zaradczy wypróbowany doświadczeniem, a polegający na oddaleniu wilgoci i ułatwieniu bezustannego przypływu powietrza i na téj zasadzie opierając się metoda drenowania powietrza podana przez F e g e b e u t e l a, okazuje się jako najkorzystniejsza dla ochrony budowli wystawionych na działanie wilgoci i zarażonych tym grzybem. Z pomiędzy chemicznych środków podawanych dla wyniszczania tego grzyba, jako bardzo odpowiedni okazał się octan żelaza otrzymywany za pomocą octu drzewnego.

Więcéj jeszcze niż wystawione na działanie powietrza, ulega zniszczeniu drzewo wystawione na bezpośrednie działanie wody morskiéj, lecz w tym razie najniebezpieczniejszym jest tu świdrak należący do dwuskorupnych mięczaków, który w młodości wrzyna się w drzewo znajdujące się w wodzie morskiéj (pale i ściany okrętowe) za pomocą odpowiedniego rogowatego przyrządu wierci sobie otwór długości do 36 ctm., wzrasta, powiększa swój otwór i w końcu wypełnia go osadem wapiennym. Mięczaki należące do téj gromady pochodzą z ciepłych wód, a sławny *Teredo navalis* (świdrak okrętowy) zrządza ogromne szkody czepiając się i w końcu całkowicie przegryzając ściany nie obitych blachą okrętów i niszcząc tamy morskie. Obecnie jednak zwierzęta te stały się rzadszemi i pojawiają się jeszcze tylko w Wenecyi, na brzegach Holandyi i Anglii.

O właściwych sposobach przechowywania drzewa. Środki używane do powstrzymywania zniszczenia drzewa przez gnicie, polegają:

1) na możebném oddaleniu wody z drzewa przed jego użyciem;
2) na oddaleniu części składowych soków drzewnych;
3) na ułatwieniu przystępu powietrza w całéj massie drzewnéj;
4) na chemicznéj przemianie części składowych soków drzewnych;
5) na ukamienieniu t. j. przeprowadzeniu w stan skamieniałości i powolném oddaleniu cząstek organicznych.

Wysuszenie. 1. Wysuszone drzewo może być w suchém miejscu bardzo długo przechowywane bez zepsucia nawet wtedy, gdy było suszone przy tak wysokiéj temperaturze, iż zbrunatniało. Jeżeli jednak drzewo ma być wystawione na działanie wilgoci, to musi być suszone na wolném, jak najsuchszém powietrzu, a następnie powleczone substancyją, utrudniającą przystęp wilgoci do wnętrza drzewa. Dla osiągnięcia tego celu, szczególniéj służy powlekanie i napuszczanie drzewa olejem lnianym, smołą drzewną lub z węgli kamiennych, kreozotem, lub węglowodorami pochodzenia mineralnego. H u t i n i B u t i g n y wychodząc z tego punktu widzenia, że pochłanianie wilgoci i rozwój niszczących czynników zwykle

rozpoczyna się od bielu drzewnego, podali metodę polegającą na ostatecznem zatkaniu naczyń łączących się z bielem. W tym celu przeznaczony do tego kawał drzewa (np. podkład kolejowy) zanurza się w jednym z płynnych węglowodorów np. benzynie, nafcie, fotogenie i następnie po wyjęciu zapala się go. Po spaleniu się węglowodoru przenikającego zewnętrzne warstwy drzewa, gasi się dalszy płomień, a następnie końce zanurza się w smołę i gummilak (a lepiéj w asfalt) na 3—6 ctm. i smołuje całość zwykłym sposobem.

Oddalanie soków. 2. Soki roślinne głównie podtrzymują gnicie drzewa, dostarczając niszczącym go grzybom odpowiednich pokarmów i dlatego przed przeróbką drzewa trzeba je przedewszystkiém z niego oddalić. W tym celu można wiele już zrobić zaraz przy ścinaniu drzewa, albowiem dla otrzymania drzewa bardzo ubogiego w soki, należy go ścinać w zimie, a co najpóźniéj w marcu. Jeżeli po ścięciu pozostawia się nie obcięte gałęzie, to za nadejściem wiosny rozwijają się na nich liście kosztem pozostałych jeszcze soków w drzewie, a ztąd okazuje się korzystném obcinać gałęzie dopiero po wypuszczeniu pączków, bo wówczas drzewo jest najuboższe w soki. Jednakże najzupełniéj oddala się soki drzewne za pomocą ługowania, które odbywa się w trojaki sposób: a) zimną wodą, b) wrzącą wodą i c) parą.

a) Zimną wodą ługuje się drzewo, pozostawiając go przez pewien przeciąg czasu w strumieniu wody bieżącéj; przy ługowaniu pni należy koniec odpowiadający korzeniowi wstawiać pod prąd wody. Jasną jest rzeczą, że tego rodzaju postępowanie wymaga znacznego czasu, że woda zimna grube kawały przenika tylko bardzo powolnie i że proces ten zostaje znacznie ułatwionym, jeżeli drzewo odpowiednio do swego przeznaczenia, przed zanurzeniem w wodzie pociąć na mniejsze części.

b) Przez ługowanie gorącą wodą osiąga się cel powyższy i nierównie prędzéj i zupełniéj. Kawałki drzewa, które w tym razie nie mogą być większych rozmiarów, wygotowują się w żelaznych kotłach, w których za pomocą jakiegokolwiekbądź środka mechanicznego, utrzymuje się je ciągle pod wodą. W razie potrzeby wygotowywania większych kawałów drzewa używa się wielkich skrzyń, w których woda ogrzewa się za pomocą pary wodnéj. Stosownie do grubości drzewa, wygotowywanie odbywa się w ciągu 6—12 godzin.

c) Ługowanie za pomocą pary (wyparzanie drzewa) jest najwyborniejszém sposobem, ponieważ nietylko najlepiéj oddala soki drzewne, lecz i pozbawia drzewo jego pierwotnych własności, tak co do jego wytrzymałości na gnicie, jak i mniejszéj przenikliwości dla wilgoci i wreszcie nie osłabia mocy tkanek. Aparat służący do wyparzania składa się z kotła, w którym wytwarza się para wodna i ze skrzyni przeznaczonéj na pomieszczenie drzewa, które ma być wyparzoném. Skrzynia ta albo bywa zbudowaną z grubych dyłów, albo posiada ściany murowane, wyłożone cementem, albo nakoniec bywa zastępowaną rurami żelaznemi znacznéj średnicy. Do skrzyń tych, lub rur szczelnie zamkniętych, doprowadza się silny strumień pary wodnéj, która zagęszczona, rozpuszcza soki roślinne i następnie wypuszcza się kranem na zewnątrz. Barwa w ten sposób otrzymywanego odwaru jest zwykle ciemną, a mianowicie otrzymana przy wyparzaniu drzewa dębowego jest ciemnobrunatną, machoniu — brunatno-czerwoną, drzewa lipowego — czerwonawo-żółtą, drzewa wiśniowego — czerwonawą. Czynność uważa się za skończoną, skoro odciekający odwar staje się jasnym. Regulowanie przypływu pary, z łatwością odbywa się za pomocą kranu, znajdującego się w rurze doprowadzającéj parę. Wyparzone drzewo suszy się na wolném powietrzu lub w suszarniach; wysuszone jest twardsze, zbitsze i lżejsze (wyparzone drzewo traci na swéj wadze 5—10 procentów) i jest wytrzymalsze niż nie wyparzane i znacznie ciemniejszéj barwy. Co się

tyczy temperatury jaka jest najodpowiedniejszą do wyparzania, to pod tym względem zdania są jeszcze bardzo podzielone; najpowszechniéj sądzą, że temperatura 100° albo mało co wyższa, szkodliwie już działa na włókna drzewne, i że para ogrzana do 60°—70° jest najodpowiedniejszą. Nakoniec przy tego rodzaju postępowaniu, można z korzyścią połączyć wyparzanie ze smołowaniem, dodając przy końcu czynności do wody w kotle parowym nieco smoły, albowiem para wodna przechodząc do skrzyń, z łatwością unosi ze sobą pary smołowe, któremi skutkiem tego napaja się wyparzane drzewo.

Oprócz ługowania, próbowano też oddalać soki a zarazem i w pewnym stopniu prasować drzewo za pomocą ciśnienia. W tym celu przeciągano drzewo między walcami, coraz mniéj od siebie oddalonemi. Daléj, oddalano soki z drzewa za pomocą ciśnienia powietrza, szczelnie osadzając, według B a r l o w a, jeden koniec kloca w naczyniu metalowém o silnych ścianach, do którego wtłaczano powietrze za pomocą pompy powietrznéj tłoczącéj. Tym sposobem powietrze przenikając drzewo, zmuszało sok do wypływu przeciwnym końcem. Jednakże te obydwie ostatnie metody są trudne do wykonania, kosztowne, nie dające pewnych wypadków i dlatego nie mogą być powszechnie zastosowane.

Drenowanie powietrzne. 3. Utrzymanie ciągłego przystępu świeżego powietrza za pomocą drenowania powietrznego, tam gdzie tylko to jest możebném, jest wybornym środkiem służącym do ochronienia drzewa od zepsucia. Szczególniéj przy zakładaniu podłóg zaleca się zaprowadzanie drenowania powietrznego, urządzając kanały przechodzące pod podłogą, a otwierające się jednym swym końcem na zewnątrz budowli, drugim do komina.

Chemiczna zmiana soków. 4. Chemiczna zmiana składowych części soków roślinnych, jest jednym z najlepszych środków ochrony drzewa od gnicia, i polega na przeprowadzeniu ich w taki stan, że tracą własność działania jako fermenty. Tu należy powszechnie znany środek, że drzewo mające być wystawione na działanie wilgoci, np. końce pali osadzanych w ziemię, do pewnego stopnia zwęglają się, albo wprost przez opalanie powierzchowne, albo traktowanie kwasem siarczanym. Tym sposobem zewnętrzna warstwa drzewa zostaje nieco zniszczoną i pokrywa się cienką powłoką węgla, który już sam przez się działa ochraniająco. Opalanie albo obwęglanie drzewa odbywa się albo w płomieniach gazowych, albo wreszcie wprost przy pomocy płomienia, otrzymanego przez palenie węgli kamiennych. Aparat do tego służący, podany przez L a p p a r e n t' a [1]) od roku 1866 używają w fabrykach okrętów w Cherbourgu, a od niedawna w Pola i w Gdańsku. Do innych środków należy napajanie drzewa ciałami, które albo tworzą odpowiednie związki z częściami składowemi soków, albo je w ten sposób zmieniają, iż tracą własność ulegania gniciu. Z pomiędzy niezliczonych metod napajania drzewa, a w szczególności podkładów kolejowych, jakie w ciągu ostatnich 20 lat podane zostały przytoczymy tu tylko następujące, które znalazły powszechniejsze zastosowanie:

1) Ciecz do konserwowania drzewa podana przez M. K y a n' a właściwie jest tylko roztworem chlorniku rtęci, mniéj lub więcéj stężonym. Roztwór używany do napajania podkładów na kolejach angielskich, zawiera 1 kilogram sublimatu na 46 litrów wody, na innych zaś drogach żelaznych 1 kilogr. sublimatu na 80—180 litrów wody. Czynność ta odbywa się po prostu przez zanurzenie podkładów na krótszy lub dłuższy przeciąg czasu stosownie do ich grubości, w roztwór po-

[1]) Jahresbericht der Chem. Technologie, 1868 p. 707.

wyższy w wielkich drewnianych korytach. Z praktyki okazało się, iż przy tém tak zwaném kyanizowaniu, podkłady

grubości	82	milimetrów	muszą	zostawać	4 dni
„	55—150	„	„	„	7 „
„	150—180	„	„	„	10 „
„	180—240	„	„	„	14 „
„	240—300	„	„	„	18 „

w roztworze zawierającym 1 kilogr. sublimatu, na 200 litrów wody [1]). Wyjęte z roztworu podkłady obmywają się wodą, wycierają szczotkami ryżowemi, a następnie zasłonięte od deszczu i światła układają w stosy i suszą. Działalność chlorniku rtęci głównie polega na tém, że on z ciałami białkowatemi soków drzewnych tworzy nierozpuszczalne związki, opierające się działaniu fermentów; chlornik rtęci powoli ulega redukcyi na chlorek rtęci (kalomel), który stopniowo występuje na powierzchnię drzewa jako białe wykwity. Pomimo licznych ostrożności i zalecania robotnikom, aby po robocie jak najstaranniéj obmywali ręce i twarz, aby podczas roboty zawiązywali sobie usta i nos, prawie że nie można uniknąć pojedyńczych wypadków otrucia, przeciwko któremu najlepiéj jest dawać do picia wiele mléka lub wody zarobionéj białkiem. Według przepisów praktykowanych w Anglii, drzewa kyanizowanego nie należy używać ani do budowli domów, ani cieplarni, nawet w tym razie, gdy go się pokrywa pokostem. Okazało się bowiem, że nie tylko, iż wymarły rośliny znajdujące się w zetknięciu z takiém drzewem, ale nawet na wielu innych roślinach przez długie lata okazywało się późniéj szkodliwe działanie rtęci.

E r d m a n n okazał, iż kyanizowanie drzewa nie zabezpiecza go dostatecznie i jakkolwiek roztwór sublimatu dosyć głęboko przenika w zewnętrzne warstwy, to jednakże nie przeszkadza psuciu się drzewa w jego wnętrzu. Z tego powodu w Anglii próbowano zaradzić téj niedogodności przez zanurzanie podkładów w roztworach, w korytach szczelnie zamkniętych, poczém wypompowywano powietrze, aby go wydobyć ze ścian podkładów, a następnie wtłaczano w nie roztwór sublimatu przy pomocy pras. W każdym razie kyanizowanie jest jedną z najkosztowniejszych metod napajania drzewa ochronnemi cieczami. Niedawno zaproponowano używać do tego celu podwójnéj soli składu $HgCl_2 + KCl$ zamiast czystego sublimatu. Sól tę otrzymuje się przez rozkład karnalitu tlennikiem rtęci.

2) Według patentu otrzymanego przez B u r n e t t' a (1840 r.) do napajania drzewa w celu ochronienia od zepsucia, używa się 1 kilogr. chlorku cynku na 90 litrów wody. W ten sposób tak zwane burnetowane pnie, zagrzebane w błotnistą ziemię, po upływie 5 lat nie okazały najmniejszéj zmiany, gdy inne nie preparowane całkowicie uległy zniszczeniu. Chlorek cynku w tym celu używa się w znacznéj ilości do napajania podkładów kolejowych na wielu drogach żelaznych niemieckich. Obok chlorku cynku używa się często jeszcze w tymże samym celu siarczanu miedzi lub octanu cynku, otrzymanego za pomocą octu drzewnego. Działalność soli miedzianych i cynkowych objaśnia się tu tworzeniem się nierozpuszczalnych soli zasadowych i połączeń tlenków metalicznych z farbnikami, kwasem garbnikowym, żywicami i t. p. na związki nierozpuszczalne, osadzające się na włóknach drzewnych.

---

[1]) W wielkiém księztwie badeńskiem do przygotowywania tego roztworu używają obecnie rocznie do 300 ctn. chlorniku rtęci, wartości 120,000 marek.

3) Patentowany sposób Bethells'a (1838 r.) polega na napuszczeniu drzewa pod ciśnieniem tak zwaną galotyną t. j. mięszaniną smoły, olejów smolistych i kwasu karbolowego. Na powszechnéj wystawie londyńskiéj 1851 r. były wystawione podkłady, które po upływie 11 lat pod ziemią nie uległy żadnéj zmianie; inne znów wybornie wytrzymały czteroletni pobyt w wodzie morskiéj, gdy nie preparowane zostały zniszczone przez świdraki. Vohl do napajania drzewa używa kreozotu z torfu lub węgla brunatnego, Leuchs — parafiny, a M. Hock — roztworu parafiny w płynnych węglowodorach. Kreozotowanie drzew używanych w kopalniach, ze względów niebezpieczeństwa ognia, bywa zabranianém przez urzędników górniczych. Co się tyczy kreozotowania podkładów kolejowych, to na wielu drogach żelaznych utrzymało się ono, jako najkorzystniejszy środek.

4) Metoda Payne'a. Postępowanie to otrzymało dwa patenty (pierwszy 1841 r.) Obydwa opierają się na tejże saméj zasadzie, t. j. na traktowaniu drzewa najpierw roztworem jednéj soli, a następnie drugiéj i utworzeniu tym sposobem śród włókien nierozpuszczalnego osadu. Odmiany zależą tylko od jakości cieczy. Pierwotnie używał on roztworów siarczanu tlenku żelaza, lub ałunu i chlorku wapnia albo sodu; późniéj zaś — rozpuszczalnych siarków metalicznych (np. siarku wapnia, siarku barytu) i siarczanu żelaza lub kwasu siarczanego. Napajanie drzewa odbywa się w naczyniach, z których najpierw wyciąga się powietrze, a następnie wprowadza roztwór, ułatwiając przesiąkanie jego w ściany drzewa jeszcze za pomocą ciśnienia; po oddaleniu pierwszego roztworu, wtłacza się drugi. W niektórych razach między pierwszém a drugiém traktowaniem, potrzeba drzewo w całości lub w części wysuszyć. Metoda Payne'a używana przy budowie znacznéj liczby wielkich budowli w Anglii, ma na celu nietylko uchronienie drzewa od gnicia, ale jeszcze i uczynienie go mniéj palném. Do tegoż samego celu prowadzą i środki używane przez Buchner'a i v. Eichthal'a, a polegające na traktowaniu drzewa siarczanem tlenku żelaza, a późniéj roztworem szkła wodnego, przez co pory drzewne wypełniają się krzemianem żelaza. Ransome próbował napajać drzewo krzemionką, zanurzając go w roztworze szkła wodnego, a następnie w jakim słabym kwasie. Często dają się słyszeć pochwały, że ten lub inny z opisanych sposobów wydaje doskonałe wypadki, jednakże z teoretycznego punktu widzenia śmiemy temu przeczyć, albowiem osad najpierw musi się tworzyć w zewnętrznych warstwach drzewa i tym sposobem utrudniać przystęp strącającéj cieczy do głębszych warstw. Nakoniec nadmienić tu jeszcze wypada, że podane przez R. Wagnera 1862 r. napajanie drzewa nierozpuszczalném mydłem, np. oleanem glinu lub miedzi, palmitanem cynku, w próbach dokonywanych na małą skalę, okazało się zadawalniającém.

Ukamienianie drzewa.

5. Jeżeli w ogólności nazwę drzewa zmineralizowanego, zmetalizowanego nadają drzewu napuszczonemu jakąkolwiekbądź substancyją mineralną, to właściwie na nazwę drzewa ukamienionego zasługuje takie tylko, które jest w ten sposób przejęte mineralném ciałem, iż z porów jego zostały całkowicie wydalone soki organiczne, a na ich miejsce podstawiła się substancyja mineralna i całość przybrała zupełny pozór skamieniałości. Tego rodzaju ukamienianie drzewa odbywa się za pomocą węgla obfitującego w siarek żelaza, który wystawiony na działanie powietrza w obec materyi drzewnéj i wilgoci przechodzi na siarczan żelaza, ten znów przesiąka w pory drzewne i tworząc w nich zasadowy siarczan tlenniku żelaza sprowadza, iż drzewo kamienieje. Wartość téj metody pierwotnie podanéj przez Strützki'ego (prawdopodobnie Struckiego) 1834 r., a następnie Apelt'a w Jenie, stała

się wątpliwą od czasu jak Kuhlmann (1859 r.) wykazał szkodliwe działanie tlenniku żelaza na włókna roślinne. I rzeczywiście drzewo napojone zasadowym siarczanem tlenniku żelaza po upływie pewnego przeciągu czasu, rzeczywiście nie przedstawia już więcéj własności drzewa.

Metoda Bouscherie'go.

6. Aby całkowicie i jak najdokładniéj napoić włókna drzewne roztworami przeszkadzającemi gniciu, Boucherie używa siły, z jaką zostaje pędzony sok w żyjącém drzewie od korzonków, aż do wszystkich jego części. Jeżeli mianowicie po ścięciu drzewa, dolny jego koniec zanurzyć w roztwór soli przeznaczonéj do napojenia (np. w siarczan miedzi lub drzewny octan żelaza), to po upływie kilku dni drzewo całkowicie zostaje nasycone tym roztworem. Późniéj próbowano ścięte drzewa odwrotnie stawiać i po nasadzeniu na wierzchni koniec lejkowatych worków z płótna napojonego smołą lub kauczukiem, nalewać w nie roztworów odpowiednich soli, które skutkiem ciśnienia hydrostatycznego, wytłaczają soki drzewne zajmując ich miejsce. Niekiedy zamiast czystych substancyj, nadających drzewu tylko trwałość, dodają jeszcze do nich i roztwory ciał barwiących, które nadają drzewu pozór pożądany dla różnych celów stolarskich: tak np. drzewny octan żelaza nadaje drzewu brunatną barwę. Po traktowaniu drzewa solami żelaza, ciała garbnikowe nadają mu barwę siwą lub błękitno-niebieską. Platany należą do drzew, które najbardziéj nadają się do tego rodzaju farbowania, szkoda tylko, że często roztwory niejednostajnie przenikają massę drzewną i tym sposobem pozostają białe nie zabarwione miejsca. Oprócz platanów również dobrze i całkowicie są przesiąkliwe, przy traktowaniu sposobem Buscherie'go następujące drzewa: buk, wierzba, wiąz, olcha, grusza, daléj zaś następujące nie całkowicie w rdzeniu, lecz tylko w bielu drzewnym: jodła, sosna, dąb; zaś jesion, topola i wiśnia prawie że zupełnie nie nadają się do napuszczania.

Wyroby tabaczne.

Materyjały służące do wyrobu cygar, tytuniu, tabaki i prymki, pochodzą z rozmaitych roślin jednorocznych z rodzaju *Nicotiana*, należącego do familii *Solaneae* (psiankowatych), pierwotnie rosnących tylko w gorących strefach, a obecnie dających się uprawiać aż do 52° szer. geogr. półn. Najlepsze gatunki tytuniu są amerykańskie, a mianowicie pochodzące z południowych Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnéj: Marylandu, Wirginii i innych, Varinas w Stanie Orinoko, z Hawanny, na Kubie, Portorico i innych. Najcenniejszy europejski tytuń rośnie w Hollandyi, Węgrzech, Turcyi, Francyi i Palatynacie [1]). W Europie uprawiają trzy zupełnie różne gatunki tytuniu, a te są:

1) Zwyczajny czyli wirgiński tytuń (*Nicotiana tabacum*) z wielkiemi lancetowatemi liśćmi, gęsto osadzonemi na łodydze, zwykle w połowie zgiętymi. Wiecha jego szeroka, szypułki rozchodzące się;

2) Tytuń marylandzki (*Nicotiana macrophylla*) z szerokiemi i nie tak zaostrzonemi liśćmi jak tytuń zwyczajny;

3) Tytuń chłopski albo fijołkowy (*Nicotiana rustica*), różni się od wszystkich innych gatunków swojemi owalnémi i bąblowatémi, długoogonkowémi liśćmi i krótkim, żółto-zielonym kwiatostanem.

---

[1]) W nowszych czasach zastępują częściowo liście tytuniowe liśćmi Helianthus.

Dobroć tytuniu zależy od klimatu, własności gruntu i nasion; urodzaj jego zależy od położenia pól i t. d. Oprócz winorośli niéma płodu ziemi, na któryby kultura wywarła tak olbrzymi wpływ jak na tytuń. Na ten wpływ należy zwrócić tém pilniejszą uwagę, że poprawienie uprawy tytuniu już nieraz sprowadziło bogactwo całych okolic.

Według nowszych badań tytuń zawiera następujące ciała:

- zasady mineralne: potaż, wapno, magnezyja, tlenm. żelaza i manganu, amoniak
- zasady organiczne: nikotynę
- kwasy mineralne: kwas azotny, „ solny, „ siarczany, „ fosforny
- kwasy organiczne: kwas jobłkowy, „ cytrynowy, „ octowy, „ szczawiowy, „ pektynowy, „ ulminowy
- Prócz tego krzemionkę i piasek
- różne ciała organiczne: nikotianinę, zieloną i żółtą żywicę, wosk albo tłuszcz, ciała azotowe, drzewnik

Skład chemiczny liści tytuniowych. Między częściami składowymi liści tytuniowych szczególniéj charakterystyczne są: nikotianina, nikotyna i tak zwany kwas tytuniowy (albo tabakowy). Nikotianina czyli inaczéj kamfora tytuniowa (lub tabakowa), jest substancyją natury tłuszczowéj, nadającéj dymowi cygarowemu ów charakterystyczny i przyjemny zapach i smak aromatyczny. Ta substancyja jest jednakże dotąd mało zbadaną. Według poglądu fabrykantów wyrobów tabacznych, rodzaje tytuniu zawierające najwięcéj nikotianiny są najlepsze [1]). Nikotyna (C_{10} H_{14} N_2), jest zasadą organiczną i przedstawia się jako ciecz bezbarwna, odurzającego zapachu tytuniowego, smaku gryzącego i rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, eterze i olejach. Nawet bardzo małe dawki nikotyny są śmiertelnie trujące. Najmniejsze nawet działają silnie na nerwy ruchu, wywołują konwulsyje a następnie sprowadzają sparaliżowanie. Zdaje się, iż ilość nikotyny w liściach jest niezależną od ich dobroci. Schloesing oznaczał ilość nikotyny w wielu rozmaitych tytuniach amerykańskich i francuzkich. Według niego, 100 części wysuszonych liści tytuniowych bez żeberek, zawierają:

---

[1]) Być może iż nikotianina jest identyczną z kumaryną (C_9 H_8 O_2), znajdującą się w *Dipterix odorata*, *Asperula odorata*, *Melilotus officinalis*, *Anthoxanthum odoratum*, a podobnież i w liściach *Angraecum fragrans*, *Liastris odoratissima*. Ztąd téż, zdaje się, pochodzi to instynktowe używanie Dipterix odorata do tabaki a Melilotus do tytuniu, które w Węgrzech często się zdarza. Może być, że w ostatnich czasach ogromne zapotrzebowania kwasu benzoesowego otrzymywanego z moczu jest w związku z dodawaniem kwasu tego przy wyrobie surrogatu gorszych gatunków tytuniu, w celu zastąpienia w nich niedostatku nikotianiny. Zresztą, rzecz ta jest trzymaną jeszcze w wielkiéj tajemnicy.

	nikotyny
z departamentu Lot	7,96
„ „ Lot-et-Garonne . .	7,34
„ „ Nord	6,58
„ „ Ille-et-Vilaine . .	6,29
„ Pas de Calais	4,94
„ Alzacyi	3,21
„ Wirginii	6,87
„ Kentucky	6,09
„ Marylandu	2,29
„ Hawanny . . . . mniéj niż	2,00

Sucha tabaka do zażywania zawiera około 2 proc. nikotyny, przecięciowo jednak nie suszona tabaka zawiera 32 proc. wody, która zniża ilość nikotyny zawartéj w niéj do 1,36 proc. Nikotyna w tytuniu znajduje się pod postacią soli. Charakterystycznym kwasem dla tytuniu jest kwas tabakowy lub tytuniowy składu $C_3H_4O_4$ w zachowaniu swém bardzo podobny do kwasu jabłkowego i nawet według najnowszych badań, zdaje się iż jest z nim identyczny. Oprócz tych trzech głównych ciał, liście tytuniowe zawierają ciała białkowate, drzewnik, gumy i żywice i są bardzo bogate w popiół, gdyż ilość tego ostatniego wynosi 19 – 27 proc. (co do wagi suchych liści). M e r z (1851) znalazł 23,33 proc. popiołu w tytuniu uprawianym w okolicach między Erlangen i Norymbergą. 100 cz. tego popiołu zawierały:

tlenku potasu	26,96
„ sodu	2,76
„ wapnia	39,53
magnezyi	9,61
chlorku sodu	9,65
kwasu siarczanego . . .	2,78
kzemionki	4,51
fosforanu żelaza	4,20

E. S. B r e i d e n b a u g h (1873 r.) znalazł w popiołach różnych rodzai amerykańskich liści tytuniowych w 100 cz.:

krzemionki	1,26
chloru	7,54
kwasu siarczanego . . .	7,45
„ fosfornego	3,71
wapna	33,96
magnezyi	8,48
tlenku potasu	33,90
„ sodu	3,70

Prócz tego, w każdym rodzaju tytuniu znajduje się jeszcze azotan potasu, lecz w tak małych ilościach, że nie wywiera najmniejszego wpływu na palenie się liści tytuniowych.

Wyrób. Dobry tytuń, paląc się powinien wydawać przyjemny zapach, nie sprowadzając gryzącego smaku, i nie być za zbyt mocnym. Świeżo wysuszony liść tytuniowy, nie może zadosyć czynić tym warunkom, albowiem zawiera znaczną ilość ciał białkowatych, które paląc się wydają nieprzyjemny zapach

palonego rogu a daléj, że zbyt wielka ilość zawartéj w nim nikotyny wywołuje silne mdłości. Zatém, celem wyrobu tytuniów musi być oddalenie ciał białkowatych i nikotyny z liścia surowego, a nadto zwiększenie w nim substancyj pachnących i nadanie mu właściwéj formy. Najważniejszą w tym celu czynnością jest pewien rodzaj samowolnéj fermentacyi przy 35°, którą przechodząc surowe wilgotne liście zgarnięte na kupce, utracają ciała białkowate a wzbogacają się w pożądane zapachowe substancyje. Dla ułatwienia téj fermentacyi, liście polewają się jeszcze tak zwanym sosem (wodą, która służyła do zwilżania liści). Przedstawienie całkowitéj teoryi wyrobu tytuniów w obecnéj chwili jest niemożliwe.

Przy zbiorze, liście tytuniowe układają się po 10 do 12 sztuk jeden na drugi w kupkę, na suchém miejscu, przykrywają płótnem i tak długo pozostawiają, dopóki nie zaczną się pocić. Wtedy liście pojedynczo rozwieszają się na sznurach dla wysuszenia, następnie około 30 obwija się jednym, aby otrzymać tak zwaną skórkę i w téj postaci wyprasowywa w wielkich beczkach, przyczém liście cokolwiek się rozgrzewają. Po tém skrapia się je wodą słoną, układa jeden na drugim i pozostawia w tym stanie przez czas jakiś aż do zagrzania się. To skrapianie i układanie powtarza się dopóty, dopóki tytuń widocznie przestanie się zagrzewać. Wtedy suszy się go na powietrzu i ugniata w beczki, w których pozostawia się go niekiedy przez przeciąg wielu lat.

Tytuń do palenia. W celu wyrobu tytuniu do palenia, oddzielają się liście posiadające jednakową barwę i jednakową grubość. Następnie wycinają się z liści ich grubsze żeberka, one bowiem składając się głównie z drzewnika, przy paleniu wytwarzałyby tylko zwyczajny dym drzewny. Dalej, tak otrzymane liście bejcują się (*saucirt, gebeizt*), to jest traktują się tak zwanym sosem, bądącym głównie roczynem rozmaitych soli (soli kuchennéj, saletry, salmiaku, azotanu amonu), kwasów organicznych, substancyj zawierających cukier, alkohol i t. d. Sole służą do podtrzymywania i zwalniania palenia się liści, pozostałe zaś ciała — do wydzielania przyjemnie pachnących eterów, które możnaby porównać z bukietem wina. Tak wymoczone liście poddają się samowolnéj fermentacyi a następnie w mierném cieple suszą się, krają lub zwijają. Typową formą zwijanego tytuniu jest cygaro. Własność ta, że cygara długo przechowywane stają się znacznie lepsze, zdaje się, że zależy nietylko od zupełnego wysuszenia, lecz także i od pewnéj dalszéj fermentacyi, skutkiem któréj ciała źle wpływające na dobroć, zostają ostatecznie rozłożone a wytwarzają się związki korzystnie działające przy paleniu się cygara. A. Percy Smith (1873 r.) w popiele cygar hawańskich znalazł:

siarczanu potasu	7,401
węglanu potasu	9,012
chlorku sodu	3,272
węglanu sodu	1,039
gipsu	4,180
tlenniku i fosforanu żelaza	0,460
krzemionki	9,641
węgla	3,162
glinki, węglanu litynu i strat	1,459

Podczas palenia, do ust palącego przechodzą oprócz produktów spalenia tytuniu (wody, kwasu węglanego i amonijaku), jeszcze i produkty suchéj destylacyi, głównie charakteryzujące tę czynność. Do téj pory nie posiadamy jeszcze dokładnych badań tych produktów, w każdym razie, to jest przynajmniéj rzeczą wiadomą, iż zawierają one nikotynę i nikotianinę. Zeise badając dym tytu-

niowy znalazł w nim właściwy jemu oléj, kwas masłowy, węglany, amonijak, parafinę, rozmaite polyfenole, prawdopodobnie kwas octowy, tlenek węgla i różne węglowodory. Zasługuje na uwagę ta okoliczność, iż przy paleniu cygar nie tworzy się kreozot i kwas karbolowy i dlatego być może dym cygarowy mniéj gryzie w oczy niż dym z drzewa. Do badań tych służył tytuń z Portorico. Badania Zeisa jakkolwiek bardzo dokładne, nie doprowadziły do poznania właściwych ciał, nadających rozmaitym cygarom różny zapach aromatyczny podczas palenia, i być bardzo może, iż w dymie tytuniowym te aromatyczne ciała, podobnież jak w winie, znajdują się w tak małych ilościach, że za pomocą zwyczajnych odczynników, nie można je wykryć. W każdym jednak razie, w dymie tytuniowym znajdują się złożone amonijaki organiczne a mianowicie: anilina (tworząca się z amonijaku i fenolu powstałych z rozkładu drzewnika), któréj zapach w stanie rozcieńczenia jest bardzo podobny do zapachu dymu dobrego cygara. H. Sanders (1871 r.) wykazał za pomocą reakcyi płomienia i spektralnéj analizy w dymie tytuniowym potas. O. Krause w Annabergu (1874) wykazał w dymie tym wielkie ilości tlenku węgla, na co H. Vohl i A. wcale się niezgadzają.

Palność tytuniu, w każdym razie, jest niezależną od ilości zawartego w nim kwasu azotnego, albowiem gdy zawierający go wiele kentucky źle się pali, to zawierające go bardzo mało tytunie z Jawy, Marylandu, Brazylii i Węgier, palą się bardzo łatwo. Niedawno Schloesing zajmował się badaniem warunków palności tytuniu w rozmaitym jego stanie. I okazało się, że część popiołów rozpuszczalna w wodzie zawiera tym więcéj węglanu patasu, im cygaro jest palniejsze; za to wodny ług popiołów tytuniu niepalącego się lecz tylko zwęglającego się, nie zawierał węglanu potasu lecz siarczan i chlorek potasu. Tytuń niepalny można uczynić palnym przez traktowanie go roztworem soli potasowéj, jakiego kwasu organicznego (jabłkowego, cytrynowego, szczawiowego, winnego); palny zaś tytuń można uczynić niepalnym przez traktowanie siarczanem lub chlorkiem wapnia, magnezu lub amonu. Przyczyna tego zdaje się na tém polegać, że przy spalaniu się organicznych soli potasowych, wydziela się węgiel bardzo wzdęty a przez to łatwo spalający się, gdy w podobnych warunkach przy rozkładzie soli wapiennych, wydziela się węgiel więcéj zbity a ztąd i trudniéj dający się spalić.

Tabaka do zażywania. Liście do tabaki, w podobnyż sposób jak do wyrobu tytuniu, sortują się i poddają fermentacyi. Do wyrobu sosu używa się głównie soli amonijakalnych i ciał aromatycznych. Liście oblane sosem po przejściu pierwszéj fermentacyi wiążą się w tak zwane karoty i mielą (rapują). Sproszkowaną tabakę przez odsianie dzieli się na drobniejsze i grubsze mielone gatunki. Często bardzo już odsianą tabakę poddaje się jeszcze powtórnéj fermentacyi. W tabace znajduje się nikotyna (około 2%), częścią wolna a w części tworząc obojętne lub zasadowe sole (prawdopodobnie octan). Amonijak również znajduje się w niéj połączony z kwasem. Obydwu tym solom głównie zawdzięcza tabaka, swoje drażniące działanie na błony śluzowe nosa. Dla uchronienia tabaki od wysychania, dodają niekiedy do niéj nieco gliceryny.

Zdaje się, że celem fermentacyi tabaki jest: 1) wytworzenie pewnego oleju lub eteru nadającego tabace aromatyczny zapach; 2) zniszczenie pewnéj części (⅔) nikotyny, bo inaczéj tabaka posiadałaby za zbyt silne działanie; 3) wywołanie w pewnym stopniu alkalicznego odczynu, przez rozkład części kwasów organicznych tabaki; 4) wytworzenie właściwego zapachu t. j. par węglanu amonii (a prawdopodobnie i zasad amonowych organicznych np. etyliaku) i nikotyny; 5) przemianę ciał azotowych na amonijak (w celu zrównoważenia straty poniesionéj przez ulotnianie się amonijaku) i na ciała humusowéj natury, które tabace do zażywania nadają zwykłą ciemną barwę.

Podatek i cło od tytuniu. Tytuń jest dla wszystkich rządów obfitém źródłem pieniędzy. W Niemczech od r. 1869 do 1872 podatek wynosił tylko 310,000 tal.
cło 3,000,000 „
3,310,000 „

gdy Francyja z monopolu w r. 1859 miała 160,000,000 franków
„ 1865 „ 236,565,000 „
„ 1867 „ 242,685,000 „
„ 1869 „ 246,000,000 „

Czysty dochód w r. 1869 wynosił 190 milionów franków. Do skarbu austryjackiego wpłynęło w 1870 r. 45 mil. guldenów; do rossyjskiego 7 milionów rubli: do angielskiego przeszło 6 mil. fun. szterlingów; do północno-amerykańskiego przy ścisłéj kontroli fabryk i handlu przeszło 19 milionów dolarów. Skarb państwa niemieckiego (z wyjątkiem Alzacyi i Lotaryngii) spodziewa się z tego źródła czystego dochodu 40—45 milionów talarów. Używanie tytuniu w Niemczech poczyna się od 30-letniéj wojny. Od 1660 roku Palatynat i Hessyja, a od 1676 r. Brandenburgija uprawia tytuń. Obecny stan uprawy tytuniu z powodu sposobu opodatkowania, jest dokładnie znajomy. Stosownie do opodatkowania obowiązującego od 26 maja 1868 roku, od każdych 6 □ prętów roli zajętéj pod tytuń płaci się podatku 6 srebrników (21 kr.) na rok. Dla kontroli sprawdzana jest liczba osadników uprawiających mniéj niż 6 □ prętów, zatém wolnych od podatku, jak również średnia produkcyja i wartość otrzymanego tytuniu. W 1871/2 r. wypadki dają się w następujący sposób przedstawić:

okolica	liczba plantatorów	wolnych od podatku	pod uprawą tytuniu: w ogóle hektarów powierzchni	pod uprawą tytuniu: wolnych od podatku	pod uprawą tytuniu: z każdych 1,000,000 hektarów	produkcyja cntr.
Prusy, Poznań., Szlązk	70,091	65,320	1,192	182	88,6	40,708
Pomorze	9,026	6,555	1,154	35	383,1	41,970
Brandenburgija . . .	12,612	8,004	1,954	38	489,9	59,724
inne pruskie prowincyje	14,461	1,530	1,625	6	109,6	56,488
Palatynat	14,947	—	3,748	—	6,311,1	123,775
in. bawarskie prowinc.	3,532	15	973	—	139,2	20,378
Badeńskie	32,541	—	7,104	—	4,639,7	205,069
Hessyja	4,130	121	980	1	1,276,3	31,311
Alzacyja i Lotaryngija.	13,028	1,605	3,159	5	2,179,8	115,518
inne prowincyje . . .	4,223	525	620	3	75,8	19,004
ogółem	178,591	83,675	22,509	270	424,6	713,945

Największa uprawa jest zatém w nadreńskich środkowych prowincyjach. Tam plantatorzy średnio uprawiają ¼ hektar. W północnych Niemczech uprawa ograniczona jest klimatem, obok małéj liczby wielkich plantatorów, mnogość jest drobnych wolnych od podatku uprawiających tylko dla domowego użytku. Cena zwyczajna tytuniu z Palatynatu jest 16—18 talar., z Uckermarku 7—9 talarów,

ze Szlązka 3—4 tal. Wyrób tytuniu w Niemczech jest bardzo znaczny, wynosi bowiem prawie 1 mil. centr., z czego średnio 10%—20% więcéj zagranicznego, niż krajowego. Produkcyja krajowa surowego tytuniu (bez Alzacyi i Lotaryngii) w przeciągu 10-ciu ostatnich lat wynosiła 561,227 cntr.; surowego materyjału wwieziono 700,761 cntr., a wyrobów tylko 21,078 cntr. Wywieziono 135,490 cntr. surowego materyjału i 55,025 cntr. wyrobów. W 1871/2 r. wwieziono cygar 12,913 centr., a wywieziono 36,642 cntr. Wywóz surowego materyjału i wyrobów odbywa się przeważnie do Niderlandów i Szwajcaryi.

Co się tyczy fabryk tabacznych i robotników, to od 1861 r. nic nie wiadomo. Prusy wtedy posiadały z Kurhessyją, Nassau i Frankfurtem 1,497 fabr. i 29,736 r.;

Hanowerskie	542	fabryk i	5,016 robotników
Saksonija	394	„	6,669 „
Hessyja	218	„	4,188 „

pozostałe państwa Związku niemieckiego 672 fabryk i 12,752 robotników. W Badeńskiém ze 172 fabryk i 3,592 robotników cyfra podniosła się do 236 fabryk i 6,560 robotników. Bremen (1867) zatrudniał 2,054, Hamburg 2,510 osób.

Techniczne zastosowanie olejków eterycznych i żywic.

Olejki eteryczne i żywice w ogólności. Olejki eteryczne i żywice najczęściéj napotykamy w naturze już gotowe. Piérwsze będąc zawarte wewnątrz komórek, udzielają roślinom właściwego zapachu, mianowicie po rozgnieceniu liści. Olejki eteryczne rozcierane między palcami nic robią wrażenia tłuszczów, są one chude lub lepkie. Wielka liczba tych olejków posiada własność osadzania srebra z roztworów amonijakalnych pod postacią metaliczną i dlatego téż piérwéj często używano ich do osadzania powłoki srebra metalicznego na szkle przy wyrobie zwierciadeł.

Otrzymywanie olejków eterycznych. Olejki eteryczne otrzymują się bardzo rozmaitym sposobem, najczęściéj jednak za pomocą przepędzania właściwych części roślin z wodą. Jakkolwiek bowiem punkt wrzenia olejków eterycznych zwykle bywa znacznie wyższym od punktu wrzenia wody, to jednakże odchodzące pary wodne unoszą ze sobą i znaczne ilości olejków. Jeżeli zaś punkt wrzenia olejku jest bardzo wysokim, w takim razie do przepędzania używa się wody ze solą kuchenną. Do oddzielania wody od przepędzonego z nią olejku używa się powszechnie znanéj butelki floreutyńskiéj. Tym sposobem otrzymuje się olejek anyżowy, rumiankowy, kminkowy, lawendowy, miętowy, gwoździkowy, cynamonowy, rozmarynowy i t. d. Olejek terpentynowy otrzymuje się za pomocą przepędzania terpentyny z wodą.

Otrzymywanie przez wyciskanie. Niektóre olejki eteryczne znajdują się we właściwych częściach roślin w tak znacznéj ilości, iż można je otrzymywać z nich przez wytłaczanie. Tym mianowicie sposobem otrzymuje się olejek cytrynowy, bergamotowy, pomarańczkowy i pomarańczowy.

Gdy największa liczba olejków eterycznych powstaje skutkiem procesów chemicznych, samowolnie przebiegających w roślinie, to jednakże znajduje się jeszcze kilka olejków powstających dopiéro przez zetknięcie i przepędzanie części roślinnych z wodą. Do tych mianowicie należą: olejek gorzkich migdałów powstający z amygdaliny skutkiem działania wody i właściwego ciała białkowatego zwanego synaptazą albo emulsyną; a daléj olejek gorczycy, który zresztą można sztucznie otrzymywać z jodku propylu i cyjanku potasu i t. d.

Wyciąganie za pomocą olejów tłustych. Olejki znajdujące się w roślinach tylko w bardzo małych ilościach wyciągają się z nich przez wytrawianie ich z jakim olejem tłustym. Tym sposobem otrzymują się olejki: jaśminowy, fijołkowy, hiacyntowy i t. d.

Własności i użytki. Olejki eteryczne są cokolwiek rozpuszczalne w wodzie; tego rodzaju roztwory w wodzie destylowanéj stanowią różne wody pachnące sprzedawane w aptekach. Niektóre z nich np. woda z kwiatu pomarańczowego (*Eau de fleurs d'oranger*) i woda z olejku gorzkich migdałów mają zastosowanie w parfumeryi (pachniarstwie) i sztuce kuchennéj. Olejki eteryczne rozpuszczają się w alkoholu i tém łatwiéj, im więcéj olejek zawiera tlenu. Na téj własności polega ich zastosowanie i w fabrykacyi likierów.

Parfumerstwo. Parfumeryja [1]) zajmuje się wyrobem wód pachnących (*Esprits, eaux de senteur*), wyciągów pachnących (*Duftextracten, extraits d'odeur*), pomad i t. d.

Właściwie wody pachnące są roztworami rozmaitych olejków eterycznych w alkoholu. Używany do tego alkohol musi być zupełnie wolny od olejku niedogonowego i nieposiadać żadnego obcego zapachu; olejki eteryczne muszą być wysokiego gatunku. Najlepiéj olejki mięszać tylko ze samym alkoholem, a otrzymane roztwory przed użyciem pozostawiać w spokoju przynajmniéj przez kilka miesięcy. Używane dawniéj przepędzanie takich roztworów nietylko że nie jest potrzebném, lecz nawet szkodliwém, ponieważ z powodu znacznie wysokiego swego punktu wrzenia, zawsze znaczna część olejków pozostaje w alembiku. *Eau de mille fleurs* otrzymuje się przez rozpuszczenie 60 grm. balsamu peruwiańskiego, 120 grm. olejku bergamotowego, 30 grm. olejku gwoździkowego, 15 grm. olejku kwiatu pomarańczowego i 15 grm. olejku tymianowego w 9 litrach alkoholu. Do tego dodaje się 2 litry wody z kwiatu pomarańczowego i 120 grm. nalewki piżmowéj, którą otrzymuje się przez wytrawianie 15 grm. zybetu i 75 grm. piżma z 2 litrami alkoholu. Woda kolońska (i podobna do niéj *Aqua di Felsina* Piotra Bortolotti w Bolonii) otrzymuje się przez rozpuszczenie 32 gramów olejku ze skórek pomarańczowych, takich samych ilości olejku bergamotowego, cytrynowego, *Essence de limette*, 16 gramów *Essence de petits grains*, *Essence de Cedro*, równych ilości *Essence de Cedrat*, *Essence de Portugal*, 8 grm. olejku z kwiatów pomarańczowych (*Neroliöl*) i 4 grm. olejku rozmarynowego w 6 litrach alkoholu i ogrzewanie w temp. 50° przez 2—3 godzin.

Wyciągi pachnące (*extraits d'odeur*) najczęściéj otrzymują się przez wyciąganie alkoholem tłuszczy i olejów tłuszczowych poprzednio nasyconych eterycznemi olejkami świeżych kwiatów.

W nowszych czasach zaczęto téż używać w parfumerstwie i różnych ciał otrzymywanych sztucznie; i tak np. alkoholowych roztworów: octanu amylu jako olejku gruszkowego (*pear-oil*), waleranu amylu jako olejku jabłkowego (*apple-oil*), masłanu amylu jako olejku ananasowego (*pine apple-oil*), pelargonijanu etylu jako olejku pigwowego, korkanu etylu jako esencyi morwowéj. *Essence de Niobée* jest benzoanem metylu (Dusart we Wiedniu, 1873). Zamiast sztucznego olejku gorzkich migdałów używa się nitrobenzolu zawierającego nitrotoluol, który nieco bardziéj zanieczyszczony jako *Essence de Mirbane*, znajduje zastosowanie w znacznych ilościach tak w parfumerstwie, jak i przy wyrobie aniliny.

---

[1]) Porówn. H. Hlasiwetz: „Die ätherischen Oele und die parfümerie auf der Wiener Weltausstellung“ 1873; „Jahresbericht“ 1873, p. 701. E. Rimmel: „Le livre de Parfums“ Bruxelles, 1873. St. Mierziński: „Die Fabrikation der ätherischen Oele und Riechstoffe“ Berlin, 1872.

Pachnące tłuszcze czyli pomady otrzymują się przez nalewanie (infuzyją) t. j. właściwie przez wytrawianie kwiatów z ciepłemi (65°) olejami tłustemi lub tłuszczami, albo przez zimne parfumowanie tłuszczy, t. j. przez przekładanie warstwami tłuszczów z kwiatami (*enfleurage*). Często otrzymują je także ze szpiku wołowego lub sadła wieprzowego tym sposobem, że po przetopieniu tych tłuszczy, do stygnącéj massy dodają kilka kropli olejku eterycznego i starannie wszystko mięszają.

Fabrykacyja likierów. Fabrykacyja likierów ma na celu przemianę wódki za pomocą cukru albo gliceryny i ciał zapachowych na napój przyjemny dla podniebienia. Odróżniają w ogólności likiery wyborowe (*Rosoglio*) i zwyczajne czyli wódki słodkie, zależnie od tego czy do ich wyrobu używane były wyborowo czyste materyjały lub nie. Likiery syropowate zawierające bardzo wiele cukru nazywają się kremami, a otrzymywane z alkoholu, cukru i wyciskanych soków owocowych w ogólności zowią ratafijami.

Zasadniczym i głównym materyjałem do wyrobu likierów jest alkohol, albo wódka nie zawierająca olejków niedogonowych. Ciała roślinne używane do wyrobu likierów można rozdzielić na trzy grupy. Do piérwszéj grupy należą te ciała roślinne, których używa się z powodu zawartych w nich olejków eterycznych, jak np. kminek, anyżek, jagody jałowcowe, mięta, skórki cytrynowe, kwiaty pomarańczowe i gorzkie migdały. Druga grupa obejmuje takie części roślinne, które używają się nietylko z powodu zawartych w nich olejków eterycznych, lecz i ciał gorzkich i aromatycznych, np. korzeń tatarakowy, goryczka (*Enzian*), cytwar, skórki pomarańczowe, pomarańczki, piołun, gwoździki, cynamon, wanilia. Te ciała roślinne nalane alkoholem albo wytrawiają się na zimno, albo wygrzewają (lecz nie przepędzają) przy 50°—60°. Wyciąg tego rodzaju nazywa się nalewką (infuzyją albo tynkturą). Trzecia grupa obejmuje tego rodzaju owoce, których sok używa się do wyrobu ratafij; tu należą: wiśnie, ananasy, poziomki, maliny i t. d. Wyciśnięty sok z tych owoców zaprawia się alkoholem i słodzi cukrem.

Do słodzenia likierów używa się roztworu przygotowanego przez rozpuszczenie 4 funtów cukru w 1 litrze wody, przegotowanego i sklarowanego za pomocą białka. Bardzo jest dobrze ciecz alkoholową mięszać z wrzącym roztworem cukru. Ilość alkoholu w likierach zwykle bywa 46—50 proc.

Dla nadania przyjemnéj powierzchowności likiery bywają rozmaicie zabarwiane, a mianowicie: na czerwono za pomocą drzewa sandałowego, koszenili lub czerwonéj farby anilinowéj (wolnéj od arsenu); na żółto — krokoszem, nogietkiem (*Colendula officinalis*) lub kurkumą; na niebiesko—roztworem indygo (tynkturą indygową); na zielono—mięszaniną barw żółtéj i niebieskiéj; na fijoletowo—fijoletową farbą anilinową.

Kremy w 1 litrze cieczy zawierają 1 funt cukru lub odpowiednią mu ilość gliceryny. Jako przykład wymienimy tu maraskino (*Maraschino*), którego skład jest następujący: 4 litry wody malinowéj, $1^3/_4$ litra wody z kwiatu pomarańczowego, 24 grm. wiśniowicy, 18 funtów cukru i 9 litrów spirytusu 89—90 proc.

Likiery są bardzo podobne do kremów, lecz zawierają mniéj cukru; np. gorzki likier angielski (*Englisch Bitter*, 80 grm. gorzkich skórek pomarańczowych, 90 gramów kory chinowéj, 90 grm. gorczyczki, 120 gramów bernardynki, 120 gramów tysiącznika, 120 grm. piołunu, 60 grm. korzenia fijołkowego wytrawiają się z 45 litr. wódki 50-procentowéj, a otrzymany wyciąg zaprawia się 12 funtami cukru); likier wiśniowy (20 litr. soku wiśniowego, 20 litr. spirytusu 85 proc. i 30 funtów cukru, zwykle dodają jeszcze 4—8 litrów wody gorzkich migdałow); likier miętowy (45 grm. olejku miętowego rozpuszczonego w 1 litrze spirytusu 80 proc. dodaje się do 54 litr. spirytusu 72 proc. osłodzonego 60 funtami

cukru, który był rozpuszczony w 26 funtach wody; likier ten farbuje się na zielono za pomocą roztworu indygo i kurkumy). Absynt jest roztworem bez cukru, olejku piołunowego i anyżowego w słabym alkoholu w następujących stosunkach:

	alkohol	ol. an.	ol. pioł.
absynt zwyczajny . .	14,3%	0,030%	0,005%
absinthe demi-fine . .	15 —	0,046 —	0,010—
„ fine	20,4—	0,085 —	0,010—
absynt szwajcarski .	24,2—	0,085—	0,010 —

Żywice. Olejki eteryczne posiadają tę własność, że wystawione na działanie powietrza, lub nawet już w saméj roślinie, gęstnieją i przechodzą w nowe ciała zwane żywicami [1]). Żywice w państwie roślinném natrafiają się bardzo często. Niektóre z nich jak np. żywica drzew iglastych w połączeniu z olejkami eterycznemi samowolnie wypływa na zewnątrz i krzepnie w zetknięciu się z powietrzem. Inne żywice otrzymują się przez wytrawianie alkoholem właściwych części roślinnych i odparowywanie otrzymanego wyciągu do suchości, albo też przez strącanie wodą z roztworu alkoholowego. Żywice w ogólności dzielą na miękkie czyli balsamy i twarde czyli właściwe. Żywice miękkie są roztworami żywic właściwych, czyli twardych w olejkach eterycznych. Do nich zaliczają terpentynę i balsam peruwiański; do żywic właściwych—bursztyn, żywicę anime (z *Hymenea Courbaril*), kopal, żywicę damarową, mastyks, szelak, żywicę benzoesową i asfalt. Do tych żywic dołączają się i żywice śluzowate (*Schleimharze*), które skutkiem nacięć wypływają z drzew, jako gęste mleczne soki; najczęściéj posiadają silny zapach i od innych żywic tém się odróżniają, iż rozcierane z wodą tworzą mętne, mleczne ciecze. Do żywic śluzowatych należy asafetyda, gumiguta i t. d.; zresztą z pewnych względów do téj klassy ciał wypada także zaliczyć kauczuk, gutaperchę i balatę.

Zastosowanie żywic do wyrobu laku. Lak (do pieczętowania) głównie składa się ze szelaku do którego dodaje się nieco terpentyny, aby się łatwiéj topił i był mniéj łamliwym. Do laku czerwonego lub mało zabarwionego używa się szelaku czyli gumilaki, jak można najbardziéj bezbarwnéj, gdy do laku ciemnego lub czarnego używa się gumilaki najsilniéj zabarwionéj. Do szelaku i terpentyny dodaje się jeszcze różnych ciał ziemistych, które mają na celu nietylko zwiększenie ciężaru, lecz i powstrzymanie zbyt prędkiego kapania i stapiania się laku. Do tego używają się: kréda, magnezyja, gips palony, biel cynkowa, a od niedawna biel barytowa, ziemia porcelanowa, ił krzemionkowy (ziemia wymoczkowa) i t. d. Aby otrzymać dobry niezlepiający się lak, potrzeba w żelaznym tyglu przy łagodném ogrzewaniu węglami stopić 4 cz. szelaku, poczém przy ciągłém mięszaniu dodać 1 część terpentyny weneckiéj i 3 cz. cynobru. Zwykle czerwony lak otrzymują z następujących ciał:

	1.	2.	3.	4.	5.
szelaku	550	620	550	700	600
terpentyny	740	680	600	540	600
krédy lub magnezyi . . .	300	200	—	—	—
gipsu lub bieli cynkowéj . .	200	—	—	—	—
iłu krzemionkowego . . .	—	—	—	—	—

[1]) Patrz J. Wiesner, Die technisch verwerthbaren Gummiarten, Harze und Balsame. Erlangen, 1869 i Die Rohstoffe des Pflanzenreichs, Leipzig 1863.

	1.	2.	3.	4.	5.
bieli barytowéj	—	100	380	300	300
cynobru	130	220	340	300	300
olejku terpentynowego . .	—	—	—	20	25

Po ostudzeniu massy zwija się ją na taflach marmurowych w rolki, lub odléwa w formy. Niektórym rodzajom laku nadaje się przyjemny zapach przez dodanie storaksu, żywicy benzoesowéj, balsamu peruwiańskiego lub toluowego (*Tolubalsam*). Laki rozmaicie zabarwione otrzymują się zastępując cynober, ultramaryną kobaltową, chromianem ołowiu, paloną kością słoniową i t. d. Laki marmurkowane otrzymują się przez domięszywanie rozmaicie zabarwionych mass. Do laku mniejszéj wartości czyli tak zwanego paku, używa się minii lub niekiedy nawet tlenniku żelaza zamiast cynobru, a nadto w tym razie szelak zastępuje się mięszaniną kalafonii ze sproszkowanym gipsem albo kredą. Obecnie albo całkowicie, albo przynajmniéj w części przy wyrobie niektórych gatunków laku, szelak zastępują żywicą akaroidową (z *Xanthorrhoea hastilis*).

Asfalt. Asfalt (żywica ziemna, smoła żydowska) jest czarną, błyszczącą, rozpryskującą się żywicą, która prawdopodobnie powstała przez powolne utlenianie się oleju skalnego; znaleziono ją w znacznych ilościach na wyspie Trynidad, na północnych brzegach Ameryki południowéj, przy ujściu Orinoko, na brzegach morza Martwego, we Francyi i w Szwajcaryi i t. d. Rozpuszcza się trudno w alkoholu, a łatwo w oleju skalnym, terpentynowym, benzolu i fotogenie. Asfaltu używa się do wyrobu laku czarnego, do pokrywania tafli miedziorytniczych, jako ciemno brunatną farbę lazurową przy malowaniu olejném. Asfalt pomięszany z wapnem i piaskiem używa się do wykładania chodników, ulic, dachów i t. d., których trwałość i zalety polegają na tém, że massa tego rodzaju pomimo nader łatwéj zapalności samego asfaltu nie jest łatwo palną, a nadto skutkiem domięszek jest o tyle elastyczną, iż bez pękania może się rozszerzać przy silnym upale a kurczyć na mrozie. Do wykładania asfaltem najpowszechniéj używa się żywicy ziemnéj (*Erdharzkitt*) ze Seyssel (*mastix bitumineux*) [1]), który wypala się w panwiach na proszek i następnie do tegoż dodaje się tyle piasku, aby na 30—40 proc. wapienia przypadało 20—40 proc. asfaltu. Przed samém użyciem całą massę się przetapia i rozléwa na miejscu, które ma być pokryte asfaltem, wyrównywa szyną żelazną, posypuje gorącym piaskiem i za pomocą deski równo ubija. Zamiast asfaltu w wielu razach z prawdziwą korzyścią używano wynalezionego przez Bousse'go terresinu, t. j. mięszaniny smoły z węgli kamiennych, wapna i siarki.

Obecnie największą część asfaltu lub smoły asfaltowéj używanych do wyrobu laku i lakierów, otrzymuje się przez zagęszczanie smoły z fabryk gazowych. U nas na smołowce zwykle używają asfaltu zarobionego ze zwirem, lub przynajmniéj bardzo grubym piaskiem. Obecnie wyrabiają w Bochum asfaltowe rury, t. j. rury z papiéru przesiąkniętego asfaltem do przeprowadzania gazu i wody.

---

[1]) W Seyssel w departamencie Ain znajduje się wapień, który jest przesiąknięty 18 proc. asfaltu. Z tego wapienia żywicę ziemną otrzymują w następujący sposób: przez gotowanie z wodą wydziela się asfalt, następnie 7 cz. takiego asfaltu mięsza się z 90 cz. surowego wapienia zawierającego asfalt i stwardniałą massę miele na mąkę. Podobnego rodzaju kamienie asfaltowe znajdują się w Limmer w Hanowerskiém, w Bechelbron i Lampertsloch w Alzacyi, w Seefeld, w północnym Tyrolu i w Val de travers w Kantonie Neufszatelskim. Porówn. L. Meyn: „Der Asphalt und seine Bedeutung für den Strassenbau grosser Städte" Halle, 1872.

Kauczuk. K a u c z u k albo guma elastyczna (*Caoutschuk, Gummi elasticum*) natrafia się w sokach mlécznych wielu roślin, a mianowicie *Artocarpeae, Euphorbiaceae* i *Apocyneae.* Z *Artocarpeae* dają kauczuk *Ficus elastica, F. indica, Artocarpus integrifolius;* z *Euphorbiaceae: Siphonia elastica;* z *Apocyneae: Urceola elastica* i *Vahea gummifera.* Kauczuk otrzymuje się tym sposobem, iż nacina się drzewo, a wypływającym z niego śmietankowatym mlécznym sokiem wielokrotnie pokrywają się rozmaite figurki z gliny naśladujące zwierzęta, ludzkie nogi, lub poprostu gruszkowate kawałki. Po wysuszeniu soku na słońcu lub przy ogniu, glinę albo wykrusza się przez uderzenie, albo rozmiękcza i wymywa wodą. Pozostały kauczuk posiada formę wykruszonéj figurki z gliny, najczęściéj butelkowatą lub workowatą, a także natrafia się dosyć często i w formie tafelek. Te ostatnie nazywają się g u m ą s ł o n i n o w a t ą (*Speckgummi*). Kauczuk w stanie zupełnéj czystości jest przezroczystym, w cienkich warstwach jest prawie bezbarwnym, a w grubszych nieco żółtawym. Nie okazuje ani śladów utkania włóknistego, jest doskonale elastycznym, lecz przy wyciąganiu staje się mlécznym i włóknistym. Mocno oziębiony twardnieje i gnie się z trudnością, lecz nie jest kruchym. Ciężar właściwy kauczuku jest 0,925. Działaniem wrzącéj wody lub pary wodnéj, kauczuk staje się miękkim lecz się nie zmienia. W alkoholu jest nierozpuszczalnym. Chlor, słabe kwasy i ługi alkaliczne nie zmieniają go, lecz zato łatwo ulega zniszczeniu działaniem stężonego kwasu siarczanego lub azotnego. Kauczuk silnie rozciągnięty i zanurzony w zimną wodę traci swą elastyczność, która jednak powraca jeżeli go powtórnie zanurzyć we wodę ogrzaną do 45°. Przy ogrzewaniu kauczuk mięknie i w końcu topi się przy temperaturze blizkiéj 200° na mazistą massę, która jednak nawet po oziębieniu już więcéj nie twardnieje. Silnie ogrzewany w przystępie powietrza pali się kopcącym płomieniem. Rozmiękczony przez rozgrzanie z łatwością daje się ugniatać z siarką i innemi ciałami, przezco otrzymuje się k a u c z u k w u l k a n i z o w a n y lub r o g o w y. Przez suchą destylacyję otrzymuje się z kauczuku różne oleje zawierające tylko węgiel i wodór (*Kautscheen, Heveen* i t. d.), szczególniéj nadające się do rozpuszczania kauczuku. Empiryczny skład kauczuku wyraża się się formułą C_4H_7 (t. j. 87,5 proc. węgla i 12,5 proc. wodoru); prawdopodobnie jednak kauczuk jest tylko mięszaniną różnych węglowodorów. Kauczuk łączy się z siarką, tworząc tak zwany kauczuk wulkanizowany.

Rozczynniki. Kauczuk rozpuszcza się w eterze niezawierającym alkoholu, w olejach otrzymywanych przez suchą destylacyją kauczuku; w podobnych do nich olejach tworzących się przy suchéj destylacyi węgli kamiennych, w olejku terpentynowym, skalnym i w siarku węgla. Roztwór kauczuku w eterze pod względem technicznym nie zasługuje na uwagę, ponieważ eter rozpuszcza tak mało kauczuku, iż po ulotnieniu się pozostawia go zaledwie że dostrzegalne ilości. W olejku terpentynowym kauczuk raczéj pęcznieje, niż się rozpuszcza; aby usunąć lepkość powierzchni kauczuku osadzanego z takich roztworów, dodaje się $^1/_2$ cz. gorącego stężonego wodnego roztworu wielosiarku potasu (K_2S_5) na 1 cz. kauczuku zarobionego na rzadką gęstwę z 11 cz. olejku terpentynowego. Tak przygotowana żółta ciecz pozostawia kauczuk dokładnie elastyczny i zupełnie się nie lepiący. Roztwory kauczuku w lekkich olejach ze smoły węgla kamiennego (benzol surowy), a szczególniéj w tych częściach oleju skalnego, których nie można już używać do palenia w lampach, t. j. w fotogenie lub oleju solarowym, szczególniéj tam się nadają, gdzie chodzi o spajanie kawałków kauczuku. Szkoda tylko iż takie przedmioty na długo zatrzymują nieprzyjemny zapach oleju używanego do rozpuszczania. Siarek węgla jest niezaprzeczenie najlepszym rozczynnikiem dla kauczuku. Tego rodzaju roztwory wysychają nadzwyczajnie szybko i pozostawiają kauczuk nietylko

niezmieniony, lecz i bez żadnego zapachu. Jeżeli do siarku węgla domięszać alkoholu, to nie może on już rozpuszczać kauczuku, lecz sprawia takie napęcznienie i rozmiękczenie jego massy, iż kauczuk w tym stanie z łatwością daje się wulkanizować i przerabiać.

Użytki. Kauczuk używa się do wyciérania śladów zrobionych ołówkiem, do zciérania brudu z papiéru, do wyrobu tafelek, nitek, sznurków, rurek i t. d.; pod nazwą *India-Rubber-Sponge* używa się jako pewnego rodzaju surogat gąbek; służy do wyrobu nieprzenikliwych materyj, kitów i do otrzymywania kauczuku wulkanizowanego i rogowego.

Kauczuk wulkanizowany. Kauczuk wulkanizowany. Jeżeli kauczuk trzymać przez pewien czas zanurzony w stopionéj siarce, to następuje pewien rodzaj cementacyi; kauczuk przybiera siarkę i przemienia się tym sposobem w żółtawą, nadzwyczajnie sprężystą massę czyli staje się kauczukiem wulkanizowanym. Kauczuk wulkanizowany wynaleziony został przez Lüdersdorff'a i Hancock'a i obecnie ma obszerne bardzo zastosowanie. Posiada własności następujące: zatrzymuje swoją elastyczność i miękkość nawet przy bardzo nizkiéj temperaturze, gdy kauczuk zwyczajny już przy temperaturze 3° jest twardym i sztywnym; nierozpuszcza się w zwyczajnych rozczynnikach używanych do rozpuszczania kauczuku; nakoniec jest bardzo wytrzymałym na ściskanie. Dawna metoda wulkanizowania polegała na zanurzaniu cienkich tafelek kauczuku na 10—15 minut w stopioną siarkę ogrzaną na 120°. Tym sposobem ciężar kauczuku zwiększa się o 10—15 proc. Następnie kauczuk mocno ugniata się między walcami i ostatecznie ogrzewa się jeszcze do 150°. Aby uniknąć wykwitania siarki, co się ma często zdarzać na kauczuku wulkanizowanym według téj metody, zalecano ugniatanie kauczuku ogrzanego na 100°—120° z kermesem (czerwonym siarkiem antymonu Sb_2S_5), albo mięszaniną siarki z siarkiem arsenu. Metoda wulkanizowania kauczuku, najpowszechniéj obecnie używana, podaną została przez Parkes'a w Birmingham. Według téj metody zanurza się kauczuk w mięszaninę 40 cz. siarku węgla z 1 cz. chlorku siarki i następnie wyjęty przenosi się do izby ogrzanéj na 21°, w któréj pozostaje dopóki nie ulotni się wszystek siarek węgla. Tak otrzymany kauczuk, dla oddalenia siarki niepołączonéj z nim chemicznie, wygotowywa się w roztworze zawierającym 500 grm. potażu gryzącego na 10 litrów wody i wymywa tak długo, dopóki odchodząca woda nie przestanie okazywać alkalicznego odczynu. Od kilku lat (1870) według projektu podanego przez Humphrey, często w fabrykach do wulkanizowania kauczuku zamiast siarku węgla, używają benzyny (*Petroleumäther*), która z łatwością rozpuszcza chlorek siarki. H. Gaultier de Claubry (1860 r.) wulkanizuje kauczuk za pomocą siarki i chlorku wapna. Mięszając siarkę ze suchym chlorkiem wapna, natychmiast skutkiem zachodzącego odczynu możemy rozeznać zapach chlorku siarki. Mięszając tylko siarkę z chlorkiem wapna nie rozcierając i zarazem używając siarki w nadmiarze, otrzymujemy tym sposobem mięszaninę gotową do wulkanizowania kauczuku. Kauczuk wulkanizowany według téj metody, właściwie opierający się na zastosowaniu chlorku siarki, zawiera chlorek wapnia i wątpić można, aby metoda Claubry'ego znalazła zastosowanie w praktyce. Metoda Gérard'a polega na wytrawianiu kauczuku w roztworze pięciosiarku potasu 25°—30° B. przy temperaturze 150° (co odpowiada 5 ctm. ciśnienia) przez 2—4 godzin. Kauczuk przytém wulkanizuje się zupełnie, po wymyciu jest na powierzchni gładki, a w dotknięciu atłasowy. Szkoda jednak, że téj metody można używać tylko do wulkanizowania drobnych przedmiotów. Kauczuk tym sposobam wulkanizowany jest czarny i nie odbarwia się tak, jak otrzymywany przez zanurzanie w siarce.

Przedmioty przeznaczone do wulkanizowania muszą być zrobione z kauczuku niewulkanicznego, ponieważ wulkanizowany ani się sam zlepia, ani za pomocą zwykle używanych do tego roztworów kauczukowych.

Wulkanizowanego kauczuku używa się na naczynia nieprzesiąkliwe dla wody, na butelki do przechowywania eteru, na walce drukarskie, rury do gazu [1]), rury do sikawek, na giętkie cybuchy do fajek, na munsztuki do cygarniczek, na pufy (*Eisenbahnpuffer*) do wagonów zamiast używanych dotąd sprężyn, na bandy bilardowe, na rączki do szczoteczek i szczotek, zabawki dziecinne, na obuwie i t. d.

Kauczuk rogowy. K a u c z u k r o g o w y. To co od roku 1852 znane jest pod nazwą t w a r d é j g u m y (*Hartgummi*), k a u c z u k u r o g o w e g o (*hornisirtes Kautschuk*) lub e b o n i t u, jest tylko pewną modyfikacyją kauczuku wulkanizowanego, odkrytą przez G o o d y e a r'a. Kauczuk rogowy odznacza się brunatnoczarną lub czarną barwą, twardością i sprężystością prawie dorównywającą rogowi lub fiszbinowi i dlatego nadaje się na takie wyroby do jakich zwyczajny kauczuk wulkanizowany służyć nie może, np. na wszelkiego rodzaju grzebienie, rękojeści do parasoli i lasek, na pręty do parasoli, które jednak pod względem sprężystości i sztywności nie dorównywają fiszbinowym, na obsadki, noże do przecinania papiéru, na furniry do pokrywania mebli, na stetoskopy, trąbki słuchowe, flety i różne inne instrumenty dęte, na ekierki i linije, na pióra do pisania i t. d. Przygotowanie kauczuku rogowego jest takież same, jak wulkanizowanego. Rogowatą naturę kauczuku można mu nadać już przez zwiększenie dodatku siarki (na 100 cz. kauczuku 30—60 cz. siarki), bez żadnych innych domięszek. Im więcéj siarki kauczuk wciela w swą massę, tym jest twardszym i mniéj elastycznym. Jednakże kauczuk wulkanizowany może znosić dodatek różnych innych ciał dodawanych do niego w formie proszkowatéj, które w części zwiększają jego twardość, a w części zmieniają barwę i pozwalają na wyrób tańszych produktów. Do ciał zwiększających twardość i elastyczność kauczuku należy gutapercha i szelak; do drugiéj klassy domięszek należą: kréda, szpat ciężki, biel barytowa, gips, magnezyja palona, glina, barwniki ziemiste, siarek antymonu, siarek ołowiu, siarek cynku, asfalt ze smoły z węgli kamiennych i t. d. Domięszki do kauczuku dochodzą niekiedy do 80%. Kauczuk rogowy odznacza się wysoką zdolnością przyjmowania świetnéj politury i posiada tę wyższość od rogu, iż używany jako grzebienie lub inne tego rodzaju przedmioty, przy oczyszczaniu w ciepłéj wodzie nie staje się szorstkim i nawet po długiém używaniu zatrzymuje swoją sprężystość. Kauczuk wulkanizowany pomięszany z piaskiem, kwarcem, krzemieniem, szmyrglem i t. d., używa się już od wielu lat do wyrobu sztucznych kamieni szlifierskich i osełek do ostrzenia kos i sierpów. Podług F. K o h l r a u s c h'a (1873 r.) rozszerzalność kauczuku rogowego jest trzy razy większą od rozszerzalności cynku.

Produkcyja i konsumcyja kauczuku. Produkcyja kauczuku (1872 r.) wynosiła około 150,000 cntr. Z tego wypada na:

Jawę	70,000 cntr.
Parę	45,000 „
Gwatemalę i Kartagenę	33,000 „
Venezuelę, Nową Granadę i Afrykę . . .	2,000 „
	150,000 cntr.

[1]) Z badań K. Z u l k o w s k y' e g o (1872) wypada, że gaz oświetlający przeprowadzany przez kauczukowe rury, traci na sile oświetlającéj prawdopodobnie z powodu pochłaniania przez kauczuk ciężkich węglowodorów gazu.

Konsumcyja rozdziela się w następujący sposób:

Ameryka północna .	40,000 cntr.
Anglija	35,000 „
Francyja	40,000 „
Niemcy	35,000 „
	150,000 cntr.

Gutapercha. Gutapercha czyli guma plastyczna (*Tubangummi, Gettaniagummi*) jest wysuszonym sokiem mlécznym z drzewa *Isonadra Gutta*, rosnącego na brzegach cieśniny między Malaką i Borneo, w Singapore i sąsiednich okolicach. Gutapercha pod wielu względami jest bardzo podobną do kauczuku. Dla otrzymania jéj albo robią się nacięcia na drzewie, albo ścina się go zupełnie i obdziera z kory; wypływający sok zbiera się w koryta lub doły, albo wreszcie na liście bananów i suszy na słońcu. Pojedyncze kawałki gutaperchy rozmiękczają się w wodzie i ugniatają w jedną całość. Surowa gutapercha tak jak się dostaje do handlu przedstawia suche, czerwonawe, marmurkowane massy, w pewnym stopniu przypominające pozwijane okrawki skóry; zawiera wiele zanieczyszczeń, piasek, kawałki kory, czerwone ciało barwiące ją i t. d. Czysta gutapercha jest prawie białą, a jéj brunatny kolor pochodzi od soli kwasu pożródłowego (*Quelsatzsaüre*), a mianowicie: magnezowych i amonowych, od potażu (małe ilości) i tlenku manganu (ślady). Gutapercha jest mięszaniną wielu żywic zawierających tlen i zdaje się, że jest produktem utlenienia różnych węglowodorów formuły $C_{20}H_{60}$. Payen znalazł, że gutapercha składa się z czystéj guty (75—80 proc.), z białéj krystalicznéj żywicy zwanéj albanem (14—16 proc.) i żółtéj bezkształtnéj żywicy (*Fluavil*, 4—6 proc.). Przed przerabianiem gutapercha musi być oczyszczoną przez rozmiękczanie, ugniatanie między walcami i prasowanie; oczyszczona jest barwy brunatnéj, w grubych kawałkach nieprzezroczysta, w cienkich listkach jak róg przeświecająca. Przy temperaturze zwyczajnéj jest ciągłą, bardzo sztywną, mało elastyczną i mało rozciągliwą. Doświadczenie okazało, iż rzemień z gutaperchy mający w przecięciu jeden cal kwadratowy powierzchni, może wytrzymać bez zerwania 1872 kilogrm. ciężaru. Gutapercha ma ciężar właściwy 0,979; przy 50° staje się miękką, przy 70°—80° daje się łatwo ugniatać i formować tak, iż dwa kawałki ściskane ze sobą przy téj temperaturze, najzupełniéj łączą się w jedną całość. Na gorąco z łatwością daje się wałkować, wyciągać na nici i ugniatać z kauczukiem.

Rozczynniki dla gutaperchy. Gutapercha nie rozpuszcza się w wodzie, alkoholu, rozcieńczonych kwasach i alkalijach, rozpuszcza się na gęstą ciecz w ciepłym olejku terpentynowym w siarku węgla, chloroformie, olejku ze smoły z węgli kamiennych i w olejku suchéj destylacyi kauczuku. Działaniem eteru i olejków eterycznych pęcznieje i zamienia się na ciągnące się ciasto. W wodzie wrzącéj gutapercha staje się miękką, pęcznieje i daje się rozciągać w nici, przyczém staje się lepką i przybiera kilka procentów wody, którą następnie bardzo powolnie utraca. Sucha gutapercha jest wybornym izolatorem dla elektryczności.

Użytki. Już sama natura do pewnego stopnia zakreśliła drogę otrzymywania i obszar zastosowania gutaperchy. I rzeczywiście ze spajalności gutaperchy na gorąco, korzystamy przy wyrobie najrozmaitszych przedmiotów, których przeznaczeniem jest służyć jako surogaty skóry, tektury, massy papiérowéj, metali i innych różnych materyjałów, a szczególniéj w takich wypadkach, gdzie idzie o nieprzenikliwość dla wody i od zabezpieczenia od działania alkoholu, ługów alkalicznych, kwasów i t. p. i gdzie temperatura nie jest zbyt wysoką. Zanim się przystąpi

do właściwego przerabiania, trzeba najpiérw oczyścić gutaperchę. W tym celu kraje się ją na drobne kawałki, za pomocą właściwéj maszyny, w strumieniu zimnéj wody (niekiedy zawierającéj sodę lub chlorek wapna w celu oczyszczenia), która nietylko że unosi obce ciała, jak np. ziemię, piasek, kawałki drzewa lub kory i t. d., ale jeszcze chroni i krający przyrząd od zbyt silnego rozgrzewania się. Pokrajaną gutaperchę pozostawia się w wodzie przez 24-y godzin. W tym przeciągu czasu części ziemiste osadzają się na dnie, gdy gutapercha spływa na wierzch i zostaje zbieraną. Po tém traktowaniu wygotowuje się ją wodą, przezco pojedyncze kawałki miękną i zbijają się w wielkie bryły, które jeszcze ciepłe przepuszczają się między walcami. Tym sposobem otrzymują się arkusze zupełnie już czystéj gutaperchy. Dalsze przerabianie odbywa się już bez wody, lecz za pomocą ciepła a mianowicie w tego rodzaju ugniatających przyrządach, jak przyrządy używane do oczyszczania kauczuku. Tak przygotowaną gutaperchę i zarobioną na miękkie jednorodne ciasto, można już używać do wyrobów najrozmaitszéj formy. Tafle grube do 3 cntm. lub arkusze cienkie jak zwyczajny papiér otrzymują się przepuszczając bryłki odpowiedniéj wielkości między walcami (pustemi i od wewnątrz ogrzewanemi parą), zupełnie w podobny sposób, jakby chodziło o otrzymywanie blachy żelaznéj. Wytłaczanie rur z gutaperchy opiera się na téjże saméj zasadzie co i wyrób rur ołowianych, lub drogą mokrą rur glinianych, makaronu z ciasta i ołówków z massy grafitowéj. Niektóre przedmioty można otrzymywać przez wytłaczanie z miękkiéj gutaperchy w wilgotnych formach drewnianych (np. odciski drzeworytów, jeżeli chodzi o wyrób kliszy), metalowych i t. d. Wiele przedmiotów można wyrabiać z tafli gutaperchowéj, odpowiednio przyciętéj i wtłaczanéj w dany model. W massie rozmiękczonéj przez rozgrzewanie można wszystkie szczeliny spajać bez żadnych lutów, tylko przez proste naciskanie na siebie sąsiednich ścianek. Chcąc zaś dokonać spojenia tylko w jedném jakiém miejscu, to potrzeba tam tylko rozmiękczyć gutaperchę za pomocą gorącego żelazka lub ostro wydmuchanego płomienia gazowego. Jeżeli idzie o przymocowanie gutaperchy na skórze lub jéj podobnych materyjałach, to jako kléju najlepiéj jest używać roztworu gutaperchy w benzolu.

Ogromna mnogość przedmiotów wyrabia się obecnie z gutaperchy. Wytrzymałość jéj na działanie wilgotnego powietrza (czego brakuje skórze) i różnych działaczy chemicznych, jako to kwasów i ługów alkalicznych, czyni ją wybornym materyjałem na rzemienie do maszyn, na rury do wodociągów, pomp, sikawek, na rurki przewodnie, na podeszwy i t. d. Wyborowe własności gutaperchy dały się doskonale zastosować do potrzeb technicznych; sondy, katetry i t. p. wyrobione z gutaperchy posiadają wiele zalet i dlatego bywają bardzo używane. Przez formowanie, wytłaczanie, odlewanie i t. d. wyrabiają się gzémsy, listwy, tafle na posadzki, wszelkiego rodzaju ozdoby architektoniczne, ramy, trzonki do noży, rękojeście do szabel, laski, szpicruty, guziki, kuferki, tabakierki, butelki i wszelkiego rodzaju naczynia, krany, léwary, léjki, biusty i statuy, matryce do galwanoplastyki, powłóczki na walce do apreturowania i prasowania i t. d. Jako zły przewodnik elektryczności, gutapercha nadaje się do pokrywania podziemnych i podmorskich drutów telegraficznych. Tylko w tym razie gutapercha nie powinna się stykać z wodą, ponieważ powoli wciąga ją i traci swoje odosabniające własności. Z tego powodu druty pokryte gutaperchą, jeszcze pokrywają się powłoką metaliczną. Gutapercha posiada tę szczególniejszą własność, iż po wieloletniém leżeniu do tego stopnia traci swą giętkość, że ją nawet z łatwością można rozcierać na proszek.

Mięszanina gutaperchy z kauczukiem. Obecnie dosyć często używają mięszaniny złożonéj z 1 cz. gutaperchy i 2 cz. kauczuku, która pod względem własności swoich stoi w pośrodku między kauczukiem i gutaperchą. W podobny sposób gutaperchę można też wulkanizować. Mięszanina równych ilości kauczuku lub odpadków gutaperchowych ze siarką, ogrzewana przez pewną liczbę godzin przy temperaturze 120° nabiéra własności zbliżającéj ją do kości, rogu i t. d. Jako domięszkę do téj massy zalecają gips, żywice, związki ołowiu i t. d. Taka mięszanina ma służyć do wyrobu trzonków do noży, klamek do drzwi, guzików i t. d.

Balata. Od 1857 r. znajduje się w handlu materyjał pośredni między kauczukiem a gutaperchą zwany balatą. Otrzymuje się ona z soku mlécznego rośliny bully-tree (*Sapota Muelleri*) na Gwajanie.

Pokosty. Pod nazwą pokostu pojmujemy oleistą lub żywicowatą ciecz, którą pociągają się przedmioty w celu ochronienia ich od działania powietrza. Pokosty wysychając pozostawiają na przedmiotach cienką powłoczkę, która jeszcze udziela im gładką i błyszczącą powierzchowność zdobiącą je. Pokosty mogą być olejowe, spirytusowe i terpentynowe.

Pokosty olejowe. Do wyrobu pokostów olejowych używa się najczęściéj oleju lnianego, a rzadziéj i to tylko w szczególnych wypadkach, oleju makowego lub orzechowego. Oléj lniany posiada tę własność, iż na wolném powietrzu wysycha na ciągnącą się przezroczystą massę; jednakże następuje to tylko bardzo powoli i niezupełnie. Własność ta występuje zato nierównie silniéj, jeżeli oléj przedtém wystawiony był przez pewien przeciąg czasu i przy podwyższonéj temperaturze w przystępie powietrza na działanie pewnych ciał utleniających. Wysychanie oleju lnianego nie pochodzi od parowania, lecz od utleniania i tworzenia się pewnego ciała stałego. Im prędzéj następuje wysychanie, tym lepszym jest pokost. Dla przemiany oleju lnianego w pokost, ogrzewa się go z takiemi ciałami, które nietylko że oddają swój tlen, ale zarazem i zabierają lub niszczą nieczystości znajdujące się w oleju. Tego rodzaju ciałami są: glejta, tlenek cynku, braunsztein, kwas azotny i t. d. Pokost z oleju lnianego czyli pokost właściwy najlepiéj otrzymuje się, jeżeli oléj lniany ogrzewać na kąpieli wodnéj, z jednym z powyżéj wymienionych tlenków, które grubo potłuczone i zawiązane w płóciennym worku w nim się zanurzają. Na 16 cz. oleju liczy się zwykle 1 cz. dwóch piérwszych tlenków lub na 10 cz. oleju 1 cz. braunszteinu. Tlenki te w części przechodzą w oleany, a w części łączą się z nieczystościami zawartemi w oleju i osadzają się. Prawdopodobném jest, że glejta lub tlenek cynku służy do rozkładu połączeń kwasu palmitowego, tworząc z nim suchy żywicowaty związek (plaster). Dodawanie siarczanu cynku do gotowanego pokostu, zdaje się, nie jest korzystném. Skórki chleba, cébule i marchew, które często dodają do oleju podczas gotowania, przez swoje brunatnienie pokazują kiedy gotowanie się kończy. Pokost lniany, który bywa, jak to się teraz często zdarza, rozrobiony z bielą cynkową, nie powinien zawierać tlenku ołowiu. Dlatego do malowania białą farbą cynkową (bielą cynkową) używa się pokostu otrzymywanego za pomocą braunszteinu. Im niższą była temperatura przy gotowaniu, tém jaśniejszą jest barwa pokostu. Przy wyrobie pokostów, które koniecznie muszą mieć jasną barwę, po wygotowaniu używa się następującego sposobu bielenia: w skrzynię blaszaną a lepiéj ołowianą, dostatecznie szeroką i długą, a głęboką mniéjwięcéj na 10 centimetrów wyléwa się pokost, przykrywa wiekiem, którego dno jest taflą szklaną i wystawia przez całe lato na działanie promieni słonecznych. Liebig podał następujący przepis dla otrzymywania jasnych pokostów: 10 kilogrm. oleju lnianego mięsza się z 300 grm. miałko utartéj glejty, dodaje 600 grm. octanu ołowiu (zasadowego) i silnie kłóci; po niejakim czasie skoro

osadzi się glejta i octan, pokost łatwo schnący jest już gotowym i posiada barwę zupełnie białą. Według Barruel'a i Jean'a boran manganu znacznie ułatwia wysychanie oleju; 1 cz. boranu manganu ma wystarczać do otrzymania 1000 cz. szybko schnącego pokostu.

Pokost tapetowy. Pokost używany do nalepienia złota i wełny sukiennéj na tapetach jest roztworem właściwego plastru w terpentynie; otrzymuje się przez zmydlenie oleju lnianego potażem lub sodą, strącenie octanem ołowiu (zasadowym) mydła ołowianego (plastru) i rozpuszczenie go w dostatecznéj ilości olejku terpentynowego.

Tusz drukarski. Tusz drukarski używany do drukowania książek, litografij, miedziorytów i t. d. jest bardzo gęstym, szybko schnącym pokostem lnianym, pomięszanym ze sadzą lub węglem znajdującym się w stanie wielkiego rozdrobnienia. Chcąc otrzymać tusz drukarski, ogrzewa się olej lniany lub orzechowy na wolnym ogniu powyżéj punktu wrzenia. To ogrzewanie odbywa się w kotłach miedzianych, które się napełniają olejem tylko do połowy. Podczas gotowania wydziela się wiele palnych i bardzo nieprzyjemnie pachnących par i gazów, które dawniéj zwykle zapalano; dziś ogrzewają najczęściéj w kotłach opatrzonych hełmem. Ponieważ przy wyrobie tuszu barwa pokostu nic nie znaczy, to potrzeba olej tylko nieco dłużéj gotować przy bardzo wysokiéj temperaturze, dopóki nie zgęstnieje do tego stopnia, iż zacznie się pienić i wydzielać siwawe dymy. Skoro próba na zimnym talérzu okazuje się gęstą a między palcami daje się wyciągać w nitki, to pokost jest już dobrym i w tym stanie zarobiony z 16 proc. sadzy wysycha łatwo i szybko. Jeżeli pokost nie był dostatecznie długo gotowany, to druk rozmazuje się, olej wsiąka w papiér i każda literka okazuje się otoczona żółtym brzegiem. Do tuszu przeznaczonego do drukowania książek, koniecznie potrzeba dodawać trochę mydła, albowiem wtedy on łatwo i czysto schodzi z trzcionek na wilgotny papiér i unika się tym sposobem nieprzyjemnego zamazywania. Jeżeli tusz niéma być czarnym lecz czerwonym, niebieskim i t. d., to przygotowany pokost mięsza się z cynobrem, błękitem paryzkim lub indygo i t. d. Do drukowania litograficznego tusz musi być gęstszy, jak do drukowania trzcionkami. Tusz do odbijania miedziorytów jest mięszaniną twardego pokostu z czarną farbą frankfurcką. W ostatnich czasach zamiast lnianego lub orzechowego oleju, zalecają oleju z *Aleurites triloba*.

Werniksy. Werniksy (*Oellackfirnisse*) są roztworami żywic w pokoście z oleju lnianego, które zwykle bywają jeszcze rozcieńczane olejkiem terpentynowym, benzolem lub naftą. Z pomiędzy żywic do wyrobu werniksów używają się: bursztyn, kopal, żywica damarowa, animowa i asfalt. Dla otrzymania werniksu topi się bursztyn lub kopal i następnie dolewa do niego właściwą ilość wrzącego pokostu lnianego i mięszaninę gotuje mniéjwięcéj przez dziesięć minut, poczém kocioł zdejmuje się z ognia, studzi do 140° i dodaje olejku terpentynowego. Kocioł używany do topienia musi być tak osadzony w piecu, aby tylko dno jego się ogrzewało i powinien być tak wielki, aby po dolaniu pokostu cała mięszanina wypełniała najwyżéj $^2/_3$ jego objętości. Stosunki ilościowe dla otrzymywania werniksu są następujące: 10 cz. kopalu albo bursztynu, 20—30 cz. pokostu i 25—30 cz. olejku terpentynowego. Czarny werniks asfaltowy otrzymuje się według téjże saméj metody, bierze się na 3 cz. asfaltu, 4 cz. pokostu i 15—18 cz. olejku terpentynowego.

Ciemny werniks bursztynowy nie otrzymuje się z czystego bursztynu lecz z kalafonii bursztynowéj, pozostającéj w naczyniach destylacyjnych przy odpędzaniu olejku i kwasu bursztynowego. Werniksy są najtrwalszemi i najmocniejszemi pokostami, lecz wysychają powoli i bywają zawsze mniéj lub więcéj zabarwione.

Lakiery. Lakiery czyli pokosty alkoholowe są roztworami pewnych żywic w alkoholu, a mianowicie sandaraki, mastyksu, damary, szelaku, animy i t. d. Oprócz alkoholu używa się także benzolu albo benzyny, fotogenu, nafty i ligroiny, spirytusu drzewnego, acetonu (według Wiederhold'a), a przytém zasługuje téż na uwagę i siarek węgla, jako dobry rozczynnik dla żywic. Dobry lakier powinien szybko wysychać, dawać błyszczącą powierzchnię, silnie trzymać i nie być ani kruchym, ani lepkim. Nazwa lakierów pochodzi od gumilaki, najczęściéj używanéj do ich wyrobu. Do lakierów używa się spirytusu mocnego, najmniéj 92-procentowego. Rozpuszczanie sproszkowanych żywic ułatwia się tym sposobem, iż mięsza się je z grubo potłuczoném szkłem. Aby lakier po wyschnięciu nie był zbyt kruchym, najczęściéj dodaje się trochę terpentyny. Lakier sandarakowy otrzymuje się przez rozpuszczenie 10 cz. sandaraki i 1 cz. terpentyny weneckiéj w 30 cz. spirytusu. Trwalszym od poprzedniego jest lakier szelakowy otrzymywany przez rozpuszczenie 1 cz. szelaku w 3—5 cz. spirytusu. Politura stolarska jest roztworem szelaku w znacznéj ilości spirytusu. Jeżeli ma być nakładaną na białe drzewo, to trzeba ją odbarwić przez filtrowanie przez węgiel zwierzęcy. Lakier kopalowy pod względem twardości i trwałości jest lepszym od lakieru szelakowego. Kopal używany do jego wyrobu musi być poprzednio przetopiony, przyczém jednak nigdy nie można uniknąć mniejszego lub większego zbrunatnienia. Przetopiony kopal mięsza się z piaskiem, obléwa mocnym spirytusem, przez pewien czas gotuje na kąpieli wodnéj i następnie filtruje. Aby otrzymany lakier był nie nazbyt twardym i kruchym, dodaje się cokolwiek terpentyny lub żywicy elemi. Chcąc otrzymać bezbarwny lakier kopalowy, ogrzewa się łagodnie w naczyniu szczelnie zamkniętém mieszaninę 6 kilogrm. dobrze potłuczonego kopalu, 6 kilogrm. spirytusu 98° Tralles'a, 4 kilogrm. olejku terpentynowego i 1 kilogrm. eteru. Kopal rozpuszcza się natychmiast, a otrzymany lakier przez odstanie samowolnie się klaruje.

Lakiery zabarwione. Zabarwionych a mianowicie tak zwanych złotych lakierów używa się jużto dla ochrony różnych delikatnych przedmiotów z mosiądzu i tombaku od działania powietrza, dotykania i t. d., już téż dla nadania tego rodzaju wyrobom powierzchowności piękniejszéj, podobnéj do złota. Lakiery te używają się w tymże samym celu nawet i do wyrobów z cyny, blachy białéj, a wreszcie i żelaznych. Otrzymują się one tym sposobem, że do lakieru przygotowanego z 2 cz. laku, 4 cz. sandaraki, 4 cz. żywicy elemi i 40 cz. alkoholu dodaje się spirytusowego wyciągu gumiguty i smoczéj krwi, dopóki lakier nie przybierze pożądanéj barwy. Wyciągi gumiguty i smoczéj krwi przygotowują się oddzielnie. Obecnie zamiast tych żywic używają fuksyny i kwasu pikrynowego, żółtéj farby Martiusa, koraliny i innych tym podobnych farb anilinowych.

Lakiery terpentynowe. Lakiery terpentynowe otrzymują się tymże samym sposobem co i spirytusowe; wysychają powolniéj, lecz zato trzymają lepiéj, są sprężystsze i nietak kruche. Najpospolitszy lakier terpentynowy przygotowuje się rozpuszczając zwyczajną żywicę sosnową w olejku terpentynowym; jest on jednakże niezbyt trwałym i po niejakim czasie pęka. Lakier kopalowo-terpentynowy otrzymuje się albo ze stopionego, albo z nietopionego kopalu (w piérwszym razie jest zabarwiony). Chcąc używać kopalu nietopionego, najlepiéj zawiesić go w lnianym woreczku tuż ponad powierzchnią olejku terpentynowego, ogrzewanego w kolbie szklanéj na kąpieli piaskowéj. Kopal rozpuszczający się w ciepłych parach olejku spada kroplami i powolnie się z nim mięsza. Lakier damarowo-terpentynowy obecnie często używany, nie jest bardzo trwałym, lecz za to bezbarwnym. Chcąc go otrzymać, ogrzewa się damarę przez dłuższy

przeciąg czasu, a następnie wysuszoną tym sposobem, rozpuszcza się w 3—4 cz. wag. olejku terpentynowego. Zielony lakier terpentynowy otrzymuje się ze sandaraki przez rozpuszczenie w stężonym ługu potażowym, rozcieńczenie wodą, strącenie octanem miedzi i rozpuszczenie osadu wysuszonego w olejku terpentynowym.

Szlifowanie i polerowanie lakierowanych powierzchni. W celu wygładzenia lakierowanych powierzchni, a mianowicie metalowych i nadania im zwierciadlistego połysku, zwykle wysuszoną lakierowaną powierzchnię jeszcze się szlifuje i poleruje. Szlifowanie odbywa się przez nacieranie jéj wilgotnym filcem zmoczonym w wodzie zamąconéj delikatnym proszkiem pumeksu, a polerowanie odbywa się za pomocą odszlamowanéj trypli i oliwy. Dla ostatecznego oddalenia tłuszczu naciera się powierzchnię mączką krochmalową z pszenicy.

Zamiast zwyczajnych pokostów i lakierów, w nowszych czasach zaczęto używać roztworu bawełny strzelniczéj w eterze alkoholowym (kolodionu) i roztworu szkła wodnego, które pozostawiają szklistą błyszczącą powierzchnię. Wreszcie proponowano też używanie roztworu szelaku w amonijaku (według C. P u s c h e r' a), zwłaszcza dla uczynienia powierzchni nieprzenikliwéj dla wody. Do powlekania wewnątrz beczek piwnych używa się roztworu 170 grm. szelaku, tyleż grm. damary i 375 grm. kalafonii w 2 litrach alkoholu.

Sposób Pettenkofera. Mówiąc o lakierach nie odrzeczy będzie wspomnieć tu o sposobie P e t t e n k o f e r a odświeżania obrazów olejnych. Doświadczenie przekonało, że zmiany jakie po kilku latach spostrzegamy na powierzchni werniksowanych obrazów, po największéj części pochodzą od wpływów fizycznych. Czas wywołuje na obrazach olejnych pewne zerwanie równowagi w międzycząstkowém przyleganiu. Naruszenie to rozpoczyna się na powierzchni werniksu pojawianiem się mikroskopowych rys, które zagłębiając się coraz bardziéj, przechodzą przez farby i dosięgają gruntu. Powierzchnia i warstwa farby takiego obrazu po upływie czasu wskutek powyższéj przyczyny odbija światło podobnie jak proszek szklany. Chcąc bez żadnego niebezpieczeństwa dla obrazu rozdzielone cząstki napowrót połączyć, wystawia się obraz w odpowiednim przyrządzie na działanie atmosfery, przesyconéj parami alkoholu, przy zwyczajnéj temperaturze. Tym sposobem optyczny efekt obrazu powraca w zupełności. Bardzo niewielka ilość pochłoniętego alkoholu ulatnia się szybko i powierzchnia obrazu staje się nanowo tak lśniącą, jakby była tylko co powerniksowaną.

Wyrób kitów.

Kit. Kitem w ogólności nazywa się substancyja, która w stanie brejowatym lub mazistym nałożona na powierzchnię dwóch ciał, po nałożeniu tych powierzchni na siebie, twardnieje i silnie te ciała spaja ze sobą. Według tego ogólnego określenia, sklejanie drzewa klejem, papieru—klajstrem, na które najczęściéj zwracamy naszą uwagę, nakoniec lutowanie metali jest kitowaniem. Od dobrego kitu, posiadającego właściwy skład odpowiednio do specyjalnego swego przeznaczenia, gdyż niéma uniwersalnego kitu, wymaga się ażeby dokładnie przylegał do powierzchni mających być spojonemi, dobrze te powierzchnie pokrywał i aby po stwardnieniu posiadał taką spójność, że bez użycia właściwych środków rozmiękczających go nie zmieniał swéj twardości. Substancyje służące do wyrobu kitów są najrozmaitsze zależnie od natury ciał, do spajania których kit ma służyć i zależnie od tego względem jakich czynników ma posiadać największą wytrzymałość.

Przepisy na wyroby kitów są niezliczone, dają się jednak zebrać w pewne grupy, jeżeli za podstawę podziału przyjmiemy najważniejsze ich części składowe. Według tego odróżniamy: 1) kity wapienne, 2) olejowe, 3) żywiczne i siarkowe, 4) kity żelazne, 5) krochmalowe, 6) kity małego znaczenia, jak np. kit ze szkła wodnego, chlorku cynku i t. p.

Kity wapienne. Wapno gaszone z sernikiem, białkiem, gumą arabską i klejem tworzy massę, która po niejakim czasiem krzepnie i nabiéra dosyć znacznéj twardości, wytrzymałości, tak, iż może służyć do spajania najrozmaitszych ciał, jak np. drzewa, kamienia, metalów, szkła, porcelany i t. d.

Kit sérnikowy można przygotowywać w rozmaity sposób. Zwykle na szerokim kamieniu rozciera się świeżo zrobiony sér i tylko co oddzielony od mléka (twaróg) i potrochu dodaje do niego proszku gaszonego wapna, przezco tworzy się massa, która z powodu iż prędko krzepnie, natychmiast musi być użytą. Również bez wapna sérnik tworzy dobry kit, jeżeli rozpuścić go w roztworze dwuwęglanu potasu lub sodu, a następnie odparować do odpowiedniéj gęstości. Przez rozpuszczenie sérnika w stężonym roztworze boraksu, otrzymuje się klarowną, gęstą ciecz, odznaczającą się swoją lepkością i znacznie pod tym względem lepszą od gumy arabskiéj. Roztwór sérnika w szkle wodném poleca się jako kit do ciał szklanych i porcelanowych. Do lepienia kamieni, metalów, drzewa i t. d., albo do wypełniania szczelin, kit musi się składać z sérnika, wapna i proszku cementu (1 cz. sérnika, 1 cz. wapna palonego, 3 cz. cementu). Podobny do powyższego kitu jest otrzymywany za pomocą gnicia i przez Hannona bardzo zalecany do spajania wyrobów z gliny kamiennéj, porcelany, szkła, perłowéj macicy i t. d.

Kity olejowe. Główną częścią składową kitów olejowych jest szybko schnący oléj, najlepiéj pod postacią pokostu olejowego. Kity tego rodzaju nie ulegają działaniu wody.

Pokost z oleju lnianego lub tłusty lakier kopalowy same wprost już mogą być używane jako kity, jeżeli idzie o klejenie przedmiotów szklanych lub porcelanowych; lecz posiadają one tę nieprzyjemną własność, że twardnieją dopiéro po upływie tygodni, a niekiedy nawet kilku miesięcy. Pomięszane z bielą ołowianą, glejtą lub miniją wysychają wprawdzie prędzéj, lecz i tak jeszcze zaledwie po upływie kilku tygodni. Kit olejowy w większych ilościach wyrabia się przez dokładne zmięszanie pokostu z 1 cz. glejty i 9 cz. szlamowanéj krédy lub wapna zgaszonego na proszek. Zamiast glejty można téż używać bieli cynkowéj. Tego kitu używa się do spajania cegły i kamieni przy budowie zbiorników wodnych, terasów i t. d. Przed użyciem ogrzewa się go cokolwiek, dla uczynienia bardziéj płynnym, przezco lepiéj wypełnia miejsca spojenia i prędzéj schnie. Stephenson jako wybornie trzymający kit do rur parowych i t. p. przedmiotów, używa mięszaniny 2 cz. glejty, 1 cz. wapna zgaszonego na proszek i 1 cz. piasku dokładnie zmięszanéj z olejem lnianym. Według Varrentrappa otrzymuje się kit bardzo dobrze przylegający i nieprzepuszczający wody rozpuszczając mydło glinowe (otrzymane przez strącenie ałunu roztworem mydła sodowego) w pokoście lnianym. Kit ten, zdaje się, najlepiéj służy do spajania kamieni.

Kit szklarski używany do umocowywania szyb w oknach, otrzymuje się przez tłuczenie krédy z pokostem lnianym dopóty, aż utworzy się zupełnie jednorodna massa nie zbijająca się w gruzełki, lecz całkowicie jednakowo spójna. Używając do wyrobu tego kitu, oleju lnianego niewygotowanego, otrzymany kit twardnieje bardzo powolnie, lecz po upływie kilku lat przylega tak silnie do szkła, że następnie trudno jest go oddzielić. Kit szklarski umieszczony w pęcherzu lub w płótnie

napuszczoném olejem lnianym, można bez zmiany przechowywać przez dłuższy przeciąg czasu.

Kit szybko schnący używany do oblepiania naczyń zawierających lotne materyje, tak zwany kit glicerynowy, według Hirzel'a, jest mięszaniną gliceryny z glejtą. Według Pollack'a tenże sam kit jest też doskonały do spajania żelaza z żelazem, do oblepiania wyrobów żelaznych osadzanych w kamieniach.

Kity żywiczne. Do kitów najczęściéj używanych, niezaprzeczenie należą tak zwane kity żywiczne. Najczynniejszą składową częścią tych kitów jest żywica, którą używa się stopioną, a która za oziębieniem krzepnąc, natychmiast spaja obejmujące ją powierzchnie. Kity te posiadają tę wyższość nad kitami olejowemi, że prawie natychmiast twardnieją, zato mają tę wielką wadę, że nieznoszą wyższéj temperatury bo miękną, a wystawione na działanie powietrza, zwłaszcza w obecności promieni słonecznych, z czasem tak dalece kruszeją, że dosyć najsłabszego tarcia, żeby się rozpaść na proszek.

Do spajania szkła używają się niektóre żywice same bez domięszek, jak np. sandaraka i mastyks, które z powodu swéj bezbarwności i łatwéj topliwości, szczególniéj się do tego nadają. Przy użyciu rozciera się je na proszek i za pomocą pęzla nakłada na powierzchnie mające być zlutowanemi, a następnie przedmioty tak przygotowane ogrzewa ponad żarzącemi się węglami aż do stopienia się żywicy, poczém właściwe powierzchnie szybko ze sobą składa i do siebie przyciska. Na nierównie większe uznanie niż znalazły, zasługują kity żywiczne jeszcze przez Lampadiusa 1828 r. zalecane. Jeden taki kit składa się z 1 cz. stopionego bursztynu rozpuszczonego w 1½ części siarku węgla i zaleca się szybkiém schnięciem; potrzeba tylko za pomocą pęzla pociągnąć tym kitem powierzchnie mające być ze sobą spojone i złożyć je ze sobą, a kit ten prawie że w rękach już twardnieje. Również jako kitu można używać roztworu mastyksu w siarku węgla. Szelak trudniéj daje się używać do wyrobu kitów żywicznych, albowiem na zimno jest zazbyt kruchy i zabardzo się kurczy. Piérwszą wadę można usunąć przez dodatek terpentyny, drugą przez dodatek proszku ziemistego, i dlatego dobry lak jest jako kit lepszy niż szelak. Drzewo za pomocą stopionego szelaku nie spaja się trwale; jeżeli jednak między dwie powierzchnie drewniane pokryte pokostem szelakowym nałożyć muślin również nim traktowany, to wówczas spojenie za pomocą szelaku jest bardzo silne.

Na większą skalę kity żywiczne używają się do zalewania szczelin w zbiornikach wodnych, terasach, do ochrony od wilgoci i t. p. W powyższych celach używają smoły lub kalafonii, a jak w ostatnich czasach, to prawie wyłącznie asfaltu częścią samego zmięszanego z cementem, częścią z siarką jeżeli ma posiadać większą twardość, albo też z terpentyną lub smołą, jeżeli niéma być kruchym, lecz miękkim.

Tak zwany kit morski (*marine-glue*) najpiérw przygotowany przez anglika Jeffery otrzymuje się rozpuszczając kauczuk w 12 cz. smoły z węgli kamiennych z podwójną ilością asfaltu, gumilaki lub też mięszaniny, poczém wszystko cokolwiek się ogrzewa i zarabia na jednorodną massę. Dwa są rodzaje kitu morskiego: jeden stały, a drugi płynny; piérwszy używa się do sklejania drzewa, do wypełniania szczelin w okrętach i t. d.; drugi t. j. płynny otrzymuje się dodając więcéj rozczynnika, używa się do powlekania drzewa, gipsu, powierzchni metalicznych, płtna, lin, rur i t. d. Kit morski z powodu swoich cennych bardzo własności, a mianowicie, że jest nierozpuszczalny w wodzie, silnie przylega i posiada znaczną wytrzymałość, nie zmienia się tak przy wyższéj, jak i nizkiéj temperaturze powietrza i nie jest ani zbyt miękki, ani za twardy, stanowi ma-

teryjał bardzo korzystnie używany nietylko przy morskich lecz i lądowych budowlach..

Do kitów żywicznych zaliczyć wypada jeszcze z e i o d e l i t, składający się z 19 cz. siarki, 42 cz. proszku szkła lub kamieni. Ta mięszanina ogrzewana aż do punktu topliwości siarki, może być używaną zamiast cementu hydraulicznego do spajania kamieni. R. B ö t t g e r wyrabia zeiodelit przez dodawanie mięszaniny ziemi wymoczkowéj (tripli) i grafitu do równéj ilości stopionéj siarki.

Nakoniec mięszanina gumilaki z delikatnie sproszkowaną krzemionką, przygotowana przez M e r r i c k'a i znana pod nazwą d i a t y t u jest również kitem żywicznym.

Kity do spajania żelaza. Z pomiędzy licznych przepisów przygotowywania kitów do spajania surowca i żelaza kutego, przy kotłach, rurach parowych, rurach wodociągowych i t. p., wspomnimy tu tylko o jednym z najlepszych.

Tak zwany kit rusztowy (*Rostkitt*) składa się z mięszaniny 2 cz. salmiaku i 1 cz. siarki z 60 cz. opiłek żelaznych; przy użyciu zarabia się go wodą zakwaszoną ($^1/_6$) octem lub małą ilością kwasu siarczanego. Kit ten nakłada się lub ubija w fugi między oczyszczone powierzchnie żelazne, a co lepiéj nawet gładko opiłowane. Po kilku dniach kit twardnieje zupełnie i silnie przylega do żelaza z powodu, że zlepione powierzchnie i kit w całéj swéj massie rdzewieją. W wypadkach, w których kit ten ma być wystawiony na działanie ognia, np. w częściach rur przechodzących przez ogniska, używa się mięszaniny: 4 cz. opiłek żelaznych, 2 cz. gliny i 1 cz. massy porcelanowéj zarobionéj na gęstwę roztworem soli kuchennéj.

Kity krochmalowe. Do tego rodzaju kitów należy powszechnie znany, otrzymywany przez rozgotowanie krochmalu albo mąki, klajster, który jak wiadomo używa się w introligatorstwie przy sklejaniu papiéru i tektury.

Klajster najlepiéj otrzymuje się jeżeli krochmal z zimną wodą tak długo ucierać, dopóki nie znikną najmniejsze jego gruzełki, a następnie z innego naczynia dolewać do niego wrzącą wodę cienkim strumieniem i przy ciągłém mięszaniu dopóty, dopóki nie zacznie tworzyć się właściwy klajster, t. j. dopóki cała massa nie stanie się wpółprzezroczystą, a wtedy szybko doléwa się pozostałą ilość wody. Gotowanie massy jest szkodliwém, gdyż wtedy otrzymuje się klajster łatwo odskakujący po wyschnięciu.

Znacznie lepszy od krochmalowego jest klajster wyrabiany z mąki żytniéj, co zależy od glutenu. Szkoda tylko że klajster ten nie jest biały, lecz szarawy, nawet siwo-brunatny. Aby klajster uczynić trwalszym dodaje się ałunu lub kwasu salicylowego. Przez dodanie kléju wzmacnia się kleistość klajstru. Najlepszy klajster jest ten, do wyrobu którego zamiast czystéj wody używa się sfermentowanego roztworu glutenu.

Dodając do klajstru terpentyny w ilości dochodzącéj do połowy ilości użytego krochmalu, po dokładném zmięszaniu na gorąco, otrzymuje się klajster wytrzymały na działanie wilgoci.

DZIAŁ V.

SUBSTANCYJE ZWIERZĘCE I ICH TECHNICZNE ZASTOSOWANIE.

Przerabianie wełny.

Pochodzenie i własności wełny.

Wełna różni się od włosów głównie trzema własnościami: najprzód jest cieńszą (włos grubiejąc i tężejąc przechodzi w szczecinę a wreszcie w kolce), powtóre nie wyprężona skręca się falisto w zygzak (kędzierzawo), a wreszcie zawiera mniéj barwnika. Dobroć wełny zależy w prostym stosunku od tych trzech własności, wełna zatém tém jest lepszą, im mniéj zbliżoną jest do włosa. Wełna podobnie jak włos nie jest włóknem pojedynczém, lecz ustrojowém, składającém się z nabłonka, rogu i rdzenia. Nabłonek wełny składa się z płatków zachodzących jedne na drugie w kształcie rybiéj łuski, skutkiem czego powierzchnia okazuje się łuskowatą, podobnie jak szyszka sosnowa. Figura 251 przedstawia włos obok kawałka wełny saskiéj non-plus-ultra, (fig. 252) w tém samém powiększeniu, skutkiem czego dokładnie można widzieć różnicę w cienkości. Karby na powierzchni wełny są przyczyną jéj szorstkości, one to także nadają wełnie możność przemiany na pilśń.

Fig. 251.



Fig. 252.



Poddając takie łuskowate włosy ruchowi posuwistemu, przy równoczesném ciśnieniu i wystawiając na działanie gorącéj pary wodnéj, która je rozmiękcza

i robi giętkiemi, włosy plączą się w kierunku łusek i tworzą tkaninę pogmatwaną, lecz mocną, zwaną pospolicie pilśnią.

Wełny dostarcza głównie owca. Owce podobnie jak inne zwierzęta domowe ulegają wpływom klimatu, paszy, jako też hodowli, skutkiem czego powstają rozmaite odmiany, od których również zależy jakość i ilość wełny. Stosownie do natury, wszystkie rasy owiec podzielić można na dwa następujące działy: 1) na owce górskie z wełną krótką, cienką, mniéj lub więcéj kędzierzawą i 2) na owce stepowe, których wełna jest przeważnie gruba, prosta, długa, zbliżona do włosa. Do piérwszych należą owce niemieckie i hiszpańskie, czyli merynosy, które stosownie do różnicy w budowie ciała, mogą być jeszcze podzielone na rasę infantado czyli negretti i na rasę elektoralną (nazwa ta pochodzi ztąd, że wr. 1765 przysłano z Hiszpanii pierwsze owce téj rasy elektorowi saskiemu). Owce zwane eskurial nie stanowią osobnéj rasy, są to owce elektoralne z bogatszém runem. Do owiec stepowych należą owce (*Haidschaf*, *Haidschnucke*) hodowane w okolicy pomiędzy ujściem Elby i Wezery; daléj owce (*Zackelschaf*) w południowéj Europie i zachodniéj Azyi i owce angielskie, które dzielą się na rasy: southdown, leicester, cotswold, lincoln, teeswater, romney-marsh, a oprócz tego owce z wysp Szkockich, a szczególnie z wysp Hebrydzkich i Szetlandzkich.

Oprócz owczéj wełny znane są także i wełny pochodzące z innych zwierząt, do tych głównie zaliczyć należy:

a) wełnę kaszmirską, która jest puchowatém runem owcy kaszmirskiéj, żyjącéj piérwotnie na zachodnich stokach gór Himalaja, na wysokości 4500—5000 mtr. Wełna ta jest barwy białéj, szaréj lub brunatnéj. Do Europy przychodzi ona zmięszana jeszcze obficie z grubym włosem (100 kilogr. takiéj wełny po przesortowaniu i oczyszczeniu dają 20 kilogr. wełny puszystéj);

b) wełna wigoniowa jest szerścią gatunku owcy zwanéj wigonią (*Auchenia Vicuna*), która żyje na wysokich górach w Peru, Chili i Meksyku. Dawniéj przerabiano tę wełnę, więcéj jak dziś, na bardzo cienkie sukno. Zamiast prawdziwéj wełny wigoniowéj, zaczęto używać szerści z zajęcy i królików, zmięszanéj z wełną owczą. Znany dziś w sukiennictwie wyrób pod nazwą wigoniu, jest mięszaniną przędzy wełnianéj i bawełnianéj;

c) wełna alpaka jest puchowatą szerścią barwy białéj, czarnéj lub brunatnéj, kozy z rodzaju lamy, żyjącéj w Peru i znanéj pod nazwą alpagua lub alpako (pako). Szerść ta jest bardzo cienka i nader zbliżona do wigonii, chociaż jéj w cienkości nie dorównywa [1]);

d) mohair jest wełną długą z połyskiem jedwabistym, kozy angorskiéj (*Capra angorensis*), żyjącéj w okolicach Angory w Azyi Mniejszéj. Z téjto wełny wyrabiają przędzę używaną szczególnie do tkania materyj niefolowanych, jako to kamlotu lub pluszu. Także służy jako zasnowa do materyj półjedwabnych.

Produkcyja wełny. Ogólna produkcyja wełny na całéj kuli ziemskiéj wynosi obecnie 1250 milionów funtów; z czego na Europę wypada 570 m. f. (Wielka Brytanija 145 m. f., Francyja 148 m. f., Rossyja 130 m. f., Niemcy 80 m. f., Austro-Węgry 46 m. f.). Rzeczpospolita Argentyńska produkuje 140 m. f., Uraguay 40—55 m. f., Australija dostarcza około 190 m. f., Kalifornija 22 m. f. Handel wełną podług ostatnich wiadomości tak się przedstawia:

---

[1]) Wszystkie te gatunki wełny były dokładnie zbadane pod mikroskopem przez J. Wiesnera patrz: „Einleitung in die technische Mikroskopie" Wien 1867, p. 172 i przez Rob. Schlesingera: „Mikroskopische Untersuchungen der Gespinnstfasern" z przedmową E. Koppa, Zürich 1873.

	wwóz	wywóz
Wielka Brytanija .	238,820,852 fun. cł.	94,911,916 fun. cł.
Francyja	167,422,200 „	25,711,412 „
Belgija	147,092,128 „	66,543,920 „
Związek cłowy . .	113,768,600 „	49,995,400 „
Austro-Węgry . .	21,680,900 „	16,392,700 „
Niderlandy . . .	16,991,972 „	13,906,260 „
Rossyja	2,648,700 „	28,558,577 „
Stany Zjednoczone .	62,202,314 „	12,067,689 „

Chemiczny skład wełny. Wełna składa się głównie z ciała białkowatego bogatego w siarkę, zwanego keratyną (rogowcem), która w stanie naturalnym, to jest na zwierzęciu, zanieczyszczona jest potem, pyłem i t. p. Wiadomości nasze o składzie wełny zostały w nowszych czasach zbogacone pracami: Faista, v. Reicha, Ulbrichta, Hartmanna, M. Märckera i E. Schulze'go.

Faist otrzymał, badając rozmaite gatunki wełny, następujące wypadki:

	1.		2.			
	a.	b.	c.	d.	e.	f.
części mineralnych . .	6,3	16,8	0,94	1,3	1,0	1,2
potu i tłuszczu z wełny	44,3	44,7	21,00	40,0	27,0	16,6
czystéj wełny . . .	38,0	28,5	72,00	56,0	64,8	77,7
wilgoci	11,4	7,0	6,06	2,7	7,2	3,5
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
procentów czystéj suchéj wełny . . .	49,4	35,5	78,06	58,7	72,0	82,2

1. Wełna surowa tłusta (wysuszona): a. wełna hohenhejmska z niebardzo obfitym, rozpuszczalnym potem; b. wełna hohenhejmska z obfitym lepkim potem. 2. Wełna po myciu (wysuszona): c. z Hohenheim z obfitym, lepkim potem; d. z tego samego miejsca z trudno rozpuszczalnym potem; e. wełna węgierska odznaczająca się miękkością, f. wełna wirtembergska mniéj miękka. M. Elsner z Gronowa oznaczył w swéj pracy nad wełną (1865) stratę, jakiéj ona doznaje przy odtłuszczaniu za pomocą siarku węgla. Strata ta wynosiła:

w mytéj wełnie z merynosów	15—70 proc.
„ niemytéj wełnie (*lain en suint*)	50—80 „
„ długiéj cienkiéj wełnie	18 „

Tak zwany pot wełny jest mięszaniną wydzielin i ciał pochodzących z zewnątrz. Wytrawiając surową wełnę wodą ciepłą przez jakiś czas, otrzymuje się płyn mętny i pienisty, który zawiera składniki potu częścią w roztworze, a częścią w zawieszeniu. Pozostałość otrzymana po odparowaniu do suchości tego roztworu, składa się według Märckera i Schulze'go (1869):

	1.	2.	3.	4.
z ciał organicznych . .	58,92	61,86	59,12	60,47
„ „ mineralnych . .	41,08	38,14	40,88	39,53

1 i 2 odnosi się do owiec z nizin, 3 i 4 do owiec rambouillet czystéj rasy. Część nierozpuszczalna składa się (podług Hartmanna i E. Schulze'go) z cholesteryny, z benzoanu cholesteryny i z izocholesteryny (izomeru piérwszéj). Część rozpuszczalna zawiera sól potasową kwasu tłuszczowego (*suintate de potasse*) [1]) w takiéj ilości, że w nowszych czasach zaczęto używać tego materyjału do wyrobu potażu, a oprócz tego składa się z chlorku potasu. Ilość potażu otrzymanego ze 100 kilogrm. surowéj wełny wynosi 7—9 kologr. (porówn. str. 177). Popiół z tłuszczu wełnianego składa się według Märckera i Schulze'go:

z węglanu potasu	86,78
„ chlorku potasu	6,18
„ siarczanu potasu . . .	2,83
krzemionki, glinki, wapna, magnezyi, tlenniku żelaza, kw. fosfornego .	4,21
	100,00

Według P. Havrez'a (1870) korzystniéj jest przerabiać pot wełny równocześnie na węglan potasu i żelazocyjanek potasu, niż na sam węglan potasu. Tam gdzie miejscowe warunki pozwalają, przerabiają tłuszcz z wełny na gaz do oświetlania.

Technicznie ważne własności wełny. Wartość i zastosowanie wełny zależy od kilku jéj własności, z których najważniejszemi są:

Barwa i połysk. Większość gatunków wełny jest barwy białéj, tylko wełna z owiec *Haidschnucken* i niektórych stepowych (jako téż alpaka i mohair) są zabarwione (czarno, brunatno, szaro). Połysk jest bardzo cenną własnością, szczególnie do niektórych specyjalnych użytków, nie zależy on bynajmniéj od cienkości wełny, lecz od jéj miękkości, którą się poznaje przez dotykanie. Uczucie doznawane w tym razie jest to samo, jak za dotknięciem bawełny lub nieskręconego jedwabiu. Kędzierzawość, własność wełny owiec górskich i stepowych, zależy od wygięcia włosa w mniejsze lub większe łuki. Wełnę o licznych i wązkich łukach zowią gęstą, z łukami zaś nielicznemi i szerokiemi—rzadką. Prócz tego rozróżniają wełnę o wysokich łukach od wełny o nizkich łukach. Co się tyczy cienkości, to w ogóle da się powiedzieć, że wełna tém jest cieńszą, im mniejszą jest średnica włosa. Mała zatém średnica, czyli innemi słowy, cienkość głównym jest przymiotem wełny, gdyż wełna chociażby posiadała wszystkie wyliczone własności, tylko wtedy może być użytą do dobrego wyrobu, jeżeli jest cienką. Znane są jednak gatunki wełny, które mimo cienkości są bardzo szorstkie i dają się korzystnie używać do delikatnych wyrobów. Stosunek średnicy wełny do jéj cienkości nie jest zatém stały i z jednego z tych przymiotów nie można bezwzględnie sądzić o drugim. Wreszcie nie można ani za pomocą eriometru (wełnomierza), ani za pomocą mikrometru oznaczyć dokładnie cienkości wełny; oko, dotknięcie i długoletnia wprawa najlepszemi są w tym względzie środkami. Jednostajność wełny polega na tém, jeżeli włos wzdłuż całéj swéj długości posiada tę samą średnicę; giętkość zaś—jeżeli włos daje się zginać we wszystkich kierunkach. Ciągłość i sprężystość towarzyszą zwykle giętkości; skutkiem tych dwóch ostatnich własności można włos wełniany wyprężony do tego stopnia, że już nie widać jego łuków, wyciągnąć nie prze-

[1]) Według Reicha i Ulbrichta kwasy tłuszczowe zawarte w pocie wełny są mięszaniną kwasu olejowego i stearowego, a prawdopodobnie także i kwasu palmitowego. Nadto znajduje się w nim nieco kwasu walerjanowego.

rwawszy go jeszcze. Sprężystość wełny poznaje się po tém, że włos po przerwaniu, na przerwanych końcach ściąga się i kędzierzawi. Tęgość jest taką własnością wełny, skutkiem któréj przy silném rozciągnięciu nie przerywa się. Pojedynczy włos stosownie do stopnia cienkości i dobroci potrzebuje do przerwania obciążenia 2,6—44,0 gramami. Przez wysokość rozumié się długość skręconego włosa w naturalném położeniu, przez długość zaś—miarę włosa wyciągniętego do tego stopnia, że łuków gołém okiem dostrzedz nie można. Przy wyborze wełny należy głównie zwracać uwagę na jéj długość, która jest główną podstawą do odróżnienia odpadków przy czesaniu od wełny czesanéj. Do piérwszych zaliczyć należy wełny używane do wyrobów sukiennych folowanych, mocno skręcone, których włos wyprężony wynosi mniéj od 15 centimetrów. Wełną czesana (długa wełna) używa się do materyj wełnianych gładkich. Do głównych przymiotów wełny czesanéj należą przedewszystkiém: pewna długość (co najmniéj 9—12 centim.), szczególna tęgość i włos nie kędzierzawy lub przynajmniéj bardzo mało.

Nim wełna zostanie puszczoną w obieg handlowy, musi być piérwéj zamieniona przez właściciela owiec na towar. Uskutecznia się to za pomocą mycia, strzyżenia i sortowania.

I. M y c i e. W Niemczech i w innych krajach środkowéj Europy, mycie odbywa się na ciele owiec przed strzyżą. Sposób ten nazywają dla odróżnienia go od mycia mechanicznego, które niżéj opiszemy, myciem ręcznem. Ma ono na celu uwolnienie wełny od wszystkich zanieczyszczeń i części tłuszczu. Czynność tę należy wykonywać bez uszkodzenia wełny i tak, aby ją nie pozbawić wszystkiego tłuszczu. Przez mycie ręczne zimną wodą, wełna traci na ciężarze 20—70 proc.

II. S t r z y ż e n i e. Po zupełném wyschnięciu owiec strzyże się wełnę przy saméj skórze, używając do tego osobnych nożyc, zwanych ściskami. Ilość wełny znajdującéj się na owcy zowie się runem. Strzyża odbywa się zwykle raz na rok na Zielone Świątki, owce jednak o długiéj wełnie strzyże się dwa razy, a mianowicie: pod koniec września (letnia wełna) i pod koniec marca (zimowa wełna). Wełna z rocznych owiec zwana jagnięcą odznacza się cienkością i jedwabistą miękkością. Oprócz zwykłéj wełny strzyżonéj znajduje się w handlu wełna pochodząca z garbarń, zwana wełną garbarską, która jest znacznie krótszą. Wełna pochodząca ze słabych lub nieżywych owiec posiada małą wartość, skutkiem braku sprężystości i tęgości.

III. S o r t o w a n i e w e ł n y. Różne części ciała owcy dostarczają wełny różnéj dobroci; do części szlachetnych, z których otrzymuje się najlepszą wełnę, należą: obydwie łopatki, boki, boczna strona tylnych ud; do części nieszlachetnych zaliczają: kark, kłąb (miejsce wystające pomiędzy karkiem i szyją) krzyże i grzbiet; jeszcze gorszą jest wełna z gardła, piersi, nóg, brzucha i czoła, a najniższéj wartości jest wełna z tylnéj części tylnych ud. Podział pojedynczych części runa według jednakowych przymiotów i stopnia dobroci, zowie się sortowaniem. Dawniéj rozróżniano tylko cztery gatunki: prima, secunda, tertia i quarta, z postępem jednak produkcyi szlachetnéj wełny, uznano za konieczne najprzedniejsze części runa podzielić jeszcze na dwa gatunki, którym nadano nazwy super-elekta i elekta. Także i w grubszéj wełnie przyjęto dwa gatunki nazwane quintą i sextą. Podstawą tego podziału jest przeważnie cienkość, przyjmując że z nią połączone są inne przymioty, jako to długość i t. p. Wełna znajdująca się w handlu zawiera zawsze znaczną ilość wilgoci, która nie może być ocenioną na oko. Zwykła ilość wody zawartéj w wełnie handlowéj wynosi 14—16 proc. Nawet w suchém powietrzu przechowywana wełna zawiera zawsze (stosownie do swéj czystości) 7—10 proc. wody.

Przerabianie wełny. Przemiana wełny w przędzę gremplowaną lub czesaną (*Kamgarn*) a następnie w sukno [1]), jest podstawą dwóch gałęzi przemysłu, które stosownie do wyrobu i postępowania z sortowaną wełną, znacznie się od siebie różnią, a mianowicie: 1) przerabianie wełny gremplowanéj czyli wyrób materyj folowanych szorstkich, zbliżonych do sukna, do czego przygotowuje się wełnę za pomocą gremplowania; 2) przerabianie wełny czesanéj, czyli wyrób gładkich materyj wełnianych, do czego służy wełna czesana. Przerabianie wełny gremplowanéj sposobem udoskonalonym, zbliżone jest do fabrykacyi sukna; przerabianie zaś wełny czesanéj wchodzi w zakres wyrobu tybetu, który uważać należy jako przedstawiciela materyj wełnianych gładkich niefolowanych. Najprzód należy się zająć przerobieniem wełny gremplowanéj na przędzę gremplowaną, przyczém odróżnić wypada ośm następujących czynności:

1) P r a n i e w e ł n y czyli m y c i e f a b r y c z n e. Wełna sortowana znajdująca się w handlu zawiera zawsze jeszcze znaczną ilość potu, od którego należy ją uwolnić. Myje się ją zatém powtórnie, aby ją pozbawić tłuszczu. Odtłuszczenie to uskutecznić można za pomócą ługu (płynu alkalicznego), który jednak powinien być tak słaby, aby nie uszkodził włókien. Jako płynu alkalicznego używa się mięszaniny wody rzecznéj i moczu ludzkiego, lub roztworu białego mydła w wodzie rzecznéj, lub wreszcie słabego roztworu sody. Odtłuszczoną wełnę płócze się i myje czystą wodą dopóty, dopóki woda nie odchodzi zupełnie czystą. Po wymyciu należy wełnę wykręcić i wysuszyć w cieniu, gdyż w słońcu mogłaby z łatwością zżółknąć. 100 części kupnéj wełny, mytéj wodą przed strzyżą tracą skutkiem fabrycznego prania 17—40 części, pozostaje zatém 60—83 części czystéj wełny.

2) F a r b o w a n i e w e ł n y. W niektórych razach jeżeli chodzi o otrzymanie sukna kolorowego, należy wymytą i odłuszczoną wełnę farbować. Farbowanie zatém jest czynnością, którą się uskutecznia niezwłocznie po myciu. Do farbowania wełny mogą tylko być użyte bardzo trwałe farby, któreby nie zostały zniszczone w czasie folowania odbywającego się za pomcą mydła i zgniłego moczu. Skutkiem farbowania wełna zyskuje na wadze, a przybytek ten wynosi czasem mniéj nad 1 proc., często zaś jednak aż do 12 proc.

3) S p u l c h n i e n i e. Wymytą wełnę poddaje się przedewszystkiém spulchnieniu, które ma na celu rozdzielenie części zbitych i wydzielenie mechanicznie wplątanych zanieczyszczeń. Czynność tę uskutecznia się za pomocą wilka, który bardzo jest zbliżony do przyrządu do spulchniania bawełny.

4) T ł u s z c z e n i e. Ponieważ wełna zbija się łatwo w pilśń, pojedyncze przeto włókna rwałyby się łatwo na przyrządzie służącym do dalszego rozplątania (grempli), gdyby nie starano się nadać za pomocą rozmaitych środków należytéj giętkości i ślizkości. Zwykle używa się do cienkiéj wełny oliwy i oleju arachisowego, do wełny zaś grubéj i szorstkiéj—oleju rzepakowego lub tranu. Kwas olejowy otrzymywany jako produkt uboczny przy fabrykacyi świéc stearowych, może być korzystnie użytym do tłuszczenia wełny, powinien jednak być wolny od kwasu siarczanego (któryby niszczył włókna), jako też od kwasu stearowego (który skutkiem swéj gęstości przeszkadzałby następnemu oddaleniu kwasu olejowego). Na 100 kilogr. wełny do przędzy na pasma liczy się zwykle 10—12 kilogr. oleju; na 100 kilogr. zaś przędzy na zasnowę 12—15 kilogr.

5) S k r o b a n i e czyli g r e m p l o w a n i e uskutecznia się w tym samym celu co i gremplowanie bawełny. Przyrząd używany do tego także jest zbliżony

---

[1]) Porownaj: M a x W e i g e r t, Die Schafwollwaaren auf der Wiener Weltausstellung von 1873, Braunschweig 1874.

do gremplownicy bawełniczéj. Wełnę skrobie (grempluje) się zwykle dwa razy na dwóch nieco od siebie odmiennych przyrządach. Piérwsze gremplowanie wykonywa się na maszynie, na któréj przez równoczesne działanie walców opatrzonych skórą, wełna zostaje jeszcze bardziéj spulchnioną i wychodzi jako runo wiotkie. Tak przyrządzone runo nawija się w kilku warstwach na wielki bęben, tworząc tak zwany kożuch. Drugie gremplowanie uskutecznia się na tak zwanéj maszynie do kędzierzawienia, która się tém różni od piérwszéj, że z niéj wełna nie wychodzi w kształcie runa, lecz zostaje przez osobny przyrząd (walec do kędzierzawienia) zamieniona w kędziory, których długość wynosi 1 mtr. Kędziory te łączą się następnie na przędzalni i zostają zamienione w przędzę. W nowszych czasach zaczęto ogólnie używać ulepszonego aparatu, który czyni powyższy przyrząd zupełnie zbytecznym. Przy ostatniéj bowiem gremplownicy znajduje się mechanizm, który zamiast w kędziory zamienia wełnę wprost na przędzę, skutkiem czego piérwsze przędzenie jest nie potrzebne. Maszyny tego rodzaju noszą nazwę grempli do przędzenia.

6) P r z ę d z e n i e. W fabrykach, w których gremple do przędzenia nie zostały wprowadzone i w których według dawnego sposobu przeprowadzają wełnę w kędziory, następuje osobna czynność, któréj zadaniem jest zamienić je w przędzę. Robota ta kosztuje wiele czasu i pracy. Przyrządy używane powszechnie do przędzenia wełny gremplowanéj są dwojakiego rodzaju. Obydwa zbliżone są do maszyny wrzecionowatéj (*Mulemaschine*), ponieważ wrzeciona znajdują się na wózku, który może być zbliżany, a następnie oddalany od stałéj części przyrządu. Mechanizm do wyciągania nitek jest opuszczony, a w miejsce jego znajduje się inny prostszy, który jednak wystarcza do wyrobu grubéj przędzy. Przyrząd cały tak jest urządzony, że wszystkie ruchy nadaje ręka robotnika lub téż, jak przy selfaktorze, siła pary lub wody wywołuje oddalenie wózka, przyczém wyciąga się i skręca się nić; zbliżenie się zaś wózka uskutecznia robotnik ręką, przyczém przędziwo nawija się na wrzeciona.

7) W ł a ś c i w e p r z ę d z e n i e. Przędziwo pochodzące bądźto z grempli lub z kołowrotu mechanicznego zamienia się na przędzę na maszynie do przędzenia, która w swéj budowie zbliżona jest do maszyny wrzecionowéj z tą różnicą, że przyrząd do wyciągania złożony z kilku cylindrów, zastąpiony jedną parą cylindrów. Skutkiem téj odmiany robota na téj przędzalni jest inną jak przy bawełnie, gdyż ścienianie przędziwa nie odbywa się za pomocą przyrządu walcowatego, lecz głównie przez odwód, a w części przez ciągnienie wózka. Maszyna wyrabiająca przędzę mało się różni od maszyny służącéj do wyrobu przędziwa. Obrót wrzecion przy przędzeniu przędzy jest odwrotny, jak przy przędzeniu przędziwa, które skutkiem tego najprzód się rozkręca, a następnie skręca się w przeciwnym kierunku. Tym sposobem znacznie się nici wyciągają. Jeżeli się przędzie na zasnowę, to wrzeciona przestają się obracać skoro wózek stanie, skutkiem tego ustaje wyciąganie nitki i wózek powraca do pierwotnego położenia. Jeżeli zaś przędzie się na wątek, to wrzeciona obracają się jeszcze kilka sekund, chociaż wózek już się zatrzymał i skutkiem tego nitka jest bardziéj skręcona.

8) Z w i j a n i e przędzy wełnianéj uskutecznia się w podobny sposób, jak przy bawełnie. Długość i podział pasm nie są jednakowe i nietylko fabryki różnych krajów, ale nawet przędzalnie w téj saméj okolicy różnią się pod tym względem, bo nietylko długość nitki w paśmie (obwód motewki), ale także liczba nitek w pasemku i pasemek w paśmie bywają różne. Cienkość przędzy wełnianéj oznacza się podając liczbę pasm mających oznaczoną wagę (na funt cłowy=500 grm. lub kilogr.). Najkorzystniejszego i najracyjonalniejszego sposobu w tym względzie używają w Belgii i we Francyi, wyrażając w metrach długość pasma, którego ciężar wynosi 1 kilogrm.

Wełna sztuczna. Wełnę sztuczną nazywają materyjałem przędzalnym, otrzymanym przez rozszarpanie szmat wełnianych, którego w znacznéj ilości używają zamiast i obok świeżéj wełny do wyrobu przędzy i rozmaitych tkanin. Rozróżniają dwa rodzaje wełny sztucznéj, a mianowicie tak zwane m u n g o, o krótkich włosach, które otrzymują ze szmat z materyj wełnianych folowanych i s h o d d y o dłuższych włosach z wyrobów pończoszniczych. Głównym warunkiem przy wyrobie sztucznéj wełny jest bardzo staranne sortowanie, które podzielić można na wybieranie, krajanie i sortowanie w ścisłém znaczeniu tego słowa. Wybieranie uskutecznia się dla oddzielenia kawałków niewełnianych, a pozostałe wełniane oczyszcza się na osobnym przyrządzie z kurzu i innych nieczystości. Oczyszczone szmaty sortuje się według odpowiednich kolorów i kraje na małe kawałki. W czasie krajania należy starannie odrzynać wszystkie materyje bawełniane, lniane i jedwabne (podszewki, kieszenie i t. p.). Następnie oczyszcza się raz jeszcze w młynku i sortuje. Rezultat przy sortowaniu bywa bardzo różny stosownie do okolicy i ubrania w kraju, w którym szmaty zostały zebrane. Doświadczenie okazało, że 100 kilog. szmat sukiennych dają około 30 kilogr. skóry, kości i t. p. Pozostałe 70 kilogr. surowych szmat z wyrobów pończoszniczych dają w przecięciu 40—50 kilogrm. gotowych, przesortowanych szmat zdatnych do przeróbki. Wyrób sztucznéj wełny z przygotowanych szmat uskutecznia się za pomocą wilka, maszyny opatrzonéj ostremi stalowemi zębami, które obracając się bardzo szybko rozdzierają szmaty na pojedyncze włókienka. Wełnę mungo pakuje się wprost z wilka i puszcza się w handel, wełnę zaś shoddy przerabia się jeszcze na zwykłym warsztacie do gremplowania, dodając 4—10 proc. oliwy.

Sukno należy do gładkich tkanin, w których nitki wątka przeprowadzone są kolejno pod i nad następującemi nitkami osnowy. Charakterystyczną powłokę pilśniową (kutner), która pokrywa nitki wątka i osnowy, otrzymuje sukno dopiéro po folowaniu. Co się tyczy samego tkania, to tkanie sukna odpowiada zupełnie tkaniu gładkich materyi płóciennych. Zwykle osnowa i wątek są téj saméj grubości w postawie, w przeciwnym razie zwykle osnowa jest cieńszą od wątka. Na krajkę używa się zwyczajnie grubszych nici osnowy z gorszéj wełny,

Tkanina wełniana wychodząc z warsztatu tkackiego niéma najmniejszego pozoru sukna; zbliżona jest więcéj do grubéj tkaniny lnianéj, gdyż nitki wątka i osnowy są zupełnie odosobnione i nie są pokryte kutnerem (pilśniową powłoką) właściwą suknu. Kutner otrzymuje się dopiéro przez folowanie, więc dopiéro po folowaniu tkanina (*Loden*) zostaje prawdziwém suknem. Przed folowaniem poddaje się tkaninę skubaniu i myciu. Skubanie uskutecznia się za pomocą stalowych kleszczy, w celu wydalenia węzłów, końców i zanieczyszczeń, jako to kawałeczków drzewa lub słomy. Za pomocą mycia oddala się z tkaniny olej (pochodzący z tłuszczenia), kléj i inne zanieczyszczenia. Do mycia używa się zwykle mydła mazistego, roztworów potażu lub sody i wody; uskutecznia się tę czynność w odpowiedniéj kadzi. Tkaninę myje się przy podwyższonéj temperaturze za pomocą osobnego mechanizmu. Folowanie oprócz dalszego oczyszczenia ma nadto głównie na celu utworzenie pilśni (kutneru), skutkiem któréj nitki wątka i osnowy zostają pokryte, a cała tkanina przybiera pozór futra o krótkim włosie. Spilśnienie nie ogranicza się wyłącznie na obydwóch stronach tkaniny, dostaje się do jéj wnętrza tak, że nitki wątka nie mogą być oddzielone od nitek osnowy bez rozerwania. Warunki, w których powinno się odbywać folowanie, są: dostateczny stopień wilgoci, podwyższona temperatura i działanie mechaniczne, które pojedyncze nitki i włókna ściska i zsuwa wzajemnie. Ponieważ tkanina w czasie folowania powinna być pozbawioną tłuszczu, należy przeto dodać do wody ługu gryzącego. Zwykle używa się w tym celu zgniłego moczu, do którego dodaje się, dla spotęgowania jego działalności,

mydła mazistego lub gliny folarskiéj. Glinę folarską rozrabia się, mydło zaś rozpuszcza się w moczu. Do gorszych sukien używa się mydła mazistego, do cienkich mydła palmowego lub oliwkowego. Folowanie odbywa się w tak zwanych foluszach. Aż do nowszych czasów używano powszechnie foluszów młotowych, przy których ciężkie drewniane stępy tłukły sukno umieszczone w odpowiednich otworach. Obecnie używają powszechnie foluszów walcowych, które działają głównie przez ciśnienie nie tłukąc wcale lub bardzo mało.

Sukno wychodząc z foluszów nie jest jeszcze gotowym towarem, chcąc mu nadać odpowiednie przymioty należy go zjeżyć, a następnie podstrzydz, to jest należy włosy powyciągać, a następnie przyciąć do żądanéj długości. 1) Jeżenie folowanego sukna ma na celu spilśnione i splątane podczas folowania włókna na powierzchni spulchnić, podnieść i ułożyć w jednym kierunku (przygotować je tym sposobem do podstrzygania). Czynność tę wykonywa się za pomocą ostów (zwanych *Dipsacus fullonum*), których kielichy opatrzone są wygiętemi ostremi łuskami. 2) Podstrzyganie, które następuje zaraz po jeżeniu ma na celu zjeżone i za pomocą ręcznéj lub mechanicznéj szczotki w przeciwnym kierunku przeczesane włosy równo przyciąć, skutkiem czego sukno nabiéra powierzchni gładkiéj i równéj. Podstrzyganie uskutecznia się ręcznie lub mechanicznie. Podstrzyganie ręczne jest robotą zmudną, uciążliwą i trudną. Sukno przytwierdza się krajkami do stołu i część jego nie wynoszącą więcéj nad 18 – 24 centim. na szerokość, podstrzyga się kilkakrotnie w kierunku szerokości. Maszyny używane obecnie do podstrzygania są przeważnie walcowe, składają się one z żelaznego walca, na którym nawiniętych jest spieralnie kilka ostrzy stalowych. Walec ten wprawia się w ciągły ruch obrotowy i to zawsze w tym samym kierunku. Rozróżniają trzy rodzaje tych maszyn, a mianowicie: poprzeczne, podłużne i przekątne. *a*) W maszynach do podstrzygania poprzecznych walec umieszczony jest w kierunku długości sukna i w czasie swego obrotu przechodzi z jednego końca na drugi. W niektórych razach, co jednak rzadko ma miejsce, przeciąga się sukno pod walcem w kierunku jego szerokości. *b*) W maszynie do podstrzygania podłużnéj, walec obrotowy umieszczony jest w poprzek długości sukna, od jednéj krajki do drugiéj, pozostaje zawsze na swojém miejscu, podczas gdy sukno z dość znaczną prędkością przesuwa się pod nim w kierunku długości. *c*) Maszyna przekątnia jest kombinacyją przednich; kilka walców opatrzonych ostrzami umieszcza się ukośnie w kierunku przekątnim nad powierzchnią sukna, skutkiem czego lepsze obrobienie, właściwe maszynie poprzecznéj i prędsza robota właściwa maszynie podłużnéj, mają być połączone. Strzyżonka służy do wypychania i znajduje zastosowanie w fabrykacyi obić pokojowych do tak zwanego welutowania.

Postrzyżone sukno nie jest gotowém i poddaje się jeszcze trzem następującym czynnościom a mianowicie gładzeniu, szczotkowaniu i prasowaniu. 1) Dawniéj gładzono, aby suknu, które skutkiem ciepłego prasowania nabywało pięknego lecz nie trwałego połysku, takowy nim przejdzie do warsztatów krawieckich odjąć, a natomiast nadać mu połysk trwały, chociaż słabszy. Dziś gładzenie uskutecznia się w saméj fabryce. W tym celu nawija się sukno o ile możności silnie na walec miedziany, próżny, otwarty z obydwóch końców, którego powierzchnia opatrzoną jest małemi otworami i poddaje się je w szczelnie zamkniętéj skrzyni działaniu gorącéj pary wodnéj. Skutkiem tego sukno nabiera trwałego połysku i przestaje być szorstkiém. 2) Szczotkowanie, które dawniéj było jedynie używane po strzyżeniu dla równego ułożenia kutneru, obecnie znajduje daleko większe zastosowanie. Zwykle szczotkuje się dziś nietylko po strzyżeniu, lecz zaraz po jeżeniu i w czasie strzyżenia. Szczotki mechaniczne złożone, są to walce posiadające na powierzchni twarde szczotki ze szczeciny. Walcom tym nadaje się szybki obrót. Niekiedy po-

między szczotkami sukno przesuwa się powoli. Sukno w czasie szczotkowania jest suche lub wilgotne. Zwilżyć można je albo wprost przez zmoczenie, puszczając strumień wody na samą szczotkę lub napajając je parą wodną, a wtedy jest nietylko wilgotne, lecz nadto ciepłe. 3) Prasowanie jest ostatnią czynnością, po uskutecznieniu której sukno jako gotowy towar może być puszczone w handel. Sukno nabiera przez prasowanie połysku. Składa się je w postawy i umieszcza się pomiędzy pojedyncze warstwy po arkuszu tektury prasowanéj; cieńsze sukna składa się prawą, grubsze zaś lewą stroną. Zwykle prasuje się 6—12 postawów razem. Pomiędzy każdy postaw wkłada się arkusz tektury, następnie deskę, a pomiędzy dwie deski rozgrzaną płytę żelazną.

Rodzaje sukna. Oprócz zwykłych folowanych i strzyżonych sukien, wyrabiają jeszcze inne tkaniny wełniane, z których najważniejszemi są: flanela gładka lub kiprowana, mało folowana, na prawéj stronie raz jeżona i całkiem nie strzyżona lub tylko raz jeden. Wątek w niéj stanowi częstokroć przędza czesana, czasem zaś bawełniana lub jedwab' floret, osnowę zaś tworzy zawsze przędza bawełniana gremplowana. Swanskin (skóra łabędzia) jest cienką kiprowaną flanelą. Podobną do swanskinu jest boi lub tkanina boy. Kazimirek jest cienkiém kiprowaném suknem, które się raz tylko jeży, strzyże się zaś tyle razy co cienkie sukno; włos jest krótki i nie pokrywa zupełnie tkaniny. Wyrabiają także kazimirek z osnową z przędzy wełnianéj czesanéj lub bawełnianéj. Kuczbaja, coating, jest grubsza i posiada dłuższy włos jak sukno, mocno jest folowana, mało zaś jeżona i strzyżona. Traktowanie po strzyżeniu zasadza się na szczotkowaniu i prasowaniu na gorąco. Wreszcie przeciąga się tkaninę wodą tragantową, prasuje, zwilża oliwą, nakoniec prasuje się raz jeszcze. Cieńszy i nie kiprowany gatunek kuczbai nosi nazwę sukienka damskiego czyli lady-coating; a cięższe, krótko strzyżone jéj gatunki—castories. Gatunki kuczbai o grubszéj przędzy mocniéj folowane i niezbyt krótko strzyżone, znane są jako syberyna (*Düffel*). Buckskin jest kiprowaną, nie jeżoną, na prawéj stronie gładko strzyżoną, materyją na spodnie. Lżejsze gatunki buckskinu noszą nazwę doeskinu. Kirsei jest grubą, nie przyrządzoną (nie jeżoną i nie strzyżoną) materyją wełnianą na płaszcze dla wojskowych, marynarzy, służby kolejowéj i t. p. Do téj saméj kategoryi zaliczyć należy koce, derki na konie i piliś używana w papiérniach. Jest to materyja gruba kiprowana, rzadko tkana, mało co folowana, nie jeżona i nie strzyżona, któréj się używa do przekładania pomiędzy arkuszami czerpanego papiéru; a ponieważ zadaniem jéj jest pochłanianie wilgoci, przeto powinna być gąbczastą. Sukno pilśniowe otrzymane przez samo spilśnienie wełny, bez przędzenia i tkania, przed 20-laty wiele narobiło hałasu, dziś wyszło prawie zupełnie z użycia. Wełnę przeznaczoną do spilśnienia odtłuszcza się najprzód, następnie oczyszcza się i zamienia się na grempli na grubą warstwę podobną do waty, którą się spilśnia.

Wełna czesana. Przerabianie wełny czesanéj. Powiedzieliśmy wyżéj, że wełna czesana czyli długa jest materyjałem do wyrobu przędzy czesanéj. Nitki takiéj przędzy są proste, gładkie, a włókna o ile możności równolegle ułożone. Tego rodzaju przędza służy do wyrobu gładkich materyi wełnianych jakiemi są: tybet, merynos, lasting, orleans. Rozróżniają dwa rodzaje przędzy czesanéj, a mianowicie: właściwą przędzę czesaną i przędzę napół czesaną (sajetową), która stanowi przejście pomiędzy przędzą czesaną a gremplowaną i używaną bywa do haftu, do wyrobów pończoszniczych, do fabrykacyi kobierców (dywanów), do robót szmuklerskich i t. p. Chociaż przędzę napół czesaną przędzie się z długiéj wełny, jednak się jéj nie czesze tylko grempluje, a wstęgę zdjętą z grempli przerabia się jak materyję czesaną na przędzalni. Przędza czesana składa się albo z saméj wełny lub z mohairu, alpaki lub z mięszaniny wełny z bawełną, albo wełny z jedwabiem. Tego rodzaju przędze zowią się fantazyjne.

Wyrabianie gładkich (z wełny czesanéj) materyi wełnianych, bardzo zbliżone jest do fabrykacyi płótna pod względem tkania na warsztacie. Niektóre z tych materyj są już gotowe po zdjęciu z warsztatu tkackiego, inne znów wymagają przyrządzenia (apretury), która odpowiada gatunkowi materyi i wymaganiom. Z wielkiéj liczby gładkich materyj wełnianych najważniejszemi są:

A. *Materyje gładkie.* Perkan wyrabiany dawniéj z szerści wielbłądziéj, dziś używają do tego przędzy czesanéj. Perkan zwilżony za pomocą maglowania nosi nazwę mooru. Osnowa orleansu składa się z kręconéj przędzy bawełnianéj, wątek zaś z przędzy wełnianéj czesanéj. Po utkaniu materyi pierze się ją, farbuje, strzyże, a wreszcie prasuje się na gorąco. Bombasin, którego wątek i osnowa są z przędzy czesanéj, strzyże się, opala i prasuje. Kamlot wyrabiany dawniéj z przędzy wielbłądziéj, składa się z wątka i osnowy wełnianéj. Kripon ma osnowę z mocno kręconéj, wątek zaś ze słabiéj kręconéj przędzy czesanéj. Po zdjęciu z warsztatu farbuje się go na czarno lub szaro, nawija się na walec i gotuje się w wodzie, aby go skędzierzawić. Sukno na pytle młyńskie utkane jest z mocno skręconéj przędzy czesanéj. Do gładkich materyj wełnianych należą prócz tego stramin, muślin wełniany i chaly (muślin wełniany z osnową jedwabną), a nadto tak zwane materyje bradfordzkie (tkaniny mięszane z alpaki, mohairu, bawełny, jedwabiu, jak np. materyja alpakowa z osnową jedwabną znana pod nazwą lavella).

B. *Materyje kiprowane.* Merynos z kiprą trój lub czteronitkową (obydwie strony jednakowe), strzyże się, magluje i prasuje na gorąco, skutkiem czego nabiera połysku. Miękkszy merynos bez połysku, zowie się tybetem. Inne gatunki kipru z 3, 4 i 5 osadami (*Schaft*) tworzą sergen. Tkaninami podobnemi do atłasu są: kalmang (kalomang czyli kalmink) i lasting (na krawaty, damskie obuwie, na pokrycie mebli). Sukno do wytłaczania oleju jest także tkaniną kiprowaną z przędzy czesanéj, do któréj użyć należy mocnéj i miękkiéj wełny.

C. *Materyje wzorzyste.* Do tych zaliczyć należy głównie materyje na kamizelki i spodnie, kort na trzewiki (prunela) i adamaszek wełniany na meble. Do téj kategoryi należą nadto szale, których główną tkaninę stanowi wyłącznie przędza czesana (w szalach kaszmirowych i ternauksowych) z wełny kaszmirskiéj lub z jedwabiu floretowego; w gorszych zaś gatunkach, wątek stanowi wełna czesana, osnowę zaś bawełna. Szalów wełnianych zwanych pledami, tartanami, kabylami, dostarczają głównie Anglija i Związek cłowy.

D. *Materyje aksamitne.* Aksamit wełniany, plusz wełniany, velpel. Dwa drugie różnią się od aksamitu tylko długością włosa, najkrótszy jest w aksamicie, dłuższy w pluszu, a najdłuższy w velplu. Tkanin takich używają na meble, podszewki, firanki, kołnierze, czapki i t. p. Są one gęściéj lub rzadziéj utkane, opatrzone dłuższym lub krótszym włosem, strzyżone lub nie i znowu są w handlu znane pod różnemi nazwami jak: astrakan, krimmer, biber, castorin, aksamit utrechtski i t. d.

Jedwab' i jego zastosowanie.

Jedwab' różni się głównie tém od bawełny, lnu, konopi i wełny, że przyroda dostarcza go w kształcie cienkiéj długiéj nitki, skutkiem czego przędzenie niezbędne przy przerabianiu krótkich włókien, w tym razie zupełnie jest zbyteczne. Natomiast jedwab' musi być kręcony czyli mulinowany. W tym celu położone obok siebie nitki łączy się i otrzymuje się tym sposobem nitkę grubszą i mocniejszą.

Jedwabiu dostarcza jedwabnik prządka (*Bombyx mori*), który podobnie jak spokrewnione z nim gatunki ulega czterem przekształceniom. Z jajka dojrzewającego na wiosnę wykształca się gąsienica, która stososownie do gatunku jedwabnika, w miarę wzrostu zrzuca z siebie skórę trzy lub cztery razy, a wreszcie zasklepia się i zamienia się w poczwarkę. W tym celu wydziela gąsienica z dwóch lejkowatych gruczołów na głowie, płyn lepki i ciągły w kształcie dwóch nitek, które twardniejąc łączą się w płaską nić podwójną. Nić ta ciągnąc się bez przerwy tworzy kokon (oprzęd.), który chroni ukrytą w nim poczwarkę od zmian powietrza i nieprzyjaciół. Nitki tworzące kokon połączone są z sobą rodzajem kléju mydlanego, połyskującego zwanym serycyną, który pokrywa całą powierzchnię kokona, stanowiąc około 35 proc. jego ciężaru. Po dwóch lub trzech tygodniach, poczwarka znajdująca się w kokonie zamienia się w motyla, który chcąc się wydostać z kokona wydziela z pyszczka właściwy płyn. Sok ten rozmiękcza kokon do tego stopnia, że motyl może się z niego łatwo wydostać. Chcąc jednak otrzymywać jedwab' nie czeka się tak długo, tylko zabija się motyla czyli właściwiéj poczwarkę w kokonie, z wyjątkiem tych, które przeznaczone są do rozpłodu. Kokon jest materyjałem, z którego rozwijając starannie nitkę otrzymuje się jedwab'.

Gatunki jedwabników [1]). Główną odmianą motyla dostarczającego jedwabiu jest, jak już wyżéj wspomnieliśmy, *Bombyx mori*, który się żywi liśćmi białéj morwy (*Morus alba*). Prócz tego znane są jeszcze inne gatunki jedwabników, które zasługują na wzmiankę, a mianowicie:

a) *Bombyx Cynthia* prządka hodowana głównie przez krajowców w północnéj części Bengalu i przez Japończyków. Indyjanie nazywają ją Arrindy arria, Japończycy zaś Yama-mai. Gąsienica żyje na *Ricinus communis*, a jedwab' którego dostarcza kokon, chociaż nie tak piękny jak jedwabnika morwowego, bardzo jest użyteczny z powodu swéj trwałości. Gąsienica jest mniéj delikatna od gąsienicy morwowéj i może być żywiona nietylko liśćmi wzmiankowanéj rośliny, ale także rośliną *Dipsacus fullonum*, podróżnikiem pospolitym (cykoryja płonna, *Cichorium Intybus*) i liśćmi *Aylanthus glandulosa*. Próby zaaklimatyzowania gąsienicy téj w Niemczech i Francyi okazały się zadawalniającemi.

b) *Bombyx Pernyi* żyje w Chinach i Mongolii i żywi się liśćmi dębowemi. Przed kilku laty udało się we Francyi wychować kilka takich gąsienic na krajowych dębach.

c) *Bombyx mylitta* żyje we wszystkich częściach Bengalu aż do gór Himalajskich, gdzie klimat daleko jest ostrzejszy niż w dolinach Indostanu. Jedwab' téj gąsienicy jest ważnym przedmiotem handlowym w Bengalu. Gąsienice tracą skórę pięć razy i dają bardzo wielkie kokony. Nić takiego kokonu jest 6—7 razy grubszą od nitki zwykłego jedwabnika. Wielokrotne próby przekonały, że gąsienica ta nieda się sztucznie w niewoli hodować. Prócz tego znane są jeszcze gatunki północno-amerykańskie: d) *Bombyx polyphemus* (na dębach i topolach); e) *B. cecropia* (na wiązach, głogach i dzikich morwach); f) *B. platensis* (na gatunku czułka *Mimosa platensis*); g) *B. leuca;* h) *B. Selene* i *B. Faidherbii.* Dwa ostatnie gatunki jedwabiu znane są w nowszych czasach pod wspólną nazwą „wild-silk."

Co się tyczy hodowli jedwabników, to zasługuje na wzmiankę: 1) uprawa morw. Z wielu gatunków, po długoletniém doświadczeniu, najlepszym na pokarm dla gąsienic okazał się biały z owocami białemi, żółtawemi lub czerwonawemi; pielęgnowanie drzewek w szkółce, przesadzanie ich w szpalery lub wolno,

---

[1]) Porównaj prace J. Wiesnera i Ad. Prascha: Die mikroskopischen Kennzeichen verschiedener Seidenarten. Jahresbericht der chem. Technologie 1871, p. 719.

hodowla drzewek i t. p. jest przedmiotem ogrodnictwa. 2) Płodzenie jajek uskutecznia się w następujący sposób: pomiędzy świeżemi kokonami wyszukuje się największe i z najcieńszym jedwabiem. Kokony motylów samic są zwykle owalne, samców zaś na końcach zaostrzone i w środku pierścieniowato wgięte. Chociaż trudno z pewnością odróżnić kokony męzkie od żeńskich, przy wyborze ich należy zwrócić uwagę na powyższe różnice, chcąc otrzymać równą liczbę motyli obydwóch płci. 100 — 200 par dobrze wykształconych kokonów, dają około 30 grm. jajek czyli około 50,000 sztuk, z których jednak co najwięcéj 70—75 proc. gąsienic wychodzi. Kokony rozpościera się na płótnie i pozostawia się w spokoju. Po 12-u dniach pojawiają się motyle i parzą się. Samice po 40-u godzinach dają od 300—400 jajek. 3) Wylęganie jajek. W zakładach trudniących się hodowlą jedwabników rozpina się na obręczach lub ramach drewnianych cieńsze lub grubsze płótno, rozpościera się na niém jajka w cienkich i jednostajnych warstwach i umieszcza się je w izbie przeznaczonéj do wylęgania. Jajka przykrywa się arkuszem papiéru opatrzonym małemi otworkami i nakłada się drobno krajanych liści morwowych. We Francyi coraz więcéj rozpowszechniają się piecyki, w których się jajka wylęgają bardzo regularnie (*Couveuses*), a to skutkiem wilgotnego ciepła 30° C., co nader korzystnie działa na rozwój gąsienic, w piérwszych chwilach ich życia. Po upływie 8—10 dni wyłażą gąsienice ze zbielałych jajek i ulegając potrzebie światła i pokarmu przełażą przez otwory papiéru do liści morwowych, z któremi przenosi się je do innych izb. 4) Hodowanie gąsienic odbywa się w tak zwanych gąsieniczarniach. Do umieszczania gąsienic znajdują się obszerne rusztowania podzielone na poziome pułki z plecionki trzcinowéj lub z ram drewnianych powleczonych płótnem, które pokrywa się papiérem. Gąsienice umieszcza się na papiérze i dostarcza się im potrzebną ilość liści morwowych, które w piérwszych dniach powinny być drobno pokrajane. Jedwabniki odznaczają się żarłocznością i szybkim wzrostem; życie ich począwszy od wylęgnięcia aż do chwili w któréj zaczynają prząść, dzieli się (stosownie do zmiany skóry co cztery razy ma miejsce) na cztery naturalne, prawie sobie równe okresy. Po 30—32 dniach rozpoczyna się przędzenie. Po piérwszéj i drugiéj zmianie skóry należy stopniowo zwiększać ilość pokarmu, gdyż gąsienice po wypoczęciu po piérwszych trudach okazują coraz większą żarłoczność. 5) Przędzenie czyli zasklepianie się gąsienic. Skoro po czwartéj przemianie skóry zbliża się czas przędzenia, urządza się gąsienicom gniazda z chrustu brzozowego. Dojrzałe gąsienice przenosi się na talérzach do tak zwanéj przędzalni, rozdziela się je rękoma w chruście, na którym wyszukują sobie najwygodniejsze miejsce do przędzenia. Skoro gąsienica wyszukała stosowne miejsce do snucia kokonu i przytwierdziła piérwsze nitki (które się następnie ostrożnie wyskubuje i oddzielnie zbiera, jako osobny gatunek zwany pelą, z któréj w części składa się floret), zaczyna z siebie wydzielać ciało stałe białe lub zielone, które według P é l i g o t zawiéra znaczną ilość kwasu moczowego; następnie zaś płyn bezbarwny przezroczysty mocno alkaliczny, który jest roztworem 1,5 proc. węglanu potasu. Ta zagadkowa wydzielina wynosi 15—20 proc. ciężaru saméj gąsienicy. W 4 do 5 dniach kokony są już gotowe, zdejmuje się je z prętów dopiéro po upływie 8 dni, aby być pewnym, że wszystkie gąsienice ukończyły swoją robotę.

Pod względem chemicznym należy w nitce jedwabnéj rozróżniać właściwe włókno od substancyi, która je otacza. Właściwe włókno składa się w połowie z włóknika, który według nowszych badań S t ä d e l e r a, stoi w ścisłym związku z ciałami moczowemi i śluzem i posiąda te same własności chemiczne. Skład chemiczny fibroiny jedwabnéj wyraża się wzorem $C_{15}H_{23}N_5O_6$. Powłoka gumowa nazwana przez S t ä d e l e r a i C r a m e r a klejem jedwabnym lub serycyną, roz-

puszcza się częściowo w wodzie, z łatwością zaś w mydlinach i innych płynach alkalicznych. Serycyna ma wzór $C_5H_{25}N_5O_8$. Badania P. Bolley'a okazały, że w gruczołkach gąsienicy zawarte jest tylko jedno ciało, a mianowicie biała fibroina, która wychodząc pod postacią dwóch nitek, skutkiem działania powietrza, pochłaniając tlen i wodór utlenia się zewnętrznie i przechodzi w serycynę (kléj jedwabny). Jedwab' surowy zostawia po spaleniu małą ilość popiołu, Guinon znalazł w piemontskim jedwabiu surowym wysuszonym przy 100°, 0,64 proc. popiołu, który się składał z 0,526 proc. wapna i 0,118 proc. glinki i tlenniku żelaza. Mulder znalazł w 100 częściach jedwabiu surowego:

	żółtego z Neapolu	białego z Lewantu (almazyńskiego)
fibroiny	53,4	54,0
substancyi kleistéj . .	20,7	19,1
wosku, żywicy i tłuszczu	1,5	1,4
barwnika	0,05	—
białka	24,4	25,5

6) Zabijanie poczwarki w kokonach. Poczwarka pozostaje w kokonie 15—20 dni i zamienia się w motyla, który przegryza kokon i wylatuje. Kokony, które nie są przeznaczone do rozpłodu, nie należy pozostawiać samym sobie, gdyż motyl wyłażąc niszczy nitkę, a przegryzione kokony małą mają wartość. Należy zatém zabić poczwarkę znajdującą się w kokonie, co się uskutecznia za pomocą ciepła lub gorącéj pary wodnéj.

Przyrządzenie jedwabiu. Przyrządzenie jedwabiu, to jest przeprowadzenie kokonów w nitki, które mogą być użyte do szycia lub jako materyjał do tkania, dzieli się na sześć czynności, a mianowicie: 1) Sortowanie kokonów poprzedza rozwijanie z nich nitek. Czynność tę należy wykonywać z wielką starannością, gdyż tylko jednorodne gatunki mogą być korzystnie przerabiane. Sortowanie uskutecznia się nietylko *a*) dla oddzielenia białych kokonów od żółtych, lecz *b*) dla oddzielenia wszystkich uszkodzonych i wadliwych kokonów, które nie mogą być zwijane i służyć jedynie mogą na floret. Do takich należy nadto zaliczyć kokony spleśniałe, przez owady uszkodzone, przegryzione (w czasie wylotu motyli) i poplamione skutkiem gnicia poczwarek; wreszcie sortowanie ma jeszcze na celu *c*) zdrowe kokony na kilka gatunków porozdzielać, przyczém zwraca się głównie uwagę na cienkość i piękność nitki i na łatwość z jaką daje się rozwijać, aby przy rozwijaniu otrzymać o ile możności jednorodny jedwab'.

2) Motanie czyli przędzenie jedwabiu jest piérwszą czynością, któréj zadaniem jest otrzymanie nitki jedwabnéj z zabitych i przesortowanych kokonów. Czynność ta zasadza się na tém, że nitkę zwiniętą przez gąsienicę podczas przędzenia, rozwija się nanowo i nawija się na motewkę tak, że zamienia się w pasmo.

Ponieważ nić jedwabna jest cienką, bierze się ich zatém zwykle 3—10, a nawet aż do 20 i łączy się je podczas motania w jedną nić. To nawijanie byłoby bardzo łatwém, gdyby można wynaleźć początek, gdyby zwoje na kokonie nie były z sobą połączone ciałem lepkiém i gdyby wewnętrzna gęsta warstwa kokonu zwijaniu nie przeszkadzała. Reszta nitki daje się z łatwością rozwijać, skoro lepka powłoka zostanie gorącą wodą rozmiękczoną. Z podwójnéj nitki rozwiniętéj z kokona łączy się kilka razem w jedną. Rozmiękczona lepka substancyja sprawia, że po wyschnięciu pojedyncze nitki zostają silnie z sobą złączone bez najmniejszego skręcenia. Długość nitki rozwiniętéj z dobrze i normalnie wykształ-

conego kokonu wynosi 250—900 metrów. Chcąc zatém otrzymać długie pasma należy nitkę sztukować, t. j. kończącą się nitkę jednego kokonu połączyć z nitką nowego, przyczém nie należy zapominać, że nitka w tym samym kokonie nie jest wszędzie jednakiéj grubości i że na zewnątrz jest grubszą, skutkiem czego ilość kokonów, które się mają równocześnie nawijać, nie może pozostać stałą. Skoro wewnętrzna część kilku kokonów ma się nawijać, potrzeba aby robotnica wzmocniła nitkę, dodając świeży kokon. Jeden kokon daje 0,16—0,20, a najwyżéj 0,25 grm. jedwabiu surowego. Pod względem wagi liczą zwykle w przecięciu na 1 kilogr. jedwabiu surowego 10 kilogr. świeżo zabitych lub 7—8, a nawet 12 kilog. suchych kokonów. Zwinięty jedwab' nosi nazwę jedwabiu surowego. Nitka jedwabiu surowego powinna być okrągłą, gładką (wolną od węzłów i kosmyków) koloru białego połyskującego, równéj grubości, oraz nitki w paśmie nie powinny z sobą być zlepione. Ta część przędzy jedwabnika, która się nie daje nawijać, zowie się floretem. Przyrządzenie go zasadza się na oczyszczeniu, spulchnieniu, gremplowaniu, czesaniu i przędzeniu, które zupełnie odpowiada przędzeniu wełny lub bawełny. Przędzony jedwab' jest zatém rzeczywistą przędzą jedwabną.

3) Kręcenie czyli mulinowanie jedwabiu. Jedwab' surowy może dopiéro wówczas być użytym do haftu, do robót tkackich i pończoszniczych, kiedy kilka jego nitek zostanie w jedną złączone.

Główne gatunki kręconego jedwabiu są następujące: 1) jedwab' organsynowy służy za osnowę do materyj jedwabnych i otrzymuje się z najlepszych gatunków surowego jedwabiu. W tym celu zwija się nić surową z 3 do 8 kokonów, okręca się ją silnie w prawo i skręca się dwie takie nitki; 2) jedwab' trama na osnowy i do wyrobu sznurów jedwabnych, otrzymuje się z gorszych kokonów; zwija się zwykle od 3 — 12 kokonów. Trama jednonitkowa jest pojedynczą, skręconą nitką surowego jedwabiu; trama dwunitkowa składa się z dwóch nitek skręconych w lewo, lecz nie tak silnie jak w jedwabiu organsynowym; trójnitkowa z trzech i t. p. Jedwab' trama jest miększy niż organsynowy, skutkiem czego nitki jego wypełniają lepiéj tkaninę niż nitki okrągłe; 3) jedwab' marabout odznacza się tęgiém skręceniem, sztywnością i twardością. Otrzymuje się przez skręcenie trzech nitek najbielszego jedwabiu surowego, które się farbuje, a po farbowaniu jeszcze się raz skręca; 4) jedwab' poile jest pojedyńczą nitką jedwabiu surowego złożoną z kilku skręconych nitek kokonu, służy za podkładkę pod nitki złote, srebrne i t. p.; 5) jedwab' do szycia skręca się w rozmaity sposób z 3—22 kokonów; jedwab' do robót szydełkowych jest zupełnie do poprzedniego zbliżony, cokolwiek grubszy.

4) Oznaczanie cienkości jedwabiu (*Titriren*) i suszenie (*Conditioniren*) jedwabiu. Stopień cienkości (*titre*) jedwabiu surowego i kręconego oznacza się porównywając, ile razy pewna długość nitki zawartą jest w oznaczonym ciężarze. Długość nitki służąca za jednostkę, równa się 475 metrom. Jeżeli się zatém mówi, że jedwab' ma 10 grains, to znaczy, że ta waga odpowiada długości nitki 475 metrów; jedwab' mający 20 grains posiada tę samą długość 475 metrów, ale podwójną wagę, jest zatém dwa razy grubszy od piérwszego.

Jedwab' surowy lub kręcony zawiera zawsze znaczną ilość wilgoci, która nie może być ocenioną z pozoru. Zwykła ilość wody zawartéj w kupnym jedwabiu, wynosi w przecięciu 10—18 proc. W niektórych jednak razach zawiera jedwab' przeszło 30 proc. wody, a mimo to nie wydaje się być wilgotnym. Przy towarze tak drogim jak jedwab', jego stopień wilgotności jest nader ważnym w handlu, gdyż okoliczność ta może być powodem rozmyślnego lub mimowolnego oszukaństwa, a tém samém wielu nieporozumień, któreby szkodliwie odziaływały na handel jedwabiem. Chcąc zatém aby kupujący wiedział, ile w danym towarze zawartego

jest samego jedwabiu, suszy się go, t. j. odpowiednia władza wykonywa stosowną próbę i potwierdza urzędownie, ile jest w nim wody. Zakłady, w których wykonywują te próby, noszą nazwę s u s z a r ń (*Seidenconditioniranstalten*).

5) O c z y s z c z a n i e jedwabiu. Jedwab' surowy na kokonie pokryty jest właściwą powłoką powstałą z fibroiny wystawionéj na działanie powietrza. Powłoka ta zwana serycyną czyli klejem jedwabnym, jest przyczyną rozmaitych odcieni w barwie jedwabiu, jako też jego twardości, szorstkości i sztywności. W niektórych razach, jak do fabrykacyi pytlów, gazy, krepy i t. p własności te są nader pożądane; najczęściéj jednak należy jedwab' uwolnić od téj powłoki, a uskutecznia się to za pomocą oczyszczania. Jedwab' w taki sposób przyrządzony zowie się oczyszczonym czyli wygotowanym i posiada nietylko potrzebną miękkość i właściwy połysk, ale nadto podczas farbowania przyjmuje z łatwością wszystkie kolory.

Oczyszczanie jedwabiu dzieli się na trzy czynności, a mianowicie na:

1) odgumowanie,
2) gotowanie,
3) wykończanie.

Odgumowanie uskutecznia się w następujący sposób: mydło oliwne rozpuszcza się w ciepłéj wodzie, ogrzewa się roztwór do 85° C., jedwab' zaś w pasmach zawiesza się na kiju, pogrąża w kąpiel mydlaną i obraca się dopóty, dopóki nie zostanie dostatecznie pozbawiony swéj powłoki. Oczyszczony w ten sposób jedwab' wyjmuje się z kąpieli mydlanéj, wyżyma się, popłókuje wodą i suszy. Przez odgumowanie jedwab' traci stosownie do ilości powłoki i stosownie do ilości użytego mydła 12—25 proc. na swéj wadze. W tym stanie jedwab' może być farbowany na ciemno, jeżeli zaś chodzi o nadanie mu jasnych kolorów, to musi być wygotowany. W tym celu wkłada się 12—16 kilogr. odgumowanego jedwabiu do worków z grubego płótna i zanurza się je w podobną kąpiel mydlaną. W kąpieli pozostaje jedwab' przez półtoréj godziny, następnie się wyjmuje, wyżyma i płócze. Ostatnią czynnością przy czyszczeniu jest wykończenie, które ma na celu nadanie jedwabiowi lekkiego zabarwienia, a tém samém piękniejszego pozoru. Rozróżniają rozmaite rodzaje barwy białéj: chińską, lazurową, perłową i t. p. Piérwszą (z różowym odcieniem) otrzymuje się przeciągając jedwab' przez letnie mydliny zaprawione nieco orleanem. Odcieniu niebieskiego nabiéra jedwab' za pomocą indyga (roztwór szlamowanego indyga). Zupełne bielenie oczyszczonego jedwabiu uskutecznia się działaniem kwasu siarkawego (SO_2), albo wystawiając pasma jedwabiu w zamkniętych skrzyniach na wpływ palącéj się siarki lub traktując je wodnym rozczynem kwasu siarkawego. Ponieważ jedwab' przez czyszczenie traci wiele na wadze, jako też i na objętości, a surowy jedwab' rzadko kiedy może być wprost farbowany, to wytworzył się w praktyce gatunek pośredni zwany s o u p l e. Otrzymuje się on wystawiając pasma na działanie wrzącéj kąpieli wodnéj z bardzo małą ilością mydła (na 25 kilogr. jedwabiu 1 kilogr. mydła) lub roztworu soli gorzkiéj lub glauberskiéj zaprawionéj kwasem siarczanym. Przytém jedwab' traci na wadze 4—8—10 proc. Chcąc bielić surowy jedwab' nie pozbawiając jego naturalnéj sztywności, wytrawia się pasma przy temperaturze 20°—30° w mięszaninie kwasu solnego ze spirytusem. Płyn zabarwia się przytém zielono, a w miarę ciemnienia płynu jedwab' bieleje. Potém jedwab' należy wykręcić, opłókać wodą i wysuszyć. Strata na wadze wynosi przytém 2,91 proc. Po zobojętnieniu pozostałego płynu krédą, można za pomocą destylacyi odzyskać większą część spirytusu.

Wyrób jedwabnych tkanin. Wyrabianie t k a n i n j e d w a b n y c h w głównych zarysach odpowiada zupełnie tkaniu przędzy bawełnianéj, lnianéj i wełnianéj. Powiedzieliśmy wyżéj, że jedwabiu organsynowego używa się na osnowę, jedwabiu trama na wątek. Materyje mięszane mają wątek z przędzy bawełnianéj, wełnianéj,

z alpaki lub mohairu, osnowę zaś jedwabną. Częstokroć wątek lub osnowa, złożone są z kilku nitek skręconych, skutkiem czego tkanina staje się zbitą i gęstą nie będąc zbytecznie grubą. Materyje jedwabne wychodząc z warsztatu tkackiego są już gotowym towarem, należy je tylko złożyć i gładko wyprasować. Lżejsze gatunki atłasu i kitajki należy jednak gumować i walcować, w tym celu wypręża się tkaninę poziomo na dużéj ramie, przeciąga się za pomocą gąbki lewą stronę lekkim roztworem gumy tragantowéj, suszy się szybko i przepuszcza się przez kalander, którego żelazny walec rozgrzany jest rozpalonym trzpieniem. Ciężkim materyjom jedwabnym nadaje się za pomocą ciśnienia na zwilżoną powierzchnię, połysk falisty (morowy), materyje zaś aksamitne prasuje się (*gaufriren*) walcami żłobionemi, skutkiem czego tkanina nabiéra rysunku wklęsłego lub wypukłego.

Materyje jedwabne dzielą się na: 1) gładkie, 2) kiprowane, 3) wzorzyste, 4) gazy, 5) aksamity.

a) Do g ł a d k i c h jedwabnych materyj należą: 1) k i t a j k a, do któréj zaliczają cieńsze i grubsze, gładko utkane materyje, w których osnowa jest z jedwabiu organsynowego jednonitkowego, wątek zaś z tramy dwu do trzechnitkowéj; 2) g r o s (*Gros de Tours*, *Gros de Naples*) gęsta kitajkowa materyja, która utkana jest z szczególnie grubych nitek tak w wątku, jak w osnowie, skutkiem czego pokryta jest rodzajem regularnego ziarna lub, jeżeli grube nitki idą naprzemian z cienkiemi, wydaje się być żłobioną.

b) Do tkanin k i p r o w a n y c h zaliczają: 1) różne s e r g e n y (*Croisé Levantin*, *Drap de Soie*, *Bombasin*), w których ta strona jest dobrą, na któréj osnowa najwięcéj jest widoczną; 2) a t ł a s czyli s a t y n ze swemi odmianami, pojedynczy, podwójny, półatłas i atłas sergenowy.

c) Do materyi w z o r z y s t y c h należą wszystkie ozdobione figurami, kwiatami i t. p. (droguet, chagrin, satinet, ryps, adamaszek jedwabny, pequin).

d) Do materyi a k s a m i t n y c h zaliczają: 1) a k s a m i t p r a w d z i w y (strzyżony i nie strzyżony); 2) p l u s z.

e) Do g a z j e d w a b n y c h należą: 1) m a r l e; 2) s t r a m i n j e d w a b n y; 3) k r e p a; 4) g a z a n a p y t l e i 5) b a r e ż (tkanina jedwabna przezroczysta).

Nakoniec należy tu wyliczyć materyje mięszane, których zastosowanie z dniem każdym wzrasta. Łączenie lub mięszanie różnych włókien z sobą ma najprzód na celu zmięszanie materyjału tańszego i mniéj szlachetnego ze szlachetniejszym i droższym, w ten sposób, aby piérwszego nie można było dostrzedz, a tém samém, aby towar miał pozór jak gdyby był wyrobiony z lepszego. Chodzi tu o wyrabianie pozornie cennych tkanin po jak najniższych cenach. Prócz tego mięszanie rozmaitych włókien, jest powodem wielkiéj rozmaitości w tkaninach. Rozmaite odcienia w kolorze jedwabiu, wełny, alpaki, mohairu, bawełny i lnu, stosownie do własności przędzy i materyjału, właściwe zachowanie się nitek otrzymanych z tych materyjałów pod względem cienkości, tęgości, sprężystości i t. p., dozwalają na wytwarzanie licznych odmian w wyrobie tkanin.

Odróżnienie jedwabiu od wełny i roślinnych włókien. Przy ustawicznem mięszaniu jedwabiu z wełną lub jedwabiu z bawełną w przędzalnictwie i tkactwie potrzeba mieć sposób, za pomocą którego możnaby z łatwością odróżnić jedwab' od innych włókien. Podobnie jak przy badaniu włókien lnianych i bawełnianych, wszystkie sposoby zasadzają się na różnicy w zachowaniu chemicznem lub na różnicy w kształcie przy badaniu pod mikroskopem.

Co się tyczy odróżnienia włókien zwierzęcych (jedwabiu, wełny, alpaki) od roślinnych (lnu, konopi, bawełny), to zachowanie się względem potażu gryzącego jest zupełnie dostatecznem. Jedwab' i wełna rozpuszczają się zupełnie, włókna zaś roślinne

nie rozpuszczają się. Nitki jedwabne lub wełniane zbliżone do płomienia, zapalają się, wydzielają woń palących się piór i palą się dopóty, dopóki się je w płomieniu trzyma. Wysunąwszy je z płomienia gasną natychmiast, a na spalonym końcu pozostaje zwęglona massa, która jest więcéj zbita niż sama nitka. Nitki zaś lniane lub bawełniane palą się wciąż, nie tworzą zwęglonéj pulchnéj massy i nie wydzielają przykréj woni. Kwas azotny gęstości 1,2—1,3 zabarwia wełnę i jedwab' żółto, a nie daje żadnego zabarwienia na bawełnie lub lnie. Azotan tlenotlenniku rtęci barwi włókna zwierzęce jaskrawo czerwono, zabarwienie to za dodaniem siarków alkalicznych zamienia się na czarne; len i bawełna w tych warunkach nie ulegają żadnéj zmianie. Wodny roztwór kwasu pikrynowego zabarwia jedwab' i wełnę jaskrawożółto, nie wywołując żadnéj zmiany we włóknach roślinnych. Płyn bezbarwny, który się otrzymuje (według L i e b e r m a n n a) gotując roztwór fuchsyny w ługu alkalicznym, nie nadaje żadnego zabarwienia próbce wełnianéj lub bawełnianéj w nim zanurzonéj; lecz wyjąwszy następnie próbkę i opłókawszy ją zimną wodą, łatwo rozpoznać wełnę od bawełny: piérwsza nabiéra pięknego zabarwienia czerwonego, druga pozostaje niezmienioną. Częstokroć używają do wykrycia bawełny lub wełny w materyjach jedwabnych amonijakalnego tlenniku miedzi połączonego z nadmiarem amonijaku, w którym rozpuszcza się bawełna i jedwab' (najpiérw bawełna), wełna zaś nie ulega działaniu tego odczynnika. Jeżeli wełna zgremplowana lub przędzona jest w jednę nitkę z floretem, to można przez stopniowe działanie kwasu azotnego i amonijaku jedwab' zupełnie rozpuścić, podczas, gdy wełna nie zostaje zniszczoną; tym sposobem można nawet wykonać przybliżoną ilościową próbę obydwóch materyjałów. Także tlenek ołowiu sodowy (ołowian sodu) w roztworze wodnym może służyć do odróżnienia nitek wełnianych od jedwabnych. Piérwsze w zetknięciu z tym odczynnikiem czernieją skutkiem siarki zawartéj w wełnie, która wytwarza czarny siarek ołowiu, nitki zaś jedwabne nie zmieniają swéj barwy. Najlepszym odczynnikiem do odróżnienia jedwabiu od wełny jest nitroprusydek sodu, który dodany do roztworu wełny lub włosów w potażu gryzącym, wywołuje zabarwienie fijoletowe, roztwór zaś jedwabiu w czystym potażu gryzącym pozostaje niezmieniony.

Fig. 253.

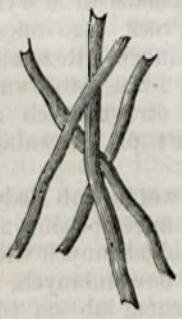


Fig. 254.



Fig. 255.



Pod mikroskopem z łatwością można odróżnić bawełnę od wełny i od jedwabiu. Cechą bawełny (porównaj str. 530) jest kształt płaski wstęgowaty jéj włókna, długa komórka widziana pod wodą jest zwykle skręcona około swéj osi śrubowato; najpewniejszą cechą wełny są jéj łuski ułożone w kształcie dachówki, które już przy 30-krotném powiększaniu przedstawiają się jako nieregularne, obok siebie leżące linije poprzeczne. Podczas gdy włókno bawełny składa się z jednéj komórki, włos wełny, jako też alpaki i mohairu—z wielu obok siebie leżących komórek, nitka jedwabna, podobnie jak nić z kokona gąsienicy lub pajęczyna jest stwardniałą wydzieliną. Nitka jedwabna (fig. 253) jest gładką, wałkowatą, bezkształtną, bez właściwego końca i wewnętrznéj szpary, szerokość nitki jest zwykle wszędzie jednakową. Powierzchnia jest połyskująca i tylko w wyjątkowych razach dostrzedz się dają małe wklęsłości i nierówności.

Chcąc nitkę jedwabną badać należy ją rozwłóknić na tafelce szklanéj, nakryć drugą tafelką i obserwować przy 120—200-krotném powiększeniu. Okrągłą połyskującą, stosunkowo wązką nitkę jedwabną bez wewnętrznéj szpary (figura 254 *S*) łatwo odróżnić od szerszéj, włóknistéj wełny (fig. 254 i 255 *W*) i od płaskiéj wstęgowatéj skręconéj bawełny (fig. 255 *B*). Pod mikroskopem można także z łatwością rozpoznać, czy nitka jedwabna (organsynowa lub trama) składa się z równolegle ułożonych nitek kokonowych, czy też jest kręcona (jak przędzony jedwab' floret). Pojedyncze gatunki jedwabiu rozpoznaje się najdokładniéj według cech podanych przez J. Wiesnera [1]).

Garbarstwo.

Zadaniem garbarstwa jest przeprowadzenie skóry surowéj (szczególnie z większych zwierząt ssących) w skórę wyprawną, która przy dostatecznéj mocy, giętkości i gibkości, tém się różni od surowéj skóry, że nie tak łatwo ulega gniciu i że albo zupełnie nie, albo dopiéro przy dłuższém gotowaniu w wodzie przechodzi w kléj. Proces przeprowadzenia surowéj skóry w wyprawną, pomimo najrozmaitszych środków używanych w praktyce, polega głównie na zasadzie fizycznéj. Według określenia Fr. Knappa, skóra wyprawiona w najogólniejszém znaczeniu tego wyrazu, jest skórą surową, w któréj odpowiedni środek zapobiega zlepianiu podczas wysychania się jéj włókien.

Do niedawnego czasu garbarstwo było prowadzone czysto empirycznie i dopiéro przez dokładną znajomość anatomii skóry i garbników, jak również przez zbadanie samego procesu garbowania, zbobyło racyjonalną podstawę. Wszystko co w tym względzie wiemy, zawdzięczamy przeważnie znakomitym badaniom Fr. Knappa, A. Reimersa i Rollet'a.

Właściwie garbarz nie przerabia skóry, lecz tylko za pomocą sposobów chemicznych i mechanicznych surową skórę pozbawia wszystkich jéj dodatkowych utworów. Garbarstwo w najogólniejszém przeto znaczeniu ma dwa zadania do wypełnienia: 1) zapobiedz, aby skóra o ile możności nie ulegała gniciu; 2) udzielić skórze takich własności, aby po wysuszeniu nie zamieniła się na massę rogowatą, lecz na tkankę wyraźnie włóknistą, nieprzezroczystą i mniéj lub więcéj giętką. Skóra posiadająca te własności, zowie się wyprawną (*gar*). Oczyszczanie (obnażanie) surowéj skóry, garbowanie i wykończanie, są czynnościami ważnemi przy wyprawie, lecz garbowanie (w ściślejszém znaczeniu) ma tu największą doniosłość.

[1]) Porównaj „Jahresbericht“ 1871, p. 721.

Właściwe garbowanie może być uskutecznione za pomocą różnych ciał organicznych i mineralnych, na wielką skalę jednak tylko niektóre z nich dają się korzystnie zastosować, a mianowicie:

1) kwas garbnikowy w garbarstwie zwykłém,
2) ałun i sól kuchenna w białoskórnictwie,
3) tłuszcze w wyrobie irchy.

Skóra zwierząt ssących, pominąwszy włosy, składa się z kilku warstw. Wierzchnia, nader cienka, włosami pokryta powłoka zwana naskórkiem (*epidermis*), jest nawpół przezroczystą i składa się z komórek żyjących. Do niéj się odnosi zewnętrzna, rogowa powłoka, która jest tkanką obumarłą i która skutkiem zużycia na powierzchni ciała, niszczeje i zostaje zastąpiona warstwą złożoną z komórek żyjących, napełnionych płynem i posiadających jądra, t. j. przez siatkę Malpighi'ego. Skóra ta służy do oddalania różnych wydzielin, jest organem zmysłu dotykania (*fleur*) na stronie zewnętrznéj (po stronie włosów) skóry. Nakoniec idzie daleko grubsza warstwa, która się już nie składa z komórek, lecz jest tkanką złożoną z bardzo wielkiéj liczby połączonych z sobą włókien. Warstwa ta stanowi właściwą skórę (*corium, derma*) i jest materyjałem dla garbarstwa. Pod właściwą skórą znajduje się warstwa tłuszczu (*panniculus adiposus*), która stanowi tak zwane liczko skóry. Włosy są wytworem naskórka i umieszczone są w skórze nie wprost, lecz w powłoce naskórka wchodzącéj głęboko we właściwą skórę.

Wszystkie składniki skóry, komórki naskórka, jako téż tkanka łączna skóry i tkanka warstwy tłuszczowéj mają tę wspólną własność, że w gorącéj wodzie pęcznieją, zamieniają się w ciało galaretowate, a po dłuższém gotowaniu przechodzą w kléj. Szybkość téj zmiany jest rozmaitą i zależy od gatunku skóry; skóry zwierząt wielkich i starszych wymagają pod tym względem nierównie więcéj czasu, niż skóry zwierząt małych i młodych. Włókna tkank łącznéj przez dłuższe działanie kwasu octowego zamieniają się w przezroczystą galaretę, nie tracąc swojéj piérwotnéj budowy. Podobnie zachowuje się rozcieńczony kwas siarczany i solny. Ługi alkaliczne rozpuszczają również włókna tkanki łącznéj. Włókna zaś same opierają się dłużéj działaniu kwasów i ługów alkalicznych. Woda wapienna lub barytowa nie zmienia morfologicznych własności tkanki łącznéj, spulchnia ją i ułatwia odosobnienie komórek włóknistych. Działaniem wody wapiennéj lub barytowéj ciała białkowate przechodzą do roztworu, a obecność ich w tkance łącznéj jest powodem zlepiania się komórek dostarczających kleju. Także rozcieńczone kwasy mineralne działają silnie na te ciała białkowate.

Na zachowaniu się komórek skóry, względem płynów alkalicznych i kwaśnych, opierają się w części przedwstępne czynności garbarskie. Proces zaś samego garbowania polega na zachowaniu się skóry względem czynników innego rodzaju. Włókna tkanki łącznéj łączą się podobnie, jak włókna roślinne i zwierzęce z kwasem garbnikowym, z rozmaitemi tlenkami metalicznemi, jako to z tlennikiem żelaza, glinu i chromu, nadto z utlenionym tłuszczem, tłuszczanami metalicznemi (nierozpuszczalnemi mydłami metalicznemi), wreszcie z kwasem pikrynowym, pininowym (z kalafonii) i innemi ciałami organicznemi. Zadanie wszystkich tych czynników jest osadzenie się na włóknach, takowych otoczenie, a tém samém zapobieżenie ich sklejaniu w czasie wysychania. Niektóre związki, jak kwas garbnikowy otaczają włókna w ten sposób, że zlepienie jest niemożliwém, a skóra po wyschnięciu, bez dalszéj pomocy staje się gibką; inne znów jak np. połączenia glinowe nie zapobiegają zlepieniu się włókien, a skóra po wyschnięciu jest zbitą i rogowatą; dopiéro przez rozciąganie włókna zostają od siebie oddalone i skóra nabiéra pożądanych własności.

I. *Garbarstwo zwykłe czyli czerwonoskórnictwo.*

Garbniki. Czerwonoskórnictwo czyli garbarstwo w ściślejszém tego słowa znaczeniu, którego zadaniem jest skórę surową przeprowadzić w skórę wyprawioną, używa jako materyjałów, ciał zawierających garbnik i skór surowych.

Co się tyczy roślin używanych przez garbarzy, to wszystkie zawierają ciała ściągające, zwane ogólnie garbnikiem, który jest różny w rozmaitych roślinach, lecz charakteryzuje się następującemi wspólnemi własnościami: oddziaływa kwaśno, smak ma ściągający, z solami tlenku żelaza daje zabarwienie czarne lub zielone, strąca roztwór kléju i cynchoniny i skórę surową zamienia w skórę wyprawną. Garbnik zawarty w dębiankach przechodzi pod wpływem kwasów lub fermentacyi w kwas galusowy, który nie jest przydatny do wyrobu skóry. Kwas garbnikowy zawarty w korze dębowéj nie zostaje rozłożonym w tych warunkach, w jakich się odbywa garbowanie, skutkiem czego materyjał ten nader jest ważnym w téj gałęzi przemysłu. Każdy kwas garbnikowy w przystępie powietrza wystawiony na działanie płynów alkalicznych (wody wapiennéj, potażu gryzącego, amonijaku), zostaje rozłożonym przy równoczesném tworzeniu się ciał próchnicowych (humusowych).

Pomiędzy roślinami, które zawierają dostateczną ilość garbnika i to w takich częściach, że mogą być korzystnie użyte do fabrycznego otrzymywania tego materyjału, piérwsze miejsce zajmuje dąb pospolity i dąb szypułkowaty (*Quercus robur* i *Q. pedunculata*), którego kora stanowi najważniejszy i niczém nie dający się zastąpić materyjał garbarski. Według obliczeń Th. Hartiga (1869 r.) przeszło 773,900 metrów sześciennych kory dębowéj odpowiadające objętości sześcianu, którego długość wynosiłaby 70 metrów, dostarczają rocznie garbarniom lasy niemieckie. Kora innych roślin zawierających garbnik (sumak, walonia, katechu i t.p.) służy również do powyższego celu, lecz cena jéj jest nader wysoka. Okoliczność ta, że dąb dostarcza najwięcéj garbnika, pochodzi nietylko ze znacznéj ilości i odpowiedniéj chemicznéj jakości kwasu garbnikowego dębowego i z jednostajnego rozprzestrzenienia lasów dębowych po całych niemal Niemczech, skutkiem czego koszta eksploatacyi są nader nizkie, lecz głównie że dąb jest drzewem nader pożytecznem, skutkiem czego otrzymywanie kory jest rzeczą uboczną przy uprawie lasów dębowych i co jest powodem, że właściciele mogą ją stosunkowo tanio sprzedawać. W zachodnich i południowych Niemczech znajdują się lasy dębowe, w których łamią korę w odstępach 9—15 letnich, aby tym sposobem otrzymać lepszą i cieńszą. Rozdrobniona kora nosi nazwę dębnicy garbarskiéj. Według oznaczeń E. Wolffa (w Hohenheim), w korze dębowéj znajdują się następujące ilości garbnika:

			wiek pni wyrażony w latach
w szorstkiéj korze z łubem . .	znaleziono	10,86% garbnika	41—53
„ warstwie łykowéj ze staréj kory	„	14,43— „	41—53
„ błyszczącéj korze	„	13,23— „	41—53
„ korze szorstkiéj i błyszczącéj .	„	11,69— „	41—53
„ warstwie łykowéj i korze błysz.	„	13,92— „	41—53
„ korze błyszczącéj	„	13,95— „	14—15
„ korze błyszczącéj	„	15,83— „	2—7

Kora sosnowa (zwykle z sosny pospolitéj, *Pinus sylvestris*) jest jednym z najlepszych materyjałów garbarskich, używanych najczęściéj na wyprawę skór na podeszwy. Korę zdziera się ze średnich i małych drzew zaraz po ścięciu. J. F e s e r znalazł w korze sosnowéj 5—15 proc. garbnika, zaś J. R. W a g n e r tylko 7,3 proc. W Styryi i górnéj Austryi używają zamiast kory sosnowéj kory jodłowéj (zawierającéj 4— 8 proc.), w Węgrzech i pograniczu wojskowém—kory olszowéj (zawierającéj 3—5 proc. garbnika), w Zjednoczonych Stanach północnéj Ameryki—kory z jodły kanadyjskiéj (*Abies canadensis*) [1]). Kora z wiązów (z 3—4 proc. garbnika), z młodych dzikich kasztanów (zawierająca około 2 proc. garbnika) i kora bukowa znajdują niekiedy zastosowanie w garbarstwie. Wiele gatunków wierzby szczególnie młode gałązki, dostarczają kory (która zawiera 3—5 proc. garbnika) bardzo dobréj do garbowania skóry, a szczególnie tak zwanéj duńskiéj. W Rossyi używają do wyrobu juchtu kory rokicinowéj. W Tasmanii i nowéj południowéj Walii używają według J. W i e s n e r a kory akacyi (ostostręczyny), a mianowicie z *Acacia dealbata*, *Ac. melanoxylon*, *Ac. lasiophylla* i *Ac. decurrens*. Z wielu roślin krajowych zawierających garbnik najodpowiedniejszą zdaje się być rdest wężownik (*Polygonum bistorta*), który według badań C. F r a a s' a ma zawierać 17—21 proc. (?) garbnika; 1 hektar dawałby zatém 13—15 centnarów garbnika. W każdym jednak razie uprawa takiéj rośliny zmniejszałaby nietylko powierzchnię mogącą służyć pod zboże, lecz nadto obciążonąby była kosztami produkcyi, które są prawie żadne przy korze dębowéj.

Sumak. Obok kory dębowéj i sosnowéj ważnym materyjałem garbarskim jest sumak sprowadzany w znacznéj ilości z Syryi i południowéj Europy, a w nowszych czasach z Ameryki północnéj i Algieru. Materyjał ten składa się z liści i krzewu zwanego sumakiem garbarskim (*Rhus coriaria* i *Rh. typhina*), który rośnie dziko i sztucznie uprawianym bywa. Świeże pędy korzeniowe sadzi się w czerwcu, a po trzech latach roślina jest już tak rozwiniętą, że można przystąpić do zrywania liści. Zerwane liście suszy się, a następnie obija za pomocą kijów. Następnie miażdży się je pomiędzy kamieniami młyńskiemi, przesiéwa, pakuje w worki i puszcza się w handel. Sumak znajduje się w handlu w stanie proszku dość grubego, barwy żółto-zielonéj lub szaro-zielonéj. Obok małych ilości kwasu galusowego zawiera on 12—16,5 proc. kwasu garbnikowego, który zbliżony jest do taniny z galasówek, nie jest zaś z nią identyczny, jak to S t e n h a u s e i B o l l e y utrzymywali. W sumaku długo przechowywanym, garbnik skutkiem fermentacyi przechodzi po większéj części w produkt drugorzędny. Obok kwasu garbnikowego znajduje się jeszcze w sumaku barwnik żółty, który zdaje się być identyczny z kwercytryną.

Oprócz zwykłego sumaku znany jest jeszcze w handlu sumak nieprawdziwy czyli wenecki, materyjał ten składa się ze zmielonych i zmiażdżonych liści, gałązek i kory (*Rhus costinus*). Roślina ta udaje się szczególnie w Banacie, pograniczu wojskowém, Siedmiogrodzie, Illyryi, a nawet w okolicach Wiednia. Największą ilość sumaku weneckiego spotrzebowują do garbowania skóry w Węgrzech i Turcyi. W Tyrolu używają tego proszku znanego pod nazwą „r a u s c h."

Dividivi. Innym materyjałem garbarskim są tak zwane d i v i d i v i lub l i b i d i b i. Są to w ∞ skręcone, 6 centimetrów długie, nieco chropowate, czerwono-brunatne strączki, zawierające nasienie gładkie, połyskujące, barwy oliwkowéj. Dividivi pochodzi z drzewa zwanego brezylką garbarską (*Caesalpinia* lub *Poinciania coriaria*), które rośnie w Caraccas, Maracaibo i na kilku wyspach Antyl-

[1]) W wyciągu hemlokowym, który sprowadzają z Ameryki do Europy, N e s s l e r (1867) znalazł 14,3 proc. kwasu garbnikowego.

skich. Hiszpanie piérwsi w roku 1768 przywieźli je do Europy i zaczęli je używać w garbarstwie w miejsce knopru. Garbnik zawarty w zewnętrznéj powłoce strączków (M ü l l e r znalazł w strączkach przeszło 49 proc., H. F l e c k 32,4 proc., J. R. W a g n e r 19—26 proc.) czyni dividivi użytecznym, lecz zbyt drogim materyjałem w garbarstwie. Garbnik zawarty w dividivi jest zupełnie różnym od garbnika zawartego w dębiankach. Według H a r w e y'a próbowano zastąpić w farbierstwie dębianki przez dividivi, lecz wielka ilość śluzu w nich zawartego stanęła pod tym względem na przeszkodzie. Zbliżonym do dividivi jest bablah czyli dębianki indyjskie; są to strączki ostostręczyny *Acacia Bambolah*, rosnącéj w Indyjach wschodnich. W handlu rozróżniają kilka gatunków, które pochodzą z *Acacia arabica*, *Ac. cineraria* i *Ac. Sophora*. H. F l e c k znalazł w bablahu 20,5 proc. garbniku; próby zaś J. R. W a g n e r a wykazały tylko 14,5 proc. Algarobila, są to torébki nasienne (częstokroć zmięszane z korą) rośliny *Prosopis pallida*, rosnącéj w Chili, któréj próbowano w Anglii używać w garbarstwie. Pochodzące z Indyi wschodnich myrobalamy (owoce *Terminalia citrina*, wyżycy cytrynowéj, *T. Bellirica* i *T. Chebula*) zawierają za mało garbnika, aby mogły być korzystnie w garbarstwie użytemi.

Dębianki. Dębiankami nazywamy kuliste narośla powstałe na młodych gałązkach i szypułkach liściowych różnych gatunków dęba, a szczególnie *Quercus infectoria*, przez ukłócie samicy owadu zwanego galasówką alepską (*Cinips gallae tinctoriae*). Owad kładzie jajka w otwór powstały przez ukłócie, w około którego przez wpływ soków, jako téż przez rozszerzenie gruczołków tkanki komórkowéj, powstają chorobliwe narośla, w których się jajka wylęgają. Dębianki zbiera się w rozmaitych stopniach ich rozwoju, a mianowicie przed rozwinięciem się zupełném owadu, kiedy dębianki zawierają najwięcéj kwasu garbnikowego, następnie kiedy rozwinięty owad zaczyna swą skorupę przebijać, a wreszcie kiedy wszystkie dębianki są zupełnie próżne i suche. Skutkiem tego rozróżniają trzy gatunki dębianek: czarne, zielone i białe. Czarnemi i zielonemi dębiankami nazywają narośla zebrane wtedy, kiedy galasówka nie była zupełnie rozwiniętą i zginęła w dębiance; skutkiem tego takie dębianki nie są zewnątrz dziurawe, lecz wewnątrz zawierają kulisty rdzeń składający się z jasno-brunatnego proszkowatego ciała, w środkowym zaś dołku umieszczona jest zaschnięta poczwarka. Dębianki są zwykle kuliste, i u góry, rzadziéj zaś na bokach pokryte nieregularnemi garbami, zresztą są gładkie, ciemno zielone, jakby pyłem pokryte, garby są zwykle jasno-brunatne. Białe lub żółte dębianki zostały zebrane po rozwinięciu się i wydobyciu galasówki, w przecięciu są one większe i bardziéj gębczaste i różnią się od poprzednich swoją barwą czerwonawą lub brunatno-żółtawą; wewnątrz znajduje się nietylko wydrążenie, ale mały okrągły otworek, który prowadzi z obwodu dębianki aż do wydrążenia. Chociaż dębianki tworzą się na dębach wszystkich krajów europejskich, zbierają je jednak tylko w południowych, gdyż krajowe zawierają 3—5 proc. garbnika: v. F e h l i n g znalazł w dębiankach alepskich 60—66 proc., H. F l e c k 58,71 proc. garbnika, a oprócz tego 5,9 proc. kwasu galusowego. Kwas garbnikowy z dębianek czyli tanina ma według badań M u l d e r a, H. H l a s i w e t z a i H. S c h i f f a wzór $C_{14}H_{10}O_9$. Przejście taniny w kwas galusowy, zdaje się polegać na prostém łączeniu się z wodą:

$$\underbrace{C_{14}H_{10}O_9}_{\text{tanina}} + H_2O = 2\underbrace{C_7H_6O_5}_{\text{kwas galusowy.}}$$

W knoprach, które zbliżone są do dębianek należy odróżnić dwa rodzaje, a mianowicie: nienaturalne czyli właściwe i naturalne czyli wschodnie. Nienaturalne (chorobliwe) knopry są podobnie jak dębianki brunatnemi narośłami dębu, które

powstają przez ukłócie galasówki żołędziowéj (*Cynips quercus calycis*) z tą jednak różnicą, że się nie tworzą na gałązkach i szypułkach liściowych, lecz z soku młodych żołędzi (nie zaś z kielichów owocowych jak piérwéj mniemano). Otaczają one zwykle żołądź z boku, rzadziéj w około. Knopry znajdują się w handlu w kawałkach nieforemnych, nierównych, koloru brunatno-żółtego aż do wielkości orzecha laskowego; po jednéj stronie dostrzedz można uszkodzoną żołądź, z któréj knopr powstał lub jeżeli takowéj brak, to widzieć można utworzone przez nią miseczkowate zagłębienie. Knoprów zbierają najwięcéj w Węgrzech, Morawii, Slawonii, Styryi i Krainie, zkąd rozchodzą się po wielu garbarniach. Zawierają one 45 proc. garbnika. Knopry obok kory dębowéj znajdują często zastosowanie do garbowania skóry na podeszwy i faledrowéj, którym udzielają pięknego brunatnego zabarwienia. Od kilku lat wprowadzono także do handlu wyciąg (ekstrakt) knoprowy. Knopry naturalne czyli fizyologiczne (*Valonia*), nie są naroślami powstałemi przez ukłócie owada, lecz naturalnemi kielichami owocowemi *Quercus aegilops* i *Valonia camata*, które rosną na wyspach greckich, w Azyi Mniejszéj i Syryi. Duże kielichy charakteryzują się odstającemi, tępemi lub śpiczastemi, grubemi łuskami; w handlu znajdują się bez lub z żołędziami, w ostatnim razie są ciemniejsze. Garbnika zawierają 40—45 proc. J. R. Wagner znalazł w mączce otrzymanéj przez zmielenie żołędzi raz 19 drugi raz 27 proc. garbnika. Cameron wykrył (1871 r.) w walonii ze Smirny 31,6%, a w greckiéj 31,12% garbniku; Evans znalazł zaś tylko 20,47—22,92 proc. garbniku. Łuski z kielichów walonii znane są w handlu pod nazwą drillot, zawierają one więcéj garbnika niż sama walonia. Rothe znalazł w nich 43—45 proc. garbniku. Garbnik zawarty w walonii zupełnie jest różny od garbnika dębiankowego i zdaje się być bardzo zbliżonym do garbnika sumakowego [1]).

Chińskie dębianki. Zaliczyć tu jeszcze wypada tak zwane chińskie dębianki, które od roku 1847 weszły do handlu z Chin, Japonii i Neapolu. Są to narośla pęcherzykowate, powstałe na sumaku japońskim *Rhus javanica* i na *Rh. semialata* przez ukąszenie mszycy chińskiéj (*Aphis chinensis*). Mają one kształt podłużno-walcowaty lub spłaszczony, także są gruszkowate, kuliste, a powierzchnia ich pokryta żółto-szarą pilśnią, posiada garby i kolce. Długość tych dębianek jest rozmaitą, od 3—10 centimetrów, grubość zaś wynosi 1,5—4 centim., ściany ich są cienkie, rogowate, przezroczyste i kruche. Chińskie dębianki odznaczają się obfitością garbnika, zawierają bowiem 60—70 proc. Garbnik z nich dostarcza kwasu galusowego.

Katechu. Od pięćdziesięciu lat używają w garbarstwie zamorskich wyciągów garbnika, które od dawna w medycynie znalazły zastosowanie pod nazwami: katechu i kino. Katechu czyli kachon otrzymuje się przez wygotowanie drzewa rdzeniowego z *Acacia catechu* (ostostręczyny cierpnianéj) w Indyjach wschodnich, Bengalu i Koromandelu i odparowanie wywaru do suchości. Ten gatunek katechu (bombajski) znajduje się w handlu pod postacią kawałków nierównéj wielkości, nieregularnych, często kwadratowych, u spodu gładkich, u góry zaś nieco sklepionych. Kawałki te pokryte są liśćmi palmowemi. W rozłamie posiadają połysk tłusty barwy brunatnéj lub czarno-brunatnéj. Drugi gatunek katechu (bengalski) pochodzi z orzechów *Areca catechu* i znajduje się w handlu pod postacią bryłek, które powierzchownie są brunatno zabarwione, wewnątrz zaś posiadają warstwy jaśniejsze i ciemniejsze, przytém są one dość ciężkie i mocne. Podobnym do katechu jest gambir. Jest to wyciąg otrzymy-

[1]) Do Triestu w 1871 r. wwieziono: z Włoch 1,428 cntr., z Turcyi 180,436 centnarów, z Grecyi 73,659 cntr.

wany na Sumatrze, Singapore, Malacce, a szczególnie na wyspie Bintang z liści i cienkich gałązek *Uncaria Gambir* (czepoty gambirowéj). W handlu znajduje się gambir w kawałkach małych, sześciennych, lekkich, dających się łatwo proszkować, koloru cynamonowego. Gatunki katechu zawierają 40—50 proc. właściwego kwasu garbnikowego (kwas katechu garbnikowy, któremu według J. L ö w e odpowiada wzór $C_{15}H_{14}O_6$), a oprócz tego inny jeszcze kwas (katechusowy wzoru $C_{16}H_{14}O_6$), który jednak, o ile się zdaje, w procesie garbowania żadnego nie bierze udziału.

Kino. K i n o (ściągla) jest materyjałem garbarskim zbliżonym do katechu, jest to zaschnięty sok różnych roślin, a mianowicie:

kino afrykańskie	z *Pterocarpus erinaceus*,
„ wschodnio-indyjskie	z „ *Marsupium*,
„ „ „	z *Butea frondosa* (barwogni gałęzistéj),
„ zachodnio-indyjskie	z *Coccolaba uvifera* (rozdestnicy groniastéj),
„ nowo-holandzkie	z *Eucalyptus resinifera* (rozdrębu żywicznego).

Kino tworzy zwykle małe, śpiczaste, kruche kawałki, które łatwo dają się rozcierać na brunatno-czerwony proszek. Smak ma najprzód ściągający, a następnie słodkawy, we wrzącéj wodzie i spirytusie rozpuszcza się zupełnie, tworząc płyn barwy krwistéj. F. A. F l ü c k i g e r (1872) okazał, że zawiera 30—40 proc. kwasu garbnikowego, podobnego do kwasu katechu garbnikowego, a prócz tego małe ilości kwasu oksyfenowego (*Brenzcatechin*, *Dioxybenzol*). Katechu i kino używają się szczególnie przy pospiesznych sposobach garbowania.

Oznaczanie wartości garbnikowych materyjałów. Ponieważ wartość materyjału garbarskiego zawisła od ilości kwasu garbnikowego, ważną jest zatém rzeczą posiadać sposoby wykrywające w przybliżeniu ilość tego składnika. Kwas garbnikowy zupełnie w wodzie rozpuszczalny, może być łatwo strącony za pomocą rozmaitych odczynników: tak np. za pomocą kleju, skóry zwierzęcéj, octanu miedzi, octanu żelaza, alkoloidów (cynchoniny, chininy); roztwór zaś nadmanganianu potasu zupełnie go rozkłada. Na tych własnościach kwasu garbnikowego zasadza się jego oznaczenie: 1) kwas garbnikowy strąca się kléjem lub skórą zwierzęcą; a) skórę waży się przed i po doświadczeniu, przybytek na wadze wykazuje ilość kwasu garbnikowego (D a v y); b) kwas garbnikowy strąca się mianowanym roztworem kléju (v. F e h l i n g); c) tenże kwas strąca się roztworem kléju zaprawionego ałunem (G. M ü l l e r); d) oznacza się ciężar właściwy roztworu zawierającego garbnik za pomocą areometru, oddziela się kwas garbnikowy za pomocą skóry i oznacza się znów ciężar właściwy, a ubytek w ciężarze właściwym jest proporcyjonalny do ilości garbnika zawartego w pierwotnym płynie (C. H a m m e r); 2) kwas garbnikowy strąca się octanem miedzi i stosunek kwasu garbnikowego do tlenniku miedzi w osadzie oznacza się: a) objętościowo (H. F l e c k) lub b) przez zważenie tlenniku miedzi (E. W o l f f); 3) ilość kwasu garbnikowego oznacza się za pomocą mianowania octanem żelaza (R. H a n d t k e); 4) kwas garbnikowy oznacza się także rozkładając go mianowanym roztworem nadmanganianu potasu (L ö w e n t h a l); 5) strąca się kwas garbnikowy za pomocą cynchoniny, z roztworów zaczerwienionych nieco fuchsyną. Do strącenia 1 gramu kwasu garbnikowego dębowego potrzeba 0,3715 gramów cynchoniny, co odpowiada 4,523 gramom krystalicznego obojętnego siarczanu cynchoniny (R. W a g n e r). Żaden z tych sposobów niewyłączając podanego przez C. N e u b a u e r a (który ściśle biorąc jest tylko odmianą metody L ö w e n t h a l a), nieodpowiada w zupełności praktycznym wymaganiom garbarstwa.

Skóry. Chociaż ogólnie skóry wszystkich zwierząt czworonożnych mogą być użyte w garbarstwie, jednakże zbyt małe ich rozmiary lub zastosowanie w kuśnierstwie wyklucza znaczną ich liczbę. Piérwsze miejsce pomiędzy skórami używanemi w garbarstwie zajmują skóry z bydła rogatego; mniéj dobre i trwałe są skóry końskie i ośle. Doświadczenie okazało, że moc skóry zależy nietylko od rodzaju zwierzęcia ale także od jego sposobu życia, skutkiem tego skóra z bydła dzikiego jest mocniejszą od skóry z bydła swojskiego; ta zaś jest mocniejszą lub słabszą stosownie do tego, czy bydło hodowane było na paszy, czy téż w stajni. Grubość skóry tego samego zwierzęcia jest bardzo zmienną; w środku grzbietu i na głowie częstokroć jest dwa razy tak grubą, jak na brzuchu. U mniejszych zwierząt różnica w grubości skóry jest mniéj wyraźną; u owcy utrzymują, że jakość i grubość skóry jest zależną od grubości runa w czasie strzyży; im grubsza i dłuższa wełna, tém cieńsza i słabsza skóra, ponieważ części służące do utworzenia i wyżywienia włosów, nie brały udziału w odżywianiu skóry.

Najgrubsze i najzbitsze skóry na podeszwy i obuwie są wołowe i bycze; w stanie surowym, niewyprawione noszą nazwę surowców skórzanych (*grüne Häute*). Do garbarń przywożą je albo niesuszone z najbliższych rzezalni (świéża skóra wołowa wprost od rzeźnika waży 25—30 kilogramów, przez wysuszenie traci więcéj niż połowę na wadze) lub wysuszone z dalszych okolic. Suche skóry są rozmaite, z Buenos-Ayres są tylko suszone, z Bahia i Fernambuk są suszone a w części solone, inne wreszcie są wędzone. Cieńsza, mniéj zbita, jest skóra krowia, przerabianą bywa na cienkie letnie podeszwy; najgrubszych skór krowich dostarczają płaszczyzny południowo-amerykańskie; używają tych skór, jak już wzmiankowaliśmy, na lżejsze podeszwy, na skóry wierzchnie i t. p. Skóry cielęce są cieńsze od krowich lecz grubsze od innych, po wygarbowaniu dają skórę bardzo ciągłą, miękką i giętką, używaną szczególnie na obuwie (*Fahlleder*); skóry zaś wołowe (podeszwowe lub funtowe) znajdują zastosowanie tam, gdzie chodzi o większą grubość. Skóry końskie są cienkie i dają materyjał używany prawie wyłącznie do wyrobów rymarskich. Skórki owcze są słabe, farbowane lub nie, używane bywają do robót introligatorskich. Skórki jagnięce i koźle przerabiają na rękawiczki, skóry zaś z dorosłych kóz są najlepszym materyjałem na safijan, mianowicie na *maroquin*. Skóry z jeleni, sarn i dzikich kóz przygotowane przez białoskórników używają się na rozmaite wyroby. Świnie dają skórę cienką, bardzo mocną, szczególnie używaną na siodła. Skóra z psów morskich jest bardzo ciągłą, skutkiem czego używają jéj szczególnie do obszywania wyrobów siodlarskich.

Czynności garbarskie. Pojedyncze czynności w garbarstwie dadzą się sprowadzić do trzech następujących: A. oczyszczanie skóry po stronie miazdry i liczka czyli obnażanie skóry; B. właściwe garbowanie i C. wykończanie wygarbowanéj skóry, przezco dopiéro staje ona się gotowym towarem. Te trzy główne czynności dzielą się znów na następujące prace:

A. Oczyszczanie skóry:
1) moczenie skór,
2) oczyszczanie miazdry,
3) oczyszczanie liczka,
4) bajcowanie oczyszczonéj skóry.

B. Garbowanie, które się uskutecznia przez wkładanie do dołów lub za pomocą dębnika (garbnika w roztworze), lub za pomocą szybkich sposobów garbowania.

C. Wykończanie wygarbowanéj skóry, przezco rozumieć należy wszystkie roboty, za pomocą których skóra nabiera większéj zbitości, piękniejszego groszku,

lepszego pozoru po stronie miazdry, większéj jednostajności w grubości, znaczniejszéj giętkości i t. p.

A. Oczyszczanie skóry. 1) Moczenie skóry ma nietylko na celu jednostajne rozmiękczenie i wyciągnięcie tak, że można ją dowolnie giąć bez tworzenia fałdów, lecz nadto usunięcie resztek mięsa i krwi z miazdry. Przy świéżych skórach wystarcza już jedno lub dwudniowe leżenie w bieżącéj wodzie lub tam, gdzie jéj niéma w urządzonych na ten cel kadziach, aby usunąć krew i wszelkie nieczystości; skóry zaś suszone, a szczególnie solone i wędzone należy pozostawiać w wodzie przez 8—10 dni, przyczém należy je tak przytwierdzać, aby kierunek włosów przeciwny był kierunkowi wody, skutkiem czego woda skuteczniéj działa na ich powierzchnię. W czasie namaczania wyjmuje się skóry dwa razy dziennie z wody i wkłada się je napowrót.

Oczyszczanie miazdry. Skoro skóra jest dostatecznie zmiękczoną, przystępuje się do czynności 2) oczyszczania miazdry. W tym celu kładzie się skórę stroną włosów (liczkiem) na dół, na koziołek złożony z pół okrągłéj kłody, która jednym końcem spoczywa na ziemi, drugim zaś przytwierdzoną jest do krzyżowéj podstawy. Skrobadło składa się z noża o tępém ostrzu zakrzywionego na grzbiecie i opatrzonego dwoma drewnianemi rękojeściami. Robotnik staje przed koziołkiem, a trzymając skrobadło w obydwu rękach, zeskrobuje skórę z góry na dół, wyciskając nietylko tym sposobem wodę, lecz wyciągając skórę jednostajnie i uwalniając ją od resztek mięsa i tłuszczu, jako też od naczyń i nerwów znajdujących się w delikatnéj tkance na miazdrze.

Po piérwszém oskrobaniu wkłada się znów skórę na 24 godzin do wody, skrobie się znowu, moczy się raz jeszcze przez kilka godzin, opłókuje się, a wreszcie uderza się nią o koziołek i zawiesza, aby woda ściekła. Aby ułatwić rozmiękczenie, a tém samém oczyszczenie miazdry, zamiast moczyć, skrobać i płókać, foluje się skóry świéżą wodą, albo w zwykłym foluszu lub w kadziach zakopanych w ziemię za pomocą drewnianych stęp. Tym sposobem można skóry oczyścić w przeciągu 2—3 dni, do czego, używając zwykłego sposobu, potrzebaby było 8—10 dni.

Oczyszczanie skóry od strony włosów. 3) Oczyszczanie skóry od strony włosów ma na celu oddzielenie właściwéj skóry od leżącego na niéj naskórka i przytwierdzonych do niego włosów. Włosy przytwierdzone są tak silnie do naskórka, że ich nie można wyskubywać bez rozerwania, golić włosów także nie można, gdyż korzonki nie zostają tym sposobem oddalone, przezco skóra nie nabrałaby pożądanéj powierzchowności. Z tego powodu używają w garbarstwie różnych czynności przygotowawczych, jako to wapnowania i pocenia (fermentacyi), których zadaniem jest naskórek należycie rozmiękczyć. Usuwając zatém włosy z wapnowanych lub przepoconych skór, zdziera się głównie naskórek z właściwéj skóry. Włosy tu ułatwiają tę czynność.

Powiedzieliśmy już wyżéj, że oczyszczone od strony miazdry i rozmiękczone skóry mogą być do odwłoszenia w rozmaity sposób przygotowane, a mianowicie: a) przez pocenie, b) przez wapnowanie, c) przez traktowanie rusmą i związkami siarki z wapniem.

a) Przy grubych skórach przeznaczonych na podeszwy używają pocenia, jako przygotowawczéj czynności, gdyż wapno czyniłoby je twardémi i kruchémi, bo nie można go całkowicie z nich usunąć. Pocenie jest rodzajem rozkładu wilgotnéj skóry skutkiem poczynającego się gnicia, które jednak należy ograniczyć do naskórka i torébek włosów, jako też do części obcych i zanieczyszczeń skóry. Najprzód składa się skóry nasoliwszy solą kuchenną lub napoiwszy octem

drzewnym, liczkiem na wewnątrz, a następnie układa się je warstwami do skrzyni opatrzonéj wiekiem, w ciepłém miejscu. W krótkim czasie temperatura podnosi się i woń amonijakalna czuć się daje, poczém szybko następują zjawiska gnicia. Skoro to nastąpi, odwłasza się na koziołku najprzód skóry, z których włosy z łatwością dają się usunąć. W większych garbarniach używają zamiast skrzyń, dużych szczelnie zamkniętych izb, których temperaturę utrzymuje się stale przez opalanie wprost lub za pomocą pary wodnéj lub też przez ogrzewanie wodą ogrzaną na 30°—50° C. Aby zapobiedz możliwemu uszkodzeniu saméj skóry, pocenie odbywa się na zimno i w tym celu wkładają skóry do murowanych lub cementem wyłożonych dołów, na dnie których znajduje się drewniany kanał, przez który woda odpływać, powietrze zaś dochodzić może. Temperaturę u spodu należy utrzymywać 6° – 12° C. Pod dachem w wodociągu krąży zimna woda, któréj część spływa bezustannie do dołu, nasycając powietrze w nim zawarte wilgocią. Po 6—12 dniach następuje spulchnienie, chociaż najmniejszych śladów gnicia dostrzedz nie można.

b) Przy skórach lżejszych nie przeznaczonych na podeszwy używają zwykle wapnowania. Działanie mléka wapiennego na skórę ma nietylko na celu oddalenie włosów, ale nadto zmydlenie zawartego w skórach tłuszczu. Utworzone tym sposobem mydło wapienne jest wprawdzie w wodzie nierozpuszczalne, lecz może być łatwo usunięte za pomocą następujących czynności, które są częścią mechanicznéj a częścią chemicznéj natury. Doły wapienne, w których uskutecznia się wapnowanie, są to kadzie wpuszczone w ziemię, które do $^3/_4$ napełnione są mlékiem wapiennem. Skóry ubija się w kadziach w ten sposób, aby zupełnie pokryte były płynem. Zwykle używa się 3 — 5 kadzi, z których każda następna zawiera większą ilość wapna od poprzedniéj. Mléko wapienne należy w kadzi mięszać i skóry dwa razy dziennie wyjmować i ubijać. Dopiéro po upływie 3—4 tygodni skóry wyjmują się z dołu.

c) Bardzo cienkie skóry małych zwierząt nie znoszą ani pocenia, ani też wapnowania; aby je uwolnić od włosów, smaruje się je tak zwaną rusmą, t. j. rodzajem maści złożonéj z 1 cz. auripigmentu (siarku arsenu) i 2—3 części gaszonego wapna. Po użyciu tego środka włosy zostają tak dalece rozmiękczone, że je można za pomocą skrobadła z łatwością usunąć. B ö t t g e r okazał, że siarek wapnia może zupełnie rusmę zastąpić, a tém samém korzystnie w garbarstwie być użytym. Wapno używane do oczyszczania gazu oświetlającego z węgli kamiennych, zwane wapnem gazowém, zawiera obok cyjanku wapnia znaczną ilość siarku wapnia. Próby uskutecznione w nowszych czasach z tym materyjałem okazały, że może być bardzo korzystnie użytym do odwłaszania, bo daje skórę mocniejszą, ciągłą, pięknego pozoru i chciwie pochłaniającą garbnik.

Usuwanie włosów. Gdy skóry zostaną jednym z tych sposobów traktowane, wymywa się je i kładzie kilka na koziołku liczkiem do góry, a robotnik suwając pod włos skrobadłem pozbawia skórę włosów. Czynność ta nosi nazwę g o l e n i a. Jeżeli włosy za silnie jeszcze się trzymają, co się często przy ciężkich skórach zdarza, to robotnik posypuje skórę drobnym piaskiem, skutkiem czego skrobadło może łatwiéj chwytać. Część twardszych włosów przy grubych skórach, która się tym sposobem usunąć nie daje, oddala się za pomocą dużego, ostrego noża. Po skończoném goleniu moczy się skóry, następnie obija się na szerokim koźle po stronie liczka, miazdrę zaś zeskrobuje się prostym, dużym, ostrym nożem przygniatając nim płasko skórę; przytém zbiera się pozostałe jeszcze resztki mięsa bez uszkodzenia saméj skóry. Przez odwłaszanie i golenie sucha skóra traci w przecięciu 10—12 proc. na wadze.

4) Bajcowanie oczyszczonéj skóry. Czynność ta ma najprzód na celu oddalanie ze skóry wapna, które zawarte jest w niéj pod postacią mydła, węglanu, lub białkanu (albuminatu) wapna, a następnie spulchnienie właściwych włókien skórnych drogą endosmozy lub dializy, skutkiem czego płyn garbnikowy łatwiéj może skórę przesiąknąć. Po skończeniu zatém robót przygotowawczych, poddaje się skóry działaniu zaprawy (bajcy), którą się otrzymuje przez kwaśną fermentacyję mąki (razowéj) jęczmiennéj lub otrębów pszennych. Badania A. Freunda we Lwowie (1871 r.) okazały, że głównym czynnikiem, szczególnie bajcy otrzymanéj z pszennych otrębów, jest przedewszystkiém kwas mléczny, a oprócz tego małe ilości kwasu mrówkowego, octowego, masłowego i kapronowego. Zdaje się, że kwas propionowy nie tworzy się przytém. Działając tym płynem na oczyszczone skóry, kwasy w nim zawarte rozkładają mydła wapienne wydzielając kwasy tłuszczowe, które się zbierają na powierzchni płynu; sole wapienne rozpuszczalne w wodzie zostają zupełnie usunięte przez mycie. Podczas bajcowania grubość skóry zwiększa się w dwójnasób, częścią przez wsiąkanie zaprawy w pory skóry, skutkiem czego ona pulchnieje, częścią zaś że w porach skóry wywiązują się gazy, pochodzące bądźto z rozkładu węglanów kwasami fermentacyjnemi, bądź też skutkiem fermentacyi masłowéj lub innéj, która w saméj skórze jeszcze się odbywa. Skóra działaniem bajcy staje się przeświecającą i żółtą. Do skór które przyrządzone zostały za pomocą pocenia nie zaś wapnowania, używają zwykle czystéj wody zamiast kwaśnéj bajcy, chociaż ostatnia działając szybciéj i jednostajniéj, zasługuje w każdym razie na piérwszeństwo.

Zapobiegając zbyt silnemu bajcowaniu skór przeznaczonych na podeszwy, dodaje się do kwaśnéj bajcy nieco dębnika lub bajcuje się w tak zwanéj czerwonéj bajcy. Jest to stary skwaśniały dębnik, który sądząc po zapachu i smaku, zawiera znaczne ilości kwasu mlécznego i masłowego. Skóry wkłada się najprzód do rozcieńczonéj wodą, a następnie do zgęszczonéj czerwonéj bajcy. Po upływie 12—14 dni bajcowanie jest ukończone. Zamiast zwykłéj bajcy, w któréj działają kwasy organiczne (kwas mléczny, propionowy), zaczęto używać z porady Macbride'a i Seguin'a rozcieńczonego kwasu siarczanego (1 : 1500). Doświadczenie okazało, że tym sposobem przyspiesza się znacznie robotę, lecz że dobroć skóry wiele na tém cierpi. Odchody zwierzęce bogate w fosforany i kwas moczowy, szczególnie odchody psów, gołębi i t. p., znajdują zastosowanie w bajcowaniu. W tym celu zwilża się je wodą i nakłada na skóry.

Garbowanie. B. Garbowanie skór bajcowanych. Przez oczyszczanie, wapnowanie lub pocenie i bajcowanie, skóra jest dostatecznie obnażoną i spulchnioną, aby roztwór garbnika należycie mógł przesiąknąć i aby włókna właściwéj skóry dostatecznie nim przejęte zostały. W praktyce przyjmują, że sucha skóra przez wygarbowanie zwiększa swój ciężar o $^1/_3$, czyli, że nabiera tyle garbnika.

Nasycanie włókien skórnych garbnikiem uskutecznić można dwojakim sposobem, a mianowicie:

1) układając warstwami skóry naprzemian z dębnicą (układanie w kadziach lub dołach);

2) zanurzając skóry najprzód w rozcieńczonym, a następnie w stężonym roztworze garbnika (garbowanie w dębnicy czyli farbie).

Garbowanie w dołach. 1) Piérwszego sposobu używają obecnie przeważnie do skór na podeszwy. Kadzie, w których się ta czynność uskutecznia, są to nieprzemakalne skrzynie dębowe lub sosnowe wpuszczone w ziemię; bywają one i walcowatéj formy. Czasami używają także dołów wyłożonych cementem portlandzkim, które jednak szczególnie w początkach wymagają wielkiéj ostro-

żności, gdyż wapno w cemencie zawarte może działać rozkładowo na garbnik. Niekiedy (jak w niektórych okolicach Würtembergu) doły wyłożone są łupkiem lijasowym lub płytami piaskowca. Jeden dół mieści w sobie 50 — 60 skór podeszwowych. Na dnie dołu usypuje się warstwę wyługowanéj dębnicy, następnie warstwę świeżéj kory grubości 3 centimetrów; na to nakłada się skóry liczkiem na dół, nasypuje się znów warstwę kory na 3 centimetry, przykrywa się skórą i tak naprzemian dopóty, dopóki cały dół nie zostanie napełniony. Na grubsze miejsca skóry nakłada się grubszą warstwę kory, próżne miejsca wypełnia się już używaną dębnicą, którą także przysypuje się cały dół do wysokości $^1/_3$ metra (tak zwany czub) i nakrywa się szczelnie pokrywą, napompowawszy pierwiéj tyle wody do dołu, ile potrzeba do zwilżenia wierzchniéj skóry. W tym stanie pozostawia się dół przez pewien przeciąg czasu w spokoju. Jeżeli obok dębnicy używa się mąki knoprowéj, to należy jéj brać tylko połowę.

W téj piérwszéj przesypce pozostają skóry przez 8—10 tygodni; jeżeli zmięszano dębnicę z knoprami, to garbowanie następuje szybciéj. Nim wszystek garbnik płynu pochłoniętym zostanie i nim zaczną się wywiązywać znaczne ilości kwasów lotnych i nieprzyjemnie pachnących, należy skóry wyjąć i ułożyć (w drugiéj przesypce) warstwami ze świeżą korą tak, aby te które były pierwéj na wierzchu, teraz znajdowały się u spodu. W drugiéj przesypce pozostają skóry przez 3—4 miesięcy i powinny przesiąknąć nawskróś garbnikiem. Następnie przechodzą skóry do trzeciego dołu (przesypki), który zawiera jeszcze mniejszą ilość dębnicy i pozostają w nim przez 4—5 miesięcy. Przy skórach bardzo grubych (szczególnie z dzikich zwierząt) wypada częstokroć używać czwartéj i piątéj przesypki, tak że skóry przez dwa lata niemal wystawione są na działanie garbnika. Ilość kory dębowéj potrzebnéj do zupełnego wygarbowania skóry zależy od jéj jakości; według doświadczenia garbarzy, bierze się cztero lub sześciokrotną wagę suchéj skóry, przyjmując jako normalną jéj wagę 20 kilogramów:

do piérwszéj przesypki używa się				40	kilogrm. kory
„ drugiéj	„	„	„	35	„ „
„ trzeciéj	„	„	„	30	„ „
				105	kilogrm. kory.

Wygarbowana skóra waży po wysuszeniu około 25 kilogramów [1]). Zupełne i dokładne wygarbowanie skóry poznaje się przecinając skórę ostrym nożem; powierzchnia przekrojona powinna być jednostajną, wolną od smug mięsnych lub rogowatych. Przy powolném zginaniu powierzchnia nie powinna pękać ani téż się łamać.

Garbowanie w dębnicy. 2) Garbowania w rozczynie garbnika używa się zwykle przy cieńszych skórach. Sposoby tego garbowania są bardzo rozmaite, lecz mają jednakowe zadania do wypełniania, a mianowicie: aby skóry jednostajnie pęczniały w celu łatwiejszego wsiąkania płynu zawierającego garbnik; aby rozpoczynać robotę z bardzo rozcieńczonemi roztworami, gdyż powierzchowna fermentacyja mogłaby utrudnić działanie na wnętrze skóry; aby starannie i dokładnie mięszać i ułatwiać tym sposobem stykanie się skór ze świéżemi częściami dębnicy; wreszcie, aby przez wytłaczanie zużytego płynu ułatwić wsiąkanie świéżego, a przez to zyskać wiele na czasie w porównaniu z przesiąka-

[1]) Garbarze bawarscy używają zwykle na 1 centnar skóry na podeszwy 5 centnarów, na ciężką skórę 3,6 centnarów, na skórę cielęcą 3,4 centnarów kory dębowéj. Centnar kory dębowéj kosztuje 5—8 marek niemieckich.

niem garbnika za pomocą endosmozy. Roztwór garbnika otrzymuje się wytrawiając korę lub inne materyjały garbnikowe zimną wodą. Lżejsze skóry potrzebują do wygarbowania roztworem garbnika 7—8, cięższe zaś 11—13 tygodni.

Pośpieszne garbowanie.

Pośpieszne sposoby garbowania. Główne metody które mają na celu skrócenie czasu potrzebnego do zupełnego wygarbowania skóry, można w następujący sposób podzielić: 1) skórę zanurza się wprost w dębnicę; sposób ten podanym został przez Macbride'a, który piérwszy starał się garbarstwo pod tym względem udoskonalić. Seguin (1792) ulepszył ten sposób. Jones wychodząc z zasady, że ciśnienie wywołane w kadzi lub dole znaczną ilością skór leżących jedne nad drugiemi wypycha na boki płyn zawierający garbnik, a tém samém nie dozwala mu działać na całą powierzchnię skóry, przedziela pojedyńcze skóry warstwami tkaniny wełnianéj (flaneli), a te— ciałami nieprzemakalnemi; 2) krążenie (cyrkulacyja) płynu zawierającego garbnik znajduje zastosowanie w sposobach Ogereau i Sterlingue'a, jako też w metodzie podanéj przez Turnbulla. W tym ostatnim razie pewna liczba kadzi połączona jest ze sobą systemem rur, a pompa ssąco-tłocząca przytwierdzona do nich ułatwia ciągłe krążenie płynu w kadziach; 3) Turnbull usiłował skrócić czas potrzebny do zupełnego wygarbowania za pomocą zwiększenia endosmozy. W tym celu zszywa on skóry w rodzaj worków, napełnia je korą dębową i wodą i zawiązuje je szczelnie. Tak przygotowane worki pogrąża się do roztworu katechu, którego ciężar gatunkowy zwiększa się dodając melassy, aby wywołać silniejsze działanie pomiędzy płynem zewnętrznym i wewnętrznym. Dyfuzyja płynów czyli oddzielenie ciał krystalicznych od bezkształtnych za pomocą błon (nazwana przez Grahama 1861 r. dializą), któréj zbadanie wytłómaczyłoby zjawiska fizyczne zachodzące podczas garbowania, nie była znaną wówczas, kiedy Turnbull swoją metodę podał; 4) często porusza się skóry w płynie zawierającym garbnik dla przyśpieszenia garbowania, tak np. Brown przytwierdza skóry do walca, który urządzony jest podobnie jak w płóczce do buraków i porusza się pod powierzchnią płynu garbnikowego. Bęben używany w tym samym celu przez Squire'a, zanurzony jest w garbniku tylko po oś i opatrzony jest przedziałami, tak że przy każdym obrocie, skóry na przemian zanurzają się w garbniku, a następnie wychodzą z niego. Sposób garbowania podany przez C. Knoderera polega na umieszczeniu skór i wyciągu z kory w beczkach szczelnie zamkniętych, które się przez pewien przeciąg czasu porusza; 5) częstokroć używają także mechanicznego ciśnienia: tak np. Jones wyjmuje skóry od czasu do czasu z garbnika, rozpościéra je na desce opatrzonéj otworami i przesuwa je pod walcem. Nossiter oswobadza skóry co tydzień działaniem silnéj prassy od zużytego płynu garbarskiego. Według Coxa i Herapatha korzystnie jest przesuwać skóry od czasu do czasu pomiędzy walcami; 6) w nowszych czasach zaczęto używać ciśnienia hydrostatycznego, aby tym ułatwić wsiąkanie garbnika w skórę. W. Drake zszywa liczkiem dwie skóry w rodzaj worka, napełnia go dębnicą i kładzie je pomiędzy drewniane kraty, których pręty służą za podporę. Chaplin układa worki napełnione dębnicą w koryto dla odpływu przeciekającéj cieczy i od czasu do czasu przewraca je; 7) przez nakłuwanie. Snyder usiłował ułatwić przesiąkanie skóry garbnikiem nakłuwając przed garbowaniem miazdrę lub liczko maszyną opatrzoną igłami; otrzymuje się tym sposobem rodzaj sztucznych porów. Doświadczenia Knappa okazały, że sposób Snydera jest niepraktyczny, gdyż skóra staje się do tego stopnia przenikliwą i przesiąkającą, że zanurzona w gęsty eteryczny roztwór garbnika mniéj jak w godzinę zupełnie jest wygarbowaną; 8) Knowly i Knesbury używali najpiérw rozrzedzonego powietrza, aby tym sposobem ułatwić wsią-

kanie garbnika do wnętrza skóry. W tym celu umieszczali skóry w szczelnie zamkniętém naczyniu, z którego wyciągali powietrze za pomocą pompy powietrznéj i do którego dopuszczali rozczyn garbnika. W najnowszym czasie Knoderer starał się znów zastosować rozrzedzone powietrze do pośpiesznego garbowania. Kombinując według metody przez niego podanéj, rozrzedzenie powietrza, które rozszerza komórki skóry, a jednocześnie zapobiega rozkładowi garbnika z ruchem, który ułatwia wyługowanie kory i sprawia bezustanne folowanie skór i nakoniec z ciepłem, jako skutkiem ruchu, ułatwia się garbowanie i oszczędza czas.

Wykończanie. C. Wykończanie skór garbowanych. Po wygarbowaniu skóry w dołach lub w garbniku płynnym poddaje się ją tak zwanemu wykończeniu, które ma na celu przeprowadzenie skóry w gotowy towar. W Niemczech sami garbarze zajmują się tą czynnością, we Francyi zaś stanowi ono osobną gałąź przemysłu (*corroyeur*). Pojedyńcze czynności podczas wykończania, jako też porządek w jakim po sobie następują, nie są zawsze jednakie, lecz zależą od gatunku skóry i od jéj przeznaczenia. Najprostszém jest wykończanie skór na podeszwy, gdyż wszystkie czynności, których zadaniem jest nadanie skórze giętkości, są przy tym gatunku zbyteczne, jak również nadanie mu pięknéj powierzchni, którą szewc zupełnie niszczy. Przy skórze na podeszwy chodzi głównie o zbitość i tęgość, aby była wytrzymałą na tarcie. Skóra na podeszwy wychodząc z kadzi lub dołu nie posiada jeszcze dostatecznéj zbitości, dlatego zgina się i zmienia wymiary podczas użycia. Wykończanie skór na podeszwy ma głównie na celu nadanie skórze potrzebnéj zbitości drogą mechaniczną za pomocą bicia, którejby także nabrała będąc użytą jako podeszwa.

Skrobanie. Po wyjęciu skóry z dołu, zmiata się pozostałą korę i skórę suszy się w miejscu cienistém. Po zupełném prawie wyschnięciu rozpościera się ją na równym i gładkim kamieniu, obija drewnianemi lub żelaznemi młotami. W wielkich garbarniach używają młotów mechanicznych poruszanych siłą pary lub wody. Od 20 lat używają częstokroć osobnych machin do obijania skóry. Wykończanie faledrów (szczególnie dla szewców i siodlarzy) jest więcéj złożone od wykończania skór na podeszwy i zależy od gatunku skóry. Piérwszą czynnością któréj się poddaje tego rodzaju skóry, jest tak zwane skrobanie (*Falzen*), które ma nietylko na celu oddalenie z miazdry zbytecznych włókien, węzłów i strupów dla nadania wygarbowanéj skórze zupełnie jednostajnéj grubości, lecz nadto—nadanie skórze niezbędnie potrzebnéj giętkości. Czynność tę uskutecznia się za pomocą ostrego, obosiecznego noża, kładąc skórę na koziołku liczkiem i skrobiąc ją nożem. Wykończając skóry kozie, jagnięce i owcze na rękawiczki lub wyroby galanteryjne, należy skórę wyciągnąć na płycie marmurowéj, skrobiąc ją płaskim, łukowato-wygiętym nożem, aby o ile możności usunąć wszystkie miejsca wypukłe i chropowate.

Gładzenie. W tym samym celu co skrobania używa się gładzenia, jeżeli chodzi o usunięcie grubszych warstw skóry, co szczególnie często się zdarza przy skórach cielęcych przeznaczonych na obuwie. Wygarbowaną skórę zawiesza się po wysuszeniu na ramach, przytwierdzając ją tylko jedną stroną, drugą zaś chwyta robotnik kleszczami i wypręża. Część wyprężoną gładzi i obrzyna on za pomocą osobnego noża żelaznego stalowanego, który ma kształt wklęsłéj ostréj tarczy. Tarcza ta ma zwykle w średnicy 18—30 centimetrów i w środku opatrzona jest otworem obszytym skórą, w który robotnik kładzie rękę i zeskrobuje skórę stroną wypukłą. Dla lepszego oznaczenia miejsc, które mają być zeskrobane, jako też, aby nóż lepiéj chwytał, smaruje się je kredą.

Kryszplowanie. Skutkiem suszenia włókna, skóry sklejają się i powierzchnia ich staje się gładką i nierówną. Dla nadania jéj ziarnistości czyli groszku po stronie lica, a tém samém dla piękniejszego pozoru, poddaje się ją czynności zwanéj kryszplowaniem. Narzędzie do tego służące, zwane kryszplem lub zgrzeblicą jest deszczułką z twardego drzewa, długości około 30 centimetrów, a szerokości od 10—12 centimetrów. Na wierzchniéj stronie jest zupełnie gładką i równą, na odwrotnéj zaś jest nieco wypukłą, tak że w środku jest najgrubszą. Strona odwrotna opatrzona jest w poprzek równoległemi karbami, które się od czasu do czasu ostrzy pilnikiem. Do wierzchniéj strony zgrzeblicy przytwierdzony jest rzemień, w który robotnik rękę wkłada. Skórę którą się ma poddać kryszplowaniu kładzie się na stole, przytwierdza się żelaznemi klamrami, zagina się miejsce chropowate, a podkładając zgrzeblicę trze się skórą o nią dopóty, dopóki naturalna ziarnistość się nie okaże. Działanie podczas kryszplowania jest to samo, jak gdyby suchy kawałek skóry, położony liczkiem do góry, z jednego końca zagiąć, a podłożywszy rękę pod skórę trzéć o nią samą, skutkiem czego chropowatość zchodzi i okazuje się naturalna powierzchnia.

Pumeksowanie. Takie gatunki skór, które nie potrzebują być groszkowate tylko gładkie, moczą się po wyskrobaniu, gładzą się osobnym nożem, a następnie pociérają się kilkakrotnie na obydwóch stronach pumeksem. Robotę tę nazywają pumeksowaniem (*Ponciren*). Skóry, które po kryszplowaniu mają nabrać jeszcze więcéj połysku, szczególnie skóry farbowane poddaje się tak zwanemu **Pantoflowanie.** pantoflowaniu. W tym celu kładzie się skórę na stole liczkiem do góry i wyciéra się ją drzewem pantoflowém, podobnie jak przy kryszplowaniu. Drzewo pantoflowe zbliżone jest do zgrzeblicy z tą jednak różnicą, że dolna strona zamiast karbów, wyłożona jest zupełnie gładkiém drzewem korkowém. Pantoflowanie nietylko zwiększa połysk skóry, lecz wygładza zupełnie powierzchnię i nadaje jéj pozór aksamitu. Gdzie chodzi o jeszcze większą gładkość, jak np. w skórach na siodła, po kryszplowaniu i pantoflowaniu, wygładza się skórę po stronie liczka za pomocą osobnego narzędzia (*Plattstosskugel*). Jest to czworoboczna płyta żelazna, któréj dolna strona jest karbowaną, a górna opatrzona drewnianą rękojeścią. Po skończeniu téj roboty gładzi się jeszcze skórę po stronie liczka drugiém podobném narzędziem lub téż przyrządem walcowym. Przyrząd ten składa się ze szklanego walca, którego długość wynosi 0,3 metra, grubość zaś 10 centimetrów (dawniéj używano do tego kuli ze szkła zielonego opatrzonéj rękojeścią). Walcem lub kulą gładzi się skórę na koziołku podobnym do tego, którego się używa przy skrobaniu. Częstokroć skórę przeznaczoną do robót siodlarskich prasuje się, aby jéj nadać groszek jaki posiadają skóry świńskie, które się rzadko kiedy garbuje. Sztuczny groszek otrzymuje się za pomocą walców, których powierzchnia opatrzona jest tępemi wypukłościami wyciskającemi w skórze odpowiednie dołki. Aby skórę jednostajnie wyciągnąć, pozbawić fałdów i innych nierówności, które się utworzyły przez nierówne kurczenie podczas suszenia, zwilża się ją i wyrównywa się na stole. Uskutecznia się tę robotę tępym gładnikiem (gładyszką) opatrzonym drewnianą rękojeścią, umieszczając takowy prostopadle do skóry. Gładnik bywa żelazny, mosiężny lub (do cienkich skór) rogowy; do grubych skór opatrzony bywa tępemi zębami.

Tłuszczenie. Ostatnią robotę przy wykończaniu skóry (szczególnie zaś faledrów), w których chodzi głównie o giętkość, jest tłuszczenie, napuszczanie, smarowanie lub napajanie. Zwykle używa się do tego tranu rybiego lub mięszaniny tranu i łoju, lub najlepiéj tak zwanego tłuszczu garbarskiego czyli degrasu (*Dégras*), który jest tranem używanym w ircharstwie, a odzyskanym z wygarbowanych skór za pomocą roztworu potażu. Tłuszczeniu poddają się namoczone i wygarbo-

wane skóry. Skład tłuszczu garbarskiego wyrabianego w Kolonii n. R. jest następujący:

tłuszczu	64,58
tlenku potasu i soli . . .	18,75
wody	16,67
	100,00

Rozwieszając tłuszczone lub smarowane skóry w ciepłych izbach, tłuszcz wsiąka w skórę i znika z jéj powierzchni. Tłuszczone skóry są zatém podwójnie garbowane, a mianowicie najprzód garbnikiem, a następnie tłuszczem. Smarowanie garbowanych skór, biorąc ściśle, nie jest wykończaniem, lecz powtórném garbowaniem.

Skóry na trzewiki i buty zwykle są na miazdrze czarne, w tym celu zwilża się je świéżą dębnicą, a następnie smaruje się gąbką zmaczaną w zaprawie żelaznéj, do któréj dodaje się nieco siarczanu miedzi. Tak traktowaną skórę skrobie się, gładzi, pantofluje i smaruje się raz jeszcze ciastem złożoném z tranu, łoju, sadzy, nieco żółtego wosku, mydła i siarczanu żelaza. Czernidło to wypełnia pory skóry, zachowuje ją od szkodliwego działania zwykłego szuwaksu, który zwykle zaprawiony bywa kwasami, a przy czyszczeniu daje piękniejszy połysk, niż skóry czernione po stronie liczka. Nakoniec przeciąga się skóry mięszaniną złożoną z łoju i nieco roztworu kléju, wygładza się wypukłém i gładkiém szkłem, i smaruje się wodą kléjową. Dla zachowania giętkości w skórze używa się często oleju ze skór, który jest mięszaniną eteru kwasu olejowego z tranem.

Juchty. Juchtami nazywają skóry odznaczające się mocą, nieprzemakalnością i właściwą wonią. Najczęściéj są one czerwone lub czarne i dotychczas wyłącznie wyrabiane w Rossyi, zkąd w wielkiéj liczbie rozchodzą się po całym świecie. Nazwa „j u c h t" pochodzi od wyrazu j u f t', który znaczy parę (dwa), gdyż juchty zszywają się do garbowania parami (po dwie sztuki).

Do wyrobu juchtów używa się zwykle skór z dwu lub trzyletnich byków, jako téż skór końskich, cielęcych lub kozich. Czynności wykonywane przy wyrobie juchtów są następujące: 1) oczyszczenie skór uskutecznia się jak zwykle, odwłoszenie zaś za pomocą wapna; 2) bajcowanie wykonywa się albo za pomocą kwaśnéj wody, otrzymanéj z szróty jęczmiennéj lub za pomocą wygarbowanéj i skwaśniałéj dębnicy, lub wreszcie za pomocą tak zwanéj kaszki (którą stanowią odchody psie rozrobione wodą); 3) do garbowania juchtów nie używa się kory dębowéj, lecz kory wierzbowéj, brzozowéj lub sosnowéj, lub wszystkich trzech. Garbowanie rozpoczyna się od pomieszczenia skór przez dni kilka w zużytéj dębnicy, poczém układa się je w dołach warstwami z drobno potłuczonym garbnikiem i dodaje się wody lub téż zanurza się je w wyciągu z kory. Tego rodzaju garbowanie trwa 5—6 tygodni; 4) wygarbowane skóry rozkłada się, skrobie na koziołku i suszy nieco, poczém napaja się je dziegciem (smołą brzozową). Smołę tę otrzymują w Rossyi przez suchą destylacyję białéj kory brzozowéj (według innych—części korkowych z dodatkiem gałązek i pączków brzozowych). Dziegieć zawiera zwykłe produkta suchéj destylacyi drzewa: kreozot, fenol (fenol brzozowy) i parafinę. Skóry rozpościera się na stole miazdrą do góry i wyciera się szmatami maczanemi w dziegciu dopóty, dopóki skóry nie zostaną zupełnie nim napojone. Następnie wyciąga się je tak długo aż nabiorą należytéj gibkości, poczém smaruje się je po stronie liczka roztworem ałunu, a po wyschnięciu przeciąga się je pomiędzy karbowanemi walcami, aby utworzyć dowolny groszek. Po ukończeniu tych czynności suszy się jeszcze raz skóry i poddaje się farbowaniu. W tym celu składa się je po dwie liczkiem do siebie, zszywa się na brzegach w rodzaj worka, w który wlewa się zaprawę do farbowania. Chcąc farbować juchty na czerwono,

używa się wywaru czerwonego drzewa sandałowego lub fernambukowego otrzymanego za pomocą wody wapiennéj. Do wywaru tego dodaje się nieco potażu lub wody. Według nowszych wiadomości nie wléwa się już zaprawy do zeszytych worków, tylko smaruje się nią skóry 5—6 razy za pomocą szczotki. Nieco jeszcze wilgotne skóry układa się jedne na drugie, aby jednostajnie naciągnęły, następnie skrobie się, gładzi, kryszpluje i pantofluje po stronie miazdry; po stronie zaś liczka napaja się je tranem, dziegciem i wyciéra się flanelą. Skór juchtowych używają do oprawy książek dla publicznych bibliotek, gdyż woń dziegciowa, którą one wydzielają, odstrasza owady; nadto—na buty, do robót rymarskich i galanteryjnych. Najlepsze juchty wyrabia Sawin w Petersburgu. Rozróżniają juchty gładkie, składane i t. z. „werszok.“ Juchty te używane są do ozdobnych wyrobów ze skóry. Gładkie juchty o ziarnie prostokątném sprzedają się na wagę, i w Wiedniu wygładzone używają się do mniéj ozdobnych wyrobów. Składane juchty o ziarnie w kwadrat są drogie i używają się wygładzone lub wprost do ozdobnych wyrobów. Ruskie gładkie juchty w Wiedniu przez zwilżenie i walcowanie stają się jeszcze gładsze i więcéj błyszczące i używają się w ostatnich czasach na tak zwane wyroby miękkie galanteryjne. Sprzedają się na wagę, są z trzech tych gatunków najdroższe i znajdują się w handlu różnéj wielkości i mocy. Juft' werszok (nazwa od werszka $^1/_{16}$ części sażenia) sprzedaje się skórami mającemi 25—45 werszków. Różnéj bywa mocy, rzadko gładzony bywa, zwykle używa się wprost do wyrobu kieszonkowych towarów. Ziarno tego juchtu jest kańczate, bardzo czysto zarysowane.

Safijan. Safijanem lub skórą turecką (*maroquin*) nazywają bardzo cienką, miękką, farbowaną (nie lakierowaną) skórę, otrzymaną ze skórek kozich. Dwa są gatunki safijanów: prawdziwe (*maroquin*) ze skórek kozich i nieprawdziwe ze skórek owczych. Skórki owcze i cienko wyprawione cielęce również bywają używane do robót introligatorskich i galanteryjnych.

Wyrób safijanów uchodzi za wynalazek arabski i do téj pory w północnéj Afryce szczególnie w Maroko, w Turcyi i Persyi przemysł ten kwitnie. Do Europy dostały się piérwsze safijany w połowie przeszłego stulecia. Do wyrobu dobrego safijanu potrzeba koniecznie, aby roboty przedwstępne były wykonane starannie. Skóry odwłasza się wapnem gryzącém, poczém należy przez staranne bajcowanie wapno zupełnie oddalić. Do garbowania używa się takich materyjałów, które jak np. sumak, mało zawierają ciał barwiących. Samo garbowanie uskutecznia się w rozmaity sposób. Według metody używanéj na Wschodzie, skóry zszywa się w rodzaj worka i napełnia się płynem, który jest mięszaniną zimnéj wody i proszku sumakowego. Płyn ten przecieka tak szybko przez wyprężone skóry, że po upływie trzech dni garbowanie jest już ukończone. Téj saméj metody używają gdzieniegdzie w Niemczech, rzadko we Francyi, ogólnie zaś w Anglii przy wyrobie safijanów, mianowicie ze skór owczych i cielęcych. Według innéj metody używanéj czasem w Niemczech, a ogólnie we Francyi, jako też w Anglii przy wyrobie ze skór owczych, umieszcza się skóry w kadziach, w których się znajduje woda i sumak. Sposób ten wymaga około ośmiu dni do zupełnego wygarbowania skóry. Wyrób safijanów na Wschodzie i innych nieeuropejskich krajach ogranicza się jedynie na wygarbowaniu i wysuszeniu surowych skór kozich i owczych; rzadko kiedy farbują i wykończają je tamże. W tym stanie pod nazwą skór meszynowych (zwanych po francuzku *cuir en croutes*) przychodzą do Wiednia lub Lipska, gdzie niemieccy fabrykanci je farbują, glansują i wykończają.

Wykończanie skór przeznaczonych na safijan polega najprzód na farbowaniu, poczém poddaje się je dalszym czynnościom. Farbowanie uskutecznia się dwojakim sposobem: albo *a*) w kadzi (przy prawdziwym safijanie) lub *b*) za pomocą szczo-

tki (przy nieprawdziwym safijanie). *a*) Farbowanie piérwszym sposobem wykonywa się w wązkich kadziach, do których dopływa z większego zbiornika tylko tyle farby ogrzanéj do 60°, ile potrzeba do zafarbowania jednéj skóry. Wygarbowane skóry składa się wzdłuż miazdrą do środka. Robotnik bierze skórę za złożony brzeg i porusza nią dopóty w farbie, dopóki zupełnie nie zostanie przesiąkniętą. Następnie napełnia koryto świeżą farbą, zanurza drugą skórę i t. d. Tym sposobem traktowane skóry rozkłada się i układa jedne na drugich (2 — 4 tuzinów). Następnie zmienia się położenie skór, tak że dolna przychodzi na wierzch, a biorąc je kolejno zanurza się w drugiéj a potém w trzeciéj kąpieli. Tak traktowane skóry rozkłada się, wymywa czystą wodą i poddaje się dalszemu wykończeniu. *b*) Nieprawdziwe safijany farbują się rozcierając farbę za pomocą szczotki. W tym celu rozmiękcza się skóry zupełnie, wygładza się dokładnie i smaruje się kilkakrotnie farbą. Rzeczą jest jasną, że skutek jaki wywołuje farba zależy głównie od ziarnistości safijanu, dlatego czynności przypadające po farbowaniu powinny być bardzo starannie wykonane. Najprzód farbowane i wysuszone skóry naciéra się po stronie liczka szmatą wełnianą zmaczaną w oleju lnianym, następnie gładzi się i glansuje wzdłuż na maszynie do glansowania, a wreszcie platyruje się wszerz, a drugi raz w ukos. Skór farbowanych na żółto nie glansuje się, bo barwa żółta przeszłaby w brunatną. Od kilku lat farby anilinowe odgrywają ważną rolę w barwieniu skór [1]).

K o r d y b a n lub k u r d w a n, dawniéj daleko więcéj używany różni się od safijanu znaczniejszą grubością skóry i naturalnym groszkiem, który w safijanie jest sztuczny, to jest wywołany za pomocą platyrowania. Kordyban jest zwykle farbowany na czerwono, żółto lub czarno.

Skóry lakierowane. Sztuka wyrabiania skór lakierowanych należy do nowszych czasów, a mianowicie do epoki, w któréj zaczęto ze skór takich wyrabiać obuwie, obicia i pokrycia na powozy, daszki do czapek i kaszkietów i t. p. Skóra lakierowana posiada wszystkie własności odpowiadające tym warunkom, gdyż jest giętką, trwałą, zupełnie suchą, nie lepką, świecącą i pięknéj czarnéj barwy.

Zwykle wyrabiają tylko czarną skórę lakierowaną. W tym celu skórę wygarbowaną garbnikiem, rzadziéj zaś ałunem lub tłuszczem pociąga się (nie tłuszcząc poprzednio) odpowiedniém tłem (gruntem), a po wygładzeniu rozpina się na drewnianéj ramie i napuszcza się pokostem zaprawionym czarną farbą, który posiada własność, że na zimno jest gęsty i ciągły, w cieple zaś rzadnieje. Pokost rozprowadzony na skórach, które się znajdują w izbie ogrzanéj do 50° C. rozpościéra się jednostajnie na wyprężonych, poziomo leżących skórach i wysycha. Fabrykacyja kolorowych skór lakierowanych różni się tylko tém od poprzedniéj, że się używa rzadkich pokostów i że suszenie odbywa przy niższéj temperaturze.

Bardzo ważną jest fabrykacyja skór lakierowanych gładkich, dla siodlarzy i karetników. Dach powozu, który się raz podnosi, to znów spuszcza, powinien być zrobiony ze skóry dużéj, cienkiéj, bez dziur i któraby nadto mogła być zginaną bez złamania. Skóry krowie skutkiem swéj wielkości i cienkości, po natłuszczeniu, wyczernieniu i wygładzeniu, stanowiły jedyny materyjał do wyrobu pokryć na dachy powozowe; okazały się one jednak bardzo nietrwałemi; gdyż tłuszcz w nich zawarty pod działaniem słońca, wychodził na powierzchnię; piérwotnie czarne, wkrótce czerwieniały, a elegancki powóz w krótkim przeciągu czasu wyglądał jak używany. Po odkryciu sposobu wyrabiania skóry lakierowanéj, braki te

[1]) Porównaj relacyję B o e l s c h e' g o w urzędowém sprawozdaniu z paryzkiéj wystawy w roku 1867. Berlin 1868, 5 zeszyt, str. 376.

zostały usunięte, a ponieważ skóry krowie nie mogły wystarczyć przy coraz większym wyrobie powozów, chwycono się innego środka, a mianowicie płatania dużych i grubych skór wolich. Tym sposobem z jednéj skóry otrzymywano dwie, z których jedna wystarcza na pokrycie dachu, druga zaś na obicie kozła, błotników i t. p.

W końcu należy jeszcze wspomnieć o skórze instrumentowéj (na młoteczki do fortepijanów), która powinna być miękką, a jednocześnie bardzo sprężystą. Przez długi czas sposób wyrabiania takiéj skóry trzymano w tajemnicy, dziś wiadomo, że do garbowania używa się w połowie tranu, a w połowie kory sosnowéj. Nie zeskrobując liczka ze skóry foluje się ją w tranie, płócze, następnie w ługu i bieli się na słońcu. Potém wkłada się skórę do ostudzonego wywaru kory sosnowéj i pozostawia się ją dopóty, dopóki skóra piérwotnie biała nie nabierze koloru kory. Następnie wykończa się ją jak irchę. Duńską skórą nazywają skórę rękawiczniczą garbowaną garbnikiem. Skórę tę wyrabiają w krajach północnych ze skór młodych kóz, jagniąt i renów, używając do garbowania kory wierzbowéj. Skóra duńska odznacza się zapachem wierzbowym, swoją jasnością i gibkością.

II. *Białoskórnictwo.*

Białoskórnictwo stanowi tę część garbarstwa, która używa głównie soli glinowych do zamieniania skóry surowéj na wyprawioną. Skóra tym sposobem otrzymana nosi nazwę irchy.

Białoskórnictwo jest czworakiego rodzaju: 1) pospolite białoskórnictwo, które przerabia tylko cienkie skórki skopowe, kozie i owcze, poddając je najprzód odwłoszeniu za pomocą wapna, i garbując je następnie ałunem i solą kuchenną (solą garbarską) bez dodania następnie tłustości; 2) węgierskie białoskórnictwo, które przerabia grube skóry (wole, bawole, krowie i końskie) na wyroby siodlarskie i rymarskie, nie używając wapna, lecz po wygarbowaniu napajając skóry tłuszczem. Ściśle połączonym z węgierskiém białoskórnictwem jest wyrób skór tłuszczonych sposobem K l e m m a; 3) francuzkie lub erlangskie białoskórnictwo przerabia skórki z młódych kóz, cieląt, jagniąt, a rzadziéj z dzikich kóz otrzymując właściwym sposobem skórki na rękawiczki i na eleganckie obuwie. Do tych rodzajów białoskórnictwa zaliczyć jeszcze wypada 4) garbowanie za pomocą nierozpuszczalnych mydeł według sposobu podanego przez K n a p p a.

Zwyczajne białoskórnictwo. 1) Białoskórnictwo pospolite przerabia skóry owcze, skopie i kozie, które garbarz otrzymuje jeszcze z włosem lub téż strzyżone. W piérwszym razie należy użyć oddzielnych sposobów z powodu obecności wełny (wełny garbarskiéj), któréj sprzedaż stanowi częstokroć większy dochód, niż wyrób irchy. Biały kolor, miękkość i delikatna powierzchnia, których się od irchy żąda, wymagają wielkiego starania w przeprowadzeniu czynności przygotowawczych, które są te same, co w garbarstwie za pomocą garbnika.

M a c z a n i e i s k r o b a n i e skór uskutecznia się tak samo jak w zwykłém garbarstwie, używając do skrobania osobnego noża. Robotnik kładzie dziesiątkę (décurie, 10 skórek) na koziołek jedne na drugie i skrobie je po stronie miazdry, skóry zaś owcze w celu oczyszczenia z wełny także po stronie lica, dopóki nie dojdzie do ostatniéj skórki, którą dołącza do następującéj dziesiątki, gdyż mógłby ją łatwo skutkiem swéj cienkości podczas skrobania uszkodzić. Następnie poddaje się skórki odwłoszeniu. Skórki pokryte włosem i skórki owcze strzyżone odwłasza

się podobnie jak w zwykłém garbarstwie, tylko dla oddalenia włosów ze skór traktowanych mlékiem wapiennem, nie używa się żelaznéj skrobaczki, lecz krótkiego drążka drewnianego. Skórki pokryte wełną przed wapnowaniem smaruje się rozczynem wapiennym, aby wełna odlazła. W tym celu rozpościera się skórki na ziemi miazdrą do góry i smaruje się kiścią z ogona wolego lub z pakułów, cieczą złożoną z wody i równych części wapna i popiołu, poczém głowę i nogi odwraca na wewnątrz, a skórę składa się tak, aby się wełna nie stykała z wapnem. Skóry w podobny sposób pozostawia się przez 8—10 dni w spokoju, poczém wełna łatwo obłazi. Następnie płócze się skóry po stronie miazdry i liczka, aby je uwolnić od wapna, nieczystości i usuwa się wełnę częścią przez skubanie, częścią za pomocą koziołka i skrobaczki. W ten sposób traktowane skóry wkłada się do dołów lub kadzi wapiennych i wykończa się je w wyżéj podany sposób. Aby skóry pozbawić o ile możności zawartego w nich tłuszczu, mydła wapiennego i t. p., po odwłoszeniu wkłada się je do tak zwanéj zgniłéj kadzi. Jest to zbiornik napełniony wodą, którą się często miesza i która skutkiem częstego używania, zawiera wiele ciał organicznych, które pod wpływem wapna ulegają rozkładowi, wywiązując amonijak. Tym sposobem wydala się ze skóry znaczną ilość tłuszczu. Po skończeniu téj czynności wyrównywa się skóry na koziołku, to jest odcina się kawałki, które nie mogą być użyte, jako to końce nóg, głowy, piersi i uszy. Zrzynków tych używa się do fabrykacyi kléju. Skóry moczy się przez noc w wodzie, skrobie się skrobaczką na koziołku po stronie miazdry, jako téż liczka, płócze i foluje się wodą za pomocą drewnianéj stępy, zmywa się i skrobie raz jeszcze, przezco nietylko pozostałe wapno i mydło wapienne, lecz i resztki włosów zostają oddalone. Dla zupełnego usunięcia wapna wkłada się skóry do baicy (zaprawy) z otrębów, w któréj pozostają 2—3 dni. Po wyjęciu z baicy opłókuje się skóry wodą i przystępuje się do właściwego garbowania. Na każdą dziesiątkę skór przyrządza się garbnik ałunowy złożony z 0,75 kilogr. ałunu, 0,30 kilog. soli kuchennéj i 22,5 litrów wody. Z płynu tego przygotowanego na gorąco wléwa się 1 litr do korytka, studzi się i przeciąga się skórę 2 — 3 razy, dopóki zupełnie zaprawą nie nasiąknie. Po wyjęciu układa się skóry jedne na drugich nie wyżymając, pozostawia się je przez 2—3 dni, przezco zostają wygarbowane, a nakoniec wyżyma się je i suszy powoli rozwiesiwszy na łatach.

Co się tyczy teoryi użycia zaprawy ałunowéj w białoskórnictwie, to dawniéj mniemano powszechnie, że głównym czynnikiem jest chlorek glinu, powstały przez rozkład składników siarczanu glinu ze składnikami soli kuchennéj i sądzono, że zasadowy chlorek (tlenochlorek glinu) łączy się ze skórą, a kwaśny chlorek glinu pozostaje w roztworze. Siarczany alkaliczne zawarte w zaprawie ałunowéj uważano za balast. Wiedziano także, że można korzystnie używać octanu glinu zamiast zwykłej zaprawy ałunowéj. Doświadczenia Fr. Knappa wykonane z ałunem, octanem i chlorkiem glinu, okazały, że podczas pochłaniania soli glinowych przez skórę, sole te nie ulegają rozkładowi; skóra pochłonęła:

ałunu	8,5	proc.
siarczanu glinu . . .	27,9	„
chlorku glinu . . .	27,3	„
octanu glinu	23,3	„

Sole glinowe nie łączą się zawsze ze skórą w wyżéj podanym stosunku, doświadczenie uczy przeciwnie, że skóry pochłaniają więcéj z roztworów stężonych, niż rozcieńczonych. Co się zaś tyczy roli jaką odgrywa sól kuchenna w zaprawie ałunowéj, to sól ta nie jest bynajmniéj środkiem do zamienienia siarczanu glinu w chlorek

glinu (badania K n a p p a (1866 roku) okazały, że biorąc 1 cząstkę ałunu potasowego i 3 cząsteczki czyli 37 proc. soli kuchennéj, sole te na siebie nie oddziaływają) lecz wywiera własny wpływ częścią jako ciało ułatwiające przesiąkanie ałunu, częścią zaś, że jako roztwór, podobnie jak alkohol, posiada własność odciągania wody tkankom zwierzęcym, skutkiem czego włókna nie zlepiają się. Sól więc bierze udział w samém garbowaniu (A. R e i m e r).

Wygarbowane skóry kurczą się podczas suszenia i sztywnieją, co się usuwa za pomocą skrobania. W tym celu wyciąga się skóry wszerz żelazkiem zgiętém łukowato (gładnikiem), przezco skóry równają się i zostają pozbawione fałdów. Przedtém zwilża się je wodą lub umieszcza na kilka dni w piwnicy, aby się nie rozdzierały podczas gładzenia. Potém gładzi się skóry na ramie lub na osobno do tego urządzonym taborecie. Tym sposobem wyprawiona skóra zwana irchą znajduje liczne zastosowanie, jako podszewka w zwyczajném obuwiu i t. p.

Węgierskie białoskórnictwo. 2) Węgierskie białoskórnictwo różni się tém od zwykłego, że przerabia grube skóry wołowe, bawole, krowie i końskie na wyroby siodlarskie i rymarskie, czasem także skóry z dzików i byków na cepy i że nie używa wapna, lecz po wygarbowaniu tłuszczem napawa. Surowe skóry moczy się dla usunięcia krwi i innych nieczystości, a następnie poddaje się je odwłoszeniu; w tym celu zeskrobuje się skóry nożem po wyjęciu ich z wody. Po ukończeniu téj czynności wkłada się skóry do zaprawy ałunowéj, która na jedną skórę 25-cio kilogramową, składa się z 3 kilogr. ałunu, 3 kilog. soli kuchennéj i 20 litrów wody. Letnią zaprawę, wlewa się do podłużnéj kadzi, w któréj umieszczone są skóry liczkiem do góry. Robotnik ugniata nogami skóry, poczém pozostawia je przez tydzień w zaprawie. Po upływie tego czasu ugniata się je raz jeszcze, a następnie rozwiesza na drągach dla wysuszenia. Po wyschnięciu należy skóry rozciągnąć i tłuszczem napoić. W tym celu wygarbowane skóry ogrzéwa się na drągach nad żarzącemi się węglami, rozpościéra się na stole i naciéra się po stronie miazdry, jako też liczka stopionym łojem. Każda skóra potrzebuje około 3 kilogrm. łoju. Po napojeniu trzydziestu skór tym sposobem, każdą z nich przesuwa dwóch robotników przez jedną minutę nad palącemi się węglami, skutkiem czego tłuszcz lepiéj przenika wewnątrz skóry. Po natłuszczeniu zawiesza się skóry miazdrą do środka na świéżém powietrzu.

Skóra tym sposobem wyprawiona służy na uprząż prostą, szczególnie we Francyi, gdzie jéj używają na uprząż dla koni artyleryjskich, materyał ten bowiem jest niezmiernie mocny i ciągły, a prócz tego żaden inny gatunek skóry nie może być otrzymany tak tanim kosztem.

Skórki rękawicznicze. 3) Białoskórnictwo francuzkie czyli erlangskie zajmuje się wyrobem skórek na rękawiczki glansowane i na obuwie zbytkowe. W skórkach na rękawiczki glansowane powierzchnia pozostaje niezmienioną, w skórkach zaś na rękawiczki do prania, które się garbuje tranem, powierzchnia zdejmuje się. Skórka rękawicznicza garbowana ałunem, używana na rękawiczki glansowane, powinna w swych własnościach być zbliżoną do irchy, bo jeżeli pozostaje białą, to białość powinna być zupełnie jednostajną, jeżeli się ją zaś farbuje, to używa się w tym celu barwników jasnych i delikatnych. Tylko najstaranniejsze obchodzenie się ze skórkami w czasie czynności przygotowawczych, największa czystość i usuwanie wszystkich ciał plamiących, jako to dębowego drzewa, wody zawierającéj żelazo, może zadosyć uczynić tym trudnym warunkom. Prócz tego należy zwrócić uwagę, że skórka na rękawiczki powinna być giętką, ciągłą, a przytém o ile możności mocną i mieć powierzchnię nie uszkodzoną.

Na lepsze gatunki rękawiczek glansowanych używają dwóch gatunków skórek, a mianowicie na droższe: skórek z koźląt żywionych tylko mlékiem; na tańsze:

skórek jagnięcych. Każda taka skórka dostarcza w przecięciu dwóch par rękawiczek. Do zbytkowego obuwia używa się skórek z młodych cieląt.

Roboty przedwstępne są te same co w zwykłém białoskórnictwie, samo zaś garbowanie zupełnie jest różne, gdyż wykonywa się za pomocą papki, która nietylko garbuje skórę, lecz nadto dostarcza jéj tłuszczu potrzebnego do należytéj giętkości. Papka ta składa się z mąki pszennéj, żółtek, ałunu i soli kuchenéj, które się wodą rozrabia. Mąka pszenna wywołuje pęcznienie skóry, gdyż składniki glutenu (lepnika) wsiąkają w skórę pod postacią połączeń glinowych, mączka zaś zawarta w mące niéma żadnego wpływu na garbowanie. Żółtko działa obecnością białka, ale więcéj obecnością tłuszczu, który zawarty jest w żółtku pod postacią naturalnéj emulsyi. Żółtko nadaje skórce miękkość, ciągłość i sprawia, że rękawiczka przylega dokładnie do ręki nie tworząc fałdów i nie pękając. Emulsyje olejków, jako to migdałowego, oliwy, tranu, a nawet parafiny, o ile się zdaje, mogą tłuszcze zupełnie zastąpić. W nowszych czasach dodają do papki w fabrykach francuzkich 2—3 proc. kwasu karbolowego, aby zapobiedz gwałtownemu zagrzewaniu się skórek, które może łatwo nastąpić, jeżeli złożone i napojone papką, dłuższy czas zostają bez przewietrzania. Skórki w ten sposób wygarbowane, równa się przez wyciąganie, suszy się na powietrzu, zwilża się cokolwiek, kładzie je następnie tuzinami pomiędzy płótno, ugniata depcząc nogami, aby im nadać miękkość, a następnie gładzi się je pojedyńczo gładnikiem wzdłuż i wszerz po stronie miazdry, a nakoniec suszy się je i jeszcze raz gładzi, przezco usuwa się resztki pozostałéj mąki i nadaje się odpowiednią giętkość. W skórkach przeznaczonych na rękawiczki glansowane wywołuje się połysk po stronie liczka gładząc lub glansując (kulami szklanemi lub maszynką) i pociągając białkiem, gumą senegalską, tragantem lub mydłem. Farbowanie skórek garbowanych ałunem uskutecznia się zwykle po stronie liczka, rzadziéj zaś po stronie miazdry, przez zanurzanie lub rozprowadzanie. Ostatni sposób zwany angielskim jest najpospolitszy.

Według prób wykonanych przez K n a p p a można otrzymać piękną i miękką skórę glansowaną, garbując skórki jagnięce lub kozie nasyconym spirytusowym roztworem kwasu stearynowego. Skóra tym sposobem otrzymana jest giętką, bielszą, niż zwykła skórka na rękawiczki glansowane i z powierzchnią piękną i błyszczącą.

Sposób Knappa. 4) Wyprawianie skór sposobem K n a p p a za pomocą nierozpuszczalnych mydeł, zdaje się mieć przyszłość w garbarstwie. Garbujące własności tlenniku żelaza dawno już były znane i w roku 1855 B e l f o r t otrzymał w Anglii patent na garbowanie skór środkami mineralnemi, który polegał na użyciu tlenniku żelaza. Próby te nie zostały uwieńczone pomyślnym skutkiem. W roztworze siarczanu i chlorniku żelaza skóra nabiéra barwy czerwono-brunatnéj, w roztworze chlorniku chromu barwy sinéj; po wyschnięciu otrzymuje się skórę wadliwą, kruchą i pękającą, chociaż płyn nie zawierał wcale lub bardzo mało wolnego kwasu. Być może, że własność tlenniku żelaza oddawania tlenu działa szkodliwie na włókna i jest powodem kruchości i łamliwości skóry garbowanéj tym roztworem. Dodając do chlorniku żelaza przed garbowaniem tyle sody (sody zwykłéj lub gryzącéj), ile potrzeba, aby nie powstał trwały osad, to tlennik osadza się łatwiéj i obficiéj na włóknach, oprócz tego znosi się szkodliwe działanie kwasu. W takim roztworze garbuje się skóra daleko łatwiéj, nie tracąc nic na giętkości. Tym sposobem otrzymana skóra ma wspólnie z irchą własność, że w wodzie traci garbnik i że może być tylko użytą na wyroby, które się z wodą nie stykają. Aby je uczynić wytrzymałémi pod tym względem, starano się przeprowadzić tlenki metaliczne na włóknie, w połączenia nierozpuszczalne, które nie szkodząc miękkości

i giętkości skóry, łatwo mogą na niéj być utrwalone. Najodpowiedniejszemi w tym względzie są połączenia tlenków ogólnego wzoru R_2O_3 z kwasami tłuszczowemi, zatém mydła: glinowe, żelazne i chromowe, które są w wodzie nierozpuszczalne, a oprócz tego otrzymane być mogą przez podwójny rozkład z połączeń rozpuszczalnych w wodzie, co jest nader ważną w praktyce okolicznością. Garbowanie za pomocą nierozpuszczalnych mydeł uskuteczniać można dwojakim sposobem. Według piérwszego przyrządza się dwie kąpiele, jednę z mydlin, która zawiera 3—5 proc. mydła potasowego, drugą z roztworem 5-cio procentowym soli. Najprzód zanurza się skóry w kąpieli solnéj, mięsza się dokładnie, wyjmuje się i zanurza powtórnie; powtarza się to dotąd, dopóki skóry zupełnie nie przesiąkną. Do tego potrzeba 1—2 dni. Po odcieknięciu zbytecznego płynu zanurza się skóry w kąpieli mydlanéj, w któréj pozostają do zupełnego wygarbowania przez dni 1—2. Po wygarbowaniu należy skóry opłókać i wysuszyć. Lepsze wypadki otrzymuje się używając drugiego sposobu, według którego roztwór mydła strąca się roztworem ałunu, a skórę ugniata się w powstałym osadzie. Sposób garbowania za pomocą nierozpuszczalnych mydeł jest połączeniem białoskórnictwa z wyrobem skór zamszowych. Skóra wyprawiona mydłem glinowém jest biała i nie posiada suchéj i krédowatéj powierzchni właściwéj irsze, lecz powierzchnia jéj jest miękką, połyskującą i tłustą w dotknięciu. Garbując roztworem zawierającym sole żelaza i chromu w pewnych stosunkach, otrzymuje się skórę podobną do czerwonéj surowéj.

III. *Garbowanie tłuszczem* (wyrób irchy).

Wyrób irchy. Do wyrobu irchy używa się skór jeleni, sarn, skopów, owiec, również cieląt, wołów (na rzemienie i t. p.). Garbującym materyjałem jest tu tłuszcz lub tran (zaprawiany 4 – 7 proc. kwasu karbolowego). Irchа z powodu swojéj miękkości i elastyczności używa się na spodnie, worki, szelki, obuwie, kaftaniki, rękawiczki, pasy i bandaże do chirurgicznych celów. Ponieważ zaś w wodzie nie traci swego garbnika, może być przeto praną. Zwierzchnia warstwa skóry nie posiada téj gibkości i rozciągliwości co spodnia, więc przy grubszych skórach zdejmuje się ją, przezco tłuszcz prędzéj i lepiéj przenika massę, a pod działaniem powietrza i ciepła łączy się z włóknikiem, tworząc związek twardy i suchy. Tłuszcz przeto w tym razie zmienia się zupełnie i nie może zapobiegać przenikaniu wody w skórę. Irchа więc jest przemakalną, t. j. nie posiada własności skóry K l e m m' a, pod działaniem wody kurczy się i zlepia. Cieńsze skórki, jak koźle i jagnięce, służące na rękawiczki, nie pozbawiają się zewnętrznéj strony i noszą się miazdrą na zewnątrz.

Ze skórami na irchę postępuje się aż do odwłaszania zupełnie tak samo, jak w białoskórnictwie; ponieważ zaś przytém nie trzeba oszczędzać wierzchniéj strony skóry, to włosy usuwają się za pomocą tępego noża. Po uskutecznieniu téj czynności i po odcięciu nieużytecznych części, umieszcza się skóry w bajcy otrębianéj, następnie skóry rozciąga się na stołach wierzchnią stroną do góry, pociąga się olejem lub tranem, zwija w kłęby i umieszcza pod stępami foluszu przez 2—3 godzin. Od czasu do czasu wyjmuje się je, rozpościéra, smaruje tłuszczem i napowrót umieszcza, dopóki dostatecznie nie zostaną tłuszczem napojone. Po téj czynności skóry rozwieszają się i stopniowo tracąc wodę wysychają zupełnie, gdyż tłuszcz w tych warunkach w części się zmienia i produkta jego rozkładu wchodzą w połączenie z włóknikiem, w części zaś niezmieniony wypełnia pory skóry. Aby tę czynność

chemiczną przyśpieszyć, skóry przenoszą się do izb ogrzanych, układają w kupy na płótnie i starannie przykrywają. Od czasu do czasu przewietrza się je, aby się bardzo nie rozgrzewały i gdy zżółkną, co jest oznaką całkowitego utlenienia tłuszczu, garbowanie uważa się za skończone, należy tylko za pomocą ciepłego roztworu potażu oddalić część tłuszczu niezmienionego (do 50% pierwiastkowéj ilości), który pomimo poprzednich czynności pozostał w massie. Tłuszcz ten spływa na wierzch białéj gęstwy, zbiera się i stanowi tak zwany tłuszcz garbarski (*dégras*), o którego zastosowaniu już wspomnieliśmy. Odtłuszczonym skórom za pomocą stosownych czynności nadają gibkość, którą z powodu suszenia w części utraciły.

Chropowata ircha ma liczko nie zdjęte a miazdrę poczernioną i z powodu swojéj miękkości, używa się na damskie buciki. Podług K n a p p' a (sen.) podobną irchę otrzymuje się traktując skórę mydlanym roztworem i rozcieńczonym kwasem. Tym sposobem wydzielone kwasy tłuszczowe osadzają się na włóknach.

Dotąd niewiadomo jakie produkta rozkładowe oleju (czy kwasów tłuszczowych, czy też również i gliceryny) z włóknikiem wchodzą w związek. Ircharstwo bez wątpienia w zasadzie wiele ma wspólnego z tłuszczeniem bawełnianych tkanin, przygotowawczéj czynności farbowania na kolor turecki czerwony.

Pergamin. P e r g a m i n (*Pergament*) wcale nie jest skórą w technologicznem znaczeniu, ponieważ włóknom skóry, która do przygotowania pergaminu służy, ani za pomocą kwasu garbnikowego, ani soli glinowych, ani tranu, ani wreszcie za pomocą innych garbników nie można odjąć własności zlepiania się i dlatego gotowane w wodzie przechodzą łatwo w kléj (kléj pergaminowy więcéj poszukiwany niż zwyczajny przy dokładniejszych i delikatniejszych robotach). Pergamin jest w ścisłém znaczeniu pozbawioną włosa surową skórą niektórych małych zwierząt, mianowicie cieląt i owiec. Skóry te oczyszczone i odwłoszone, wyciągnięte i wysuszone, stanowią pergamin.

Rozróżniają właściwy pergamin (*parchemin*, *parchement*) przygotowany ze skórek owczych, od pergaminu zwanego we Francyi *vélin* albo *parchemin vièrge*, a w Anglii *vellum*. Ten ostatni wyrabia się ze skór młodych cieląt, koźląt i nieżywo-porodzonych jagniąt. Stosownie do różnych przeznaczeń, pergamin przygotowuje się różnie. Skórki bywają najprzód rozmiękczane, oczyszczane, traktowane wapnem i odwłaszane. Następnie się myją, wyciągają na ramach i suszą. Pergamin tak otrzymany ze skór cielęcych służy na bębny, zaś ze skór ośląt—na kotły (instrumenta). Pergamin do celów introligatorskich skrobie się po obydwóch stronach półokrągłym nożem, przezco początkowo gładka jego powierzchnia staje się chropowatą i łatwiéj przyjmuje farbę. Pergamin do pisania przygotowuje się w ten sam sposób i pociąga się rzadką olejną bielą ołowianą lub kléjową, bielą barytową albo cynkową. Często pergamin po wysuszeniu na ramach bywa krédowany, skrobany i wycierany pumeksem. Na sita używa się pergaminu ze skóry świńskiéj.

Chagrin. Prawdziwy wschodni „c h a g r i n“ (*Chagrain*, *Saghir*, *Sagri*, *Sagre*) jest słabo wygarbowanym pergaminem o jednéj powierzchni ziarnistéj. Bywa on przygotowywany w Persyi, Turcyi, Astrachaniu i Księztwach naddunajskich ze skór końskich i dzikich osłów, nie z całych jednakże skór, lecz z tylnego pasu na grzbiecie tuż nad ogonem. Skóry rozmiękczają się w wodzie, aby naskórek i włosy odskrobać się dały; następnie jeszcze raz się moczą i skrobią z dwóch stron dotąd, dopóki nieprzybiorą pozoru wilgotnego pęcherza. W tym stanie naciągają się na ramy i aby im nadać wypukłości charakteryzujące „chagrin,“ posypuje się je od strony miazdry czarnemi twardemi ziarnami dzikiéj lebiody (*Chenopodium album*) i wciska się te ziarna w skórę. Po wyschnięciu na ramach, skóry się zdejmują i ziarna wytrząsają; pokryte wklęsłościami wyrównywa się, moczy, garbuje i farbuje. Ponieważ

wszystkie wklęsłości napowrót w skutek namoczenia występują i rozszerzają się, to powierzchnia skóry ostatecznie przybiera pożądany pozór chagrin'u, t. j. pokrytą jest drobnemi węzełkami. Garbowanie odbywa się za pomocą dębnicy lub ałunu. Chagrin jest różnych kolorów, pospolicie jednakże bywa zielony, zabarwiony solą miedzi. Po ufarbowaniu, skóry napajają się stopionym kozim łojem.

Ryb ia skóra przygotowuje się ze skór *Squalus canicula*, *S. catulus*, *S. centrina*. Skóra tych ryb niepokryta łuską lecz kolcami, wyciąga się, suszy i puszcza wprost w handel lub poprzednio jeszcze się szlifuje piaskowcem. Dawniéj używano takich skór nie pozbawionych kolców do szlifowania drzewa, dzisiaj zaś do tego celu używają chętniéj pumeksu lub piaskowanego albo szmirglowanego papiéru. Skóry rybie pozbawione kolców i farbowane używają się na futerały do lunet, okularów i t. p.

Wyrób kléju.

W organizmie wszystkich zwierząt a głównie wyższych, znajdują się rozmaite części posiadające tę własność, że również w ciepłéj jak i w zimnéj wodzie nie rozpuszczają się, lecz dłużéj gotowane doznają zmiany tego rodzaju, że rozpuszczają się, a odparowywane dostarczają galaretowatéj massy, która wysuszona w stanie zupełnéj czystości jest bezbarwna, bez zapachu i smaku, zanurzona w wodzie zimnéj pęcznieje, a w wodzie gorącéj rozpuszcza się bez zmiany. Produktem téj przemiany, tak zwanych ciał w kléj zmiennych, jest kléj zwyczajny służący do spajania drzewa, klejowania i klejenia papiéru. Prócz tego kléj bywa wielokrotnie używany w technice, jako środek oczyszczający (klarujący). W nowszych czasach używają kléju do wyrobu guzików (naśladowanie perłowéj macicy, słoniowéj kości bursztynu, malachitu i t. p.). W ogólności substancyje w kléj zmienne napotykają się w organizmie zwierzęcym, jako uorganizowane pomięszane z różnémi ciałami organicznémi. Do ciał w kléj zmiennych zaliczają: tkankę łączną, skórę, naskórek, naczynia limfatyczne i krwionośne, substancyję kostną, chrząstki, pęcherz rybi, łuski rybie, ścięgna i t. d. Kléj otrzymywany z rozmaitych ciał nie jest jednakowym lecz nieco się różni, a mianowicie odróżnia się kléj z kości albo ze skóry zwany glutyną od kléju z chrząstek t. j. chondryny. Pod względem technologicznym o tyle tylko zwraca się uwagę na ten podział, o ile przy wyrobie kléju z kości należy starannie oddzielać substancyje chrząstkowate, ponieważ glutyna jest nierównie lepszym klejem niż chondryna.

Przez rozpuszczenie w wodzie tak zwanych ciał w kléj zmiennych otrzymuje się, jak to już było wzmiankowaném, galarety, nie posiadające jednak wyraźnéj lepkości. Téj własności nabywają one dopiéro przez wysuszenie, t. j. właściwie przez zamianę galaret na kléj. I przy wyrobie kléju należy odróżniać substancyje w kléj zmienne, galarety i kléj otrzymany z nich przez wysuszenie. Temperatura potrzebna do utworzenia galarety nie dla wszystkich ciał w kléj zmiennych jest jednakowa, również i gęstość galaret otrzymanych z równie silnych roztworów jest rozmaita zależnie od wieku przerabianych tkanek.

Woda zawierająca zaledwie 1 proc. kléju za ostudzeniem już gęstnieje. Przez wielokrotne ogrzéwanie i studzenie lub dłuższe gotowanie, kléj traci własność gęstnienia. Kwas octowy i rozcieńczony kwas azotny przeszkadzają tworzeniu się galarety z kléju. Roztwór ałunu strąca kléj dopiéro za dodaniem potażu lub sody, a utworzony osad składa się z kléju i zasadowego siarczanu glinu. Kléj traktowany dwuchromianem potasu, pod wpływem światła staje się w wodzie nierozpuszczalnym. Ważném bardzo jest połączenie kléju z garbnikiem, jest ono zupełnie

w wodzie nierozpuszczalne, posiada stały skład i bardzo się nadaje do oznaczania garbnika w roślinach. Niektóre sole jak: siarczan amonu, magnezu, dwutionian, siarczan sodu, strącają kléj z jego wodnych roztworów. Alkohol działa podobnie. Strącony takim sposobem kléj nie gnije (H. F l e c k). Również nie gnije, jeżeli się do niego doda fenolu, kreozotu lub kwasu salicylowego.

Obecnie wyrabia się głównie trojaki kléj, t. j.:

a) kléj ze skóry, ścięgien i tym podobnych ciał;
b) kléj z kości;
c) kléj rybi, z pęcherza powietrznego niektórych ryb.

Do powyższych rodzai dołącza się jeszcze kléj glutenowy i białkowy.

Kléj ze skóry. Skórne substancyje w kléj zmienne służące za materyjał surowy do wyrobu kléju są odpadkami z garbarń, stare rękawiczki, skórki królicze i zajęcze przez kapeluszników pozbawione włosów; daléj, skórki kocie, psie, nogi wołowe, obrzynki pergaminowe, surony (skórki w których przychodzą opakowane niektóre materyjały apteczne i farby z południowéj Ameryki np. indygo), ścięgna i żyły, trzewia, obrzynki skórzane od szewców, siodlarzy, rymarzy i t. p. Zwykle oblicza się, że 100 części odpadków skórnych wydają 25 cz. kléju. Najbardziéj cenione są odpadki z garbarni używających ałunu i z fabryk rękawiczniczych, gdyż zwykle przychodzą do fabryki dosyć oczyszczone i zaprawione wapnem tak, iż czas jakiś bez zepsucia można je przechowywać. Wyrób kléju z surowych odpadków skórzanych dzieli się na 4 czynności:

1) nawapnianie,
2) gotowanie,
3) przygotowanie galarety,
4) suszenie.

Nawapnianie. 1) Nawapnianie odpadków skórzanych ma na celu ich oczyszczenie i nadanie większéj trwałości. W tym celu skóry traktują się słabym mlékiem wapiennem w umyślnych do tego dołach lub skrzyniach przez 15—20 dni, przyczém mléko wapienne często się odnawia. W skutek tego zostają rozpuszczone krew i włóknik, a ciała tłuszczowe zmydlone. Następnie oddala się wapno w ten sposób, że odpadki nakładają się w siatki lub kosze wierzbowe i pogrążone w wodzie bieżącéj lub studniach, pozostawiają tak przez dni kilka. Wymyty materyjał rozgarnia się na wolném powietrzu dla wysuszenia i zamiany pozostałego jeszcze wapna na węglan. Najczęściéj do fabryk kléju przychodzą materyjały już w ten sposób przygotowane i dobrze wysuszone, a w fabrykach przed gotowaniem ulegają jeszcze powtórnéj maceracyi ze słabém mlékiem wapiennem.

Podług F l e c k a ma być korzystniéj, zamiast mléka wapiennego używać słabego ługu sodowego (na 750—1000 kilogrm. odpadków skórzanych ma wystarczać ług zawierający 5 kilogrm. sody przepalonéj i 7,5 kilogrm. wapna). W miejscach gdzie jednocześnie fabrykant kléju zajmuje się i garbarstwem, po maceracyi wapiennéj wystawia się odpadki skórne przez kilka godzin na działanie staréj dębnicy. Zawarte w niéj kwasy a mianowicie mléczny, masłowy, propionowy, przyczyniają się do ostatecznego oddzielenia wapna. Prócz tego na powierzchni skórek tworzy się garbnikan kléju, który następnie przy wygotowywaniu zbiera się pod postacią piany i służy zarazem jako środek klarujący. Według D u l l o przy wyrobie kléju kolońskiego odznaczającego się swą jasną barwą i wielką lepkością, odpadki skórne natychmiast po maceracyi wapiennéj wystawiają się na działanie roztworu chlorku wapna, aby je wybielić.

Gotowanie. 2) Gotowanie kléju odbywa się w kotłach albo w zwykły sposób, albo za pomocą częściowego gotowania, lub też za pomocą pary. Jakość kléju zależy od sposobu jego gotowania, ponieważ pod działaniem

wrzącéj wody odpadki skórzane przechodzą w galaretę tylko z wielką trudnością i bardzo wolno, utworzona zaś na początku galareta będąc wystawioną na działanie wrzącéj wody, aż do końca całkowitéj przemiany massy utraca swą własność ścinania się i ostatecznie otrzymuje się kléj mniéjszéj lepkości i ciemniéjszéj barwy, która mylnie często bywa uważana za cechę dobrego kléju. Racyjonalne gotowanie kléju wymagałoby oddzielania galarety natychmiast po jéj utworzeniu się od niezmienionego materyjału.

Według staréj metody, odpadki skórzane z dostateczną ilością wody tak długo gotują się, dopóki się nie rozpuszczą. Kotły do tego służące są opatrzone kranami do wypuszczania roztworu. Naturalnie, odpadki skórzane nie mogą podczas gotowania dotykać się dna kotła, gdyż z łatwością mogłyby się przypalić i dlatego na dnie kotła umieszcza się sito druciane lub plecionkę wierzbową, które najpiérw przykrywa się warstwą słomy, a dopiéro na tę ostatnią nasypuje się odpadki skórzane aż do wierzchu kotła i naléwa się dostateczną ilość wody i wtedy dopiéro do utworzenia galarety kocioł się ogrzéwa. Odpadki powiększają swą objętość i powoli rozpuszczają się, a skoro cała massa przeszła już do roztworu, tworzy się piana, którą zbiera się warząchwiami. Wtedy do roztworu dodają się resztki gotowego kléju z poprzedniéj roboty, dopóki roztwór nie osiągnie właściwéj próby, która oznacza się w następujący sposób: pół skorupy z jajka napełnia się tym roztworem i puszcza na zimną wodę; jeżeli roztwór wkrótce krzepnie na dosyć stałą galaretę, gotowanie jest skończone i wtedy spuszcza się go za pomocą krana do koszy wyłożonych słomą, przez które filtrując się przechodzi do kadzi kléjowych, w których odklarowywa się przez odstanie i następnie wyléwa w formy. Aby roztwór galarety podczas dekantacyi i klarowania nie skrzepł, kadzie zwykle są z drzewa, wyłożone wewnątrz blachą ołowianą, a od zewnątrz otoczone złemi przewodnikami ciepła (trocinami, sieczką).

W niektórych fabrykach do dekantacyi używają wązkiego głębokiego kotła, ogrzéwanego tylko w górnéj części swych ścian bocznych, gdy dno i dolna część ścian pozostają nieogrzane. Kadzie kléjowe i dekantacyjny kocioł ogrzewają się przed spuszczeniem do nich kléju. Dla lepszego sklarowania się roztworu, dodają proszku ałunu (0,75—1,5 na 1000 cz. cieczy) i po zamięszaniu pozostawiają przez noc w spokoju. Działaniem ałunu osadza się wapno, jako siarczan wapnia i niektóre organiczne ciała mogące kléj zanieczyszczać. Dodawanie ałunu przedstawia tę korzyść, iż chroni kléj podczas suszenia od gnicia, lecz zato otrzymany kléj posiada mniejszą lepkość. Niewątpliwie możnaby ałun zastąpić innémi mniéj szkodliwémi ciałami; tak np. wapno możnaby oddalać kwasem szczawiowym, a ciała organiczne od których kléj musi być oswobodzony, przez dodatek małéj ilości ciał garbnikowych i zebranie ich podczas gotowania wraz z szumowinami. Odwar kory dębowéj a lepiéj jeszcze drożdży, przy próbach na małą skalę wydały wyborne wypadki.

Częściowe gotowanie. Zastosowując do wyrobu kléju metody częściowego gotowania, nie wystawia się kléju na zgubne działanie wysokiéj temperatury. Naléwa się w kocioł znacznie mniejszą ilość wody, niż koniecznie potrzeba do wygotowania odpadków, i ogrzéwa się go. Skoro zacznie się tworzyć para, przykrywa się go szczelnie. Tym sposobem odpadki nie przykryte wodą, działaniem pary przechodzą w kléj. Po upływie $1\frac{1}{2}$—2 godzin, skoro woda w kléj jest bogatą spuszcza się ją, naléwa nową i czynność tę powtarza się dopóty, aż wywar po ostudzeniu nie daje galarety. Wywar taki używa się do gotowania następnéj ilości odpadków. Te rozmaite cząstkowe odwary albo wszystkie razem mięszają się w jednym kotle

dekantacyjnym, albo też oddzielnie przerabiają się i wtedy otrzymywać można rozmaite gatunki kléju. Kléj z pierwszego gotowania jest najlepszy.

Niekiedy do gotowania odpadków skórzanych używają kotłów w ten sposób zbudowanych, iż ponad dnem właściwém znajduje się dno fałszywe przez środek którego przechodzi rura do wysokości około $^2/_3$ kotła. Pod dnem fałszywém gotuje się woda, a na dno sypie się odpadki skórzane. Podczas gotowania para wodna przechodzi przez dno fałszywe i odpadki, a gdy ilość jéj wzrośnie, przejście to staje się niedostateczne i wtedy wypycha przez rurę na odpadki wodę, która ciągłym strumieniem spadając, znacznie ułatwia ich rozgotowanie.

Gotowanie za pomocą pary. Najracyjonalniejsze gotowanie kléju jest za pomocą pary wodnéj pod wyższém ciśnieniem. Przegrzana para przechodząc przez odpadki skórzane szybko rozmiękcza je, a utworzony kléj w najwyższym stopniu stężony zbiera się na dnie kotła i unika dalszego szkodliwego działania wyższéj temperatury. Obecnie coraz częściéj natrafia się w handlu ten tak zwany kléj parowy.

Nanowo utrzymują, że kléj jest jaśniejszy, jeżeli do przygotowania go używać materyjałów, które rozpoczęły już gnicie, a które wstrzymane zostało za pomocą chloru lub kwasu siarkowego.

Formowanie. 3) Formowanie galarety. Po dostatecznem sklarowaniu roztworu kléju w kadziach, przystępuje się do wyléwania go w formy, w których krzepnie w wielkie kawały. Te kawały następnie kraje się w tafle i suszy.

Formy albo koryta kléjowe (*Leimtröge*), w które naléwa się roztwór kléjowy przez metaliczne cedzidła, są z drzewa sosnowego lub jodłowego, zwykle u góry nieco szersze jak u dołu, aby z nich łatwiéj było wydobyć skrzepłą galaretę. Na dnie znajduje się szereg nacięć, odległość których odpowiada szerokości mającéj się otrzymać tafli. Przed użyciem, formy starannie się wyłmywają i używają albo jeszcze wilgotne albo suszą, a następnie powlekają wewnątrz olejem lub łojem, aby krzepnąca galareta nie przylegała do ścian. Niedawno próbowano formy drewniane zastępować formami z cynku lub blachy żelaznéj. Po ustawieniu poziomém form, wypełnia się je aż po górny brzeg jeszcze ciepłym roztworem kléju. Po utworzeniu się dostatecznie stałéj galarety, przewraca się formę na wilgotną płytę. Tym sposobem wygarniętą galaretę najpiérw kraje się w poziomym kierunku na duże tablice, których grubość odpowiada grubości mających się otrzymać plastrów kléju, a następnie za pomocą cięć pionowych (łukiem ze struny fortepianowéj) dzieli się te duże tafle na pojedyncze tabliczki. Do krajania tablic w poziomym kierunku używa się albo pojedynczego łuku drucianego, albo też ramy na któréj w równych odległościach umocowane są druty i poruszanéj tam i nazad po listwie przechodzącéj wzdłuż galarety. Od niejakiego czasu (1869 r.) fabryka C. Stallinga w Pieschen pod Dreznem i Steinhäusera i Petri w Offenbach na M. puszcza w handel kléj pod postacią galarety. Jest bowiem rzeczą dowiedzioną, że przy suszeniu na powietrzu kléj znacznie traci na swéj sile.

Suszenie kléju. 4) Suszenie kléju odbywa się na siatkach ze sznurka naciągniętych na ramy i wystawionych na działanie słońca i powietrza na suchém miejscu. Suszenie jest jedną z najtrudniejszych czynności przy wyrobie kléju, albowiem temperatura i hygrometryczny stan powietrza, a zwłaszcza w piérwszym dniu, wywierają znaczny wpływ na dobroć otrzymanego produktu. Galareta kléjowa, jest stałą tylko poniżéj temperatury 20°, powyżéj zaś rozpływa się lub przynajmniéj mięknie do tego stopnia, że wgłębia się w oka siatek i tak silnie do sznurków przylega, że dla oddzielenia jéj od nich trzeba ją zanurzać we wrzącą wodę. Jeżeli znów powietrze jest zazbyt suche, to tafle zwijają się

i pękają. Mróz wywołuje pękanie tablic i fabrykant musi prawie zawsze nanowo kléj przegotowywać. Podczas wilgotnego powietrza kléj nie wysycha, gdy znów podczas upałów letnich zachodzi obawa zupełnego zniszczenia całego waru kléju przez burzę. Ztąd wypada, że do suszenia kléju właściwie nadają się najlepiéj tylko suche dni wiosenne i jesienne. Niejednokrotnie fabrykanci kléju próbowali pomagać sobie w suszeniu kléju ciepłém sztuczném, lecz najczęściéj otrzymywali ujemne wypadki, albowiem w razie za wysokiéj temperatury kléj się topi, a przytém zaniedbywano zwykle obok sztucznego ogrzéwania urządzać i sztuczny przypływ powietrza.

Suszenie sztuczne kléju w wielkich fabrykach odbywa się za pomocą pary wodnéj przechodzącéj przez system rur rozprowadzonych w dolnych częściach zabudowania. W podłodze i w suficie znajdują się otwory dla powietrza, którego przypływ może być regulowanym za pomocą szybrów. Kléj rozkłada się na plecionkach wierzbowych, które układają się jedna ponad drugą na właściwych rusztowaniach drewnianych. Najniższa plecionka wysycha najszybciéj tak, że już po upływie 18—24 godzin, wyższą przekłada się na miejsce niższéj. W miarę wzrostu temperatury zmniejsza się ogrzéwanie tak, iż przy 15°—20° całkowicie się go przerywa. Kléj jak można najlepiéj wysuszony, zwykle jeszcze ostatecznie suszy się w znacznie wyżéj ogrzéwanéj suszarni, dla nadania mu pożądanéj twardości. Wysuszonym tablicom kléju zwykle nadaje się połysk w ten sposób, że się je zanurza w wodzie, pociéra zwilgoconą szczotką i następnie powtórnie suszy.

Kléj z kości. Kléj z kości, właściwie z massy kostnéj, wynoszącéj blizko $^1/_3$ wagi kości (31,17 proc.) można otrzymywać przez traktowanie kości kwasem solnym, a następnie przez wygotowanie pozostałéj massy w zwykły sposób lub za pomocą przegrzanéj pary. Z powodu, iż najpowszechniéj otrzymuje się kléj z kości za pomocą kwasu solnego, jest rzeczą najkorzystniejszą łączyć tę fabrykacyję z wyrobem kwasu solnego i fosforu.

Wyrób kléju z kości dzieli się na: 1) odtłuszczanie kości za pomocą wygotowywania w żelaznym lub miedzianym kotle. Tłuszcz z kości wypływa na powierzchnię i wtedy można go zbierać. Aby oszczędzić paliwo, wybierają wygotowane kości, a na ich miejsce do pozostałéj cieczy dosypują nowych, dopóki odwar nie zacznie gęstnieć. Wygotowanych kości używa się na pożywienie dla bydła lub jako nawóz. Proponowano też odtłuszczać kości za pomocą siarku węgla. 2) Wytrawianie odtłuszczonych kości kwasem solnym, odbywa się w ten sposób, że kości odtłuszczone i odsączone od przylegającéj wody, wkładają się w naczynia drewniane zawierające kwas solny 7° B. (= 1,05 cięż. wł. = 10,6 proc. HCl). Na 10 kilogr. kości liczy się 40 litr. kwasu powyższéj mocy. W kwasie pozostawiają się kości do zupełnego rozmiękczenia, które się po tém poznaje, że stają się przeświecające i mogą być zginane bez złamania; poczém wyjmuje się je z kwasu i po odsączeniu zanurza w bieżącą wodę, następnie w wodę wapienną i powtórnie przemywa czystą wodą, a wtedy dopiéro kości stają się materyjałem do wygotowywania kléju. Zamiast kwasu solnego G e r l a n d zaleca używać roztworu kwasu siarkowego. 3) Wygotowywanie kléju. Otrzymana w opisany sposób substancyja kostna, całkowicie lub w części wysuszona, nakłada się w kadź wysoką, u góry szerszą niż u dołu, opatrzoną jedném lub kilkoma dnami fałszywémi, szczelnie zamykającą pokrywą i u dołu tuż ponad dnem kranem do wypuszczania otrzymanego roztworu kléju. Przez otwór znajdujący się w pokrywie doprowadza się parę wodną, a wkrótce przez kran dolny wypływa tak dalece stężony roztwór kléju, iż natychmiast może być wylewany w formy, w których krzepnie na galaretę. Gdy po upływie kilku godzin wypływa już słabsza galareta, przerywa się dopływ pary, wyjmuje z kadzi pozostałą massę i wraz z ostatnią galaretą wygotowywa się w miedzianym

kotle do zupełnego rozpuszczenia się, poczém gdy roztwór zgęstnieje, wyléwa się go w formy i daléj postępuje, jak przy wyrobie kléju ze skóry. Niewielkie ilości fosforanu wapnia pozostałe w massie kostnéj, nadają otrzymanemu kléjowi nieco mléczne wejrzenie, które niekiedy umyślnie jeszcze wzmacniają przez dodawanie bieli barytowéj, cynkowéj lub ołowianéj, krédy lub gliny. Kléj z kości coraz więcéj rozpowszechnia się i znany jest pod nazwą kléju patentowanego. S. Dana Hayes (1874 r.) analizując dwa wyższe gatunki kléju amerykańskiego otrzymał następujące wypadki:

	a.	b.
wody (100°)	16,70	16,28
żelatyny	79,85	80,42
węglanu wapnia	1,42	1,33
siarczanu wapnia	0,41	0,34
fosforanu magnezu	0,35	0,31
soli alkalij	0,17	0,12
krzemionki, tlenniku żelaza . .	0,09	0,08
tlenku cynku	1,01	1,12
	100,00	100,00

Kléj płynny. Kléj płynny. Traktując kléj równą ilością wody zawierającéj cokolwiek kwasu azotnego, otrzymuje się roztwór posiadający wszystkie własności kléju, lecz nie dający galarety i znany pod nazwą kléju płynnego, dosyć rozpowszechnionego w Niemczech. Według przepisu podanego przez Dumoulin'a rozpuszcza się 1 kilogrm. kléju kolońskiego w 1 litrze wody, a do roztworu częściowo dodaje 0,2 kilogrm. kwasu azotnego 36° B. Gdy się przestaną wydzielać tlenki azotu, studzi się otrzymany płyn. Jeszcze lepszy produkt otrzymuje się, jeżeli bezbarwny, przezroczysty kléj koloński albo tak zwaną żelatynę rozpuścić na kąpieli wodnéj w równéj ilości mocnego octu z dodatkiem ¼ alkoholu i niewielkiéj ilości ałunu. Według Knaffla otrzymuje się wyborowy kléj płynny przez 10—12 godzinne ogrzéwanie roztworu 3 cz. kléju w 8 cz. wody z 0,5 cz. kwasu solnego i 0,75 cz. siarczanu cynku, przy temperaturze 80°—85° C. Kléj płynny jest bardzo użytecznym do drobnych robót nie wymagających zbyt mocnego spajania, ponieważ w każdéj chwili jest gotów do użytku i utrzymuje się bardzo długo bez zepsucia. Fabrykanci fałszywych pereł używają go w znacznéj ilości, służy do wlepiania w drzewo i w metale, perłowéj macicy, rogu i t. p.

Próby kleju. Próba dobroci kléju. Wprawdzie dobroć kléju najpewniéj daje się oznaczyć empirycznie za pomocą doświadczenia, lecz można o niéj sądzić również z pewnych własności zewnętrznych. Od dobrego kléju wymaga się, aby był w całéj swéj massie jednakowo jasno brunatny lub brunatny, żeby nie posiadał żadnych plam, aby powierzchnia jego miała połysk właściwy i, jeżeli nie dodawano do niego substancyi mineralnych (np. bieli barytowéj, cynkowéj), aby był klarowny, przezroczysty, kruchy i twardy; aby na powietrzu nie przyciągał wilgoci, przy niewielkiém zgięciu łamał się dając błyszczący rozłam; nakoniec, włożony do zimnéj wody, nawet po 48 godzinach nie powinien rozpuszczać się, lecz tylko pęcznieć. Drzazgowaty rozłam zdradza niezupełną zamianę substancyi włóknistéj. Moc i ciągłość kléju starają się niekiedy zwiększyć przez dodawanie proszków ziemistych. Ten wypadek mianowicie ma miejsce przy kléju rossyjskim, którego biały kolor pochodzi od dodatku bieli cynkowéj, bieli ołowianéj, siarczanu ołowiu lub krédy, wynoszącego 4—8 proc. Od niedawna w tymże celu dodają też i bieli barytowéj. Prócz tego napotyka się w handlu i kléj z domięszanym żółtym chromianem ołowiu. Pomimo ważności cech zewnętrznych można często w handlu

natrafiać na gatunki kléju z powierzchowności zupełnie jednakowe, a jednakże niejednakowéj dobroci i ztąd téż rozmaici technicy podają różne metody oznaczania wartości kléju, opierające się w części na własnościach chemicznych, a w części i na fizycznych.

I. *Chemiczne próby kléju.* Metoda Graegera. Opierając się na tém, że dobroć kléju zależy przedewszystkiém od ilości zawartéj w nim glutyny i nieobecności ciał zmniejszających jego moc, Graeger oznacza wartość kléju z ilości glutyny strąconéj z roztworu kléju za pomocą kwasu garbnikowego. Z wagi garbnikanu glutyny (którego skład w 100 cz. ma być 42,74 cz. glutyny i 57,26 cz. kwasu garbnikowego) oblicza się ilość czystéj glutyny w kléju. Na téjże saméj podstawie opiéra się téż postępowanie Risler-Beunata; a mianowicie według téj metody przygotowywa się dwa normalne płyny, t. j. roztwór kwasu garbnikowego (10 grm. w 1 litrze wody) i roztwór kléju (w 1 litrze wody 10 grm. czystego karuku i 20 grm. ałunu). Ponieważ te ciecze nie zobojętniają się wzajemnie równemi objętościami, to należy najpiérw oznaczyć stosunek tych objętości do siebie, a następnie rozcieńczyć roztwór kwasu garbnikowego tak, aby jedna objętość kwasu zobojętniała jedną objętość glutyny. Chcąc uskutecznić próbę danego kléju, należy 10 grm. tegoż kléju i 20 grm. ałunu rozpuścić w 1 litrze wody ogrzéwając; następnie wziąć 10 ctm. kub. roztworu kwasu garbnikowego i dolać do nich 10 ctm. kub. roztworu próbowanego kléju, aby być zupełnie pewnym, że kwas garbnikowy znajduje się w nadmiarze, gdyż kléj znajdujący się w handlu nigdy nie jest tak czysty jak karuk. Zmięszane ciecze silnie się kłóci, dodaje się jeszcze 1 ctm. kub. roztworu kléju i filtruje przez mały wilgotny sączek z płótna. Jeżeli kropla kléju dodana do filtratu wywołuje męt, dodaje się jeszcze 1 ctm. kub. roztworu kléju, kłóci i powtornie filtruje przez tenże sam filtr. Czynność tę powtarza się dopóty, dopóki za dodaniem roztworu kléju do filtratu nie tworzy się już więcéj osadu. Za pomocą obliczenia znajduje się ile kwasu garbnikowego było w 10 ctm. kub. jego roztworu, a z ilości użytych ctm. kub. kléju do zobojętnienia wiadoméj ilości kwasu garbnikowego oblicza się ile znajdowało się w nim glutyny.

Przeciwko postępowaniu Graegera i Risler-Beunata nastręcza się ten zarzut, iż kwas garbnikowy nie strąca kléju tak całkowicie, aby po odparowaniu odfiltrowanego roztworu i ogrzaniu nie było czuć właściwego kléjowi zapachu. Prócz tego, jeżelibyśmy nawet przyjęli, że kléj zostaje całkowicie strącony przez garbnik, to z powodu nieznajomości składu żelatyny nie mamy żadnéj pewności o ile stałym jest skład garbnikanu glutyny i czy w istocie moc kléju jest proporcyjonalna do ilości zawartéj w nim glutyny. Galareta i kléj są ciała zupełnie różnych własności, a jednak tak piérwsza jak i drugi zostają strącane z roztworu przez tenże sam roztwór garbnika.

II. *Mechaniczne próby kléju.* Postępowanie Schattenmanna. Kléj zanurzony w wodę przy 15° C. silnie pęcznieje i pochłania jéj ilość przenoszącą 15—16 razy jego wagę. Im mocniejszy i sprężystszy jest kléj w stanie takiego napęcznienia, tym jest lepszym, jako środek do klejenia. Weidenbusch wypróbował tę metodę i znalazł, że właściwie daje się zastosować tylko do kléju z kości, którego galareta nawet w stanie największego napęcznienia nie rozpuszcza się, czego nie posiada kléj ze skóry. Własność ta pozwala oznaczyć pochodzenie kléju. Zresztą pochłanianie wody nie jest cechą dobroci, albowiem zdarzają się gorsze gatunki kléju pochłaniające znacznie więcéj wody, niż gatunki lepsze. Lipowitz zaproponował nowy rodzaj próby kléju. W tym celu rozpuszcza się 5 cz. kléju w takiéj ilości gorącéj wody, aby otrzymany roztwór wynosił 50 cz., pozostawia się go w spokoju przez 12 godzin przy temperaturze 18° C., aby otrzymać galaretę. Na górny brzeg naczynia (fig. 256) zawierającego skrzepłą gala-

retę, a posiadającego zawsze stałą szerokość, kładzie się blaszaną listewkę *a* przez środek której i przez łuk blaszany znajdujący się pod nią przechodzi drut *b*, mogący się swobodnie przesuwać przez otwory; na dolnym końcu drutu znajduje się przylutowana blaszka okrągła stałéj powierzchni, a na górnym osadza lejek wiadomej wagi (zwykle ważący 5 grm.). Przyrząd ten ustawia się na otrzymanéj galarecie klejowéj, wtedy listewka *a* właściwie służy tylko dla utrzymania lejka z drutem i blaszką w pionowym kierunku, a lejek, drut i blaszka całym swym ciężarem naciskają powierzchnię galarety; dosypując w lejek szrót, dochodzimy nakoniec do chwili, gdy blaszka zrywa spójność cząstek galarety i zagłębia się w nią. Z wagi dodanego szrótu (zwykle nie przechodzącéj 50 grm.) wnioskuje się o ścisłości galarety, a ztąd i o dobroci próbowanego kléju. Według doświadczeń H e i n z e' g o (ogłoszonych 1864 roku), próba L i p o w i t z a ma dawać dosyć dobre wypadki.

Fig. 256.



W e i d e n b u s c h podał próbę kléju, która właściwie jest tylko rozwinięciem metody K a r m a r s c h a, według którego skléjano poprostu dwa kawałki drzewa, a następnie oznaczano siłę potrzebną do rozerwania tak zlepionych. Niedokładności téj metody są wyraźne, albowiem rzeczą jest niemożebną zawsze znajdować drzewo równie ścisłe, suche, jednakowéj powierzchni i t. p.; prócz tego wiadomo, iż siła spajania dobrego kléju przewyższa siłę spójności drzewa i niekiedy można rozerwać drzewo, nierozrywając go w miejscu skléjonem, a przez to nie można też już oznaczyć mocy kléju. Nadto jeżeli drzewo oderwało się od powierzchni kléju w miejscu spojenia, to niéma możności porównania, gdyż w próbie téj idzie o rozerwanie cząstek kléju. W e i d e n b u s c h zwrócił uwagę, iż gips delikatnie sproszkowany, odsiany i wysuszony przy 120°—150° C. przyjmuje kléj na swéj powierzchni, w swéj massie i t. d. Z wysuszonego gipsu odlewają się sztabki, które suszą się najpierw w łagodném cieple, a następnie ponad chlorkiem wapnia, dopóki nie przestaną tracić na swéj wadze. Oznaczenie próby kléju za pomocą tych sztabek polega na tém, że one traktowane roztworami rozmaitych klejów, wymagają dla swego zerwania rozmaitego obciążenia, a ponieważ gips prawie zawsze jest jednakowy, to różnica pochodzić może tylko od niejednakowéj mocy rozmaitego kléju. Średnio potrzeba około 219 grm. obciążenia (oznaczanego rtęcią) dla zerwania sztabki wysuszonéj przy 100° C. W celu dokonania próby, suszy się kléj przy 100°, a następnie wkłada do wody na całą noc dla napęcznienia i wtedy rozpuszcza w takiéj ilości wody gorącéj, aby otrzymany roztwór zawierał 10 proc. kléju, zabarwia go się następnie obojętnym roztworem indyga, aby powłokę jego na gipsie lepiéj można było rozeznać i zanurza się w niego sztabki na 1—2 minut, które następnie się suszą do stałéj wagi, poczém osadzają się we właściwym przyrządzie i przez obciążenie dostateczną ilością rtęci, rozrywają.

Kléj rybi. Kléj rybi otrzymuje się ze ścian pęcherza powietrznego ryb chrząstkowatych, a mianowicie z gatunków: *Accipenser huso*, *A. sturio* (jesiotr po-

spolity), *A. Güldenstaedti* i *A. stellatus* (*sterlet*) i znajduje się w handlu suchy pod nazwą karuku. W celu otrzymania go z tych ryb, żyjących w wodach słodkich krajowych, morzu Kaspijskiém i w rzekach wpadających do niego, w morzu Czarném i rzekach syberyjskich, pęcherze tych ryb krają się, przemywają i rozciągnięte wystawiają na działanie słońca; podczas czego uwalniają się od przylegających do nich cząstek mięsnych, które przez gotowanie w kléj nie przechodzą. Następnie nadawszy im rozmaite formy (wieńce, listki), bieli się je i ostatecznie suszy gazem kwasu siarkowego ze spalenia siarki.

Stosownie do rozmaitych krajów gdzie otrzymują karuk odróżniają się rozmaite gatunki, a mianowicie: 1) karuk rossyjski (najlepsze gatunki są astrachańskie); 2) karuk północno-amerykański (z *Gadus melucius*); 3) karuk wschodnio-indyjski (z *Polynemus plebejus* już w formie liści, już też jako całkowite pęcherze); 4) karuk z Hudsonbay (z gatunków jesiotra); 5) karuk brazylijski (jak się zdaje bywa otrzymywany z gatunków należących do rodzajów *Silurus* i *Pimeladus*, przychodzi w formie kłębów lub listków). W księztwach naddunajskich gotują pęcherz i trzewia ryb chrząstkowatych na tęgą galaretę, którą następnie krają na cienkie tabliczki, suszą i zwinięte w rolkę puszczają w handel, jako kléj rybi. Przy użyciu należy wiedzieć o różnicy, jaka zachodzi między kléjem rybim a karukiem. Piérwszy jest już takim samym kléjem jak wygotowany z kości lub skóry, gdy tymczasem drugi t. j. karuk piérwéj musi być zamieniony na kléj przez rozgotowanie i właściwie jest tylko oczyszczoną ścianą pęcherza powietrznego i składa się z cienkich włókienek, które włożone w wodę wprawdzie pęcznieją, lecz rozpuszczają się tylko w części; napęczniałe włókienka zachowują swoją budowę, a to jest bardzo ważném przy użyciu karuku do klarowania wina, piwa i t. p., albowiem włókniste ścianki tworzą pewnego rodzaju siéć, w którą zbierają się delikatne męty mające być strąconemi. Z doświadczenia okazało się, że przy klarowaniu karukiem jest bardzo korzystną obecność kwasu garbnikowego, ponieważ on wywołuje ściąganie się włókienek, przezco cząstki będące w zawieszeniu zostają przez nie uwięzione i ciecz przechodzi zupełnie klarowna. Ztąd klarowanie za pomocą karuku jest zarazem i pewnego rodzaju filtrowaniem, a karuk w tym względzie nie może być zastąpiony ani przez kléj zwierzęcy, ani kléj rybi lub roztwór rozgotowanego karuku. Z wyjątkiem klarowania, karuk można wybornie zastąpić we wszystkich innych wypadkach, jak np. przy apreturze jadwabiu, wyrobie galaret kucharskich, plastru angielskiego, kitów i t. d., przez lepsze gatunki kléju z kości lub przez żelatynę. Od niejakiego czasu zamiast karuku, Rohart francuz puszcza w handel surogat z włóknika krwi i garbnika pod nazwą *Ichtyocolle française*.

Surogaty kléjowe i wyroby z kleju. Obecnie wyrabiają trzy surogaty zastępujące kléj: 1) kléj glutenowy (*Kleberleim, colle gluten*), 2) kléj białkowy (*Eiweissleim, colle végétale ou albuminoïde*), 3) kléj sérnikowy (*Caseïnleim, colle caséine*). Piérwszy jest mięszaniną kléju i sfermentowanéj mąki i odznacza się bardzo kwaśnym odczynem, lecz jest słabym kléjem. Kléj białkowy właściwie jest glutenem zmienionym przez fermentacyję. W celu otrzymania go, wielokrotnie przemywa się gluten otrzymany w zwykły sposób i wystawia na działanie stałéj temperatury 15°—25° C. W tych warunkach gluten podlega fermentacyi charakteryzującéj się tém, że staje się płynnym, a skoro dojdzie do tego stopnia, iż łatwo można go rozgniatać między palcami, fermentacyję uważa się za skończoną. Tak otrzymany płynny, przefermentowany gluten nalewa się we formy podobne do tych, jakie służą do zwyczajnego kléju i wystawia się w nich na działanie temperatury 25°—30° przez 24—48 godzin. Wtedy na powierzchni tworzą się skrzepłe warstwy, które zbiera się i rozkłada na płótnie lub siatce dró-

cianéj, a następnie doskonale suszy w tychże samych suszarniach, co zwykle wymaga czasu 4—5 dni. W ten sposób otrzymany kléj białkowy może być dowolnie przechowywany lub przesyłany. Zwykle kléj białkowy rozpuszcza się w podwójnéj ilości wody, lecz rozcieńcza się go niekiedy i więcéj zależnie do celów w jakich ma być użytym. Kléj białkowy służy: 1) do kléjenia drzewa zamiast zwyczajnego kléju; 2) do kitowania porcelany, szkła, perłowéj macicy i t. d., 3) do sklejania papiéru, skóry, tektury i t. d.; 4) do klarowania cieczy; 5) do apretury i prania włókien np. jedwabnych; 6) do utrwalania farbników albo jako mordant zamiast białka.

Kléj sérnikowy otrzymuje się przez rozpuszczenie sérnika w roztworze boraksu i przedstawia gęstawą ciecz będącą wybornym kléjem i wielokrotnie z wielką korzyścią używaną przy wyrobie portmonetek, przy wyrobach z papiéru i t. d.

Pod nazwą kléju elastycznego jest znaną pewna odmiana kléju otrzymywana ze zwyczajnego działaniem gliceryny, a mianowicie zwyczajny kléj rozpuszcza się w wodzie przez ogrzewanie na kąpieli wodnéj i odparowywa tak długo, dopóki massa nie zgęstnieje; wtedy dodaje się równą ilość gliceryny (względnie do kléju), starannie mięsza i ogrzéwa do całkowitego odpędzenia pozostałéj wody, a następnie tak otrzymaną massę wyléwa się w formy lub na tablice marmurowe. Ostudzona massa może być używaną na walce drukarskie lub formy do robienia odcisków galwano-plastycznych, na figury elastyczne i t. d.

Fosfór.

Brand w Hamburgu 1669 r. piérwszy wydzielił fosfór z moczu, a następnie 1769 r. chemik szwedzki Gahn otrzymał go z kości, lecz dopiéro Scheele 1771 r. podał najlepszy sposób otrzymywania fosforu z kości. Od czasu rozpowszechnienia się zapałek fosforowych i innych tym podobnych wyrobów, fosfór w technice stał się bardzo ważném ciałem. Fosfór wchodzi w skład wielu minerałów, lecz tylko w apatycie, fosforycie i stafelicie (np. pod Amberg i Redwitz w Bawaryi i Diez w okręgu Wiesbaden [1]) znajduje się w takiéj ilości, że opłaca się jego otrzymywanie. Znajduje się również w rudach żelaznych. Podług J. Hargreaves'a (1870) rudy żelazne, z których w Claveland rocznie 1,5 mil. tonn. surowca wyrobiono, zawierały 858,860 cntr. kwasu fosfornego, co odpowiada 436,600 cntr. fosforu. Fosfór na potrzeby techniczne wyrabia się z kości.

Otrzymywanie fosforu. Pominąwszy daremne usiłowania wynalezienia sposobu taniego otrzymywania fosforu z apatytu, niektórych odmian fosforytu w najczystszym stanie zawierających 18,6 proc. fosforu, sombrerytu [2]) i fosforanu tlenniku żelaza (ten ostatni według Minary i Soudry rozkłada się przez desty-

---

[1]) Według rozbioru Th. Petersena (1866 r.) stafelit z Diez zawiera 36,78 proc. kwasu fosfornego, co odpowiada 16,06 procentów fosforu. Wywóz stafelitu z Lahnstein i Pfaffendorf wynosił w roku 1874 do 677,393 cntr., wartości 837,202 marek. Fr. Sandberger (1873 r.) okazał, że minerał ten pochodzi z apatytu diabazów i zawiera jod (Porów. Fr. Sandberger: „Die krystalinischen Gesteine Nassau's" 1873).

[2]) Sombreryt jest minerałem występującym na wyspach Antylskich, a mianowicie na wyspie Sombrero i składa się głównie z fosforanu i węglanu wapnia; obecnie sprowadza się go do Europy w znacznéj ilości w celu wyrobu sztucznych nawozów i fosforu. Według Sandberga sombreryt *(Sombrero-Phosphat)* jest właściwie wapieniem koralowym, który działaniem rozpuszczalnych soli ze spoczywających na nim pokładów guana, całkowicie przeszedł w fosforyt, zachowując przytém zawarte w nim skamieniałości. Do sombrerytu jest bardzo podobnym od niedawna przybywający z Ameryki do Europy tak zwany navassyt *(Navassaguano)*, który według rozbioru Ulexa zawiera do $^1/_3$ kwasu fosfornego (Porówn. L. Meyn'a: „Die natürl. Phosphate" Leipzig, 1873).

lacyją z proszkiem koksu), obecnie kości tworzą wyłączny materyjał, z którego fabrycznie z korzyścią można wyrabiać fosfór.

Kości przychodzące do fabryki zawierają:

wysuszone lecz nieprzepalone . .	11—12 proc.	fosforu
jako węgiel z kości	16—18 „	„
na biało wypalone	20—25,5 „	„

Według dwóch analiz skład popiołu z kości jest następujący:

	1.	2.
węglanu wapnia	10,07	9,42
fosforanu magnezu . . .	2,98	2,15
fosforanu wapnia	83,07	84,39
fluorku wapnia	3,88	4,05

Według najpowszechniéj obecnie używanéj metody Nicolas i Pelletier kości wypalone na biało rozkładają się kwasem siarczanym, a biorąc pod uwagę głównie fosforan wapnia zawarty w kościach, odczyn ten można przedstawić w następującém równaniu:

a) fosforan wapnia $Ca_3(PO_4)_2$ } dają { $CaH_4(PO_4)_2$ kwaśny fosf. wapnia
kwas siarczany $2H_2SO_4$ } dają { $2SO_4Ca$ siarczan wapnia;

następnie kwaśny fosforan wapnia zmięszany z węglem, ogrzany, traci wodę i przechodzi w metafosforan:

b) kwaśny fosforan wapnia $(PO_4)_2CaH_4 - 2H_2O = Ca(PO_3)_2$ metafosf. wapnia;

przy dalszém ogrzéwaniu do temperatury białości, metafosforan wapnia w ten sposób odtlenia się, że $^2/_3$ jego fosforu odchodzą, a pozostaje tylko $^1/_3$, t. j.

c) metafosf. wapnia $3Ca(PO_3)_2$ } dają { fosforan wapnia $Ca_3(PO_4)_2$
węgiel $10C$ } dają { tlenek węgla $10CO$
fosfór $4P$.

Tam gdzie wyrabiają fosfór sam bez związku z innémi gałęziami przemysłu chemicznego, zwykle tracą substancyję kostną (wynoszącą prawie $^1/_3$ wagi kości), dającą się przerabiać z korzyścią na kléj; jeżeli zato wyrób fosforu łączy się z wyrobem kléju z kości, salmiaku, kwasu solnego i żółtego cyjanku potasu (*Blutlaugensalz*), to odtłuszczone (lecz niewypalone) kości traktują się kwasem solnym, pozostałą substancyję kostną używa się do wyrobu kléju, z otrzymanego zaś roztworu w kwasie solnym strąca się węglanem amonu fosforan wapnia, z którego otrzymuje się fosfór. Pozostały roztwór służy do wyrobu salmiaku.

Wyrób fosforu według najpowszechniéj używanéj metody dzieli się na cztery czynności:

1) wypalanie i rozdrabnianie kości;
2) rozkład wypalonych i rozdrobnionych kości kwasem siarczanym i odparowanie z węglem otrzymanego kwaśnego fosforanu wapnia;
3) destylacyja,
4) oczyszczanie i przechowywanie fosforu.

Wypalanie kości. 1) Kości służące do wypalania i wyrobu fosforu, najczęściéj pochodzą od oprawców z poblizkich miejsc, niekiedy używają téż niezdatny już przy wyrobie cukru węgiel z kości. Wypalanie kości ma na celu ostateczne spalenie materyj organicznych w nich zawartych. Piece w tym celu używane są podobne do wapiennych o ciągłym biegu. Na trzon nakłada się warstwę drzewa, a następnie sypią się kości i rozpala ognisko, a w dalszym ciągu płomień podtrzymuje się już tylko przez ciągłe dosypywanie świeżych materyjałów. Wypalone kości wygarniają się przez otwór znajdujący się przy trzonie pieca, a na ich miejsce przybywają nowe. Nad wierzchnim otworem pieca znajduje się przykrywa formy ostrokręgowéj z grubéj blachy żelaznéj, służąca do zbierania i odprowadzania gazów wydzielających się podczas wypalania. Jeszcze korzystniéj jest gazy te wprowadzać w ognisko, przezco znacznie zaoszczędza się paliwo.

100 kilogrm. świeżych kości dostarczają 50—55 kilogrm. na biało wypalonych kości, które w stępach lub między walcami rozdrabnia się na kawałki wielkości soczewicy.

Rozkład kości kwasem siarczanym. 2) Na 100 kilogr. w powyższy sposób otrzymanych rozdrobnionych kości (zawierających około 80 kilogrm. fosforanu wapnia) używa się:

106,73 kilogrm. kwasu siarczanego 1,52 cięż. wł.
85,68 „ „ „ 1,70 „ „
73,63 „ „ „ 1,80 „ „

Według P a y e n' a na 100 kilogr. kości palonych należy brać również 100 kilog. kwasu siarczanego 50 proc., t. j. ciężaru właściwego 1,52. Rozkład ten odbywa się w kadziach jodłowych wyłożonych ołowiem lub przynajmniéj wylanych smołą (lub asfaltem). Ciecz odlana od pozostałego osadu posiada c. wł. 1,05—1,07, co odpowiada 8°—10° B. Pozostałość przemywa się wodą, a otrzymany tym sposobem, tak zwany słaby ług (5°—6° B.), mięsza się z piérwszym i z nim razem odparowywa do 45° B. (= 1,45 c. wł.) w małych panwiach ołowianych spoczywających na płytach żelaznych i ogrzéwanych uchodzącém ciepłem z pieców od destylacyi lub wypalania kości. Następnie roztwór dostatecznie zagęszczony mięsza się z węglem drobnym (na 100 części roztworu 20—25 cz. węgla) i na wolnym ogniu w kotłach żelaznych odparowywa do suchości.

W ten sposób otrzymana czarna massa składa się z kwaśnego fosforanu wapnia, węgla i wody (téj ostatniéj 5—6 proc.). Piérwotnie sądzono, że w niéj jest tylko kwas fosforny, który całą ilość wapnia z jaką był połączony oddał kwasowi siarczanemu; późniéj jednakże F o u r c r o y i V a u q u e l i n znaleźli, że właściwie z fosforanu wapnia $(PO_4)_2Ca_3$ tylko dwa atomy wapnia przechodzą do kwasu siarczanego, a na ich miejsce wstępują cztery atomy wodoru i otrzymuje się obok gipsu kwaśny fosforan wapnia $CaH_4(PO_4)_2$. Z tego powodu ci dwaj chemicy przyszli do przekonania, że należy do zupełnego rozkładu używać większéj ilości kwasu siarczanego, lecz J a v a l okazał, iż korzystniéj jest używać kwaśnego fosforanu wapnia, gdyż czysty kwas fosforny wypalany z węglem albo nic nie wydaje fosforu, albo tylko bardzo mało, ponieważ pomimo ogromnie trudnéj swéj lotności ulatnia się już piérwéj zanim następuje reakcyja z węglem. Z powodu obecności wody, podczas destylacyi fosforu wydziela się nietylko tlenek węgla, lecz węglowodory i fosfowodór.

Destylacyja fosforu. 3) Destylacyja mięszaniny kwaśnego fosforanu wapnia z węglem odbywa się w retortach z gliny ogniotrwałéj, posiadających wielkie podobieństwo do tych, jakie służą do otrzymywania kwasu nordhauzeńskiego. Retorty ogrzéwają się w piecach galerowych, podobnych do używanych przy wyrobie

kwasu azotnego i siarczanego. Każdy piec zawiera po 12 retort z każdéj strony. Brzuch retorty znajduje się w ognisku wewnątrz pieca, gdy szyja jéj przez obmurowany otwór wychodzi na zewnątrz. Przez ten otwór retortę wkłada się i wyjmuje z pieca. Między każdémi dwiema retortami pozostawia się wolną przestrzeń 12—15 ctm., aby płomień między niemi swobodnie mógł przechodzić. Jak to już wyżéj było wspomnianém, działaniem wyższéj temperatury znajdująca się w retortach mięszanina przechodzi najpiérw na metafosforan wapnia ($Ca(PO_3)_2$), a następnie wskutek coraz silniejszego ogrzéwania oddaje $^2/_3$ swego fosforu, gdy $^1/_3$ pozostaje jako fosforan wapnia ($(PO_4)_2Ca_3$.

Odbieralniki używane w Niemczech składają się z dwóch części i są ze zwykłéj garncarskiéj gliny wyrobione. Część dolna ma formę cylindra u góry otwartego, część górna jest pewnego rodzaju przykrywą wchodzącą na kilka cali w część dolną i od góry wydłużającą się w krótką rurę obejmującą szyję retorty. Brzeg dolny téj pokrywy a zarazem i przedłużalnika blizko na 10 ctm. wchodzi w naczynie dolne i nurza się w wodzie wypełniającéj dolną cylindryczną część odbieralnika. W każdym odbieralniku osadza się łyżka blaszana przymocowana na drucie służącym za trzonek. Po 6—8 godzinach coraz silniejszego ogrzéwania cała ilość wody znajdującéj się w massie odchodzi lub też rozkłada z węglem na węglowodory i tlenek węgla, a prócz tego odchodzi jeszcze i kwas siarkowy; po upływie tego czasu zmienia się jakość gazów i rozpoczynają wydzielać się gazy zapalające się samowolnie, złożone z fosfowodoru i tlenku węgla prawdopodobnie unoszącego pary fosforu. Początkowo spalają się jasnym, białym płomieniem, następnie zaś niebieskawozielonym. W tém stadium obkitowywa się gliną miejsca spojenia między retortą i odbieralnikiem i pozostawia się tylko mały otworek drutem, dla ułatwienia ujścia wydzielających się gazów. Aby jak najszybciéj usuwać gazy wydzielające się, a szkodliwe bardzo zdrowiu robotników, wszystkie odbieralniki wzdłuż pieca pokryte są dachem z desek, w pośrodku którego drewniany komin zwiększa ciąg powietrza i wyprowadza wydzielające się gazy na zewnątrz [1]). Destylacyja rozpoczyna się od chwili, gdy w szczelinie pozostawionéj przy spojeniu szyi retorty z odbieralnikiem pokazuje się nieco czerwonéj massy (fosfór czerwony), która następnie całkowicie zatyka szczelinę, a w odbieralniku występują pęcherzyki gazów samowolnie się zapalających. Skoro to nastąpi wkłada się w odbieralnik powyżéj wspomnianą łyżkę, tak iż fosfór zagęszczony w przedłużalniku ścieka pod wodą do łyżki podstawionéj tuż pod otwór przedłużalnika. Przebieg destylacyi najlepiéj ocenia się z ilości fosforu zebranego w łyżce w oznaczonym czasie, to uskutecznia się mianowicie w ten sposób, że podnosi się łyżkę tak wysoko, iż można zobaczyć ilość zebranego w niéj fosforu, a następnie pod wodą wyléwa się z niéj fosfór i zbiera nowy i t. d. Przez ciąg destylacyi wydzielanie się zapalnych gazów nie ustaje ani na chwilę od czasu, gdy się raz rozpoczęło; jeżeli szczelinę w miejscu spojenia przedłużalnika z retortą utrzymuje się ciągle otwartą lub do skraplania używa garnków opatrzonych korkiem przedziurawionym ułatwiającym odpływ gazom, to widać ciągle niebieskawy płomyk. Podczas destylacyi utrzymuje się wodę w odbieralniku dosyć chłodną. Mniéj więcéj po upływie 46 godzin, gdy temperatura ogrzéwanych retort dochodzi już do temperatury białości, tak znacznie zmniejsza się wydzielanie fosforu, że dalsze ogrzéwanie już się nie opłaca. Wtedy odejmują się odbieralniki, a zebrany w nich fosfór zanieczyszczony

---

[1]) I. H. Player (1874) proponuje gazy te wpuszczać do roztworu siarczanu miedzi, a osad fosforku miedzi używać do wyrobu fosforowych bronzów.

krzemkiem, węglikiem fosforu i będący mięszaniną rozmaitych alotropowych odmian i przedstawiający massę brunatną, czerwoną, białą, czarną, wyrzuca się pod wodę do jednéj ogólnéj kadzi. Po zupełném ostygnięciu pieca wyjmują retorty, oczyszczają za pomocą żelaznéj łopaty i nanowo naładowywują. 100 kilogrm. użytéj mięszaniny wydają 14,5 kilogrm. wilgotnego surowego fosforu, który przetopiony i wysuszony waży tylko 12,6 kilogr. Metodę zalecaną przez Fr. Wöhlera, a polegającą na ogrzéwaniu mięszaniny mąki kościanéj z węglem i piaskiem nie można uważać za korzystną, jakkolwiek bowiem przy użyciu jéj otrzymuje się i pozostającą jeszcze $^1/_3$ fosforu, to jednakże zużywa się przytém znacznie więcéj paliwa. C. Brisson dodaje jeszcze sody i mięszaninę stapia w szachtowym piecu. Ma się rozumiéć, że czynność powinna się tak prowadzić, by fosfór nie stykał się z powietrzem, co trudném jest w praktyce zadaniem.

Pozostałość od otrzymywania fosforu jest doskonałym środkiem klarującym, mianowicie dla gliceryny (podług A. v. Schrötter a) i dlatego bardzo poszukiwanym.

Oczyszczanie i przechowywanie fosforu.

4) Fosfór otrzymany przez destylacyję jest mięszaniną fosforu zwyczajnego z czerwonym, czarnym, a nadto jest zanieczyszczony połączeniami fosforu z krzemem i węglem. Dawniéj dla oczyszczenia przeciskano go przez skórę, a to w następujący sposób: fosfór zawiązywano w skórę, a otrzymany tym sposobem pewien rodzaj worka *C* (fig. 257) umieszczano w durszlaku miedzianym znajdującym się w naczyniu zawierającém wodę ogrzaną na 50°—60°. Skoro fosfór się stopił, przyciskano worek drewnianém dnem *D D* i za pomocą

Fig. 257.

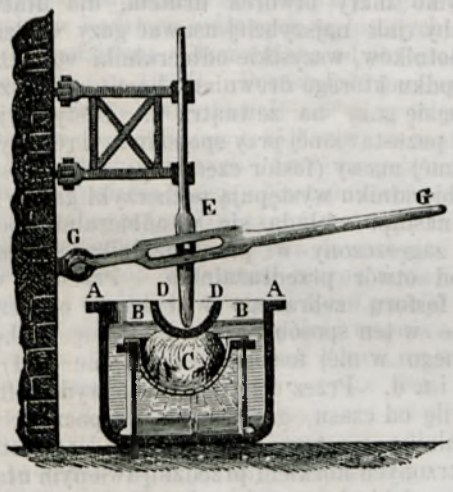


Fig. 258.

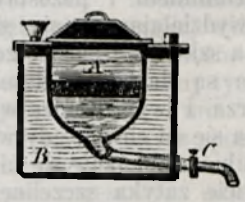
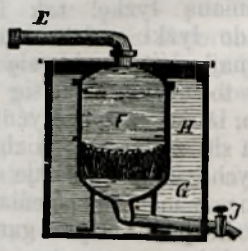


Fig. 259.



drągów *E* i *G G* wyciskano z worka fosfór przez skórę. Obecnie we francuzkich fabrykach oczyszczają fosfór w inny sposób, a mianowicie za pomocą filtrowania przez zziarnowany węgiel z kości. W tym celu w naczyniu *A* na jego fałszywe dno nasypuje się warstwę ziarnowanego węgla z kości, grubą na 6—10 ctm. i naczynie w $^2/_3$ napełnia wodą, któréj temperaturę podtrzymuje w 60° C. za pomocą kąpieli wodnéj *B* (fig. 258 i 259). Fosfór nałożony w naczynie *A* topi się, filtruje przez węgiel i kranem *C* i rurą *E* przechodzi do naczynia *F*, które wypełnione jest wodą, przy *H* posiada dno dziurkowane nakryte skórą i ogrzéwa się w kąpieli *G*. Skoro

w naczyniu *F* zbierze się dostateczna ilość fosforu, za pomocą ciśnienia pary przeciska się go przez skórzane dno, a zebrany u dołu oczyszczony fosfór wypuszcza kranem *J*.

Według innéj jeszcze metody oczyszczania fosforu posługują się płytą z lekko wypalonéj porcelany, którą osadza się w cylindrze żelaznym i wystawia na ciśnienie pary, która stopiony fosfór przeciska przez pory płyty. Aby uniknąć zbyt szybkiego zatykania się porów, fosfór mięsza się z proszkiem węgla. Pozostający węgiel zawierający jeszcze fosfór, albo oddzielnie się poddaje destylacyi, albo używa się do przygotowywania nowéj mięszaniny przeznaczonéj na wyrób fosforu. Według téj metody ze 100 kilogrm. surowego, ma się otrzymywać 95 kilogrm. oczyszczonego fosforu.

W Niemczech najpowszechniéj oczyszczają fosfór za pomocą destylacyi w retortach żelaznych, oddzielnie obmurowanych w pojedynczych piecach i spoczywających na trójkątach z żelaza kutego. Przy szyi retorty zamyka się piec swobodnémi cegłami a otwór ten służy do wsadzania i wyjmowania retorty. Szyja retorty nurza się na 15—20 milimetrów w wodzie znajdującéj się w kuble i odpływającéj, skoro przez dopływ fosforu poziom jéj nieco się podniesie. Fosfór przeznaczony do oczyszczania, najpiérwtop i się w miedzianych naczyniach pod wodą i zarabia z 12—15 proc. piasku, a następnie dopiéro naładowywa w retorty w ilości 5—6 kilogrm. albo w takiéj ilości, aby po stopieniu nie przeléwał się w szyję retorty. Mięszanie fosforu z wilgotnym piaskiem ma na celu, aby podczas ładowania i osadzania retort fosfór się nie zapalał. Bezwodny fosfór surowy oddestylowany w najlepszym razie wydaje 90° proc. fosforu oczyszczonego.

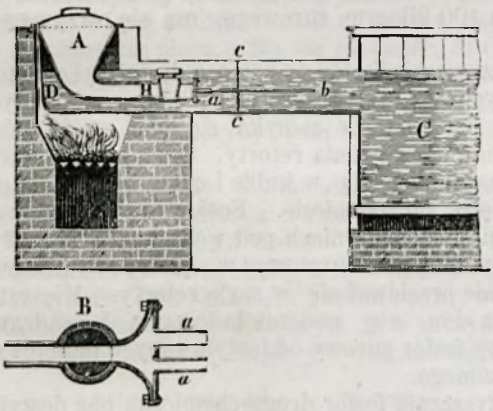
W jednéj z fabryk paryzkich oczyszczają fosfór drogą chemiczną bez destylacyi, ogrzéwając go w kotle miedzianym do stopienia, a następnie wystawiając na działanie mięszaniny 3 kilogr. kwasu siarczanego ang. z 3,5 kilogr. dwuchromianu potasu na każde 100 kilogrm. fosforu. Odczyn ten odbywa się z lekkiém burzeniem się mięszaniny, a po ukończeniu, pod zieloną warstwą cieczy otrzymuje się prawie bezbarwny przeświecający fosfór, który po przemyciu natychmiast można już odléwać w pałeczki. Według téj metody 100 kilogr. fosforu surowego wydają 96 kilogr. fosforu oczyszczonego.

Odlewanie fosforu. Nakoniec pozostaje jeszcze wyrobionemu fosforowi nadać właściwą formą, t. j. odlać go w pałeczki. Cel ten osiąga się za pomocą rurek szklanych, które jednym końcem zanurza się w fosfór, a drugim bierze się w usta i za pomocą ssania prawie całkowicie wypełnia. Następnie dolny koniec rurki zatyka się palcem, wyjmuje rurę i szybko zanurza w zimną wodę. Wtedy fosfór szybko krzepnie i wypycha się z rury za pomocą pręta drewnianego lub pałeczki szklanéj. Zamiast wciągania ustami możnaby téż do tego używać i ssawek kauczukowych podobnych do tych, jakie się używają do napełniania pipetek. W fabrykach francuzkich do dziś dnia postępowanie to jest najpowszechniejszém, z tą tylko różnicą, że każda rura (a znajduje się ich 1 lub 2 tuziny) opatrzona jest żelazną rurką, w pośrodku któréj znajduje się kran; robotnik przez ssawkę naciąga całą rurę fosforem, a następnie zamyka kran i nurza ją w zimną wodę; gdy kolejno w ten sposób wszystkie rury napełni i ostudzi, otwiera krany i za pomocą drutu wydobywa skrzepły fosfór. Zręczny robotnik jest w stanie odlać tym sposobem dziennie 2 centnary fosforu.

S e u b e r t podał inny sposób odléwania fosforu. Przyrząd jego składa się z obmurowanego miedzianego kotła (fig. 260), o płaskiém dnie, połączonego kanałem poziomym ze zbiornikiem wodnym *C*. W kotle znajduje się osadzony miedziany léj *A* z poziomą szyją *B*, przeznaczony na pomieszczenie 8 — 10 kilogramów fosforu. Pozioma część tego léja zakończa się kranem,

poza którym szyja nieco rozszerza się i w tém miejscu przyśrubowywa się na nią miedzianą płytę, w któréj osadzone są dwie rury szklane. Kanał łączący kocioł *D* ze zbiornikiem *C*, jest przedzielony na dwie części drewnianą ścianą *c c*, która przedziela wody obu tych naczyń i zarazem służy za podporę dla rur szklanych. Po naładowaniu léja *A* fosforem, ogrzéwa się kocioł *D*, by fosfór stopić. Ponieważ aż do ściany *c c* znajduje się ogrzana woda, to za otwarciem na chwilę kranu *B* fosfór napełnia rury *a b*, w nich krzepnie i tym sposobem je zamyka. Wtedy z jednéj z tych rur wyjmuje się gotową już laskę fosforu, kran powtórnie otwiera, a następnie wyjmuje się fosfór z drugiéj rury; poczém znów kran otwiera i wyjmuje się fosfór z piérwszéj rury, i t. d. na przemiany wyjmuje się fosfór z jednéj rury, gdy w drugiéj stygnie. Wydobyty fosfór kraje się na kawałki i dla ochrony od działania światła i powietrza pozostawia w naczyniu *C*. Według S e u b e r t a za pomocą tego przyrządu biegły robotnik jest w stanie sformować 30—40 kilogramów w ciągu jednéj godziny; F l e c k zaś utrzymuje, że w najlepszym razie w ciągu 6 godzin zaledwie tylko 50 kilog. Chcąc otrzymać fosfór nie w formie p a ł e c z e k lecz z i a r n, to na powierzchnię zimnéj wody znajdującéj się w kadzi naléwa się warstwę ciepłéj wody grubą na 6—8 ctm., lecz tak ostrożnie, aby obie warstwy się nie mięszały, poczém otwiéra się kran przyrządu S e u b e r t a do połowy i wypuszcza fosfór kroplami; wtedy każda kropla krzepnie skoro przejdzie przez warstwę zimnéj wody, należy tylko zachować tę ostrożność, aby rury szklane znajdowały się w warstwie ciepłéj wody. Ta nierównie wygodniejsza forma dla fosforu powinna wkrótce otrzymać pierwszeństwo przed pałeczkowatą. Fosfór angielski (A l b r i g h t'a w Birmingham) od niejakiego czasu posiada formę pociętych krążków.

Fig. 260.



Fosfór przechowywa się w skrzyniach wybitych blachą żelazną i obejmujących około 6 centnarów fosforu pod warstwą wody, grubą do 3 centimetrów. Przesyłki fosforu dokonywają sie w beczkach od wina, wypełnionych całkowicie fosforem i wodą z alkoholem, a to, aby uniknąć zamrożenia podczas zimy. Na zewnątrz beczki te powlekają się jeszcze gorącą smołą i nurzają w sieczce lub sianie i nakoniec obszywają płótnem szarém. W ten sposób pakują się przesyłki od 1—5 ctn. fosforu. Niektórzy jednak fabrykanci stanowczo oddają pierwszeństwo ładowaniu fosforu w skrzynki blaszane, starannie zalutowane. Dla większéj jeszcze pewności skrzynki oblutowaną powierzchnią stawiają się na bibule filtrowéj, a wtedy po pewnym przeciągu czasu z łatwością można dostrzedz, jeśli na bibule powstają wilgotne plamy, czy i w jakich miejscach skrzynki są nieszczelnie zalutowane. Następnie te skrzynki blaszane wkładają się w skrzynki drewniane obite obręczami lub w beczki z drzewa bukowego i w tym stanie przesyłają.

Inne metody otrzymywania fosforu. Z nowszych metod przedewszystkiém zasługuje na wzmiankę metoda D o n o v a n a, który otrzymuje fosfór z fosforanu ołowiu. Zaleca on następujący przepis: 10 kilogr. rozdrobnionych kości wystawia się przez dni kilka na działanie mięszaniny 6 kilog. kwasu azotnego z 40 litr.

wody, następnie oddziela się massę kostną, a otrzymany roztwór strąca cukrem ołowianym (8 kilogramów), utworzony osad przemywa, suszy, ogrzéwa do czerwoności, a nakoniec mięsza z $^1/_6$ swéj wagi sadzy lub miału węglowego i poddaje destylacyi w retortach kamiennych. Nie wiadomo czy Donovan swoją metodę próbował zastosować do wyrobu na wielką skalę i czy ona wydała mu zadawalniający rezultat. Również o drugiéj metodzie podanéj przez Cari-Montrand praktyka nie wydała jeszcze żadnego sądu. Postępowanie to polega na rozkładzie gazowym chlorowodorem (kwasem solnym), kości palonych, zmięszanych z węglem i ogrzéwanych do temperatury żywéj czerwoności:

$Ca_3(PO_4)_2$ fosforan wapnia
8 C węgiel
6ClH kwas solny

dają

P_2 fosfór
$3CaCl_2$ chlorek wapnia
$3H_2$ wodór
8CO tlenek węgla.

Metoda Flecka. Nierównie lepszy, niż dwa sposoby, jest sposób Flecka otrzymywania fosforu w połączeniu z wyrobem kléju z kości. Sposób ten polega na rozpuszczeniu fosforanu wapnia w kwasie solnym i wydzieleniu go jako kwaśny fosforan wapnia za pomocą odparowania w odpowiednich naczyniach kamiennych. Teoretycznie 156 cz. fosforanu wapnia wymagają 73 cz. bezwodnego kwasu solnego, przyczém tworzy się 111 cz. chlorku wapnia, 100 cz. kwaśnego fosforanu wapnia i 18 cz. wody; a daléj, ze 100 cz. kwaśnego fosforanu wapnia przez destylacyją z 20 cz. węgla otrzymuje się 21,3 cz. fosforu, 52 cz. fosforanu wapnia i 46,7 cz. tlenku węgla. Wypalając pozostający fosforan wapnia i węgiel otrzymuje się czysty fosforan, który podobnież jak przedtém, traktowany kwasem solnym, przerabia się znów na fosfór. Czynność tę dopóty się powtarza, dopóki nakoniec nie dojdzie się do bardzo małych ilości fosforanu wapnia. Z doświadczeń okazało się, że można z kości wydzielić całą ilość zawartego w nich fosforu, jeżeli używany do rozkładu kwas solny jest wolny od kwasu siarczanego i jeżeli otrzymany roztwór dostatecznie się zagęszcza, a wykrystalizowany kwaśny fosforan jest jak można najczystszy.

Otrzymywanie z kości zarazem fosforu i kléju rozpada się na: 1) czyszczenie, rozdrabianie i wytrawianie kości; 2) odparowywanie roztworu i krystalizacyja, odprasowanie i mięszanie z węglem wykrystalizowanego kwaśnego fosforanu wapnia; 3) destylacyję i czyszczenie fosforu; 4) wyrób kléju. Według metody Flecka oczyszczone, rozdrobnione i od tłuszczu uwolnione kości wystawiają się na działanie kwasu solnego 7° B., a następnie wytrawiają się kwasem solnym 30° B., dopóki nie rozmiękną w zupełności. Ten drugi roztwór dodaje się do kwasu solnego zamiast wody, przy następném traktowaniu świéżych kości. Piérwszy roztwór zawierający kwaśny fosforan wapnia i chlorek wapnia, posiada gęstość 16° B., i spuszcza się do parownic. Wybór materyjału na te parownice natrafia na wielką trudność przy tym sposobie, albowiem kwasu solnego nie można odparowywać w naczyniach ołowianych i trzeba używać koniecznie naczyń glinianych. Roztwór odstawia się do krystalizacyi skoro posiada 30° B. Wydzielona gęstwa krystaliczna odprasowywa się, a następnie mięsza w naczyniu glinianém z $^1/_4$ proszku węgla przy 100° na sitach miedzianych, dopóki cała massa jednostajnie prawie wysuszona, nie da się rozcierać między palcami i wtedy nakłada się ją w retorty właściwego kształtu i ogrzéwa. Pozostający w retortach fosforan wapnia zanieczyszczony węglem wypala się i traktuje kwasem solnym, a otrzymany roztwór jest już do tego stopnia stężony, iż nie długo trzeba go wyparowywać, aby krystalizował.

Fosfór surowy oczyszcza się w zwykły sposób, a massa kostna pozbawiona fosforanu wapnia działaniem kwasu solnego, przerabia się na kléj.

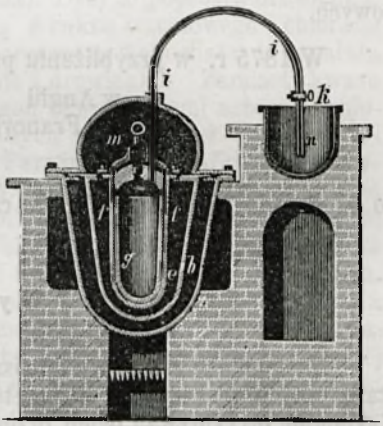
Metody: Gentele'go, Minary'ego, Gerland'a i Soudry'ego. Według metody ogłoszonéj w roku 1857 przez Gentele, otrzymuje się fosfór przy współczesnym wyrobie salmiaku i kléju z kości, jeżeli fosforan rozpuszczony w kwasie solnym traktować węglanem amonu, który otrzymuje się jako produkt poboczny przy wyrobie węgla z kości. Tym sposobem z roztworu opada fosforan wapnia, a w ługu pozostaje salmiak, który zwykłym sposobem daléj się przerabia. Gerland proponuje ługować kości roztworem kwasu siarkawego, który następnie za ogrzaniem odchodzi i w wieżach koksowych pochłaniany przez wodę może być nanowo użyty, gdy tymczasem z otrzymanego wodnego roztworu opadają fosforany. Minary i Soudry (1865 r.) proponowali otrzymywać fosfór przez destylacyję fosforanu żelaza z koksem.

Własności fosforu. Fosfór oczyszczony, przechowywany pod wodą i chroniony od działania światła jest zupełnie bezbarwny, przezroczysty, jakkolwiek zwykle lekko żółtawy i zaledwie przeświecający. Ciężar wł. 1,83—1,84. Przy zwyczajnéj średniéj temperaturze fosfór jest miękki jak wosk, lecz oziębiony jest kruchy, jakkolwiek i w tym stanie nie daje się proszkować. Najlepiéj można go otrzymać w stanie rozdrobnienia, jeżeli stopiony kłócić z wodą aż do skrzepnięcia. Zamiast wody z korzyścią używają alkoholu, moczu lub roztworu mocznika. Fosfór topi się przy 44°—45° i niekiedy a zwłaszcza w cieczach alkalicznych po ostudzeniu pozostaje płynnym, jednakże za dotknięciem ciałem stałém naraz krzepnie. Fosfór wrze przy 290°, lecz ulatnia się już dosyć widocznie przy temperaturze zwyczajnéj (dymienie fosforu na powietrzu pochodzi nietylko, jak sądzono, od tworzenia się kwasu fosforawego, lecz też i od obłoczków par azotonu amonu i antozonu). Pary fosforu rozpuszczają się w bardzo niewielkiéj ilości w wodzie; fosfór trudno rozpuszcza się w alkoholu i eterze, łatwo w siarku węgla, chlorku siarki i chlorku fosforu; nadto rozpuszcza się też, choć tylko w niewielkich ilościach, w olejach tłustych i eterycznych. Fosfór ogrzany na powietrzu zapala się dopiéro przy temperaturze 75° C., a więc nawet przez tarcie fosfór zapala się dopiéro wtedy, gdy rozgrzeje się do téj temperatury. Fosfór czerwony, który otrzymuje się przez dłuższe ogrzéwanie fosforu zwyczajnego przy 260° nie zapala się przez tarcie, chyba dopiéro wówczas, gdy wpiérw przejdzie napowrót w fosfór zwyczajny, do czego potrzebną jest temperatura około 300°. Fosfór znajdujący się w handlu nigdy nie jest zupełnie czysty, lecz zawiera zawsze siarkę, arsen pochodzące z kwasu siarczanego, a nawet niekiedy i wapń. Oprócz do wyrobu zapałek, w nowszych czasach używają fosforu do wyrobu nabojów zapalnych (*Fenian Fire* albo *Liquid Fire*, ogień fenicki, i w tym celu fosfór rozpuszczony w siarku węgla służy do napełniania bomb), również jak i do wyrobu niektórych farb anilinowych, a nakoniec jako dodatek do niektórych spiżów miedzianych (spiż działowy i na dzwony).

Fosfór bezkształtny, amorfny czyli czerwony. W roku 1848 Antoni v. Schrötter w Wiedniu (zmarły 15 kwietnia 1875 roku, tamże) dokonał ważnego i interesującego odkrycia. Zauważył on, że własność zwyczajnego fosforu spostrzeżona już w 1844 r. przez E. Koppa (obecnie w Zurychu), iż pod działaniem światła i innych czynników przybiera czerwoną barwę, zależy od przejścia w stan tak zwany alotropowy. Późniéj okazało się, że ta przemiana najłatwiéj następuje, jeżeli zwyczajny fosfór bez przystępu powietrza i wody, dłuższy przeciąg czasu ogrzewać w temperaturze 250°. Na większą skalę otrzymuje się go w przyrządzie podanym przez A. Albright'a i przedstawionym w przecięciu na figurze 261.

Cylinder *g* ze szkła lub porcelany do $^5/_6$ wypełnia się fosforem i ogrzewa na 250° — 260° w naczyniu *f*, w kąpieli piaskowéj *b*. Naczynie *g* zamyka się za pomocą przyśrubowanéj przykrywy *m*, od któréj zgięta rura *i* opatrzona kranem prowadzi do naczynia *n* zawierającego wodę lub rtęć (pod powierzchnią wody). Przez tę rurę *i* na początku ogrzewania odchodzi powietrze znajdujące się w naczyniu *g* ponad fosforem, a skoro dalszy odpływ powietrza ustanie, zamyka się kran *k* i daléj ogrzewa, dopóki fosfór nie przejdzie w stan bezkształtny. Czas na to potrzebny, jest zależny od różnych okoliczności i określa się doświadczeniem. Po ostudzeniu przyrządu wyjmuje się fosfór, rozciera pod wodą i oddala z niego niezmieniony fosfór zwyczajny, który zawsze w niewielkiéj ilości pozostaje, nawet po najdłuższém ogrzewaniu. Fosfór biały wprawdzie najłatwiéj możnaby oddzielić od czerwonego za pomocą siarku węgla, jednakże ten środek rzadko się używa z powodu niebezpieczeństwa zapalenia się całéj massy. Nicklès podaje metodę, właściwie polegającą na kłóceniu surowego fosforu bezkształtnego z cieczą, któréj ciężar gatunkowy mniejszy jest, niż fosforu czerwonego (2,1), a większy niż fosforu zwyczajnego (1,84). W tym celu można z korzyścią używać roztworu chlorku wapnia 38° — 40° B. Fosfór zwyczajny spływa wtedy na powierzchnię i wygodnie może być zabrany za pomocą siarku węgla, a cała ta czynność może się odbywać w naczyniach zamkniętych. Przy wyrobie na wielką skalę ma być według Coignet'a najbezpieczniejszą następująca metoda oddzielania fosforu zwyczajnego od czerwonego. Rozdrobniony fosfór czerwony gotuje się z ługiem sodowym, przezco fosfór zwyczajny przechodzi w fosfowodór uchodzący w powietrze i kwas podfosforawy, który z sodą tworzy rozpuszczalną sól, gdy w osadzie pozostaje sam tylko fosfór czerwony, nieulegający działaniu ługu sodowego. Gotowanie przy dodawaniu od czasu do czasu świeżego ługu sodowego prowadzi się tak długo, dopóki nie zniknie zupełnie zapach fosfowodoru. Pozostający czerwony proszek przemywa się wodą i suszy. R. Böttger proponuje w powyższym celu używać roztworu siarczanu miedzi, który tylko ze zwyczajnym fosforem tworzy fosforek miedzi nie wchodząc w odczyn z fosforem czerwonym.

Fig. 261.



Własności. Fosfór czerwony przedstawia się albo pod postacią proszku matowego, barwy szkarłatnéj aż do ciemno-czerwonéj, albo tworzy massy zbite czerwonawo-brunatne, często blasku metalicznego, rozłamu muszlowego, który na powierzchni mniéjwięcéj jest żelazisto-czarny, cięż. wł. 2,1; nie rozpuszcza się w siarku węgla i innych rozczynnikach zwyczajnego fosforu, na powietrzu nie ulega zmianie i daje się napowrót zamienić na fosfór zwyczajny przez ogrzewanie do temperatury 290°, t. j. do punktu wrzenia fosforu zwyczajnego; rozcierany z suchym chromianem potasu zapala się, lecz bez wybuchu; z saletrą nie zapala się przez samo rozcieranie, lecz musi być ogrzanym i wtedy płonie spokojnie; z chloranem potasu łatwo i gwałtownie wybucha (porówn. str. 212); z dwutlenkiem ołowiu przy rozcieraniu lekko wybucha, lecz ogrzewany wybucha z silną eksplozyją.

Zachowanie się fosforu względem różnych ciał utleniających okazuje, że on z korzyścią może być używanym do różnych mass zapalnych zamiast fosforu zwy-

czajnego, a na jego korzyść przemawia to jeszcze, iż nie jest trujący; przy zwyczajnéj temperaturze nie ulatnia się i nie utlenia się, nie jest tak łatwo zapalny, a ztąd bezpieczniejszy przy przewożeniu. I rzeczywiście téż w ostatnich czasach fosfór czerwony w znacznéj ilości zaczęto już używać do wyrobu zapałek i prawdopodobnie wkrótce użytek jego jeszcze bardziéj się rozszerzy. Od lat przeszło 10-ciu używają czerwonego fosforu do wyrobu jodku fosforu służącego do przygotowywania jodku amylu, etylu, metylu, za pomocą których otrzymują się: cyjanina, farba fijoletowa i inne farby anilinowe. Fosfór czerwony z chloranem potasu tworzy tak zwaną massę Armstronga, służącą do napełniania bomb raketowych.

W 1875 r. w przybliżeniu produkcyja fosforu była następująca:

w Anglii	10,000 cntr.
we Francyi. . . .	14,000 „
ogółem	24,000 cntr.,

co odpowiada 275,000—300,000 cntr. kości.

Wyrób zapałek.

Następujące szczegóły odnoszą się do historyi fabrykacyi zapałek. Według starożytnych pisarzy już Prometeusz umiał dobywać ogień z twardych kamieni. Rzymianie otrzymywali ogień przez tarcie drzewa bluszczowego o drzewo laurowe, a zatlone wióry używali do podpalania suchych liści. Sposób ten krzesania ognia u ludów nieucywilizowanych, dokładniéj opisany przez Darwina i księcia v. Neuwied [1]), znajduje i obecnie często zastosowanie u tokarzy przy ozdabianiu drzewa przez zwęglanie go na powierzchni. U Rzymian za czasów Tytusa było zwyczajem otrzymywać ogień w ten sposób, iż osadzano laseczkę siarki w odpowiednim przyrządziku drewnianym, a następnie szybko pocierano o taflę kamienną. W XIV wieku umiano już używać stali, krzemienia i hubki, a dopiéro w 1820 roku znano innego rodzaju przybór do krzesania ognia, jak np. tak zwane trio, w którém siarka była nieodłączna.

W roku 1823 Döbereiner w Jenie odkrył, że delikatnie rozdrobniona platyna (gąbka platynowa) wywołuje zapalanie się mięszaniny wodoru z powietrzem i na tém oparł budowę przyrządu, który pod nazwą maszynki ogniowéj Döbereinera lub krzesiwka chemicznego, ogólnie się rozpowszechnił i jeszcze nawet dziś niekiedy bywa używany. Jakkolwiek Döbereiner swojém odkryciem nie wpłynął wprost na rozwój wyrobu zapałek drewnianych, to jednakże niemniéj położył zasługi przez zwrócenie ogólnéj uwagi na konieczną potrzebę udoskonalenia ówczesnego sposobu rozniecania ognia.

Współcześnie z powyższym wynalazkiem pojawił się pewien rodzaj zapałek, który w historyi téj gałęzi przemysłu zasługuje na pilniejszą uwagę, jakkolwiek się nigdy nie rozpowszechnił. Opierał on się na zastosowaniu fosforu. Postępo-

---

[1]) Darwin's Reisen (v. Dieffenbach), Bd. II, p. 182; v. Neuwied, Reise nach Brasilien, Bd. II, p. 18; A. v. Schrötter, Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873, Braunschweig 1875, Bd. III. 1. Abtheil. p. 256—264; W. Fr. Gintl, Die Zündwaaren und Explosivstoffe, Wien 1873; W. Jettel, Die Zündwaarenfabrikation, Braunschweig 1871.

wanie przy tém było następujące: w rurce szklanéj ostrożnie stapiano równe ilości co do wagi siarki i fosforu, poczém rurka korkiem zatykała się i w tym stanie przechowywała. Kiedy ognia było potrzeba, wyjmowano korek i zanurzano w siarku fosforu cienki patyczek drewniany. Za wyjęciem go przylegająca do niego kropelka zapalała się, a od niéj patyczek. Sposób ten, który o ile wiadomo, w Niemczech najpiérw w Erfurcie był używany, całkowicie poszedł w zapomnienie.

Jednakże dopiéro właściwą epokę w historyi wyrobu zapałek stanowi wynalezienie zapałek chemicznych albo maczanych, które w Wiedniu wyrabiano już w 1812 r. (100 sztuk kosztowało wtedy 1-go florena). Były to poprostu drewienka, których końce były siarkowane i powleczone massą z cukru trzcinowego i chloranu potasu. Mięszanina ta w zetknięciu z kwasem siarczanym wybuchała i zapalała warstewkę siarki pod nią znajdującą się, a następnie i drewienko. Zamiast kwasu siarczanego posługiwano się maleńkiemi buteleczkami zawierającemi azbest napojony stężonym kwasem siarczanym. Wynalazcą tych zapałek był Chancel assystent przy professorze Thenardzie w Paryżu. Te zapałki prawie wyłącznie utrzymywały się w Europie, aż do r. 1844. W Anglii podobne wyrabiano zapałki od roku 1830 tak zwane „*Prometheans*.“ Mięszaniną chloranu potasu i cukru wypełniano cienkie rurki papiérowe (podobne do papiérosa), które prócz tego zawierały na obu końcach maleńkie rurki szklane z kwasem siarczanym. Za rozgnieceniem rurki szklanéj wyléwał się kwas siarczany i cała massa zapalała się. To rozgniatanie odbywało się zwykle za pomocą umyślnie do tego sprzedawanych cążków. Zapałki te chociaż nie rozpowszechniły się z powodu zbyt wysokiéj ceny, były jednak przejściem do wyrobu właściwych zapałek. Piérwsze zapałki pojawiły się w r. 1832 pod nazwą zapałek kongrewskich. Zawierały one obok siarki jeszcze warstewkę mięszaniny chloranu potasu i siarku antymonu zarobioną odpowiednim kléjem (np. kléjem lub gumą arabską) i zapalały się za przeciągnięciem ich między dwoma papiérkami piaskowanémi, które należało naciskać palcami. Jednakże naciskać trzeba było mocno, a nadto nieraz zapalna massa odrywała się od drewienka i wybuchała między papiérkami niezapalając go. Tak więc wyrób zapałek pozostawiał jeszcze bardzo wiele do życzenia.

Nie można tego z pewnością oznaczyć kto piérwszy wpadł na tę szczęśliwą myśl zastąpienia siarku antymonu przez fosfór, lecz z badań Nicklès'a okazuje się niewątpliwém, że w Paryżu już w r. 1805 używano fosforu do wyrobu zapałek. W roku 1809 Derepas próbował zmniejszyć zapalność fosforu przez mięszanie go z magnezyją. Derosne zaś podobno piérwszy wyrabiał zapałki fosforowe (1816 r.), lecz dopiéro około roku 1833 pokazują się tego rodzaju zapałki w wielu innych krajach. W tym téż roku Preshel w Wiedniu wyrabiał obok zapałek jeszcze inne preparaty zawierające fosfór, do zapalania cygar, tytuniu i t. d. Mniéjwięcéj koło tegoż samego czasu Moldenhauer zaczął wyrabiać zapałki fosforowe w Darmsztadzie [1]). W południowych Niemczech niektórzy uważają szwaba Kammerera († 1857 roku), jako wynalazcę zapałek fosforowych, a w Anglii, tak przynajmniéj sądził Faraday, miał być chemik John Walker w Stockton wynalazcą „*Lucifer matches*“. Zaprawy używane do wyrobu powyższych zapałek były w wysokim stopniu łatwo zapalne, zapalały się z pewnego rodzaju wybuchem rozrzucając żółtawą massę na wszystkie

[1]) Zasługi Moldenhauera na polu fabrykacyi zapałek w Niemczech C. E. Thiel w Darmsztadzie doskonale wykazał w oddzielnéj pracy (Jahresbericht der Chem. Technologie, 1866 p 747).

strony, a ztąd i ich użycie i przewóz nie były zupełnie bezpieczne i dlatego nawet w niektórych miejscowościach był zabroniony wyrób ich i używanie. W roku 1835 Trevany w części zastąpił chloran potasu mięszaniną minii z braunsteinnem, a Preshel r. 1837 zamiast chloranu potasu używał dwutlenku ołowiu, albo według przepisu Böttgera, mięszaniny minii i saletry (lub dwutlenku ołowiu i azotanu ołowiu). Od téj chwili rozpoczyna się największy rozwój fabrykacyi zapałek, która od kilkunastu lat szczególniéj w Austryi i Szwecyi doszła do olbrzymich rozmiarów [1]).

Z postępem czasu zaczęto się obywać bez siarki traktując woskiem, stearyną lub parafiną końce zapałek. Daléj, łepki zapałek salonowych powlekano właściwym lakierem już nietylko dla ochrony od wilgoci, lecz i w celu nadawania im przyjemniejszéj powierzchowności. I nakoniec przez powolne ulepszenia wyrób zapałek tak udoskonalono, iż pod względem technicznym trudno już coś lepszego żądać.

Pomimo wszelkich zalet, zapałki fosforowe posiadają tę niedogodność, że są trujące. Fosfór bowiem skutkiem swéj lotności, w początkach fabrykacyi zapałek bardzo szkodził zdrowiu robotników; obecnie dopiéro za pomocą doskonale urządzonéj wentylacyi udało się w części to złe usunąć. Nadto pomimo znanych badań E. v. Bibra, Geista i spostrzeżeń Sievekingsa nie udało się jeszcze wyjaśnić, dlaczego choroby szczęk wydarzające się w fabrykach zapałek nie pojawiają się w fabrykach fosforu, gdy robotnicy niekiedy tyle wdychają fosforu, że przy wydychaniu w ciemności oddech ich świeci!

Prócz tego fosfór wprowadzony wewnątrz organizmu jest gwałtowną trucizną. I rzeczywiście w ostatnich kilkunastu latach znacznie zwiększyła się liczba wypadków zatrucia fosforem. Ta własność fosforu była główną przyczyną, dla któréj należało go usunąć z fabrykacyi zapałek.

Wynalezienie fosforu czerwonego, który posiadając wszystkie zalety fosforu zwyczajnego, niéma jego wad, jest dobrodziejstwem dla ludzkości. Jednakże z wielkiéj liczby przyobiecywanych sobie korzyści z fosforu czerwonego, do téj pory niewiele dopiéro z nich udało się urzeczywistnić. Pomimo tego z rezultatów osiągniętych na wystawie paryzkiéj 1867 roku, zdaje się, że fosfór czerwony musi odegrać ważną rolę w historyi rozwoju wyrobu zapałek.

Wyrób. Wyrób zapałek fosforowych zwyczajnych dzieli się na:

1) wyrób drewienek,
2) „ massy zapalnéj,
3) powlekanie massą, suszenie i pakowanie.

1) Wyrób drewienek. Jako materyjał w tym celu służy drzewo świerkowe, sosnowe, osiczyna, a niekiedy także drzewo bukowe, lipowe, brzozowe, wierzbowe, topolowe lub cedrowe. Zapałki wyrabiają albo czterokańczaste (np. alzackie), albo okrągłe i wtedy zwykle gładkie. Czterokańczaste otrzymują się najprościéj przez łupanie wzdłuż sześciennych kawałków drzewa długości mającego być wyrobionego drewienka. Maszyna do tego służąca składa się albo z pojedyn-

---

[1]) W Austryi (zobacz specyjalny katalog międzynarodowej wystawy z roku 1862 str. 18) przerabiają rocznie 15,000 sążni drzewa na drewienka do zapałek, których wyrabiają 150,000 cntr. W roku 1860 wywieziono zapałek za 2,647,000 złr. Najwięcéj do tak świetnego rozwoju wyrobu zapałek w Austryi przyczynili się: Stefan Romer, Jan Preshel i M. A. Ritter v. Pollack. Piérwszy udoskonalił mechaniczny wyrób drewienek, drugi—massy zapalnéj, a trzeci ułatwił zbyt zapałek austryjackich.

czego noża osadzonego w ruchomém ramieniu i poruszającego się w ten sposób, że gdy nóż podnosi się, drzewo posuwa się na grubość zapałki; nóż spada, odcina téj grubości warstewkę drzewa i tak daléj, w ten sposób cały kawałek kraje na cienkie listewki grubości zapałki. Następnie zebrane listewki podsuwa się powtórnie pod nóż, lecz już ułożone poziomo i warstwami równolegle do ostrza noża, t. j. prostopadle do piérwotnego swego kierunku, a wtedy za każdém spadnięciem noża otrzymują się już szeregi gotowych pałeczek.

Tego rodzaju łupanie prawie zupełnie ustało w Niemczech, gdy R ó m e r wynalazł przyrząd, za pomocą którego otrzymują się z łatwością okrągłe drewienka. Przyrząd ten jest poprostu pewnego rodzaju heblem różniącym się od zwyczajnego tém, iż żelazo jego jest poziome, nieco wygięte, a wygięcie posiada 3, 4 lub 5 otworów obok siebie, których brzegi zewnętrzne są jeszcze zaostrzone. W praktyce okazało się, iż najlepsze są heble tylko o 3-ch otworach. Za przesunięciem tego hebla z odpowiednią siłą po wązkim brzegu drzewa jodłowego bez sęków i w podłużnym kierunku jego słojów, wrzyna się on w drzewo i za każdym razem tworzy tyle drewienek, ile hebel zawierał otworów. Tego rodzaju pałeczki drewniane mogą być dowolnéj długości, zwykle jednak wyrabiają się z deseczek nie dłuższych nad 1 mtr. Po zdjęciu jednéj warstwy takich drewienek przed powtórném zdejmowaniem wyrównywa się powierzchnię drzewa za pomocą zwyczajnego hebla. Do krajania drewienek na kawałki odpowiedniéj długości używa się wązkiego (6 ctm.) korytka posiadającego w poprzek przecięcie, przez które przechodzi ostry nóż, osadzony na silnym drągu. Nóż ten porusza się do góry i na dół i działa nietylko swém ostrzem, lecz i swym ciężarem. Wprawny robotnik dostarcza 400,000 do 450,000 drewienek w ciągu jednego dnia. Oprócz hebla R ó m e r a jest jeszcze hebel A n t h o n a, który w południowych Niemczech rozpowszechnił się bardzo szybko, a wyrób drewienek stał się wkrótce zupełnie oddzielną gałęzią przemysłu w niektórych okolicach lesistych (np. w Bawaryi, Czechach, Odenwaldzie, Turyngii, Szwecyi i Norwegii), zkąd znaczne ich ilości przychodzą do fabryk zapałek.

W niektórych większych fabrykach, zamiast pracy ręcznéj do wyrobu okrągłych drewienek używają odpowiednich maszyn. Tak np. P e l l e t i e r już w roku 1820 zbudował następujący przyrząd: na powierzchni odpowiedniego stołu tam i napowrót porusza się hebel długości 36 ctm., a szerokości 9 ctm., przyczém drzewo za każdém przesunięciem hebla podnosi się na oznaczoną wysokość. Brzeg hebla posiada 24 nożowatych zębów, poza którémi znajduje się zwykły płaski ostrz hebla. Za piérwszém przesunięciem hebla robi się na powierzchni drzewa 24 równoległych nacięć pionowych, za drugiém zbiera się warstewka drzewa właściwéj grubości, która albo odrazu rozpada się już na cienkie drewienka, albo téż z łatwością daje się rozcinać. Maszyna C o c h o t' a (1830 r.) służy do wyrobu na wielką skalę. Składa się z żelaznego koła, średnicy 1 metra, na zewnętrznym obwodzie którego osadza się 30 kawałków drzewa długości zapałki; za dokonaniem jednego obrotu kolejno przechodzą wszystkie te kawałki w zetknięcie z małym walcem opatrzonym nożami i za pomocą tego walca zostają w podobny sposób, jak w powyższéj maszynie rozcinane na równoległe warstewki, które bezpośrednio poza tym walcem natrafiają na mosiężny nóż, który odcina warstewkę, po odjęciu przedstawiającą się już jako złożoną z pojedynczych drewienek. Podobną do powyższéj co do sposobu działania była maszyna J e u n o t a w 1840 r. patentowana we Francyi. Na zasadzie ręcznego hebla N e u k r a n t z w 1845 roku zbudował maszynę, za pomocą któréj odrazu otrzymuje się 16—20 drewienek przeciągając drzewo pod rurkowatém ostrzem. Lecz najciekawszy jest sposób

Krutzscha (Saksonija, Wünschendorf 1848 r.). Używa on płyty stalowéj z otworami (przeszło 400) o ostrych brzegach. Za pomocą silnéj prassy naciska się kawałek drzewa na tę płytę w kierunku jego włókien i następnie za pomocą szczególnego przyrządu cążkowego przeciąga przez otwory i dzieli na okrągłe pałeczki. Kawałek drzewa grubości i szerokości 3 centim. dostarcza 400 pręcików, z których każdy długości 1 metra daje się następnie rozdzielić na 15 zwyczajnych drewienek zapałkowych. Wyrób 6,000 sztuk trwa około dwóch minut. Podobnego rodzaju maszyna Andree i Comp. w Magdeburgu działa trzema ostrzami: piérwsze przygotowywa niejako drewienko, drugie wyrabia piérwszą, a trzecie—drugą połowę, dając okrągłe patyczki. Maszyna zbudowana przez mechanika C. Leitherera w Bambergu (1851 r.), działająca w podobny sposób, jak ręczny hebel rurkowaty i dlatego nawet nazwana Fallhobelmaschine, składa się z poziomo leżącéj skrzyni, w któréj kawałki drzewa przeznaczone do wyrobu drewienek ustawiają się w kierunku pionowym swych włókien i za każdém uderzeniem hebla, za pomocą odpowiedniego mechanizmu, podnoszą się na wysokość zwyczajnego drewienka zapałkowego; po nad tą skrzynią znajduje się pionowe rusztowanie, w którém hebel kolejno podnosi się i opada. Maszynę tę wprowadza się w jednostajny ruch za pomocą koła rozpędowego, połączonego rzemieniem z walcem koła młyńskiego. Uderzająca powierzchnia tego hebla składa się z czterech kawałków żelaznych, z których każdy posiada 8—10 rurek. W ciągu każdéj minuty następuje 45 uderzeń hebla, a ztąd 810—830 drewienek i 45 sztuk odpadków.

Od kilku lat wiele mówią o maszynie heblowéj Wawry, która przypominając podobnież jak maszyna Neukrantza ręczny hebel, jest jednak znacznie doskonalszą. Hebel w niéj nie jest stały, lecz kierowany ręką robotnika. Główną osadę tego hebla stanowi listwa przebiegająca wzdłuż ponad maszyną i mogąca być zniżaną lub podnoszoną stosownie do wysokości przechodzącego pod spodem kawałka drzewa. Za pomocą tego dowcipnego urządzenia listwy udaje się nierówne, zadzierowate drzewo równie gładko obrabiać na téj maszynie jak ręcznym heblem. Posunięcie heblem, które zwykle dokonywa sam robotnik, tu uskutecznia maszyna, a on potrzebuje tylko hebel mocno trzymać i nadawać mu właściwe położenie. Takim sposobem można wyrabiać drewienka rozmaitéj grubości np. obsadki i t. d. Jednakże najważniejszą rzeczą w wynalazku Wawry jest użycie listwy za podstawę do poruszania hebla i bez niéj niemożebném jest heblowanie drzewa w kierunku włókien (pominąwszy naturalnie heblowanie ręczne). Na maszynie zbudowanéj w ostatnich czasach przez Langa, wycinanie drewienek odbywa się w ten sposób, że kawałek drzewa osadza się silnie między dwoma walcami za pomocą poziomo-ruchomej łapki, tak aby włókna były równoległe do osi walców. Łapka najpiérw naprowadza się pod działanie pewnéj liczby małych noży oddalonych od siebie na grubość zapałek, a następnie—pod działanie pionowo poruszającego się noża, który za każdym razem odcina warstewkę drzewa w kierunku jego szerokości. Warstewka ta skutkiem poprzedniego działania małych noży rozpada się na pojedyncze patyczki.

2) Przygotowywanie massy zapałkowéj odbywa się w następujący sposób: kléj lub gumę senegalską, jako lepki materyjał, rozpuszcza się w wodzie na łatwo płynny syrop, ogrzéwa do temperatury 50°, a następnie stopniowo dodaje fosforu i ciągle mięsza, dopóki cała massa nie przybierze postaci białéj masłowatéj emulsyi, do któréj dopiéro dodają się pozostałe substancyje delikatnie sproszkowane, przy nieustannem ostrożném mięszaniu. Dla otrzymania dobréj massy potrzeba koniecznie, aby fosfór znajdował się w dostatecznéj, lecz nie zawielkiéj ilości. Nadmiar bowiem fosforu niepotrzebnie podnosi cenę massy, czyni

ją nieraz niezdatną do zapalania powłoczki siarkowéj lub stearynowéj, ponieważ z powodu utleniania powstający kwas fosforny powleka ją delikatną szklistą warstwą, która utrudnia zapalenie się całego łepka. Zdaje się, że wyrabiając massę w zwykły sposób przez topienie fosforu w kleju i t. d., najlepszy stosunek fosforu wynosi $^1/_{10}$—$^1/_{12}$.

Jednakże dla otrzymania massy zapałkowéj, całkowicie odpowiadającéj swemu przeznaczeniu, można używać nawet znacznie mniejszéj ilości fosforu, jeżeli go przedtém rozpuścić w siarku węgla. Za dodaniem bowiem fosforu w stanie takiego roztworu, siarek węgla z powodu znacznéj swéj lotności szybko się ulatnia, a fosfór pozostaje w stanie największego rozdrobnienia. Z powodu bardzo łatwéj rozpuszczalności fosforu w siarku węgla i nizkiéj ceny ostatniego, użycie tego sposobu wprowadzonego przez R. W a g n e r a 1855 r. jest korzystném nawet wówczas, gdy traci się pary ulatniającego się siarku węgla. Używając fosforu w roztworze siarku węgla ma się jeszcze tę korzyść, że całą robotę można dokonywać na zimno. Jednakże samo się przez się rozumié, że z powodu wielkiego niebezpieczeństwa zapalenia się roztworu fosforu w siarku węgla i szkodliwego działania jego par, cała ta robota wymaga bardzo wielkich ostrożności. C. P u s c h e r (1860 r.) zwrócił uwagę, że z korzyścią do wyrobu massy zapałkowéj można używać siarku fosforu P_2S zamiast czystego fosforu. Używając tylko 3,5 proc. tego siarku, wyrabiał zapałki nie pozostawiające nic do życzenia.

Z tlenków metalicznych używanych do zaprawy zapałkowéj, obecnie oddają piérwszeństwo mięszaninie brunatnego dwutlenku ołowiu z saletrą, albo z azotanem ołowiu, otrzymywanym przez zarobienie minii z kwasem azotnym na gorąco i pozostawienie na wolném powietrzu przez czas kilku tygodni. Z ciał kleistych, jak to już było wzmiankowaném, używa się kleju, gumy lub dekstryny; właściwie jednak piérwszy powinien być usuniętym, gdyż najczęściéj tylko się zwęgla i utrudnia zapalenie się zapałki. Może być, że w tymże samym celu co guma i dekstryna, a z większym pożytkiem dałby się zastosować odpowiednio rozcieńczony roztwór kolodionu lub roztwór sandaraki i innéj podobnéj żywicy w benzolu.

Następujące przepisy składu massy zapałkowéj przytaczamy tu dla przykładu, przyczém należy nadmienić, że fabrykanci zachowują w tajemnicy skład używanych przez siebie zapraw zapałkowych:

I.

fosforu	1,5 cz.	
gumy senegalskiéj .	3,0 „	
sadzy	0,3 „	
minii	5,0 „	Wysuszona mięszanina tych obydwóch substancyj stanowi właściwie dokładną mięszaninę azotanu ołowiu z dwutlenkiem ołowiu p. nazwą utlenionéj minii *(oxydirte Mennige)*.
kw. azotnego 40° B. .	2,0 „	

II.

fosforu	8,0 cz.	Z dostateczną ilością siarku węgla, potrzebną do rozpuszczenia fosforu.
kleju	21,0 „	
dwutlenku ołowiu . .	24,0 „	
saletry potasowéj . .	24,0 „	

III.

fosforu	3,0 części
gumy senegalskiéj	3,0 „
dwutlenku ołowiu	2,0 „
delikatnego piasku i szmalty . . .	2,0 „

Nie ulega wątpliwości, że przygotowanie massy zapałkowéj może być jeszcze wiele ulepszoném.

3) Maczanie i suszenie drewienek. Drewienka aby mogły być powleczone dostateczną ilością siarki i massy zapałkowéj, muszą znajdować się w odpowiedniéj od siebie odległości. Do tego celu służą małe deseczki drewniane długości około 0,3 metra, a szerokości 10 ctm., które na górnéj stronie mają 50 rynienkowatych wyżłobień równoległych do krawędzi poprzecznéj i tak szerokich i gładkich, że w nie dokładnie wchodzą pojedyncze drewienka (fig. 262). Robotnica w każde z pojedynczych wyżłobień wkłada drewienko, a następnie tak ułożone przykrywa drugą deseczką, która dla przytrzymania drewienek na dolnéj stronie jest pokryta dwoma napuszczonemi klejem kawałkami flaneli, a na górnéj

Fig. 262.

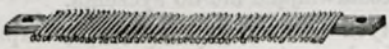


Fig. 263.

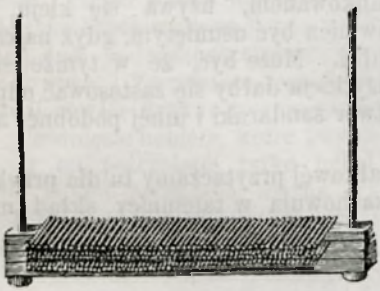


Fig. 264.



powierzchni posiada wyżłobienia takież same jak poprzednia deseczka, dla pomieszczenia zapałek. Aby w ten sposób utworzony stos deseczek napełnionych drewienkami ułożyć w dowolnie dającą się poruszać całość, na obu końcach każdéj z deseczek znajdują się otwory, przez które przechodzą pręty zakończone u dołu obszerniejszą główką, a na górnych końcach posiadające śruby. Skoro wypełni się drewienkami i ułoży 20 — 25 deseczek, wyrównywa się przednie końce drewienek przez położenie całego takiego stosu na gładkiéj powierzchni, a następnie za pomocą przechodzących przez końce deseczek prętów, wszystko się mocno ześrubowywa (fig. 263 i 264). Pojedyncza robotnica, zależnie od swéj wprawy, w ciągu 10 godzin układa 15 — 25 takich stosów, z których każdy zawiera 2,500 drewienek. Obecnie robiono liczne próby w celu wynalezienia sposobu nakładania drewienek za pomocą maszyny. Przy użyciu maszyny zbudowanéj przez O. Walcha w Paryżu (1861 r.), jeden chłopiec w ciągu dnia roboczego, t. j. 10 godzin, może ułożyć 500,000 do 600,000 drewienek.

Siarkę przeznaczoną do siarkowania drewienek topi się w płaskiéj skrzynce na wolnym ogniu, lecz jak najłagodniejszym. W środku téj skrzynki znajduje się płaski kamień, który powinien leżéć, o ile możności, jak najdokładniéj poziomo. Siarki nakłada się tyle, aby po stopieniu pokrywała ten kamień warstwą około 1 ctm. grubości i w téj to warstwie siarki nurzają się końce wszystkich zapałek osadzonych w ramach w ten sposób, iż stawia się je na ten kamień, a następnie za wyjęciem otrząsa się z nich nadmiar przylegającéj siarki.

Przy wyrobie lepszych gatunków zapałek, siarkę zastępuje się stearyną lub parafiną, które jednakże potrzebują nietylko pokrywać powierzchnię drewienka, jak to ma miejsce przy siarce, lecz muszą jeszcze przenikać jego massę. I dlatego też przeznaczone do tego drewienka po staranném wysuszeniu zanurzają się w silnie rozgrzany i stopiony tłuszcz i pozostawiają w nim tak długo, aby najpiérw same się rozgrzały, a następnie przez włoskowatość wessały go w swą massę.

Pokrywanie łepków massą zapałkową odbywa się zupełnie w podobny sposób, jak napuszczanie siarką, którą w tym razie zastępuje się tylko massą zapałkową rozgarniętą w cienkiéj warstwie na płaskim kamieniu lub szkle matowém leżącém dokładnie poziomo.

Suszarnie przeznaczone do suszenia zapałek posiadają odpowiednie rusztowania do zawieszania w nich ram z drewienkami i najlepiéj jeżeli są ogrzewane parą. Zapałki suszone już po namaczaniu w massie zapałkowéj, podczas suszenia powinny znajdować się w takiém położeniu, aby massa ściekając na dół zbierała się pod postacią zawieszonéj kropelki. Tak zwane zapałki salonowe (*Salon* lub *Irishölzchen*) przy zapalaniu nie wydające ostrego zapachu kwasu siarkawego, zwykle po wysuszeniu powlekają się jeszcze warstewką jakiego żywicznego roztworu, a nawet dość często—roztworem kolodionu.

Zapałki bezfosforowe. Tak zwane zapałki antyfosforowe wynalazł Böttger we Frankfurcie n. M. 1848 roku, a następnie Fürth w Schüttenhofen, Lundström w Jönköping (w Szwecyi), Coignet w Paryżu (pod nazwą *Allumettes hygiéniques et de sureté au phosphore amorphe*); daléj, de Villiers i Dalemagne również w Paryżu (pod nazwą *Allumettes androgynes*), a nakoniec Forster i Wawra wyrabiali i puszczali w handel. Tego rodzaju zapałki można dzielić na: *a*) zawierające fosfór bezkształtny i *b*) bez fosforu.

Zapałki należące do piérwszéj kategoryi są napuszczone massą wprawdzie nie zawierającą fosforu i składającą się tylko z siarku antymonu i chloranu potasu z dodatkiem jakiego kleju, lecz muszą być pocierane o powierzchnię pokrytą massą złożoną z czerwonego fosforu, kleju lub gumy i jakiego ostrego proszku, lub też, jak to np. ma miejsce w paryzkich *Allumettes androgynes*, massę tę osadza się na przeciwnym końcu zapałki. Najpowszechniéj massa powlekająca powierzchnię przeznaczoną do pocierania o nią zapałki, składa się z 9 cz. fosforu bezkształtnego, 7 cz. siarku żelaza, 3 cz. szkła i 1 cz. kleju. Zapałki tego rodzaju potarte o powierzchnię pokrytą powyższą mięszaniną z łatwością się zapalają, a nie zapalają się przy pocieraniu o inną szorstką powierzchnię i ztąd też nie przedstawiają niebezpieczeństwa przypadkowego zapalania się. Jakkolwiek wyrób tych zapałek jest bardzo dowcipnie obmyślonym, to jednakże pomimo nader nizkiéj ich ceny nie zdołały wyrugować całkowicie z użycia zwyczajnych zapałek. Przyczyna tego jest prosta. Zapałki te same nie dają ognia, lecz wymagają odpowiednio przygotowanéj powierzchni do pocierania, która, jak się okazało, bardzo prędko się zużywa z powodu, iż podczas pocierania tworzy się kwas fosforny, który przyciąga wilgoć i czyni powierzchnię wilgotną. Przy użyciu 100 zapałek, w najlepszym razie trzeba zużyć przynajmniéj dwie pociéraczki, a do tego dość znaczna liczba zapałek nie zapala się wcale. Jednakże wyborne wyroby

szwedzkiéj fabryki zapałek w Jönköping, tak zwane *Säkerhets-Tändstickor*, które w Niemczech prawie w zupełności wyrugowały zapałki austryjackie, wymownie świadczą o nadzwyczajnym postępie wyrobu tego rodzaju zapałek z fosforem bezkształtnym. Jettel (1870 r.) do pokrywania powierzchni pocieranéj na pudełkach zapałek szwedzkich użył mięszaniny składającéj się z równych części fosforu czerwonego, siarku żelaza i siarku antymonu. Do powleczenia po obu stronach powierzchni bocznych 1,000 pudełeczek (każde objętości 50 zapałek), wystarcza około 80 grm. suchéj mięszaniny. Massa na zapałkach składa się z 5 cz. chloranu potasu, 2 cz. dwuchromianu potasu, 3 cz. proszku szkła i 2 cz. gumy. Obecnie Anglija wyrabia téż znaczne ilości „*Safety Matches.*"

Zapałki nie trujące (*giftfreie Zündhölzchen*), wyrabiane przez B. Forstera i F. Wawra w Wiedniu, powinny się bardzo rozpowszechnić. W tych bowiem zapałkach fosfór czerwony znajduje się już w saméj massie zapałkowéj tak, że zapałka tego rodzaju również jak zwyczajna z białym fosforem, zapala się za potarciem o jakąkolwiekbądź powierzchnię, jakkolwiek znów zawierając w swéj massie chloran potasu, zapałki zapalają się z trzaskiem i pewnego rodzaju wybuchem.

Z zapałek należących do drugiéj kategoryi t. j. całkowicie nie zawierających fosforu tak w swym łepku, jak i na powierzchni pocieranéj, zasługują szczególniéj na uwagę pochodzące z fabryki Kummera i Güntherа w Königswalde pod Anabergiem w Saksonii, których massa według analizy dokonanéj przez Wiederholda składa się:

z chloranu potasu	8 cz.
„ siarku antymonu (szarego)	8 „
„ minii oksydowanéj . . .	8 „
„ gumy senegalskiéj . . .	1 „

Minija oksydowana jest mięszaniną zmiennego składu dwutlenku ołowiu z azotanem ołowiu i niezmienionéj minii. Massa Wiederholda (1861 r.), wielokrotnie naśladowana [1]) składa się:

z chloranu potasu . . .	7,8 cz.
„ podsiarkonu ołowiu . .	2,6 „
„ gumy arabskiéj . . .	1,0 „

Z pomiędzy wszystkich dotąd podawanych zapraw zapałkowych, massa Wiederholda jest najlepsza. W. Jettel w Gleiwitz podaje następujący przepis na wyrób massy do zapałek bezfosforowych:

	a.	b.	c.	d.
chloranu potasu	4	7	3	8
siarki	1	1	—	—
dwuchromianu potasu	0,4	2	—	0,5
siarku antymonu	—	—	—	8
siarki	—	—	0,25	—
azotanu ołowiu	—	2	—	3

Niedawno R. Peltzer zwrócił uwagę na zastosowanie podsiarkonu miedzi i sodu, do wyrobu massy zapałkowéj bez fosforu. Do tego samego celu propo-

[1]) Rzeczywiście doskonałe zapałki G. Kalliwody w Ortenbergu (w Badeńskiém), są przygotowywane podług przepisu Wiederholda.

nowano również i tlenochlorek ołowiu $PbCl_2O_4$. Nakoniec należy wspomnieć, że Fleck proponował zastosować sod do wyrobu mass zapalnych [1]).

Tak zwane u nas zapałki stoczkowe (*Reibzündkerzchen*, *allumettes bougies*) zamiast drewienka składają się z cienkiéj świeczki stearynowéj lub woskowéj. Świeczki te zwykle w ten sposób wyrabiają się, że kilka, a mianowicie 3 lub 4 nitki bawełniane razem złożone przeciąga się przez stopioną mięszaninę 2 cz. kwasu stearynowego i 1 cz. wosku albo parafiny, a następnie po skrzepnięciu na nich massy, jednakże jeszcze ciepłéj, przeciąga się je przez pewien rodzaj drutownicy dla zebrania z nich nadmiaru tłuszczu. Za pomocą odpowiedniéj maszyny krają się tak otrzymane knoty woskowane dla nadania im oznaczonéj długości, a następnie maczają się w massie zapalnéj i ładują w pudełka. Maszyna zbudowana przez Zulzera i służąca do krajania i zarazem układania zapałek stoczkowych, jest urządzona w następujący sposób: knoty nawijają się na pewien rodzaj bębna, z którego zostają ściągane przez dwa rowkowane walce, a następnie daléj przechodzą w odpowiednie rowki w desce, która wraz z walcami służy do wprowadzania końców knotów do otworów znajdujących się w ruchoméj pionowéj desce, a odpowiadających rowkom deski poprzedniéj. Skoro przez te otwory w dostatecznéj długości przesunęły się knoty, ruchomy nóż znajdujący się po stronie wejścia knotów do otworów obcina wystające części, a w téj chwili za pomocą odpowiedniego mechanizmu na miejsce deseczki wypełnionéj knotami, podsuwa się druga nadstawiając swoje otwory przed rowki poziomej deski. Knoty wypełniając otworki znajdujące się w deseczkach więzną w nich swym obciętym końcem, a wypełniona deseczka natychmiast wolnémi końcami knotów nurza się w massie zapałkowéj i przenosi do suszarni. Wyrób tego rodzaju zapałek praktykuje się głównie w Austryi i Marsylii; to ostatnie mianowicie miasto posiada obecnie, można powiedzieć, monopol téj gałęzi przemysłu dla znacznéj części Europy środkowéj.

Węgiel z kości.

Węgiel z kości (*Spodium*, *Beinschwarz*) otrzymuje się przez zwęglanie, t. j. wypalanie kości bez przystępu powietrza. Zastosowanie węgla z kości w cukrownictwie podane przez Derosne'a (1812 r.), a wprowadzone w praktykę przez Dumont'a (1828 r.) uczyniło produkt ten jednym z najważniejszych przedmiotów przemysłu chemicznego. Substancyje organiczne kości wypalanych bez przystępu powietrza ulegają rozkładowi i odchodzą jużto pod postacią oleistego płynu z kości, już téż jako węglan amonu; pozostałość jest czarną massą, która jeszcze całkowicie zachowała budowę kości.

Otrzymywanie. Kości przed wypaleniem wygotowywują się w wodzie lub traktują siarkiem węgla dla oddalenia tłuszczu kostnego, a następnie suszą. W ten sposób otrzymywany tłuszcz, wynoszący 5—6 proc. przerabianych kości, stanowi cenny produkt poboczny wyrobu węgla z kości. Wysuszone kości zwęglają się w ten sposób, iż albo zbiera się przy tém produkty lotne pochodzące z rozkładu materyj organicznych kości, albo spala się te produkty. W piérwszym razie zwęglają się kości w cylindrach lub retortach żelaznych podobnych do używanych przy wypalaniu węgla kamiennego w celu otrzymania gazu do oświetlania i zbiera się odchodzące produkty w przedłużalnikach i odbieralnikach oziębianych. Jednakże dokonane na tém polu doświadczenia w Niemczech okazały, iż przy użyciu téj metody

[1]) Porów. Jahresbericht der chem. Techn. 1868, p. 820; 1870, p. 812; 1871, p. 933.

otrzymuje się węgiel posiadający mniejszą siłę odbarwiającą, niżeli wówczas, jeżeli kości zwęglać w garnkach żelaznych i spalać wydzielające się produkty. Dlatego też w Niemczech powszechnie używają dawnéj metody (gdy według Lunge'go w Anglii i Szkocyi powszechnie wypalają kości w cylindrach) i w tym celu żelazne garnki wypełniają się tłuczonemi lub mielonemi na grube ziarna kośćmi i ustawiają jeden na drugim, pozostające szczeliny lekko powlekają gliną i tak ustawione kolumny ogrzéwają się w obok urządzoném ognisku. Wkrótce zapalają się same gazy wydobywające się przez szczeliny i podtrzymują dalsze zwęglanie się kości, które uważa się za skończone, skoro ze szczelin przestaną wydobywać się gazy. Sposób ten jest nadzwyczaj prosty, ale wcale nie oszczędza paliwa. Pod tym ostatnim względem zasługują na pierwszeństwo piece rurowe i retortowe o nieprzerwaném działaniu, a mianowicie: Siemensa, Gitsa i du Rieux, Steinhausera i Sebora. Tym sposobem otrzymuje się 55—60 proc. węgla z kości, w którym właściwie znajduje się zaledwie $^1/_{10}$ część węgla w $^9/_{10}$ częściach ciał mineralnych. Jedna z analiz wysuszonego węgla z kości wykazuje w 100 cz.:

węgla	10 części
fosforanu wapnia . . .	84 „
węglanu wapnia . . .	6 „

Wystawiony na działanie powietrza węgiel z kości przyciąga 7—10 proc. wilgoci. Zwęglone kości za pomocą odpowiednich maszyn rozdrabniają się na ziarna, przyczém jednak unikać trzeba wytwarzania miału, gdyż ten posiada znacznie słabszą siłę odbarwiającą, niż węgiel kostny zziarnowany.

Własności. Węgiel z kości posiada w wysokim stopniu własność, zauważoną już przez Figuier'a w 1811 r., pochłaniania różnych ciał organicznych i nieorganicznych, a mianowicie związków wapnia i potasu. Ta osobliwa własność zdaje się, że pochodzi od właściwego przylegania powierzchni, jakkolwiek węgiel z kości posiada też niekiedy własność i rozdzielania pewnych związków chemicznych. Z tych własności węgla kostnego, głównie korzysta się w cukrowniach przy odwapnianiu i odsolaniu soku cukrowego. Według Anthona odwapnianie soku cukrowego odbywa się działaniem kwasu węglanego zagęszczonego w porach używanego węgla. Odwapniająca własność węgla z kości zmniejsza się w miarę pozbawiania go części nieorganicznych działaniem kwasu solnego, a jednak działanie to jest konieczném, jeżeli węgiel z kości ma być używanym do odbarwiania kwaśnych cieczy. Fabryki szuwaksu (czernidła) do butów spotrzebowywają nadzwyczajnie wielkie ilości węgla z kości.

Próby węgla z kości. Wartość węgla z kości jest tém większą, im większą jest jego siła odbarwiająca, jakkolwiek ta ostatnia nie zdaje się być proporcyjonalną do siły odwapniającéj lub odsolniającéj. Dlatego fabrykant powinien umieć ocenić siłę odbarwiającą danego węgla. To dokonywa się przez porównanie go z innym węglem z kości, znanéj mocy odbarwiającéj. Payen w tym celu proponuje jednakowe objętości wody zabarwionéj palonym cukrem traktować równemi na wagę ilościami węgla z kości, następnie odfiltrować. Ten węgiel z którego przesącz jest najjaśniejszy, oczywiście jest najlepszym. Oznaczając względną moc odbarwiającą najrozmaitszych gatunków węgla, Bussy w stosunkach wagowych otrzymał następujące wypadki:

zwyczajny węgiel z kości	1
węgiel z kości traktowany kwasem solnym	1,6
ługowany węgiel z kości wypalony z węglanem potasu	20,0

krew wypalona z węglanem potasu 20,0
krew wypalona z węglanem wapnia 20,0
kléj wypalony z węglanem wapnia 15,5

B r i m m e y r z doświadczeń nad siłą odbarwiającą węgla z kości otrzymał następujące rezultaty: 1) zdolność pochłaniania nie zależy od budowy lub mechanicznego związku cząstek węgla, lecz od ilości zawartego w nim czystego węgla; 2) ilości ciał rozmaitego składu pochłanianych przez węgiel z kości, odniesione do ilości czystego węgla są jednakowe i prawdopodobnie niezależne od chemicznéj natury rozpuszczalnych ciał; 3) węgiel z kości nasycony jedną substancyją, zachowuje własność pochłaniania ciał innéj chemicznéj natury; 4) węgiel z kości działa tém szybciéj, im mniéj została naruszoną jego budowa włoskowata, jużto przez mechaniczne rozdrabnianie, jużto przez ługowanie z niego soli wapiennych za pomocą kwasów. Podobne rezultaty otrzymał i H. S c h u l z (w Magdeburgu).

Największą moc odbarwiającą posiada węgiel z kości, zawierający najwięcéj węgla czystego i posiadający najmniejszy ciężar właściwy.

W cukrowniach wiele zależy na poznaniu siły odwapniania, a to przez oznaczenie, ile dana ilość węgla z kości jest w stanie pochłonąć wapna.

Odżywianie węgla z kości. Jak już to było wspomnianém, węgiel z kości w cukrowniach używa się głównie do odwapniania i odsolniania soku cukrowego, i gdy pewna ilość soku przez węgiel już zostanie przefiltrowaną, to on traci swe piérwotne własności, i dlatego, aby go daléj było można używać, muszą mu one być wrócone, czyli, jak się mówi, węgiel musi być odżywionym. Środki do tego służące są: wypalanie, wymywanie, sfermentowanie lub wyparzanie. Najpowszechniéj obecnie odżywiają węgiel w ten sposób, iż najpiérw przemywają go starannie dla oddalenia wszelkich ciał rozpuszczalnych, a następnie suszą i wypalają dla zniszczenia pochłoniętych ciał organicznych. Niekiedy węgiel zwierzęcy można w ten sposób odżywiać 20—25 razy. Ta metoda ma tę niedogodność, iż podczas wypalania z organicznych związków wydziela się węgiel, który zatyka pory i przezto zmniejsza moc odbarwiającą węgla zwierzęcego. Korzystniéj jest piérwéj poddawać węgiel fermentacyi, a następnie ługować go rozcieńczonym kwasem solnym, przemywać, a dopiéro potém wypalać. Ilość kwasu solnego do odżywiania (odwapniania, odsolniania) zużytego węgla z kości w cukrowniach, dosięga wysokiéj cyfry (porówn. str. 308). W ostatnich czasach zaproponowano używać kwasu octowego drzewnego, do odwapniania węgla z kości. Należy tu jeszcze wspomnieć o możności odżywiania węgla za pomocą amonijaku (E i s f e l d t i T h u m b) [1]) lub za pomocą wrzącego roztworu salmiaku (P f l e g e r i D i v i s) [2]).

Surogaty węgla z kości. Zamiast węgla z kości proponowano używać wypalonego łupku bitumicznego. Tak otrzymany gliniasty węgiel odbarwia wprawdzie sok cukrowy, lecz nie pozbawia go wapna. Oprócz tego znaczna ilość zawartego w takim węglu siarku żelaza przeszkadza zastosowaniu go w cukrowniach. Należy tu jeszcze wspomnieć o niedawno proponowanym węglu z morskich wodorostów i porostów. Interesujące są doświadczenia H. S c h w a r z a (w Graz) nad wysuszoną i wypaloną mięszaniną popiołu z kości, cukru lub kleju. H. M e l s e n s nasyca drzewo roztworem popiołu z kości w kwasie solnym i wypala. O przetworze z gliny mającym zastąpić węgiel wspomina F r. M e y e r [3]), ale dotąd jeszcze nic dokładnego o tém nie wiemy.

---

[1]) Jahresbericht 1872, p. 524; 1873, p. 584.
[2]) Tamże 1873, p. 584.
[3]) Tamże 1873, p. 588.

Mléko.

Mléko jest wydzieliną gruczołów sutkowych samic należących do rzędu zwierząt ssących. Zawiera ono w stosownéj ilości wszystkie potrzebne dla ciała ludzkiego organiczne i nieorganiczne części i dlatego już samo wystarcza, jako pokarm przez czas dłuższy, a dla dzieci jest pokarmem dostarczającym organizmowi wszystkiego, czego potrzeba do jego wzrostu i rozwoju. Głównemi częściami składowemi mléka są: cukier mléczny, sérnik (*Caseïn*), tłuszcz, woda i mineralne sole, jako to: chlorek potasu, sodu, fosforan wapnia i t. d. Średni skład procentowy mléka krowiego jest następujący:

masła	3,288	
cukru mlécznego i ropuszczalnych soli .	5,129	12,524 proc.
sérnika i nierozpuszczalnych soli . .	4,107	
wody	87,476	
	100,000;	

fosforanu wapnia zawiera . . .	0,231 proc.
„ magnezu „ . . .	0,042 „
„ żelaza „ . . .	0,007 „
chlorku potasu „ . . .	0,144 „
„ sodu „ . . .	0,024 „
sodu połączonego ze sérnikiem .	0,042 „

Prócz tego podług badań A. B é c h a m p' a, mléko zawiera jako fizyologiczny produkt alkohol i kwas octowy.

Mléko jest mięszaniną bardzo rozdrobnionych, w wodzie nierozpuszczalnych substancyj i wodnistego płynu; ciężkość gatunkowa mléka jest 1,030—1,045. Pod mikroskopem widać małe kuleczki zwane mlecznemi albo masłowemi, od którychto białe zabarwienie mléka zależy. Kuleczki te wydają się zwykle bardzo regularne, żółtawe, o ciemnych zarysach, gdy patrzeć na nie pod mikroskopem do światła; przy odbitém zaś świetle mają połysk pereł. Dawniéj mniemano, że te kuleczki powleczone są błonką, a wewnątrz zawierają masło. Nowsze prace v. B a u m h a u e r a i Fr. K n a p p a dowiodły, że taka błonka wcale nie istnieje. Na powierzchni mléka w spokoju, po niejakim czasie gromadzą się kuleczki na powierzchni i tworzą śmietankę. Pod nią jest niebieskawa przezroczysta ciecz zawierająca cukier mléczny, sole i sérnik rozpuszczony w związku z sodem. Po dłuższym przeciągu czasu mléko pozostawione w miejscu niezbyt zimném zmienia się: część cukru mlécznego przechodzi w kwas mléczny za pośrednictwem sérnika jako fermentu. Kwas mléczny rozkłada ów związek sérnika z sodem, a sam sérnik natychmiast się strąca, ponieważ jest nierozpuszczalny w wodzie. Nazywamy takie mléko zsiadłém. Po dłuższym czasie cała ilość cukru mlécznego przechodzi w kwas mléczny. Podług A. B é c h a m p' a w mléku znajdują się oddzielne ciałka (*Microzymen*), które powodują zsiadanie się mléka nawet bez wpływu powietrza. Podobnież można otrzymać zsiadłe mléko przez dodanie żołądka (trawieńca) do mléka. Do tego bierze się świeże żołądki cielęce, rozciąga się je (w ramkach) i suszy przy ogniu lub téż na powietrzu. Dawniéj rozmiękczano je octem; doświadczenie jednak nauczyło, że to było zbytecznem. Z takiego wy-

suszonego żołądka wycięty skrawek rozmiękcza się w ciepłéj wodzie i wrzuca do mléka mającego 30° — 35° C. Po 2-ch godzinach mléko jest zsiadłém. Jedna część żołądka zcina 1800 części mléka. Działanie to jest dotąd nie wytłumaczone; nie polega ono, jak dawniéj mniemano, na zamianie natychmiastowéj pewnéj części cukru mlécznego na kwas mléczny, bo jak doświadczenia okazały, także i alkalicznie oddziaływające mléko może się zsiąść, gdy się doń doda kawałek żołądka cielęcego. Płyn, który pozostaje po strąceniu sérnika i po odfiltrowaniu nazywa się serwatką. Serwatka otrzymana po przesączeniu kwaśnego mléka zawiera mało cukru mlécznego, natomiast wiele kwasu mlécznego (kwaśna serwatka). Mléko zsiadłe działaniem żołądka, przeciwnie, daje serwatkę słodką, zawierającą wiele cukru mlécznego, a nic kwasu mlécznego. Taką to słodką serwatkę, która jeszcze zawiera 3—4 na tysiąc proteinowéj substancyi (zwanéj przez Millona laktoproteiną), odparowują w Szwajcaryi w celu otrzymania krystalicznego cukru mlécznego. Przez powtórne wykrystalizowanie oczyszcza się takowy. Cukier mléczny $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$ ma smak słodkawy, trzeszczy w zębach, rozpuszcza się w 6 częściach zimnéj a w 2 cz. wrzącéj wody; przechodzi łatwo za pomocą fermentacyi w kwas mléczny, nigdy zaś w wyskok. Działaniem rozcieńczonych kwasów cukier mléczny przechodzi w laktozę (galaktozę), t. j. rodzaj cukru podobnego do winogronowego i tak więc w sposób pośredni fermentować może. Używa go się niekiedy jako środka odtleniającego przy wyrabianiu zwierciadeł.

Serwatka. Cukier mléczny.

100 części kupnego cukru mlécznego szwajcarskiego (a) i szlązkiego z Giesmannsdorf (b) zawierały (1868 r.):

	(a)	(b)
soli	0,03	0,16
nierozpuszczalnych części .	0,03	0,05
obcych organicznych części .	1,14	1,29
cukru mlécznego	98,80	98,50
	100,00	100,00

Zapobieżenie kwaśnieniu mléka. Zapobiega się kwaśnieniu mléka przez dłuższy nawet czas, jeżeli się go kilka razy przegotuje; przez to uchodzi z niego powietrze, któreby inaczéj część sérnika zamieniło na ferment kwasu mlécznego. Kożuszek tworzący się na powierzchni mléka przy gotowaniu go, również chroni mléko od skwaśnienia, ponieważ zabezpiecza go od działania powietrza. Można także przeszkodzić skwaśnieniu mléka przez dodanie małych ilości węglanów alkalij lub boraksu. Przez dodanie saletry, soli kuchennéj i w ogóle soli alkalij, można powstrzymać zsiadanie się mléka, lecz nie jego skwaśnienie.

Próba mléka. W okolicach, w których konsumcyja mléka jest stosunkowo wielką, np. w wielkich miastach, fałszują mléko roztworem ryżu, gumy i t. p. lub mięszaniną wody z móżdżkiem skopowym. Często fałszowanie polega wprost na rozcieńczeniu mléka wodą. Rozmaite istnieją sposoby i narzędzia do oznaczania ilości masła lub sérnika, jaką mléko zawiera; trzeba jednak zawsze mieć na uwadze, że (jak tego dowiodły znakomite badania Fr. Goppelrödera 1866 r.) stosunek ilościowy niektórych części składowych mléka zmienia się z dnia na dzień, a nawet w ciągu dnia. Podług sposobu Jones'a należy wlać mléko do szklanego pionowego naczynia z podziałką, i porównać wysokość warstwy śmietanki, która się u góry zbiera. Mléko jest tém lepsze, im więcéj daje śmietanki. Naturalnie tym sposobem dochodzi się tylko, ile śmietanki jest w mléku i to w przybliżeniu, ponieważ samo np. rozcieńczenie mléka ułatwia już wydzielanie się śmietanki. Chevallier i Henry używają do oznaczenia dobroci mleka areometru, na którym kréski,

po które się on zanurza w czystém mléku, oznaczone są czerwonemi stopniami. Podług innéj metody strąca się sérnik i masło wyciągiem wodnym galasówek lub roztworem siarczanu cynku, oznacza się ile (co do objętości) potrzeba pewnego roztworu wiadomej mocy do strącenia mléka normalnego i porównywa się potrzebną w tym razie ilość z ilością tego samego roztworu strącającą różne rodzaje mléka. Do policyjnego użytku polecenia godnym jest galaktoskop, podany przez Donné, polegający na przypuszczeniu, iż jedynie ciałka mléczne istotną wartość mléka stanowią i mléko nieprzezroczystém czynią. Jest to instrument, za pomocą którego patrzy się przez warstwę mléka, któréj grubość można powiększać, zmniejszać i mierzyć za pomocą mikrometru. Patrząc na płomień świecy przez warstwę mleka, grubość warstwy zwiększać należy dopóty, aż koniec płomienia zaczyna być niewidzialnym. Im bardziéj przezroczystém jest mléko, tém mniéj ma ono ciałek mlécznych, a tém więcéj wody. Brunner oznacza wartość mléka z ilości masła w niém zawartego. Mięsza on 20 gramów mléka z 10 gramami proszku z węgla drzewnego, suszy to przy 70°—80°, wyciąga z tego masło eterem, a potém odparowuje eteryczny roztwór. Masło pozostające się waży. Niefałszowane mléko daje 3,1—3,56 proc. masła; śmietanka 10,6—11,02 proc. W ostatnich czasach C. Reichelt usiłował ze skutkiem używać hallymetrycznéj próby do oznaczania ilości wody w mléku (patrz str. 661).

Użytek z mléka. Mléko służy za pokarm albo do wyrobu masła i séra. Używa się go prócz tego do bielenia ścian, a także i do odbarwiania i klarowania niektórych płynów. We Francyi często zdarza się oszukaństwo polegające na domięszaniu korzenia alkanowego do wina xeres i odbarwianiu go znowu za pomocą mléka, przezco wino to przybiera barwę portweinu i za takowe się sprzedaje. Od niedawnego czasu podług propozycyi ameryk. prof. Horsforda w Cambridge i jego assystenta Gail Bordona, amerykańskie towarzystwo w Szwajcaryi w Cham przy Zug, „Alpina" w Luxburgu w Szwajcaryi, w Londynie, w Hamburgu (holsztyńskie towarzystwo), w Kempten w Hildburghausen, przygotowuje mléko stężone (*Milchextract*) za pomocą odparowywania w próżni i dodatku cukru trzcinowego. Podług świadectwa Trommera i Liebiga, jest to forma najodpowiedniejsza, w któréj się mléko może przechowywać. Takie zgęszczone mléko zawiera podług P. Wagnera w Darmstacie:

Mléko stężone.

	Cham	Vevey i Kempten	Luxburg	Londyn
wody	27,80	23,40	24,70	28,80
suchych substancyj . . .	72,20	76,60	75,30	71,20
popiołów	2,25	2,03	2,17	2,19
organicznych substancyj . .	69,95	74,57	73,13	69,01
białka	8,00	10,00	8,51	9,00
tłuszczu	9,26	13,83	12,45	10,00
cukru mléczn. i trzcinowego .	52,69	50,74	57,87	50,01

Masło. Masło otrzymuje się z mléka w następujący sposób: pozostawia się mléko w zimném miejscu, zbiera się z powierzchni śmietankę do osobnych garnków, w których tak długo pozostaje, póki nie stężeje i nieco skwaśnieje. Podczas tego należy od czasu do czasu śmietanę mięszać. Następnie wléwa się ją w masielnice, w których skutkiem bezustannego kłócenia kulki tłuszczu zbijają się w stałą massę, podczas gdy sérnik w połączeniu z małą ilością masła pozostaje zawieszony w płynie. Masło jest lżejszém od wody, musiałoby więc témbardziéj pływać na powierzchni cieczy takiéj jak mléko, lecz sérnik nadaje mu znaczną

gęstość, a tém samém nie dozwala mu tak szybko wypływać na powierzchnię płynu. Lecz im mléko kwaśniejsze, tém więcéj sérnika się strąca, mléko staje się gęstém i oddzielanie masła jest tém trudniejszém. Jeżeli śmietana nie oddzieliła się jeszcze przed zsiadnięciem się mléka, to z tłuszczu znajdującego się w mléku, masła otrzymać nie można. Na tém polegają dwa sposoby otrzymywania masła.

Podług jednéj metody, którą podał szwed G u s s a n d e r, przyspiesza się podnoszenie kuleczek tłuszczowych, tak że śmietanka w krótkim bardzo czasie i w każdym razie przed skwaśnieniem mléka się oddziela. Drugi zaś sposób polega na dodaniu sody, przezco się zobojętnia powstający kwas mléczny, tak że sérnik wydzielać się nie może, a masło bez przeszkody na powierzchnię wypływa. Jestto metoda T r o m m e r a.

M a s i e l n i c e rozmaicie są zbudowane. Zwykle mają kształt beczułki, zaopatrzonéj w dziurawą pokrywkę przymocowaną do drążka. Prócz tego używane są leżące beczułki, w których osadzone na osi poruszają się skrzydła tam i nazad. Gdy pojedyncze bryłki masła zbiły się w jedną massę, czynność jest skończoną, należy tylko w wodzie ciągle odnawianéj massę ugniatać, dopóki woda prawie czysta nie zacznie odpływać. Ciecz, która pozostaje po wydzieleniu się masła, zowie się maślanką i zawiera w sobie 0,242 masła, 3,82% sérnika, 90,80% wody i 5,14% cukru mlécznego i soli; wielka część cukru mlécznego przeszła w niéj na kwas mléczny. 18 części mléka dają w przecięciu jedną część masła. Masło świéże składa się:

	I.	II.	III.	IV.
z tłuszczu	94,4	93,0	87,5	78,5
sérniku, cukru mlécznego i części wyciągowych	0,3	0,3	1,0	0,3
wody	5,3	6,7	11,5	21,2

Obecność wody i sérnika sprawia, że masło łatwo się psuje i jełczeje; aby temu zapobiedz soli się w wielu krajach masło (w południowych i zachodnich Niemczech spożywa się masło nie solone) gniotąc je z solą, gdy już zupełnie jest wymytém. Na 1 kilogram masła przypada 30—40 gramów soli. W Anglii używa się zamiast czystéj soli kuchennéj, mięszaniny z 4 części soli kuchennéj, 1 części saletry i 1 części cukru. Inny sposób zapobieżenia psucia się masła jest p r z e t o p i e n i e go, w skutek czego płyn z początku mętny klaruje się, t. j. woda i sérnik, główne przyczyny psucia się masła, zostają wydzielone. Zimowe masło zwykle białe zabarwia się na żółto za pomocą orleanu, kurkumy, soku z marchwi, albo téż za pomocą żółtéj anilinowéj farby.

Chemiczna natura masła. Masło jest mięszaniną rozmaitych glicerydów (glicerynowych eterów), rozpadających się przy zmydlaniu na glicerynę i na kwasy tłuszczowe. Z tych nielotnymi jest kwas palmitowy ($C_{16}H_{32}O_2$), kwas masłoolejowy ($C_{17}H_{32}O_2$); lotnymi zaś: kwas masłowy ($C_4H_8O_2$), kapronowy ($C_6H_{12}O_2$), (kaprylowy $C_8H_{16}O_2$), kaprynowy ($C_{10}H_{20}O_2$). Ostatnie kwasy w formie glicerydów tworzą tłuszcz masłowy czyli b u t y r y n ę i nadają masłu właściwy mu zapach.

Sér. S é r wyrabia się z sérnika. Używa się do tego mléka bez śmietany lub téż ze śmietaną. W piérwszym razie otrzymuje się sér „chudy" nie wiele masła zawierający; w drugim razie otrzymuje się sér „tłusty" jak szwajcarski, holenderski, angielski. Jeżeli się w ostatnim razie jeszcze dodaje śmietany, otrzymuje się sér śmietankowy. Chudy sér wyrabia się w Niemczech i u nas, ściskając w płótnie kwaśne mléko, z którego śmietankę poprzednio zebrano na wyrób masła. Serwatka odpływa, a twaróg pozostaje pod postacią gęstéj massy dającéj się ręką zlepiać w zwykłe okrągłe kształty, które się na powietrzu suszy. W celu przygoto-

wania tłustego séra używa się zwykle słodkiego mléka, które przez dodatek błony cielęcego żołądka zsiada się przy 35°—40°. W skutek wydzielenia się sérnika z mléka tworzy się galareta, którą się nożem drewnianym kraje i następnie wyciska. Przez takie wyciskanie oddala się serwatkę. Skoro sér twardnieje, dodaje się nieco soli i zapomocą ugniatania nadaje się mu pewien kształt. Uformowany zanurza się w serwatce ogrzewanéj, póki nie utworzy się na nim skórka, a po wyjęciu znowu się ściska, obsypuje się solą kuchenną, stawia na deszczułki w celu wysuszenia; przyczém jednak rozmaicie postępować należy, stosownie do różnych odmian séra. Niektóre séry (jak np. szwajcarski) są pęcherzykowate; pochodzi to ztąd, że pozostawiono w massie cokolwiek serwatki i że zawarty w niéj cukier mléczny zamienił się na cukier gronowy, a następnie na alkohol i kwas węglany, który uchodząc utworzył dziurki i szczeliny w sérze. W holenderskim sérze niéma pęcherzyków wcale, dodaje się bowiem więcéj soli kuchennéj, przezco cukier mléczny nie tak łatwo ulega przemianie. Jakość séra jest jeszcze zależną od temperatury i od miejscowości, w któréj sér po wyrobie spoczywa. W Allgäu liczy się na 1 centnar séra szwajcarskiego I. 600 litrów mléka, na sér II. 720—750 litrów. Teoryja tworzenia się séra dotąd jeszcze nie jest zupełnie wyjaśnioną. W każdym razie obecność drożdży jest konieczną. Hallier wykazał, iż świéży sér jest pełen komórek drożdżowych. Przez dodanie odpowiednich drożdży można być nawet poniekąd panem i czasu fabrykacyi i jakości séra. Chemiczno-fizyczne zmiany, którym sér ulega na powietrzu, najłatwiéj obserwować na chudych sérach. Póki jest zupełnie świeżym, jest on biały, jak kréda; w wilgotném umieszczony miejscu staje się żółtym i przezroczystym i nabiéra właściwéj woni. Stary sér traci wszelką spójnię, rozpada się, rozpływa się nawet. Te zmiany poczynają się na powierzchni i zachodzą jednostajnie ku środkowi. Przecinając chudy sér można zauważyć żółtą sadłowatą warstwę na około białego, wyraźnie określonego jądra. Pierścień ten sadłowaty coraz się rozszerza, wreszcie cała massa staje się jednolitą; jądro znika. Sadłowata przemiana séra zależy od amonijaku lub kwasu pewnego, przezco sér przejrzystym się staje. Séry o mocnym zapachu są amonijakalne, nie woniejące oddziaływają kwaśno. Wyrażając się chemicznie, można powiedzieć, że chudy sadłowaty sér jest połączeniem sérnika z amonijakiem lub aminem (np. amylaminem). Niektóre suche gatunki séra są mięszaniną sérnika suchego z ziołami, lotnemi tłuszczowemi kwasami (np. waleryjanowym, kaprynowym, kapronowym i t. d.) i niektóremi obojętnemi ciałami (jak np. leucyną, tyrozyną i t. d.).

Następujące cyfry przedstawiają skład tłustego séra ze słodkiego mléka wyrabianego (a) i séra chudego wyrabianego z mléka kwaśnego (b):

	(a)	(b)
wody	36	44
sérnika	29	45
tłuszczu	30,5	6
popiołu	4,5	5
	100,0	100,0

Nowsze badania Payena nad sérami ulubionemi najbardziéj w Paryżu dały następujące wypadki: 1) sér z Brie; 2) z Camembertu; 3) z Roquefort; 4) podwójny śmietankowy; 5) stary; 6) świeży z Neufchâtel; 7) z Chester; 8) Gruyère; 9) zwykły holenderski; 10) parmezański w 100 częściach zawiera:

	I.					II.				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
wody	45,2	51,9	34,5	9,5	34,5	36,6	35,9	40,0	36,1	27,6
materyj azotowych . . .	18,5	18,9	26,5	18,4	13,0	8,0	26,0	31,5	29,4	44,1
(azotu	2,93	3,00	4,21	2,92	3,31	1,27	4,13	5,00	4,80	7,0)
tłuszczu . . .	25,7	21,0	30,1	59,9	41,9	40,7	26,3	24,0	27,5	16,0
soli	5,6	4,7	5,0	6,5	3,6	0,5	4,2	3,0	0,9	5,7
organicznych bezazotowych substancyj i straty.	5,0	4,5	3,9	5,7	7,0	14,2	7,6	1,5	6,1	6,6

Gatunki sérów I. są otrzymane na zimno za pomocą grzybków, oddziaływają wszystkie alkalicznie z powodu, iż zawierają amonijak; séry pod II. tak zwane g o t o w a n e, przy wyrobie których rozwinięcie się grzybków jest utrudnioném, mają, tak jak sér świéży, kwaśny odczyn. Część tłuszczu w nich zawarta już się na samym początku rozpada na glicerynę i kwasy tłuszczowe.

Najbardziéj w Niemczech spożywane gatunki séra są: Emmenthaler (a) i cegiełkowaty Backsteinkäse (b). O. L i n d (1868 r.) podał następujący skład tych sérów:

	(a)		(b)	
wody	37,4	36,7	45,2	35,8
tłuszczu . . .	30,6	30,5	28,2	37,4
sérnika . . .	28,5	29,0	23,2	24,4
soli	3,5	3,8	3,4	2,4
	100,0	100,0	100,0	100,0

Nakoniec E. H o r n i g (1869 r.) podał kilka analiz sérów: 1. holenderskiego; 2. i 3. Ramadoux, wyrabianego w Bawaryi; 4. Neufchâtel; 5. Gorgonzola; 6. bryndzy, czyli liptawskiego séra z komitatu spiżskiego; 7. séra szwarcenbergskiego; 8. limburgskiego:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
wody	38,66	56,60	51,21	57,64	36,72	34,08	59,28	49,34
tłuszczu	20,14	17,05	9,16	20,31	33,69	28,04	10,44	20,63
sérnika	34,90	18,76	33,60	18,51	25,67	23,28	24,09	24,26
soli	6,17	6,78	6,01	3,51	3,71	5,58	6,17	5,45
straty	0,13	0,81	0,02	0,04	0,21	0,02	0,02	0,32
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Świéżo wydzielony sérnik (twaróg) zmięszany z wapnem bywa używany jako kit, a także i w farbierstwie [1]). Roztwór sérnika w boraksie może być używanym jako kléj stolarski i zamiast zwyczajnéj gumy.

[1]) Bardzo podobne chemiczne własności do sérnika ma pewna substancyja zawarta w liściach strączkowatych roślin, a mianowicie w grochu, fasoli, soczewicy, etc. rozpuszczalna w wodzie

Mięso i sposoby przechowywania go.

Mięsem zwiemy zwykle substancyję mięśniową otoczoną mniéj lub więcéj tłuszczem i zawierającą kości. Na 100 części zwykłego mięsa targowego wypada średnio:

mięśniowéj substancyi . . .	16
tłuszczu i tkanki komórkowéj .	3
kości	10
płynu mięsnego	71
	100

Sama mięśniowa substancyja złożoną jest z różnorodnych tkanek i płynów; najważniejszą częścią składową jest włóknik (fibryna), uorganizowana substancyja białkowata. Pojedyncze włókna mięśniowe związane tkanką łączną w pęczki, tworzą mięśnie (muskuły). Pomiędzy tkanką łączną a włóknami gromadzi się tłuszcz w pojedynczych komórkach. Prócz tego są w mięsie liczne naczynia krwionośne, limfatyczne, pośredniczące odżywianiu mięśni i nerwy służące do odbywania ich żywotnych funkcyj. Substancyję mięśniową przenika białkowata ciecz zawierająca bądźto substancyje ze krwi wydzielone, bądź powstałe przy przemianie materyj w mięśniach, jak np. kreatyninę i hypoksantynę, kreatynę, prócz tego inozyt albo cukier mięśniowy, kwas mléczny, kwas inozynowy, wyciągowe ciała i nieorganiczne substancyje, z których chlorek potasu i fosforan magnezu są najważniejszemi.

Części składowe mięsa.

Badania na wielką skalę w ostatnich czasach dokonane nad składem mięsa, dają możność ocenienia pożywności mięsa zwierząt tuczonych i nietuczonych. Z tych doświadczeń wynika, że zawartość wody wynosi:

	jagnięcém	owczém	wołowém	świniém
w mięsie z bydlęcia nietuczonego .	62	58	—	56
„ z byd. nawpółtuczonego .	—	50	54	—
„ z byd. zupełnie tuczonego	49	40	46	39
„ tłustém	—	33	—	—

Im lepiéj więc bydło jest tuczoném, tém mniéj w mięsie wody, a tém więcéj suchych substancyj, ponieważ część wody zastąpioną bywa tłuszczem. W mięsie bydła dobrze tuczonego bywa 40 proc. a nawet 60 proc. więcéj suchéj substancyi, jak w chudém.

Jak wielką jest różnica pożywności mięsa tłustych a chudych wołów, to wykazują doświadczenia B r e u n l i n a, podług którego na 100 części mięsa z wołu przypada:

	z tłustego	z chudego wołu
wody	38,97	59,68
popiołu	1,51	1,44
tłuszczu	23,87	8,07
mięsa właściwego . .	36,65	30,81
	100,00	100,00

i łatwo dająca się z tego rozczynu strącić przez słabe kwasy. Podług podania I t i e r a wyrabiają Chińczycy sér z grochu gotowanego na ciasto, które się przecedza, gipsową wodą strąca, a sam skrzep traktuje zwyczajnie. Massa ta przybierać ma z czasem smak i woń sera z mléka.

Innemi słowy, przypada na 1000 gramów mięsa:

	mięśniowéj substancyi	tłuszczu	popiołu	wody
z tłustego wołu .	356	239	15	390
z chudego . . .	308	81	14	597
różnica	+ 48	+ 158	+ 1	— 207

Tak więc mięso z wołu tłustego zawiera na 1000 części, 207 więcéj stałych składników, jak mięso z chudego bydlęcia.

Traktowanie mięsa. Mięso się gotuje albo piecze. Gotowaniem zmienia się ono istotnie w swym składzie, od czasu gotowania i od ilości wody zależy oddzielenie mniéj lub więcéj zupełne rozpuszczalnych od nierozpuszczalnych części mięsa. Rosół mięsny zawiera w sobie sole inozynowe, rozpuszczalne fosforany sodu, potasu, magnezu i ślady fosforanu wapnia; w gotowaném mięsie znajduje się głównie fosforan wapnia i magnezu. Jeżeli mięso w pokarmie przyjęte ma przejść w organizm jako mięso, nie trzeba przy traktowaniu świeżego mięsa żadnych części składowych mu odciągać. Jeżeli w jaki sposób skład się jego zmieni, zmienia się téż w równym stosunku zdolność mięsa przechodzenia w podobną formę w żywym organizmie. Z tego wynika, że gotowane mięso odłączone od odwaru mięsnego tém mniéj jest odpowiednim pokarmem, im większéj ilości wody użyto do ugotowania i im dłużéj gotowanie trwało.

Ponieważ białko mięsne rozpuszczone krzepnie jeszcze przed punktem wrzenia wody, więc przy gotowaniu mięsa i zwykłym sposobie przyrządzania rosołu wielką część białka się w nim traci przezto, iż ono krzepnie i na powierzchni się osadza pod postacią piany, którą się zbiera łyżką. Można uniknąć téj straty stosując się do przepisu Liebiga, przygotowania rosołu dla chorych. Delikatnie posiekane mięso traktuje się wodą destylowaną, cokolwiek osoloną i zakwaszoną kilkoma kroplami kwasu solnego. Po godzinném wytrawianiu oddziela się osad od płynu za pomocą włosianego sita i osad przemywa wodą przekroploną. Przez to otrzymuje się wyciąg mięsny koloru czerwonego i przyjemnego zapachu, który na zimno się pije, gdyż za ogrzaniem mąci się, osadza skrzep gęsty białka i hemoglobiny. 100 części wołowiny dają ekstrakt zawierający 2,95 białka i 3,05 innych nie ścinających się substancyj składowych mięsa. Chevreul otrzymał z 500 gramów wołowiny, zawierających 77% wody, 27,25 grm. wyciągu; jest to, jeżeli się nie uwzględnia 3,25% tłuszczu, który tam się znajdował, 4,8%. Wyciąg, który on z tych 500 grm. mięsa przygotował, wynosił 1,25 litra. Litr ważył 1013 gramów i zawierał:

wody		991,30
organ. subst.	rozpusz. w alkoholu .	9,44
	nierozp. w alkoholu .	3,12
soli alkalij		8,67
fosforanów ziem		0,46
		1013,09

Rosół z wołowiny w przecięciu zawiera razem z klejem i tłuszczem tylko 3 części suchych substancyj. W najlepszym razie można otrzymać z 1000 grm. wołowiny:

części nierozpuszczaln. w wodzie zimn.	60	skrzepłego białka	29,5
		nierozpusz. białka	30,5

części nierozpuszczalnych	170	kleju	6,9
		włókien	164,0
tłuszczu	20		
wody	750		

Gotowanie mięsa. Najlepszy sposób gotowania mięsa jest następujący: mięso wkłada się do garnka dopiéro wtedy, gdy się w nim woda dobrze zagotuje; trzyma się go we wrzącéj wodzie kilka minut, a następnie przez dodanie zimnéj wody doprowadza się temperaturę do 70°—74° C., którą się kilka godzin utrzymuje. Takim sposobem skrzep, który się za włożeniem mięsa do ukropu utworzył, tworzy na powierzchni mięsa powłokę utrudniającą wnikanie wody i przez to samo utratę rozpuszczalnych jego części. Rosół zaś będzie w takim razie zawierał mniéj części rozpuszczalnych. Przeciwnie zaś dla otrzymania silnego mięsnego wyciągu mięsza się siekane mięso bez tłuszczu z zimną wodą, ogrzéwa się do wrzenia i wyciska je po kilku minutach. Po przecedzeniu potrzeba jeszcze wyciąg zaprawić korzeniami i zafarbować cukrem palonym albo karamelem. Zabarwianie w tym razie jest ustępstwem, które się robi zwykłemu przesądowi. Pozostałe kawałki mięsa są bez smaku i nieodpowiednie na pokarm. Wyciąg zawiera wszystkie rozpuszczalne części składowe mięsa: kreatynę, kreatyninę, inozyt, substancyje wyciągowe, sole kwasu mlécznego i inozynowego, chlorek potasu i fosforany wapnia, magnezu i t. d. Kwasy mléczny i inozynowy nadają wyciągowi kwaśny odczyn. Mniemanie, jakoby główna własność jego zależała od rozpuszczonego w nim kleju, jest bezzasadném, ponieważ kléj utworzony podczas gotowania, podrzędną tylko jest jego częścią. Mała wartość pożywna bulionu z kości obecnie jest najzupełniéj dowiedzioną [1]). Przez dłuższe gotowanie i odparowanie nadaje się bulionowi barwę ciemniejszą i smak pieczeni. Przez odparowanie w wodnéj kąpieli otrzymuje się ciemno-brunatną miękką massę, któréj 15 grm. wystarcza do zamiany jednego funta wody za dodatkiem soli kuchennéj w smaczny i pożywny rosół. Towarzystwo *Liebig's Extract of meat Company* we Fray-Bentos [2]) wyrabia obecnie taki wyciąg mięsny (*Extractum carnis*) pod nazwą Buchenthal's Fleischextract, w fabryce Lucas Herrera, Obes et Comp. w Montevideo (Uragay). Ekstrakt ten zawiera w jednym kilogramie wszystkie rozpuszczalne części w gorącéj wodzie z 34-ch kilogramów mięśni czyli z 45-ciu kilogramów mięsa targowego. Także z Australii przybywa do Europy wiele wyciągu mięsnego wyrabianego w Sidney przez Roberta Tooth z czystéj wołowiny, nie zaś z mięszaniny wołowiny z baraniną, z któréj wyrabiają wy-

---

[1]) Bulion wyrabiany w Rossyi zawiera wszystkie części składowe wyciągu mięsnego. E. Reichardt (1869 r.) znalazł w nim:

wody uchodzącéj przy 110° C.	15,13 proc.
popiołu	4,75 „
tłuszczu	0,22 „
azotu	10,57 „
części rozpuszczalnych w 80-proc. alkoh.	38,09 „

[2]) Fabryka we Fray-Bentos (Uragay) założona przez Giebert a i Hamburga od r. 1867 przeszła na własność Towarzystwa akcyjnego angielsko-belgijskiego i produkuje teraz rocznie 15,000 centnarów wyciągu mięsnego. Odpadki z rzeźni i z fabryki pod nazwą „La Plata albo Carno-Guano" użytkują się na nawóz. Drugą fabrykę wyciągu mięsnego posiada dom Benites y Hijo z Buenos Ayres 1869 r. w Gualeguaychu (Entre Rios). Z powodu dobroci i taniości wyciąg Buschenthal (badany przez D-ra Stöckhardt'a w Tharandzie) od śmierci Liebiga znajduje coraz większy pokup.

ciąg w południowéj Ameryce [1]). Główne cechy czystości wyciągu mięsnego są: rozpuszczalność w alkoholu 80-procentowym, mała ilość wody w nim zawarta i nieobecność białka i tłuszczu. Przynajmniéj 60 proc. wyciągu powinno rozpuszczać się w alkoholu; wody powinno być około 16 proc., azotu 10 proc., popiołu 18—22 proc. Popiół składa się z fosforanów wapnia i magnezu, z chlorku alkalij, a zwłaszcza z chlorku potasu [2]).

P i e c z e ń przygotowuje się dusząc mięso z tłuszczem nie z wodą w rądlu albo też na sposób angielski, piekąc mięso na rożnie. W ten sposób powierzchnia mięsa w krótce twardnieje i utrudnia upływ płynnych części, wtedy zniża się temperaturę, bo już temperatura 100° C. jest zupełnie wystarczająca. Przy pieczeniu powstają prawdopodobnie rozmaite produkta suchéj destylacyi, z których kwas octowy o tyle jest ważnym, że przyczynia się do rozpuszczalności włókien mięsnych. Dodawanie wody do mięsa, które się ma upiec, zwłaszcza na samym początku jest niewłaściwém; wprawdzie otrzymuje się większą ilość sosu, ale zawsze kosztem dobroci saméj pieczeni.

Przechowywanie mięsa. Z rozlicznych środków zalecanych i używanych do przechowywania mięsa i mięsnych potraw najlepsze są niezawodnie te, które polegają na zabezpieczeniu od przystępu powietrza. Dlatego też sposób A p p e r t a przechowywania mięsa w szczelnie zamkniętych puszkach blaszanych okazał się najodpowiedniejszym i nadzwyczaj ważnym stał się zwłaszcza obecnie, gdy w skutek ułatwionego handlu na lądzie i morzu, zwiększającéj się emigracyi, podróży morskich i wypraw naukowych, nowoczesnych wojen, silniéj niż kiedykolwiek czuć się dała potrzeba przechowywania pokarmów nietylko z jednéj pory roku na drugą, ale na cały szereg lat.

Metoda A p p e r t a jest następująca: przyprawione mięsne potrawy (drób', zwierzyna) ugotowane, wkłada się w puszki blaszane cylindryczne odpowiedniéj objętości, wypełnia się takowe, zamyka się szczelnie przez przyluto-

---

[1]) Depozytorami wyciągu mięsnego australskiego dla Europy są: W. J. C o l e m a n n et Comp. w Londynie, wyciągu zaś Buschenthal—E m i l M e i n e r t w Lipsku.

[2]) P. W a g n e r (w Darmstacie) podaje (1873) następujący skład wyciągu mięsnego z różnych fabryk:

	Woda	suchych substan.	popiołu	organ. substan.	ilość rozpusz.cz. suchych sub. w 80 procent. alkoholu	ilość nierozp. części substan. suchych	białka i kleju	cena za kilogram
	%	%	%	%	%	%	%	franki
Fray-Bentos podług L i e b i g a .	16—21	79—84	18—22	57—56	56—66	3—28	—	—
„ „ L i c h i g's Company	20,90	79,10	21,50	57,60	58,41	20,69	—	12
Montevideo-Uraguay (B u s c h e n t h a l)	18,00	82,00	17,42	64,58	59,07	22,93	—	11,50
San Antonio (A r t h u r M é y e r, Hamburg)	18,90	81,10	18,00	63,10	60,19	20,91	—	10
Baffla-Creek-Queensland (Bracia R o b e r t s o n)	19,30	80,70	21,36	59,34	58,19	22,51	—	—
Adelaide połud. Australija (E. M. B a g o t)	22,00	78,00	11,81	66,19	34,60	43,40	8,04	—

Pod nazwą białka i kleju należy rozumieć substancyje nierozpuszczalne w 50 częściach wody zimnéj.

wanie pokrywki z małym otworem, przez który dodaje się ile się zmieści, bulionu, a następnie zalutowywa. Potém ogrzéwa się puszki w wodzie solonéj ponad punkt wrzenia ½—4 godzin, stosownie do ich wielkości. Podczas gotowania można z łatwością zauważyć czy puszki są szczelnie zamknięte, gdyż otwory i szczeliny zdradzają się pęcherzykami tworzącemi się w tych miejscach na powierzchni puszek. Za pomocą lutowania należy natychmiast temu zaradzić. Przez gotowanie krzepną substancyje białkowate i w takim stanie mniéj ulegają gniciu; tlen powietrza zawartego w puszce po większéj części usuwa się, a ta ilość która pozostaje zużywa się na wytworzeniu kwasu węglanego lub téż traci swój ozon i staje się nie szkodliwą. Substancyje usunięte w ten sposób z pod wpływu powietrza, nie ulegają już psuciu się skoro z troskliwością czynność ta dokonaną została; jednakowoż poddaje się jeszcze puszki potém próbie, pozostawiając je w miejscu ogrzaném na 30° przez jakiś czas. Czy podczas téj próby gnicie nastąpiło, można je zaraz poznać po wywiązaniu się gazu, w skutek czego płaskie dno wzdyma się, a skutkiem ciśnienia powietrza następnie się zapada. Jeżeli ta oznaka gnicia nie występuje na jaw w powyższych warunkach, to jest prawie pewném, że i późniéj nie wystąpi. Propozycyja Redwooda konserwowania mięsa przez powleczenie go warstwą parafiny, polega na téj saméj zasadzie, co metoda Appert a. To samo można powiedzieć o sposobie Shalera, podług którego mięso ma pozostawać w suchym gazie kwasu węglanego przy temperaturze 0° C. H. Gahn w Upsalu (w Szwecyi) konserwuje mięso za pomocą preparatów „Aseptin i Amykos“ przygotowanych głównie z kwasu bornego. H. Kolbe (1874 r.) zaleca do tego celu kwas salicylowy, który następnie można za pomocą przemywania z mięsa oddalić w większéj części.

Konserwowanie mięsa za pomocą odwadniania i suszenia.

Jak przez usunięcie powietrza, tak i przez oddalenie wody można mięso przechować, a więc za pomocą solenia i suszenia. Przechowanie mięsa za pomocą suszenia jest najpewniejszym sposobem ochronienia go od zepsucia. Krajowcy północnéj i południowéj Ameryki zdejmują tłuszcz z mięsa, rozcinając go na cienkie skrawki, które posypują mąką kukurydzową, aby soki mięsne oddalić i suszą na słońcu, na drągach pionowo postawionych. Preparat taki zwie się Pemmikan w północnéj Ameryce, Tassajo w południowéj, a w Afryce południowéj Biltongue. Bywa on zwijany i ubijany, aby ułatwić przewóz. 100 części wołowiny dają około 26 części tassajo. W Europie nie można było nigdy przeprowadzić odwadniania mięsa przez suszenie, ponieważ w większéj części jéj krajów ciepło w lecie nie jest dość znaczném, aby ususzyć mięso w tak krótkim czasie, że nie potrzebaby obawiać się zepsucia; ponieważ zaś mięso przed suszeniem musi być rozciętém na kawałki małe lub na wązkie skrawki, więc nieprzydatném jest do niektórych kuchennych celów.

Więcéj na uwagę zasługuje suchar mięsny (*Fleischzwieback, meat biscuit*). Jest to wynalazek P. Gail Bordona[1]), który r. 1850 założył fabrykę w Galweston w Texas, gdzie, jak wiadomo, wielka ilość bydła się hoduje, z powodu niezmiernie wielkich pastwisk (*Prairien*). Właściciel téjże fabryki twierdzi, że jeden kilogram jego sucharu zawiera tyle pożywnych części, co pięć kilogramów świéżego mięsa. Te suchary przydać się zwłaszcza mogą w czasie wojen dla armii, mianowicie podczas marszów wśród pustych okolic a także i na okrętach, ponieważ zawierają istotnie wiele części pożywnych w małéj objętości, a do tego są łatwo strawne. W Ameryce używają ich podczas wycieczek przeciwko Indyjanom. C. Thiel w Darmstacie podał doskonałą myśl (1867 r.) wyrabiania sucharów mięsnych,

---

[1]) Gail Bordon poprzednio assystent Horsforda w Cambridge U. S. umarł 11 Stycznia 1874 r. w Colorado w Texas.

radząc, aby używać do ciasta z mąki żytniéj lub pszennéj nie wody, ale opłóczyn w wodzie zimnéj z mięsa siekanego. Ciastu nadaje się kształt okrągły i piecze się przy nizkiéj temperaturze w piecu do chleba.

Pod nazwą chleba mięsnego (*Fleischextract-Brot*) albo niemieckiego sucharu mięsnego wyrabia od niedawna w Berlinie E. Jacobsen pieczywo pszenne z dodatkiem ekstraktu Liebiga. Za pomocą tego, dobrze zresztą dającego się przechowywać pieczywa, można prędko przygotować sobie zupę pożywną. Jeden funt tego chleba odpowiada 4-m funtom wołowiny. Sprzedaje się w tabliczkach ćwierćfuntowych dających się na 10 części podzielić. Każda taka tabliczka odpowiada jednemu funtowi mięsa i daje pięć wielkich talérzy resp. 10 średnich filiżanek zupy. Potrzeba tylko zmiażdżyć odpowiednią ilość ekstraktowego chleba w moździerzu, polać go wodą wrzącą i do tego dodać nieco soli. Można także pietruszkę, selery lub inne odpowiednie warzywa zaparzyć w gotującéj się wodzie i wody téj używać zamiast zwyczajnéj, przezco zupa otrzymuje smak i woń świéżego rosołu. Można także jeść suchar mięsny na surowo, np. namaczany w winie; suchar taki mógłby dla każdego żołnierza służyć jako zapas pokarmowy na wszelki wypadek. Mianowicie byłoby dobrze zaopatrywać w suchary mięsne szpitale polowe i polecić tym, co niosą pomoc na polu bitwy, ponieważ przy małéj objętości wielką mają wartość pożywną; przygotowanie zaś zupy z samego mięsnego ekstraktu wymaga dodatków rozmaitych, które nie zawsze są pod ręką. Suchar mięsny przechowuje się dobrze, nie pleśnieje i chociaż zawiera tłuszcz, nie jełczeje; powleczony jest żelatyną, która zamyka szczelnie pory, łatwo tlen wciągającego pieczywa. W Anglii i Rossyi wprowadzono już suchary z mięsnego ekstraktu do armii; w Niemczech dotąd tego nie uczyniono [1]).

Solenie mięsa. Inny sposób przechowywania mięsa za pomocą odciągnięcia wody polega na soleniu solą kuchenną (peklowanie). Sól osusza mięso przez to, iż wciąga w siebie część płynów w mięsie zawartych, zarazem przechodzi część soli w mięsne włókna. Świéże mięso w grubych siekane kawałach pociera się solą, zostawia tak kilka dni i potém ściska się je ciężarami albo tłocznią dźwigniową. Kilkakrotnie się to powtarza, a następnie wkłada się mięso solone w beczki i poléwa się je wyciśniętym solnym roztworem. Zwykle dodaje się do soli nieco saletry (czasami także i cukru). Saletra działa podobnie jak sól kuchenna, a do tego nadaje mięsu żywą czerwoną barwę.

Nie trzeba sądzić, żeby sól wyciągała tylko samą wodę. Liebig znalazł, badając części składowe mięsa, że w solnym roztworze (*Salzlake*) mieści się trzecia część, czasem połowa płynu w mięsie świeżém zawartego. Tak więc ów roztwór zawiera główne części składowe stężonego mięsnego wyciągu, przez solenie więc skład mięsa świéżego bardziéj się zmienia, niż przez gotowanie. W mięsie gotowaném pozostaje białko pożywne, chociaż w stanie skrzepłym; solenie zaś oddziela zupełnie białko od mięsa i jeżeli ogrzać roztwór solny do punktu wrzenia, natenczas białko strąca się obficie. W roztworze tym znajduje się: kwas mléczny, magnez, potas, kreatyna, kreatynina. Przez solenie zatém odciąga się z cieczą mięsną także i rozmaite części składowe mięsa, innemi słowy mięso mniéj pożywne się staje. Mięso solone nie wystarcza samo jako pokarm i jeżeli tylko nie wynagradza się w inny sposób ubytek owych pożywnych jego części, to żywienie

[1]) Do téj saméj kategoryi pokarmów zawierających części roślinne razem ze zwierzęcemi zmięszane, zaliczyć można także i kiszkę grochową (*Erbswurst*) Grüneberga w Berlinie (1870 r.), która w ostatniéj kampanii francuzkiéj istotném dla wojsk niemieckich była dobrodziejstwem.

się niém nawet zdrowiu szkodzi, jak doświadczenie dowiodło. Zdaje się, że szkorbut (gnilec), choroba polegająca na niedostatecznem odżywianiu soków jest przedewszystkiem skutkiem wyłącznego używania peklowiny zamiast świeżego mięsa. Aby temu złemu zaradzić, zaproponował v. Liebig (1869 r.), żeby mięso solić nie samą solą, ale rozczynem soli kuchennéj, saletry sodowéj, chlorku potasu i ekstraktu mięsnego.

Sposób przechowywania mięsa, podany przez Ciriо, a który na wystawie powszechnéj paryzkiéj r. 1867 tak się stał głośnym w skutek zręcznéj reklamy, polega na wtłaczaniu solnego roztworu w mięso za pomocą pompy powietrznéj. W ten sposób jednak zmniejsza się znacznie wartość pożywna mięsa.

Wędzenie mięsa. Wędzenie mięsa czyli wystawiania go na działanie dymu z drzewa, aby ochronić go od gnicia, nie daje się jeszcze dotąd z jasnością objaśnić naukowo. Przedewszystkiem ciepło dymu wielkie tu ma znaczenie, osusza się tym sposobem mięso; prócz tego Reichenbach w dymie zauważył kreozot, który podług badań v. Hlasivetz'a, v. Gorup'a, v. Marasse'a i innych, jest mięszaniną homologicznych związków $C_7H_8O_2$, $C_8H_{10}O_2$ i $C_9H_{12}O_2$. Kreozot białkowate ciała strąca i czyni nierozpuszczalnemi. Nierozpuszczalne ciała zaś nie gniją wcale, albo tylko bardzo mało. Prawdopodobnie przy wędzeniu ma swoje znaczenie także ocet zawarty w dymie (ocet drzewny) i inne jeszcze składniki dymu, np. kwas oksyfenowy, homolog kreozotu i kwas karbolowy.

Wędzone mięso wprawdzie nie da się porównać, co do pożywności, ze świéżém, ale lepszém jest od solonego, bo nic ze swoich składowych części nie utraciło. Pozostaje jednak jeszcze chemii i fizyjologii do rozstrzygnięcia, czy przejście niektórych rozpuszczalnych części mięsa w nierozpuszczalne nie zmniejsza pożywności jego w podobny sposób jak odciągnięcie onych przez solenie i czy w ogóle sam proces wędzenia nie da się porównać z garbowaniem, a więc czy on strawność mięsa o wiele nie zmniejsza.

Ocet jest bardzo dobrym środkiem przechowywania na pewien czas mięsa i ochronienia go od gnicia (np. pieczeń w occie moczona). W kwasie octowym stężonym, który teraz tak tanio nabyć można, mamy prawdopodobnie środek gotowy przechowywania wielkich ilości mięsa (bez kości) zabezpieczywszy go od przystępu powietrza. Proponowano bardzo stosownie używać w tym celu nie płynnego kwasu octowego, ale pary jego.

W ostatnich czasach zalecał Lamy (przed nim Braconnot, Robert de Dombasle i inni) używanie kwasu siarkawego do konserwowania mięsa. Kawałki mięsa ważące 2—3 kilogr. wystawia się 10 minut na działanie gazu siarkawego; większe kawałki około 10 kilogr. przez minut 20—25. Następnie wystawia się te kawałki na powietrze, aby kwas siarkawy mógł się ulotnić, potém powleka się je za pomocą pęzla białkiem i melassą w odwarze ślazowego korzenia rozpuszczonemi. Nowszy sposób jest powlekanie mięsa osuszonego poprzednio w ogrzaném powietrzu, cienką warstwą gutaperchy lub kauczuku. W tym celu zanurza się kilkakrotnie mięso mające być zakonserwowaném w rozczynie jednéj z przytoczonych substancyj rozpuszczonéj w chloroformie lub siarku węgla. Wystarcza zazwyczaj dwu lub trzykrotne zanurzanie.

Wiadomo, że do najlepszych środków przechowawczych mięsa należy nizka temperatura. Mięso w lodowniach przechowywane nie gnije. Jako z najciekawszych przykładów przechowawczéj własności zimna można przytoczyć odkryte kilkakrotnie (ostatni raz 1869 r.) w Syberyi szczątki mamutów, doskonale przechowane. W Anglii zamraża się ryby, zwłaszcza łososie, celem przenoszenia ich z północnych okolic Anglii i Szkocyi do Londynu. „Kto tylko, opowiada Fr. Ilisch, mieszkał choć krótki czas w północnéj Rossyi, nie może się widziwić ilości pokarmów

przechowywanych tamże miesiącami całemi w stanie zamrożenia, a nie tracących nawet smaku pierwotnego. Większa część mięsa i ryb bywa transportowaną w zamrożonym stanie przez wiele set, nawet tysięcy wiorst. Zwierzyna i drób' przeznaczona na stoły bogaczów przewozi się w tym stanie w ciągu długich zim północnych. Podróżny, który przy najsroższém zimnie dalekie kraje przebiega i nieraz na całe miesiące musi żywność zabierać, ma na swoich sankach kilka brył lodu, które ogrzewając zamienia na smaczny kapuśniak lub na ciasto mięsne i tém wyłącznie żyje. W Petersburgu przechowują się w wielkich składach kuropatwy, cietrzewie i t. p. w lodzie do późnego lata. Ten sposób przechowywania mięsa lepszym jest od wszystkich innych, potrzeba tylko dostatecznéj ilości lodu, aby przez cały czas lata lód je otaczał.“ W księztwie Nassauskiém istnieje w Dornburgu pod Hadamarem naturalny magazyn zimna, którego lód z lodowca pochodzi i przez całe trwa lato; technik J. T r o s t dał piérwszy pomysł przemysłowego wyzyskiwania tego miejsca. Ekonomicznie ważnym jest może dla Europy wwóz mięsa z Sydney (w New-Sud-Wales), zamrażanego za pomocą maszyny C a r r é' g o. W ten sposób zamrożone mięso odbywa najdłuższe nawet podróże na wielkich, umyślnie do tego urządzonych statkach, bynajmniéj się nie zmieniając.

DZIAŁ VI.

FARBIERSTWO.

Farbierstwo w ogólności.

Farbierstwo ma na celu farbowanie włókien, t. j. napuszczanie ich farbnikami i zamianę tym sposobem na materyje farbowane. Do farbowania najczęściéj używa się włókien już pod postacią tkaniny, jednakże często téż i pod postacią przędzy lub nawet bez poprzedniego ich przędzenia. Farbierstwo tém się odróżnia od malarstwa, że tu farbniki nie umocowywują się tylko na powierzchni włókien za pomocą przylegania, lecz są osadzone w nich samych sposobem fizycznym i chemicznym, a wypadek taki ma miejsce nawet w tym razie, jeżeli, i to się bardzo często zdarza, farbowanie odbywa się za pomocą tychże samych ciał co i malowanie.

Drukowanie tkanin (*Zeugdruckerei*) jest właściwie farbowaniem wybranych części całéj tkaniny i stanowi ważny dział farbierstwa w ogólności.

Farbniki. Farbniki używane w farbierstwie są częścią pochodzenia mineralnego, roślinnego, zwierzęcego, a nawet i czysto chemicznego t. j. bywają otrzymywane syntetycznie. Z pomiędzy farbników mineralnych znajduje się bardzo mało takich, które ze względu na swoje własności mogą mieć zastosowanie w farbierstwie, a mają to do siebie właściwego, że muszą być wytwarzane dopiéro na samych włóknach zwierzęcych i roślinnych przeznaczonych do farbowania. Jednym np. z najbardziéj używanych farbników mineralnych jest chromian ołowiu. Chcąc nim farbować, potrzeba go wytworzyć z jego części składowych dopiéro na samém włóknie, t. j. włókna wytrawiają się najpiérw octanem ołowiu, a następnie przeprowadzają przez roztwór chromianu potasu. Tym sposobem chromian ołowiu tworzy się i osadza się dopiéro w samém włóknie i skutkiem tego bardzo silnie do niego przylega. Z pomiędzy innych farbników mineralnych ważniejsze dla farbierstwa są następujące: błękit pruski albo paryzki, wodan tlenniku żelaza, wodan tlenniku manganu i zielona farba chromowa. Co się tyczy farbników pochodzenia zwierzęcego, to dawniéj używano soku ze szlimaków i kermesu (suszone owady bezskrzydłe z gatunku *Coccus ilicis*); obecnie

zaś używają tylko jeszcze koszenili (*Coccus cacti*) i wydzieliny owadu z gatunku czerwca *Coccus laccae* (*Gummischildlaus*). Nierównie większa część farbników pochodzi z roślin. Pod nazwą barwników albo pigmentów roślinnych pojmujemy te mianowicie ciała, którym pewne rośliny lub też tylko pojedyncze ich części zawdzięczają swoje właściwe zabarwienie. Z nowszych badań okazuje się, że większa część barwników roślinnych dopiéro skutkiem działania powietrza atmosferycznego staje się takiemi. Żadnych ogólniejszych własności tych barwników podawać nie można, ponieważ one z wyjątkiem tego, iż mają barwy, nie posiadają żadnego wspólnego charakteru. Prawie wszystkie one działaniem wilgoci i światła słonecznego rozkładają się (blakną). Chlor odbarwia pigmenty i niszczy je, gdy kwas siarkawy tylko je odbarwia, lecz barwnika nie niszczy. W skutek ogromnego postępu, jaki chemija organiczna zrobiła w ciągu ostatnich kilku lat, przybyła do trzech tylko co wymienionych klas barwników jeszcze jedna, którą pozwolimy sobie nazwać klassą barwników chemicznych albo sztucznych, albowiem takowe otrzymują się i wyrabiają z bezbarwnych ciał organicznych sposobem czysto chemicznym. Te ostatnie zdaje się, że zastąpią wszystkie dotychczas używane w farbierstwie barwniki, tak zwierzęcego jak i roślinnego pochodzenia. Barwniki chemiczne wyrabiają się ze smoły węgli kamiennych (z produktów suchéj destylacyi węgla kamiennego), a głównie z następujących jéj pięciu części składowych: benzolu, toluolu, fenolu, antracenu i naftalinu. Barwniki chemiczne są znane najpowszechniéj pod nazwą farb anilinowych, albo w ogólności smołowych (fuksyna, błękitna i fijoletowa farba anilinowa, żółta farba Martiusa albo manszesterska, pomarańczowa farba anilinowa, kwas, pikrynowy, brunatna farba Bismarka, żółta farba Wiktoryja, koralina, alizaryna antracenowa, czerwona farba magdalowa, safranina, czerń i zieleń anilinowa). Do barwników chemicznych oprócz smołowych należą jeszcze i otrzymywane przez rozkład alkaloidów (cinchoniny, chininy i t. p.), jak np. błękit chinolinowy, zieleń chininowa (thalleiochin) i t. d.; daléj przetwory kwasu moczowego, a mianowicie mureksyd; daléj (odkryte przez Ad. Baeyera) barwniki ftaleinowe, mianowicie czterobromofluoresceina (eozyna) i nakoniec przez Hlasiwetza i Weselsky'ego otrzymane barwniki rezorcynowe. Odkrycie barwników sztucznych dokonało wielkiego przewrotu w farbierstwie, a doniosłości następstw jego dziś jeszcze nie jesteśmy w stanie przewidzieć. Przy dalszém badaniu barwników sztucznie otrzymywanych, najprawdopodobniéj dla wielu z nich wykaże się zupełna tożsamość z barwnikami znajdowanémi w państwie roślinném i zwierzęcém.

Laki. Laki czyli właściwie farby lakowe są ciałami złożonemi z mączki, glinki, tlenku cynku albo tlenku ołowiu (niekiedy węglanu wapnia, barytu i tlenku antymonu) z barwnikami np. krapu, koszenili, rezedy farbierskiéj, czerwonodrzewia (*Rothholz*), smołowémi (mianowicie koraliną, fuksyną i fijoletową farbą anilinową) i t. d., jednakże stałe stosunki udało się tu wyśledzić tylko w bardzo nie wielu wypadkach.

Farby. Farby zabarwiają przedmioty w całéj ich masie i nazywają się w ogólności farbami farbierskiemi (*Zeugfarben*), gdy farby barwiące przedmioty tylko na ich powierzchni nazywają się farbami malarskiemi. Te ostatnie dzielą się na farby rozpuszczalne i nierozpuszczalne. Co się tyczy farb rozpuszczalnych (*Saftfarben*), to takowe są mniéj lub więcéj rozpuszczalne w wodzie lub pokoście i dlatego warstewki ich są przezroczyste (*lasirend*, ztąd *Lasurfarben*); tu należą: gumiguta, karmin, większa część farb smołowych i rozpuszczalny błękit pruski. Przejście od farb rozpuszczalnych do nierozpuszczalnych stanowią farby tabliczkowe albo tusze, które właściwie zawierają barwnik całkowicie nierozpuszczalny lecz w stanie tak wielkie-

go rozdrobnienia, że zarobione z wodą, lub inną odpowiednio przygotowaną cieczą, dadzą się zarówno dobrze rozprowadzać, jak właściwe farby rozpuszczalne. Farby nierozpuszczalne odróżniamy jeszcze jako farby ścienne i olejne, zależnie od tego, czy nakładają się zarobione wodą (albo wodą kléjową), czy też pokostem. Tu należą głównie różne nierozpuszczalne farby mineralne, a mianowicie: biel ołowiana, żółta farba chromowa, cynober, ultramaryna, błękit pruski i t. d. Nakoniec wypada tu także wspomnieć o farbach pastelowych, które używają się w stanie suchym. Są to laki albo farby mineralne zarobione z gliną porcelanową i niewielką ilością gumy tragantowéj, a często jeszcze z mydłem lub inném jakiém ciałem tłustém, na ciastowatą massę, któréj nadaje się formę ołówków.

A. Farbniki otrzymywane ze smoły z węgla kamiennego.

Literatura. Chcącym bliżéj poznajomić się z farbnikami otrzymywanemi z produktów suchéj destylacyi węgla kamiennego, musimy zwrócić ich uwagę szczególniéj na następujące dzieła:

G. Lunge: Die Destillation des Steinkohlentheers, Braunschweig, 1867; Th. Oppler: Theorie und prakt. Anwendung von Anilin, Berlin, 1866; M. Vogel: Die Entwickelung der Anilinindustrie, 2. Auflage; Leipzig, 1870; M. Reimann: Die Technologie des Anilins, Berlin, 1866; E. Kopp: Examen des matières colorantes dérivées du goudron de houille, Sawerne, 1861; A. W. Hofmann: Report by the Juries, London, 1863 p. 119; M. P. Schützenberger: Die Farbstoffe. Bearbeitet von H. Schröder, I. und II. Band, Berlin, 1868—1870; A. W. Hofmann und A. Girard: Raport du Jury international, Paris, 1868 (Tome VII, p. 223—304); Ad. Wurtz: Dictionnaire de chimie pure et appliquée, Paris, 1868—1871 (Tome I et II); P. Bolley und E. Kopp: Die künstlich erzeugten Farbstoffe, Braunschweig, 1870—1874; K. Zulkowsky: Die Producte der Theerfarbenindustrie auf der Pariser Weltausstellung, 1867; Wien, 1868 (eine Abtheilung von Leop. Fürstedler, Beobachtungen über die Fortschritte auf dem Gebiete der Industrie, Wien 1868 bildend); E. A Behrens: Ueber Steinkohlentheer und Steinkohlentheerpech, Journal für pract. Chemie 1872. Bd. VI, p. 277; Girard et G. de Laire: Traité des dérivées de la houille applicable à la production des matières colorantes, Paris, 1873; G. Masson, F. Springmühl: Die chemische Prüfung der künstl. organis. Farbstoffe, Berlin, 1873; Th. Grieben, W. Stein: Die Prüfung der Zeugfarben und Farbmaterialien, Eutin, 1874; W. Struve, E. Kopp: Schweizer Bericht über die chem. Industrie auf der Wiener Weltausstellung von 1873; Schafhausen, 1874, p. 137; Ad. Baeyer, Caro, Fischer und A. W. Hofmann's: Arbeiten über die gefarbten Phtaleïne in den Berichten der deuts. chem. Gesell. in Berlin 1871—1875 und Wagner's, Jahresbericht 1871—1875.

Smoła zwęgli kamiennych. Smoła z węgli kamiennych obficie tworząca się przy ich suchéj destylacyi w celu wyrobu gazu do oświetlania i koksu, jest mięszaniną płynnych i stałych węglowodorów (benzol, toluol, kumol, cymol, naftalin, antracen), z ciałami kwasowo-alkoholowéj natury (fenol, krezol, florol albo jak dawniéj nazywano kwas fenylowy, krezolowy, florolowy), z zasadami (aniliną, chinoliną, pikoliną, toluidiną, korydiną i t. d.) i z ciałami tworzącemi składowe części asfaltu (patrz niżéj przy oświetlaniu gazem). Względne ilości tych różnych ciał

bywają bardzo rozmaite. W ogólności jednak skład smoły można wyrazić mniéjwięcéj w następujący sposób, pominąwszy tylko niewielką ilość zawartych w niéj ciał zasadowych:

benzolu	1,5
różn. węglowodorów płynnych	35,0
naftalinu	22,0
antracenu	1,0
kwasu karbolowego . . .	9,0
smołowicy	31,5
	100,00

Przez destylacyją smoły i cząstkowe zbieranie przepędzonego produktu otrzymują się z jednéj strony oleje lekkie, z których wydzielają benzol i jego homologi; z drugiéj strony ciężkie oleje smołowe, przerabiane na kwas karbolowy. Ze smołowcowatéj zaś części smoły wydziela się antracen.

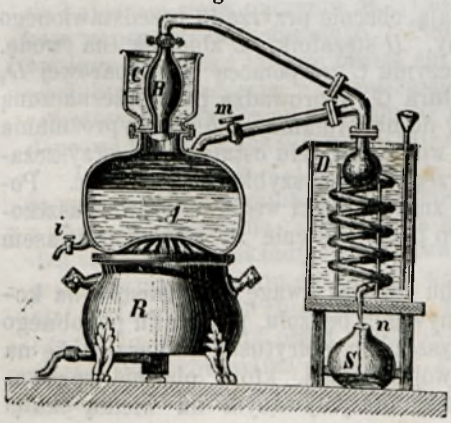
Aby dać wyobrażenie o ilościach różnych produktów pośrednich, jakie się otrzymują przy suchéj destylacyi węgla kamiennego, zwracamy uwagę na następujące dane:

100 kilogrm.	węgla kamiennego	dają	3 kilogrm.	smoły,
100 „	smoły	„	0,75—1,0 kilogramów	antracenu,
100 „	„	„	3 kilogrm.	surowego benzolu,
100 „	„	„	1,5 „	czystego benzolu,
100 „	„	„	3 „	nitrobenzolu,
100 „	„	„	2,25 „	surowéj aniliny,
100 „	„	„	3,37 „	surowéj czerwonéj farby ani-
100 „	„	„	1,27 „	czystéj fuksyny; [linowéj,

czyli, że dla otrzymania 1 kilograma czystéj fuksyny potrzeba 60 centnarów węgla kamiennego.

Benzol. Benzol (benzyna, wodorek fenylu, trójacetylen) jest płynnym węglowodorem formuły C_6H_6. Odkryty został przez Faradaya r. 1825, między produktami suchéj destylacyi olejów tłustych, a w r. 1833 v. E. Mitscherlich otrzymał go przez destylacyją kwasu benzoesowego z nadmiarem wapna. Leigh r. 1842 znalazł go między produktami suchéj destylacyi węgla kamiennego, lecz dopiéro Mansfield piérwszy w roku 1847 wykazał obfite znajdowanie się benzolu w smole z węgli kamiennych i podał środki i sposoby do wydzielania go z téj smoły. Zwyczajny benzol handlowy jest mięszaniną benzolu (wrzącego przy 80,4° C.) z toluolem (*Toluin, Tuluen, Methylbenzol*) C_7H_8 (punkt wrzenia 111° C.), ksylolem (ksylen, dwumetylbenzol) C_8H_{10} (p. wrz. 130°), kumolem (kumen, trzymetylobenzol) C_9H_{12} (p. wrz. 151° C.) i cymolem (propylemetylbenzol) $C_{10}H_{15}$ (p. wrz. 175° C.). Przeważnémi częściami składowémi są jednakże tylko benzol i toluol. Surowe benzole dostarczają się

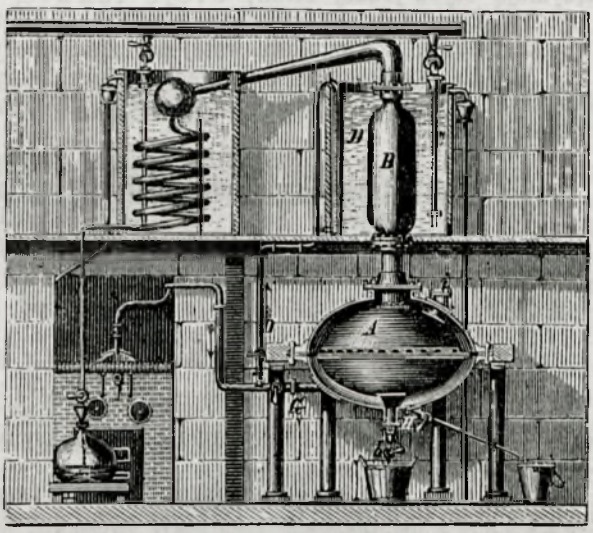
Fig. 265.



fabrykantom farb anilinowych z dokładném oznaczeniem zawartéj w nich ilości czystego benzolu. Benzol zawierający 30—40 proc. czystego benzolu (reszta, t. j. 60—70 proc. jest mięszaniną toluolu i ksylolu), bardzo dobrze się nadaje do wyrobu czerwonéj farby anilinowéj, zaś benzol, 90 proc. używa się do wyrobu oleju anilinowego na niebieską i czarną farbę anilinową. Punkt wrzenia benzolu przydatnego do fabrykacyi farb anilinowych leży między 80° a 120°, c. wł. zaś 0,85—0,89. Zupełnie czysty benzol, otrzymany z kwasu benzoesowego podług A. Adrieenz'a (1873 ma c. wł. = 0,889 (15°), p. w. 80,6°—80,7°.

Benzol otrzymuje się z téj części lekkich olejów smołowych, które przechodzą poniżéj 150°. Mansfield używa w tym celu przyrządu przedstawionego na figurze 265. Oléj smołowy znajduje się w naczyniu *A*, stojącém na piecyku *R*. Naczynie *C* jest napełnione wodą zimną. Skoro ciecz zaczyna wrzeć, wydzielająca się para skrapla się w naczyniu *B* i ścieka napowrót do *A*. Skoro jednakże woda w naczyniu *C* ogrzeje się do pewnego stopnia, lotniejsze pary nie zagęszczają się już w naczyniu *B*, lecz przechodzą do oziębialnika *D*, napełnionego zimną wodą i dopiéro tam, przechodząc przez wężownicę, skraplają się na bezbarwną ciecz, która przy *n* wypływa do naczynia *S*. Gdy woda w naczyniu *C* ogrzeje się aż do wrzenia, wówczas z oleju smołowego zostały odpędzone już wszystkie jego części składowe, które przy 100° mogą znajdować się w stanie pary. Za pomocą tego przyrządu otrzymuje się benzol bardzo czysty. Skoro odpędzonemi zostały węglowodory wrzące poniżéj 100°, otwiera się kran *m* i przystępuje się do rektyfikowania pozostałych węglowodorów, wrzących powyżéj 100°. Kran *i* służy do wypróżniania naczynia *A*.

Fig. 266.

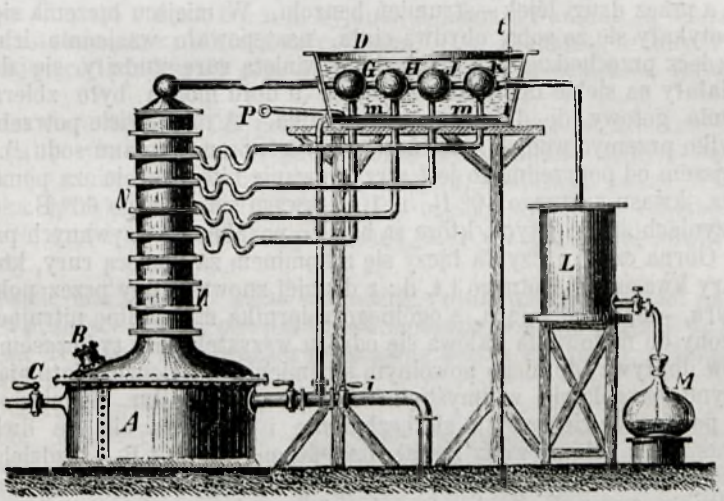


W nowszych fabrykach benzolu używają obecnie przyrządu przedstawionego na figurze 266. *A* jestto kocioł destylacyjny, *B* stężalnik, *C* zbiornik na wodę. Na początku roboty ogrzéwa się wodę w naczyniu *C* za pomocą rury parowéj *D*, doprowadzającéj parę z kotła parowego. Rura *G* doprowadza parę przeznaczoną do ogrzéwania kotła destylacyjnego, *i* służy do napełniania, a *b* do wypróżniania tegoż. Rurą *H* odprowadza się skroploną wodę. W celu ostatecznego oczyszczania można benzol zamrozić, a następnie skrzepłą massę szybko wyprasować. Pomimo to benzol może zawierać jeszcze dosyć znaczne ilości węglowodorów tłuszczowych, od których można go uwolnić dopiéro przez kłócenie ze stężonym kwasem siarczanym.

Już w roku 1860 E. Kopp w Zurychu zwracał uwagę specyjalistów na korzyści, wypływające z zastosowania do otrzymywania benzolu, przyrządu podobnego do używanego w ostatnich czasach do oczyszczania spirytusu. Opierając się na tém Th. Coupier zbudował (1863 r.) swój przyrząd, który obecnie wprowadzony został wszędzie, gdzie tylko benzol zostaje otrzymywanym na wielką skalę.

Ten przyrząd, jak to pokazuje figura 267, składa się z kotła *A*, do którego przez otwór *B* wprowadza się benzol przeznaczony do destylacyi cząstkowéj. Ogrzéwanie kotła odbywa się za pomocą pary dopływającéj przez rurę *C*. Pary wydzielające się z wrzącéj cieczy przechodzą do cylindra *N*, działającego jako stężalnik, w którym następuje jedno piérwszorazowe cząstkowanie (frakcyjonowanie). Najlotniejsze części pary, które nie zostały zagęszczone w stężalniku *N*, dostają się do przyrządu *D*, napełnionego roztworem chlorku wapnia, za pomocą strumienia pary z *m* ogrzewanego do pewnéj temperatary oznaczonéj za pomocą termometru *t*. Para służąca do ogrzewania uchodzi na zewnątrz przez rurę *P*. Jeżeli np. chcemy otrzymać zupełnie czysty benzol, to roztwór chlorku wapnia ogrzéwa się tylko na 80°.

Fig. 267.



Pary przechodzące do *G* są mięszaniną benzolu, toluolu i t. d. Ponieważ jednak temperatura odbieralnika *G* nie przechodzi 80°, ztąd zagęszczają się w nim pary toluolu, ksylolu i innych jego homologów, gdy tymczasem pary niezagęszczone w *G* przechodzą do odbieralników *H*, *I* i *K*, tam tracą ostatnie ślady trudniéj lotnych węglowodorów i nakoniec w oziębialniku *L*, wypełnionym zimną wodą, skraplają się i zbierają się w naczyniu *M*. Ciecze skroplone w zbieralnikach *G*, *H* i *K* ściekają napowrót do kolumny *N*. Ponieważ zbieralnik *G* zawiera najtrudniéj lotne węglowodory, ztąd takowe muszą spływać najniżéj do kolumny *N*, gdy tymczasem produkty zagęszczenia z *K* muszą spływać do najwyższéj części kolumny. Chcąc zaś otrzymać nie benzol lecz toluol, należy temperaturę roztworu chlorku wapnia doprowadzić nie do 80°, lecz na 110 do 111°.

H. Caro, K. Clem i F. Engelhorn podali szczególniejszego rodzaju sposób otrzymywania benzolu, polegający na wydzielaniu go nie ze smoły, lecz z gazu do oświetlania. Ta metoda polega na tém, że gaz do oświetlania wprowadza się w jaknajdokładniejsze zetknięcie z różnemi olejami, których punkt wrzenia jest znacznie wyższym od punktu wrzenia benzolu i toluolu, a więc np. oléj skalny, oléj szyfrowy, oleje tłuste i t. p. Te ciała rozpuszczają benzol i jego homologi, i tracą je napowrót przez czastkową destylacyją, a następnie mogą być nanowo użyte do pochłaniania benzolu. Przy coraz bardziéj wzrastającéj potrzebie benzolu, ta nowa metoda pozwalająca na otrzymanie go w znaczniejszych ilościach,

zdaje się, że zasługuje na szczególniejszą uwagę. Temu zaś, że gaz do oświetlania, pozbawiony benzolu bardzo wiele traci na swojéj sile świecenia (świetlności), z łatwością można zaradzić nasycając go parami eteru skalnego (ligroiny).

Nitrobenzol. Benzol działaniem kwasu azotnego przechodzi w nitrobenzol $C_6H_5(NO_2)$. Jednakże handlowy nitrobenzol nie jest produktem czystym, lecz mięszaniną nitrobenzolu z nitrotoluolem ($C_6H_4CH_3\ NO_2$), nitroksylolem ($C_6H_3(CH_3)_2\ NO_2$) i t. p. Nitrobenzol otrzymany został najpiérw przez Mitscherlicha r. 1834, a C. Collas w Paryżu piérwszy wyrabiał go na większą skalę pod nazwą *Essence de Mirbane* (*Mirbanöl*, essencyja mirbanowa). Dawniéj do wyrobu nitrobenzolu używano przyrządu Mansfielda, który składał się z długiéj, spiralnie zwiniętéj rury szklanéj, u góry rozdzielającéj się widełkowato na dwie rury opatrzone lejkami. Przez jeden léjek dopływał strumień stężonego kwasu azotnego, a przez drugi léjek—strumień benzolu. W miejscu łączenia się obydwóch rurek spotykały się ze sobą obydwa ciała, następowało wzajemne ich na siebie działanie; lecz przechodząc przez spiralnie zwiniętą rurę studziły się do tego stopnia i działały na siebie tak prawidłowo, że u dołu można było zbierać produkt już zupełnie gotowy do dalszego oczyszczania. A mianowicie potrzeba go było jeszcze tylko przemyć wodą i rozcieńczonym roztworem węglanu sodu [1]). Nierównie wygodniejszém od poprzedniego jest otrzymywanie nitrobenzolu za pomocą mięszaniny 2 cz. kwasu azotnego 40° B. i 1 cz. kwasu siarczanego 66° B. Odbywa się to w naczyniach zamkniętych, które są bardzo podobne do używanych przy wyrobie aniliny. Górna część naczynia łączy się z kominem za pomocą rury, która odprowadza pary kwasu podazotnego i t. d.; z drugiéj znowu strony przez pokrywę przechodzi rura, doprowadzająca z ogólnego zbiornika mięszaninę nitrującą. Benzol przeznaczony do nitrowania naléwa się odrazu wszystek, gdy tymczasem mięszanina kwasów dopływa do niego powolnym strumieniem. Benzol ulatniający się podczas odczynu, skrapla się w umyślnym do tego oziębialniku. Koniec odczynu poznaje się po tém, że ciecze stają się bezbarwne i układają się we dwie warstwy. Skoro kwas przez dolanie wody został rozcieńczony do 50° B., rozdziela się obiedwie ciecze przez dekantacyją [2]). Obecnie do wyrobu nitrobenzolu niekiedy używają (według przepisu E. Kopp a) mięszaniny saletry sodowéj i kwasu siarczanego. 100 kilogr. benzolu wydają 135—140 kilogr. nitrobenzolu.

Rozmaitym benzolom odpowiadają téż rozmaite nitrobenzole: 1) lekki nitrobenzol wrze między 205°—210°. Jestto używany w wielkich ilościach w fabrykach parfum i mydlarniach tak zwany sztuczny olejek gorzkich migdałów (*Essence de Mirbane*), ma ciężar wł. 1,20=24° B.; 2) ciężki nitrobenzol wrze między 210°—220°. Z powodu właściwego tłuszczowego zapachu nie może być używanym w parfumeryi, lecz za to służy do wyrobu aniliny na czerwoną farbę anilinową: ma ciężar właściwy 1,10=23° B.; 3) bardzo ciężki nitrobenzol wrze między 222°—235°: ma zapach nieprzyjemny, c. wł. 1,167=21° B.; używa się prawie wyłącznie do wyrobu aniliny na niebieską farbę anilinową.

Anilina. Surowa anilina, używana do wyrobu farb smołowych, czyli właściwiéj anilinowych, jest mięszaniną głównie aniliny (amidobenzol $C_6H_7N=C_6H_5NH_2$), z toluidyną (amidotoluol $C_7H_9N=C_6H_4NH_2CH_3$), i pseudotoluidyny (izomerycznéj z toluidyną), odkrytéj przez Rosenstiehla. Surowa anilina

---

[1]) W wodzie po przemywaniu znajduje się izomeryczny z kwasem nitrobenzoesowym, kwas paranitrobenzoesowy.

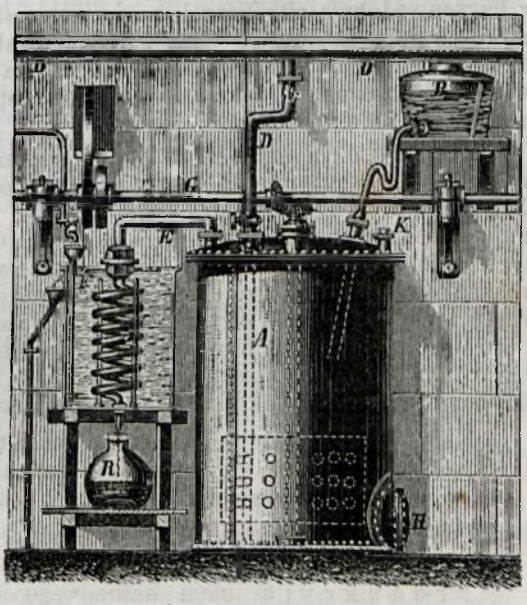
[2]) Pozostały kwas siarczany zawierający kwas azotny służy do wyrobu kwasu siarczanego do wytrawiania fosforanów nawozowych, do wyrobu koperwasu żelaznego i t. d.

w handlu nazywa się olejem anilinowym. Czysta anilina i czysta toluidyna, używane oddzielnie, wydają farbniki tylko w pewnych warunkach, za to mięszanina ich najlepiéj się do tego nadaje. Czystą anilinę odkrył Unverdorben r. 1826 (w Dahme, w Saksonii pruskiéj) pomiędzy produktami suchéj destylacyi indyga, a w r. 1833 zauważył ją Runge przy suchéj destylacyi węgla kamiennego. Runge spostrzegł, iż to nowe ciało z roztworem chlorku wapna barwi się pięknie niebiesko i ztąd nazwał ją kyjanolem (*Blauöl*). Fritzsche (w Petersburgu) badając (1841 r.) ciało otrzymane przez Unverdorbena przy destylacyi indyga, oznaczył jego skład i nazwał aniliną (od anil portugalskiéj nazwy indyga). Nakoniec Zinin znalazł, że nitrobenzol działaniem siarkowodoru daje zasadę, którą on nazwał benzidam. Późniejsze poszukiwania O. L. Erdmanna i A. W. Hofmanna wykazały, że krystalina odkryta przez Unverdorbena, kyjanol, benzidam i anilina są témże samém ciałem. Ta ostatnia nazwa została zatrzymaną. Do zbadania aniliny i jéj pochodnych, najwięcéj przyczynił się A. W. Hofmann professor uniwersytetu berlińskiego.

Smoła zawiera od 0,3—0,5 proc. gotowéj aniliny, lecz wydzielanie téj ostatniéj natrafia tu na tyle trudności, że powszechnie wolą anilinę otrzymywać drogą pośrednią, t. j. z nitrobenzolu za pomocą odczynu, podanego przez Zinina. Jedna cząstka nitrobenzolu $C_6H_5NO_2 = 123$ części, wydaje 1 cząstkę aniliny $C_6H_5NH_2 = 93$ części. W praktyce przyjmują, że 100 części nitrobenzolu wydają 100 cz. aniliny.

Jakkolwiek siarkowodór może całkowicie redukować nitrobenzol na anilinę, to jednakże w praktyce oddają piérwszeństwo metodzie podanéj przez Béchampa, polegającéj na redukcyi nitrobenzolu mięszaniną opiłek żelaznych i kwasu octowego. Nicholson zbudował w tym celu przyrząd przedstawiony na figurze 268. Jestto cylinder *A* z lanego żelaza, objętości 10 hektolitrów, w którym wzdłuż jego osi podłużnéj przechodzi gruba rura, sięgająca prawie aż do samego dna. Górna część téj rury jest opatrzona kołem zębatém i tym sposobem za pomocą mechanizmu *G*, cała rura, może dowolnie być wprawianą w ruch. Zewnętrzna jéj strona jest opatrzona skrzydłami stalowemi, odgrywa więc podwójną rolę, bo służy do doprowadzania pary i jako przyrząd do mięszania. Niekiedy zamiast takiéj rury używają pełnych walców, lecz w takim razie potrzebną jest jeszcze oddzielna rura *D* do doprowadzania pary. Otwór *K* służy do nakładania materyjałów, otwór *E* do doprowadzania lotnych produktów, *H* do wypróżniania i czyszczenia przyrządu. Rura zgięta w ∞ i połączona z naczyniem *B*, służy jako rurka bezpieczeństwa. Chcąc przyrząd wprowadzić w ruch, naléwa się przez *K* 10 kilogrm. kwasu octowego 8° B.,

Fig. 268.



który rozcieńcza się w 60 kilogr. wody, poczém dosypuje się 30 kilogr. sproszkowanego żelaza albo opiłków lub otoczyn żelaznych; nakoniec dolewa się 125 kilogrm. nitrobenzolu i puszcza się w bieg przyrząd mięszający. Odczyn następuje natychmiast przy współczesném podniesieniu się temperatury i wydzielaniu się par. Powoli dodaje się ciągle opiłek żelaznych, dopóki ilość ta nie dojdzie do 180 kilogr. Pary, wydzielające się przy téj robocie, skraplają się w oziębialniku *F*, zbierają się w naczyniu *R* i od czasu do czasu przelewają się napowrót do cylindra *A*. Po kilku godzinach odczyn się kończy. Otrzymana massa ma kolor brunatno-czerwony i składa się głównie z wodanu tlenniku żelaza, aniliny, octanu aniliny, octanu żelaza i nadmiaru żelaza. Pominąwszy kwas octowy i pośrednie ciała redukujące, zachodzący tu odczyn można przedstawić w następujący sposób:

$$\underset{\text{nitrobenzol}}{C_6H_5NO_2} + \underset{\text{wodór}}{3H_2} = \underset{\text{anilina}}{C_6H_5NH_2} + \underset{\text{woda.}}{2H_2O}$$

Tak otrzymaną mięszaninę zarabia się z wapnem albo też i bez dodawania wapna, poddaje się destylacyi w cylindrach podobnych do retort gazowych, a ogrzewanych wolnym ogniem albo przegrzaną parą. Otrzymany destylat składa się z acetonu, acetoaniliny, aniliny, nitrobenzolu i t. d. i dlatego poddaje się jeszcze raz destylacyi. Lecz tą razą zbiera się tylko produkt, przechodzący między 115°—190°. Część zaś przechodząca między 210°—220° najwyborniéj nadaje się do wyrobu niebieskiéj farby anilinowéj. Otrzymany tym sposobem oléj anilinowy jest brunatnawą cieczą oleistą, nieco cięższą od wody i do wyrobu farb anilinowych dostatecznie czystym. Według Brimmeyer'a można zupełnie uniknąć używania kwasu octowego, jeżeli np. 100 cz. nitrobenzolu, 60 cz. opiłek żelaznych (albo proszku żelaznego) zarobić z wodą (zakwaszoną kwasem solnym w ilości 2—2,5 proc. względnie do nitrobenzolu) i pozostawiwszy to wszystko w retorcie przez 3 dni, następnie oddestylować powstały oléj anilinowy. W anilinowéj fabryce braci Coblentz w Paryżu redukują nitrobenzol za pomocą opiłek żelaznych, które przez wytrawienie roztworem koperwasu miedzianego zostały pokryte grubą warstwą miedzi. Otrzymywany przy tym procesie tlennik żelaza (właściwiéj tlenotlennik) używa się w fabrykach gazowych, jako część składowa mięszaniny Lamminga do oczyszczania gazu do oświetlania.

Skład oleju anilinowego t. j. mięszaniny aniliny, toluidyny i pseudotoluidyny zmienia się względnie do natury użytych do jego wyrobu benzolu i nitrobenzolu. Oléj anilinowy wrzący między 180°—195° (c. wł. 1,014—1,021=2—3° B.) otrzymuje się z nitrobenzolu wrzącego między 210°—220°. Ciężki oléj anilinowy do wyrobu niebieskiéj farby anilinowéj otrzymuje się, jak to już było wzmiankowaném, z bardzo ciężkiego nitrobenzolu. Oléj anilinowy do wyrobu czerwonéj farby anilinowéj, otrzymuje się z nitrobenzolu wrzącego między 210°—220°, a do wyrobu fijoletowéj farby anilinowéj z nitrobenzolu wrzącego między 210°—225°. Dla łatwiejszego zoryjentowania się w wymienianych tu punktach wrzenia, przypomnijmy sobie punkty wrzenia następujących ciał:

benzol . . .	80°	nitrotoluol .	225°
toluol . . .	101°	anilina . .	186°
nitrobenzol .	213°	toluidyna . .	198°

Z tego wypada, że znajdujące się w handlu benzole, nitrobenzole i aniliny, często z równém prawem możnaby nazywać toluolem, nitrotoluolem i toluidyną.

Produkcyja oleju anilinowego obecnie jest zadziwiająco wielką. W Niemczech w 1867 r. wynosiła 10,000 cntr., w 1873 r. zaś 25,000 cntr. i jeszcze sprowadzono z zagranicy 10,000 cntr.

I. *Farby anilinowe.*

Z oleju anilinowego obecnie otrzymują fabrycznie następujące farby anilinowe (toluidynowe):

1) czerwona farba anilinowa (*Anilinroth*),
2) fijoletowa „ „ (*Anilinviolett*),
3) safranina,
4) zielona farba anilinowa (*Anilingrün*),
5) niebieska „ (*Anilinblau*),
6) żółta i pomarańczowa farba anilinowa (*Anilingelb* i *Anilinorange*),
7) brunatna farba anilinowa (*Anilinbraun*),
8) czarna „ „ (*Anilinschwarz*).

Czerwona farba anilinowa.

1) Czerwona farba anilinowa czyli fuksyna (azaleina, rozeina, tyralina, farba solferino, magenta, mauve i t. d.) jest połączeniem właściwéj zasady, którą A. W. Hofmann nazwał rozaniliną z jakim kwasem, zwykle octowym albo solnym [1]). Sama zasada jest bezbarwną, lecz za to jéj sole wszystkie krystaliczne są zabarwione. Jéj skład wyraża się formułą $C_{20}H_{19}N_3H_2O$. O składzie cząsteczkowym rozaniliny w obecnéj chwili nic jeszcze na pewno nie można powiedzieć, lecz powstawanie jéj można mniéj więcéj przedstawić za pomocą następującego równania:

$$2\,C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NH_2\end{cases} + C_6H_5NH_2 + O_3 = 2H_2O + C_{20}H_{19}N_3, H_2O.$$

Według poszukiwań Rosenstiehla (1869 r.), we wszystkich odmianach fuksyny handlowéj zawsze znajduje się pseudorozanilina, ciało izomerne z rozaniliną.

Czerwona farba anilinowa tworzy się z oleju anilinowego w najrozmaitszych warunkach, i tak np. działaniem czterochlorku cyny (według Verguina), nadchlorku węgla (*Kohlensuperchlorid*, Hofmanni Natanson), azotanu tlenniku rtęci (Gerber-Keller) [2]), chlorniku rtęci (Schnitzer), kwasu azotnego (Lauth i Depoully), kwasu antymonowego (Smith), kwasu arsenawego (Medlock, Girard i de Laire), z oleju anilinowego, nitrotoluolu, kwasu solnego i żelaza metalicznego (Coupier). Ze 100 części oleju anilinowego otrzymuje się 25—33 cz. krystalicznéj fuksyny.

Pierwszeństwo przed wszystkiémi powyżéj wymienionémi metodami oddano metodzie polegającéj na działaniu kwasu arsenawego, pomimo, że odpadki te są dla fabrykantów źródłem największych kłopotów. Według metody Girarda i Delaire'a ogrzéwa się 1 cntr. oleju anilinowego z 2 cntr. roztworu kwasu arsenawego 60° B. (=1,71 c. wł.) przez 4—5 godzin przy temperaturze nieprzechodzącéj 190°—200°. Tworząca się przy téj temperaturze czerwona massa (stop fuksynowy) tłucze się na kawałki, wygotuwuje wodą, a następnie filtruje (przez filcowe albo lniane worki) do naczyń krystalizacyjnych. Po dwóch, trzech dniach spuszcza się ług pokrystaliczny do dołów wyłożonych piaskowcem

---

[1]) W Niemczech i w Szwajcaryi fuksyna jest chlorkiem rozaniliny składu $C_{20}H_{19}N_3ClH$, a w Anglii octanem składu $C_{20}H_{19}N_3, C_2H_4O_2$.

[2]) Fuksyna otrzymywana za pomocą azotanu rtęci, często używa się do zabarwiania jedwabiu, likierów i cukrów, jako tak zwany rubin, albo farba rubinowa.

i wylanych smołą. W tych dołach strąca się kwas arsenawy i arsenny szlamowaną kredą i wapnem, a zebrany osad przerabia się następnie na przetwory arsenawe [1]). Wykrystalizowaną massę oczyszcza się przez powtórne krystalizowanie. W fabrykach francuzkich stop fuksynowy rozpuszczają w wodzie i kwasie solnym, a następnie zobojętniają sodą. Tym sposobem osadza się wszystka fuksyna pod postacią massy ciastowatéj, złożonéj z krystalicznych blaszek. Taką massę wygotowuje się wodą, a otrzymany roztwór poddaje krystalizacyi. Fuksyna otrzymana za pomocą téj metody, zawsze zawiera arsen. Jeżeli więc ma służyć do farbowania wyrobów spirytusowych lub cukierniczych, w takim razie musi być otrzymywaną za pomocą chlorku węgla albo chlorniku rtęci. Sole rozanilinowe w świetle odbitém po większéj części okazują blask zielony metaliczny, podobny do blasku skrzydełek niektórych chrząszczy, w świetle zaś załamaném posiadają barwę czerwoną. Chlorek rozaniliny najpowszechniéj nazywają fuksyną: octan rozaniliny—rozeiną, ajéj azotan—azaleiną. Ich roztwory w wodzie albo alkoholu posiadają znaną przepyszną barwę karminowo-czerwoną i posiadają bardzo wielką siłę barwienia, albowiem 1 kilogr. fuksyny wystarcza do zabarwienia 200 kilogr. wełny. Garbnikan rozaniliny jest w wodzie bardzo trudno rozpuszczalny. Fuksyna jest podstawą dla wszystkich farb anilinowych. I tak np. z olejem anilinowym albo jodkiem etylu może wydawać fijoletową i niebieską farbę anilinową i t. d. Działanie kwasu arsennego na oléj anilinowy daje się wyrazić za pomocą następującego odczynu, polegającego na utlenianiu i na wydzielaniu się wody:

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_7N\\2C_7H_9N\end{matrix}=C_{20}H_{25}N_3\right) + 3As_2O_5 = 2C_{20}H_{19}N_3 + 3As_2O_3 + 6H_2O$$

oléj anilinowy — kw. arsenny — rozanilina — kw. arsenawy — woda.

Sposób Coupier'a otrzymywania fuksyny, polegający na działaniu nitrobenzolu na anilinę w obecności żelaza i kwasu solnego, jest oddawna zastosowany w fabryce Meistera, Luciusa i Brüninga w Höchst n. M.

Fijoletowa farba anilinowa.

2) Fijoletowa farba anilinowa, albo purpura anilinowa (anileina, indysyna, fenameina, harmalina, violina, rozolan, moweina) odkrytą została dnia 26 lipca 1856 r. w Londynie przez W. H. Perkina, który ją otrzymał z oleju anilinowego działaniem dwuchromianu potasu i kwasu siarczanego. Następnie otrzymano ją téż różnemi innemi sposobami, a mianowicie przez traktowanie soli anilinowych roztworem chlorku wapna (Bolley, Beale i Kirkham), działaniem dwutlenku manganu (Kay) albo dwutlenku ołowiu (Price), nadmanganianu potasu w obecności kwasu siarczanego (Williams), nadżelazocyjanku potasu (Smith), chloru (Smith), chlorniku miedzi (Caro i Dale) it. d. Ze wszystkich jednak tych metod, tylko polegająca na działaniu dwuchromianu potasu, znalazła techniczne zastosowanie.

---

[1]) Według Bolley'a odpadki arsenawe pozostające przy wyrobie fuksyny, można znowu używać, jeżeli je poddać destylacyi z kwasem solnym. Rozcieńczając bowiem destylat wodą, strącamy kwas arsenawy przez rozkład zawartego w destylacie chlorku arsenawego. Jeden z fabrykantów w Chemnitz, pozostające odpadki arsenawe odsyła do huty w Schwarzenbergu, gdzie napowrót zostają przerabiane na arsen. Nakoniec odżywianie arsenu z jego odpadków, dzięki badaniom J. Gessert a w Elberfeld, obecnie prawie możebnie zostało już udoskonaloném.

Fijoletowa farba anilinowa, otrzymana z oleju anilinowego za pomocą dwuchromianu potasu, ma za zasadę moweinę (ciało składu $C_{27}H_{24}N_4$). Ta ostatnia przez utlenianie mięszaniną kwasu octowego i dwutlenku ołowiu, wydaje safraninę, cechującą się swoją pięknie czerwoną barwą. Od opisywanéj właśnie fijoletowéj farby anilinowéj należy odróżnić fijoletową farbę anilinową cesarską (*Violet Imperial*), odkrytą przez Girarda i de Laire'a. Ta ostatnia jest zupełnie inném ciałem i otrzymuje się działaniem chromianu potasu na mięszaninę oleju anilinowego i fuksyny przy temperaturze 180°. Inną znowu fijoletową farbę anilinową otrzymuje się przez ogrzewanie fuksyny do 210°—215° (według Nicholsona). Także przy ogrzewaniu różnych soli razanilinowych z nadmiarem oleju anilinowego powstają fijoletowe barwniki, jako produkty pośrednie, z których (według A. W. Hofmanna):

czerwono-fijoletowa farba anilinowa jest jednofenylorozaniliną,
a niebiesko fijoletowa „ „ „ dwufenylorozaniliną.

To ostatnie połączenie przy dalszém ogrzewaniu przechodzi w trójfenylorozanilinę, czyli niebieską farbę anilinową. Według tego zatém:

czerwona farba anilinowa	—rozanilina	$—C_{20}H_{16}N_3H_3$
czerwono-fijoletowa farba anilinowa	—jednofenylorozanilina	$—C_{20}H_{16}N_3H_2C_6H_5$
niebiesko-fijoletowa farba anilinowa	—dwufenylorozanilina	$—C_{20}H_{16}N_3(C_6H_5)_2$
niebieska farba anilinowa	— trójfenylorozanilina	$—C_{20}H_{16}N_3(C_6H_5)_3$.

Od téj farby fijoletowéj, otrzymywanéj metodą Perkina, a znanéj obecnie pod nazwą staréj fijoletowéj farby anilinowéj (altes Violet albo *Violet nonpareil*), odróżniają jeszcze nowe albo jodowe fijoletowe farby anilinowe (fijoletowa farba Hofmanna albo fijoletowa farba Dahliowa; *Hofmanns Violett, Dahliaviolett*), które tém się cechują pod względem chemicznym, że w nich wodory rozanilinowe są podstawione przez grupy metylowe, etylowe, albo amylowe; otrzymują się one działaniem przy 100°—110° C. w zatopionych rurach na fuksynę jodków lub bromków rodników alkoholowych. Stosownie do krótszego lub dłuższego działania tworzą się:

jednoetylrozanilina,
dwuetylrozanilina,
lub trójetylrozanilina.

Zasada najbardziéj etylowana daje sole niebiesko-fijoletowe, gdy mniéj metylowane okazują czerwonawy odcień.

Metylowane lub etylowane fijoletowe farby anilinowe przewyższają fenylowane swoją żywością blasku. Fijoletowa farba paryzka (*Violet de Paris*) Poirrier i Chappat jest produktem działania chlorniku cyny i ciał jemu podobnych na metyl albo etylanilinę. Przepyszna odmiana fijoletowéj farby metylowéj jest przez Bardy'ego (1872 r.) otrzymana benzylmetylanilina, działaniem chlorbenzylu, $C_7H_7Cl=C_6H_5(CH_2Cl)$, na fijoletową metyloanilinę.

Safranina. 3) Safranina najpiérw otrzymana przez Perkina 1868 r. jest pięknie czerwoną farbą smołową, która znalazła ogólne zastosowanie do farbowania wełny i jedwabiu, jako surogat safloru. Znajduje się w handlu albo w stanie stałym, jako czerwono żółty proszek, albo téż en pâte. Safranina otrzymuje się przez kolejne naprzemian traktowanie wysoko wrzącéj aniliny kwasem azotawym i arsennym. Według jednéj z ostatnich prac A. W. Hofmanna i Geygera (1872 r.), safranina jest niewątpliwie pochodném połączeniem tolui-

dyny i ma formułę $C_{21}H_{20}N_4$. Stosunek jéj do moweiny wyraża się w następujący sposób:

$$\underset{\text{safranina}}{C_{21}H_{20}N_4} + \underset{\text{fenol}}{C_6H_5OH} - \underset{\text{woda}}{OH_2} = \underset{\text{moweina}}{C_{21}H_{19}(C_6H_5)N_4}$$

czyli że w tym razie moweina przedstawia się jako fenylosafranina, to téż nic dziwnego, że safranina tworzy się jako produkt uboczny przy otrzymywaniu moweiny.

Niebieska farba anilinowa.

4) N i e b i e s k a f a r b a a n i l i n o w a (azulin, azuryn) została odkrytą dnia 2 stycznia 1861 r. przez d e L a i r e'a i G i r a r d a, przez kilkagodzinne ogrzéwanie fuksyny z olejem anilinowym. Powstały produkt wytrawia się kwasem solnym, a otrzymaną tym sposobem niebieską farbę nazywają w handlu *Bleu de Paris* albo *Bleu de Lyon*. W stanie suchym posiada blask miedziany bez żadnych odcieni zielonawych albo żółtawych, którémi cechują się: fuksyna i fijoletowa farba anilinowa. W celu oczyszczenia niebieskiéj farby anilinowéj należy ją rozpuścić w stężonym kwasie siarczanym, a otrzymany roztwór przez $1^1/_2$ godziny wytrawiać w temperaturze 150° C. Poczém mięsza się go z wodą; wtedy niebieska farba już nie opada, lecz pozostaje w roztworze wodnym i w tym ostatnim razie znaną jest jako *Bleu soluble*. Z pomiędzy innych sposobów otrzymywania niebieskiéj farby anilinowéj wypada nam wymienić jeszcze otrzymywanie z rozaniliny i aldehydu (L a u t h), z rozaniliny i surowego spirytusu drzewnego (E. K o p p), z rozaniliny i alkalicznego roztworu szelaku (G r o s - R e n a u d i S c h ä f f e r), lecz w tym razie otrzymuje się tak zwaną farbę *Bleu de Mulhouse*; daléj przez utlenianie metyloaniliny (J. W o l f f), z rozaniliny i bromowanego olejku terpentynowego (P e r k i n s), z rozaniliny i jodku izopropylu (W a n k l y n), z rozaniliny i jodku albo bromku etylenu (M. V o g e l), z rozaniliny i jodo albo bromoacetonu (S m i t h i S i e b e r g).

Przemiana chlorku rozaniliny (fuksyny) przez ogrzewanie z olejem anilinowym, przebiega w następujący sposób:

$$\underset{\text{fuksyna}}{C_{20}H_{20}N_3Cl} + \underset{\text{anilina}}{3\,C_6H_7N} = \underset{\text{niebieska farba anilinowa}}{C_{20}H_{17}(C_6H_5)_3N_3Cl} + \underset{\text{amonijak.}}{3\,NH_3}$$

Tym więc sposobem niebieska farba anilinowa jest haloidową solą rozaniliny, t. j. właściwie fuksyną, w któréj 3 atomy wodoru zastąpione zostały 3 grupami fenylowemi (C_6H_5), czyli jestto chlorek trójfenylorozanilinu, składu $C_{38}H_{32}N_4Cl$. Ogrzewając fuksynę z toluidyną, otrzymuje się analogiczny z powyższym błękit toluidynowy, czyli niebieską farbę toluidynową, składu $C_{41}H_{38}N_3 = C_{20}H_{17}(C_7H_7)_3N_3Cl$ (chlorek trójtolilorozanilinu). Przy suchéj destylacyi niebieskiéj farby anilinowéj, między innemi produktami otrzymuje się d w u f e n y l i j a k (dwufenylamin) $NH(C_6H_5)_2$, który po oblaniu kwasem azotnym barwi się na kolor pięknie niebieski. Dwufenylijak i jego homologi, a mianowicie fenylotolilijak (fenylotoliloamin) (NH, C_6H_5, C_7H_7), który się tworzy przy suchéj destylacyi tak zwanego b l e u n i n u $(C_{39}H_{33}N_3)$, od niejakiego czasu używają do otrzymywania nowych odmian niebieskiéj farby smołowéj. A. W. H o f m a n n znalazł, że jeżeli, jak to już wyżéj było nadmienioném, ogrzéwać przez dłuższy czas rozanilinę z jodkiem etylu albo amylu, to jako produkt najwyżéj etylowany albo amylowany (trójetylo albo trójamylorozanilina) otrzymuje się również niebieską farbę anilinową (zwaną téż j o d o w ą f a r b ą a n i l i n o w ą n i e b i e s k ą, *Jodblau*). Również przez wstawienie grupy naftalinowéj można z fuksyny (według J. W o l f f a) otrzymać przepyszną farbę zwaną n i e b i e s k ą f a r b ą n a f t y l o w ą (*Naphtylblau*). Jedna z odmian farb anilinowych, która jednakowo przy świetle sztucznem jak i słonecznem zachowuje

swój kolor czysto niebieski, nazywa się *Bleu de lumière* albo *Bleu de nuit*, inna zaś odznaczająca się mieniącym się odcieniem fijoletowym, nazywa się *Bleu de Parme*.

Zielona farba anilinowa.

5) Zielona farba anilinowa znaną jest w trzech odmianach, mianowicie jako jodowa, aldehydowa i metylowa. Aldehydowa zielona farba anilinowa została odkrytą w roku 1863 przez Cherpina (chemika w fabryce Usèbe'a w Saint-Ouen) przez traktowanie aldehydem mięszaniny siarczanu rozanilinu z kwasem siarczanym, przyczém wszystko się ogrzéwa bardzo ostrożnie, dopóki roztwór nie przybierze ciemno-zielonéj barwy. Następnie dodaje się podsiarkonu sodu i gotuje się przez kilka minut. Wtedy cała zielona farba pozostaje w roztworze i w tym stanie służy do farbowania jedwabiu. Podsiarkon sodu można zastępować siarkiem amonu, albo nawet siarkowodorem. Z roztworu można zieloną farbę strącić za pomocą mięszaniny soli kuchennéj i węglanu sodu. Rozpuszcza się w mięszaninie 2 cz. kwasu siarczanego i 50—70 cz. alkoholu. Zielona farba anilinowa jest prześliczną, szczególniéj przy świetle sztucznem, czém się bardzo korzystnie wyróżnia od wszystkich innych farb zielonych. Nie zawiera arsenu lecz zawiera siarkę i ma skład $C_{22}H_{27}N_3S_2O$. Prawdopodobnie powstaje z 1 cz. rozaniliny, 1 cz. aldehydu i 2 cz. siarkowodoru:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{rozanilina} & C_{20}H_{19}N_3 \\ \text{aldehyd} & C_2H_4O \\ \text{siarkowodór} & 2SH_2 \end{array}\right\} = C_{22}H_{27}N_3S_2O$$

zielona farba aldehydowa.

Drugi rodzaj zielonéj farby anilinowéj odkrył A. W. Hofmann. Jest to zielona jodowa farba anilinowa (*vert à l'iode, vert de nuit*) i tworzy się przy wyrobie farbników fijoletowych (fijoletowéj farby Hofmanna) przez metylowanie albo etylowanie rozaniliny.

Otrzymuje się ją w następujący sposób: 1 cz. octanu rozaniliny, 2 cz. jodku metylu i 2 cz. alkoholu metylowego ogrzéwa się w naczyniach szczelnie zamkniętych, pod znacznem ciśnieniem przez kilkanaście godzin. Po skończoném ogrzewaniu otrzymujemy mięszaninę fijoletowego i zielonego farbnika, rozpuszczoną w alkoholu metylowym. Po odpędzeniu alkoholu metylowego i w ogólności ciał lotnych przez destylacyją, pozostałość wytrawia się znaczną ilością wody wrzącéj. Wtedy zielona farba całkowicie przechodzi do roztworu, a fijoletowe farbniki pozostają w osadzie. Z otrzymanego roztworu zieloną farbę strąca się roztworem kwasu pikrynowego nasyconym na zimno. Otrzymany tym sposobem pikrynian zielonéj farby jodowéj zbiera się na sączek, lekko wodą przemywa i po odparowaniu puszcza w handel *en pâte*. Zielona farba jodowa w stanie krystalicznym (wolna od kwasu pikrynowego) posiada skład $C_{25}H_{33}N_3OJ_2$. Przy suszeniu temperatura nie powinna przechodzić 50°—60°, ponieważ przy wyższéj temperaturze zielona farba jodowa rozkłada się na jodowodór i fijoletową farbę jodową [1]).

Trzecia odmiana zielonéj farby anilinowéj jest metylowa, wyrabiana od 1873 r. w fabryce Bindschedlera i Buscha w Basel. Odznacza się przepysznym kolorem, jest krystaliczna i w wodzie rozpuszczalna. Podług badań H. Appenzellera w Zurychu, farba ta jest podwójną solą chlorku cynku z zielenią ($C_{25}H_{33}N_3OCl_2$).

---

[1]) Ztąd zdarzały się wypadki, że jeźli która z pań ubrana w suknię zabarwioną zieloną farbą jodową, zabardzo zbliżyła się do kominka, na którym palił się ogień, wtedy strona sukni zwrócona do ognia, przybierała naraz barwę fijoletową, gdy strona przeciwna pozostawała zieloną.

Żółta farba anilinowa.

6) Żółta i pomarańczowa farba anilinowa. Przy otrzymywaniu czerwonych farb z oleju anilinowego, zwykle obok fuksyny tworzy się żywicowate ciało, z którego Nicholson wydzielił przepyszny żółty farbnik—żółtą albo pomarańczową farbę anilinową, żółtą aurynę czyli chlorek chryzanilinu, który wełnę i jedwab' barwi na kolor pięknie żółty. Chryzanilina jest zasadowém ciałem, składu $C_{20}H_{17}N_3$. Najważniejszą z jéj soli jest azotan chryzaniliny, który się nie rozpuszcza w wodzie. Otrzymywanie żółtéj farby chryzanilinowéj jest bardzo prostém. Osad pozostający od przygotowania fuksyny traktuje się parą wodną, a skoro pewna część chryzaniliny rozpuściła się w skroplonéj parze, wówczas działaniem kwasu azotnego z otrzymanego roztworu strąca się azotan chryzaniliny. H. Schiff otrzymuje żółtą farbę anilinową działaniem kwasu antymonowego albo cynowego na anilinę. M. Vogel zaś działaniem kwasu azotawego na alkoholowy roztwór rozaniliny. Ta ostatnia żółta farba anilinowa ma skład $C_{20}H_{19}N_2O_3$ i jest rozpuszczalna w alkoholu, lecz nierozpuszczalna w wodzie. W podobny sposób otrzymuje się prawdopodobnie żółta farba „Gisellagelb."

Czarna i brunatna farba anilinowa.

7) Czarna farba anilinowa $C_6H_7NO_6$ (?) (właściwie ciemno-zielona farba anilinowa, powstająca działaniem ciał utleniających na oléj anilinowy) zauważana już w roku 1843 przez J. Fritzsche'go, piérwotnie była otrzymywaną z pozostałości, otrzymywanych przy wyrobie fijoletowéj farby anilinowéj za pomocą dwuchromianu potasu, obecnie zaś ją otrzymują działaniem chloranu potasu i chlorniku miedzi na chlorek aniliny (Lightfoot). Jednakże Cordillot okazał, że chloran potasu i chlornik miedzi można zastępować nadżelazocyjankiem amonu, a według Lautha, nawet świéżo strąconym siarkiem miedzi. Według Bolleya siarek miedzi działa tu w ten sposób, że sam utlenia się na siarczan miedzi i zarazem sprowadza działanie tlenu i na anilinę. Według téj ostatniéj metody otrzymywana czarna farba czyli czerń anilinowa z powodu swéj nierozpuszczalności musi być wytwarzaną dopiéro na samym przedmiocie przeznaczonym do farbowania i bywa niekiedy nazywana czarném indygiem albo czarną farbą indygową. Nowego rodzaju czarną farbą anilinową jest farba Petersona (*Lukasschwarz*), któréj cenne własności na tém szczególniéj polegają, że jest ona zupełną farbą i zarazem do nabrania należytéj mocy potrzebuje jeszcze słabego utleniania. Jestto czarna płynna massa złożona z chlorku aniliny i octanu miedzi, którą po zarobieniu z klajstrem używa się do druku. Ta czarna farba ostatecznie czernieje dopiéro pod wpływem utleniającego działania powietrza, a utlenianie to następuje tém łatwiéj, jeżeli zabarwione nią materyje zostają zawieszone w izbach zawierających wilgotne powietrze ogrzane do 40°. W nowszych czasach nakoniec pojawia się w handlu czarna farba anilinowa (Heyl i komp. w Berlinie), która podobnie jak ultramaryna, zielona farba chromowa i inne tym podobne farby, bywa ugęstwioną białkiem, natychmiast drukowaną, a po drukowaniu ustaloną za pomocą pary. Czarnéj farby anilinowéj używają do farbowania i drukowania tkanin.

8) Brunatna farba anilinowa (hawana, *Havannabraun*) według de Laire'a otrzymuje się przez ogrzewanie mięszaniny fijoletowéj albo niebieskiéj farby anilinowéj z chlorkiem aniliny, aż do temperatury 240° C., dopóki barwa mięszaniny nie przejdzie w kolor brunatny. Otrzymana tym sposobem farba jest rozpuszczalna w wodzie, alkoholu i kwasach, i można jéj bezpośrednio zaraz używać do farbowania. Zwykle jednakże to, co farbierze kupują pod nazwą brunatnéj farby anilinowéj, bywa tylko za wysoko ogrzanym (spalonym) stopem fuksynowym. Inną znowu farbę brunatną (*Bismarckbraun*) otrzymuje się przez topienie fuksyny z chlorkiem aniliny (chlorowodanem aniliny). Z pozostałości od wyrobu fuksyny otrzymują brunatne farby, mianowicie georginę, orselinę i wiedeńską bru-

natną farbę. Stuttgarcka brunatna farba, znajdująca się w handlu pod nazwą Cannelle składa się głównie z chryzotoluidyny, $C_{21}H_{21}N_3$, która się tworzy tak:

$$3C_7H_9N - 3H_2 = C_{21}H_{21}N_3$$
toluidyna chryzotoluidyna.

II. *Farby fenolowe.*

Farby z fenolu. Z części oleju smołowego ciężkiego, przechodzącego między 150° do 200° C. otrzymuje się fenol (kwas karbolowy, alkohol fenylowy, jednooksybenzol). Fenol pochodzący z fabryk E. Sella w Offenbach (pod Frankfurtem nad Menem), C. Calverta i komp. w Bradford i Ch. Lowe i komp. w Manchester, przedstawia się jako krystaliczna massa, która na powierzchni czerwienieje, topi się przy 34° C., a wrze przy 186°. Jest ona (otrzymana według metody Laurent przez traktowanie alkaliami ciężkiego oleju smołowego) mięszaniną trzech homologicznych fenoli:

fenolu (kwasu karbolowego) C_6H_5OH
krezolu (kwasu kreozolowego) $C_6H_4\{^{OH}_{CH_3}$
florolu (kwasu florylowego) $C_6H_4\{^{OH}_{C_2H_5}$.

i rozpuszcza się w 33 częśc. wody. Fenol z fabryki Calverta używany w farbierstwie otrzymuje się tym sposobem, że powyżéj wzmiankowaną mięszaninę Laurenta oziębia się za pomocą wody, wtedy przy 4° C. osadza się wszystek wodan fenolu $C_6H_5OH + OH_2$, z którego otrzymuje się czysty fenol (punkt topliwości 41° C.). Fenol oprócz do konserwowania (np. drzewa kampeszowego lub podkładów kolejowych) używa się jeszcze jako środek antyseptyczny, np. przy wyrobie pergaminu, strun, kléju, w garbarstwie—jako ciało dezinfekcyjne w wychodkach, rzeźniach, stajniach, więzieniach, do wykadzania pokojów chorych, izb okrętowych i t. d. Jednakże przynajmniéj 50 proc. wszystkiego obecnie produkowanego fenolu służy do wyrobu następujących barwników:

1) kwasu pikrynowego,
2) brunatnéj farby fenolowéj,
3) des Grénat soluble,
4) koraliny i
5) azuliny.

Kwas pikrynowy. 1) Kwas pikrynowy jest trójnitrofenolem (czyli trójnitrojednooksybenzolem) składu:

$$C_6H_2\{^{(NO_2)_3}_{OH}$$

otrzymuje się działaniem kwasu azotnego na fenol, albo lepiéj za pomocą traktowania krystalicznego fenolosiarczanu sodu kwasem azotnym. Krystalizuje w żółte blaszki, trudno w zimnéj, łatwo rozpuszczalne we wrzącéj wodzie i w alkoholu. Topi się w 117° i wybucha przy prędkiém ogrzéwaniu. Używa się szczególniéj do farbowania na żółto, a w połączeniu z zieloną farbą anilinową (jodową), indygiem

lub błękitem pruskim do farbowania na zielono jedwabiu z wełny [1]). W połączeniu z alkaliami w nowszych czasach zaczęto go używać do wyrobu surogatów prochowych (np. proch pikrynowy, porówn. wyżéj).

We Francyi wyrabiają rocznie 80,000—100,000 kilogr. kwasu pikrynowego, który używają nietylko do farbowania, lecz także w bardzo znacznéj ilości i do wyrobu prochu pikrynowego. Z k w a s u t r ó j n i t r o k r e z y l o w e g o (trójnitrokrezolu) homologicznego z kw. pikrynowym, znajduje się w handlu sól amonijakalna, jako tak zwana *Victoriaorange* albo *Jaune anglais*. Jestto drobny czerwony proszek, rozpuszczalny w wodzie i używany do farbowania na żółto. Jak się zdaje obok trójnitrokrezolu prawie zawsze zawiera on dwunitrokrezol, który to ostatni można otrzymać działaniem kwasu azotawego na toluidynę. Kwas pikrynowy działaniem cyjanku potasu przechodzi na k w a s i z o p u r p u r o w y, a trójnitrokrezol na k w a s k r e z y l o p u r p u r o w y (v. S o m m a r u g a), których sole potasowe i amonowe tworzą b r u n a t n ą f a r b ę g r a n a t o w ą.

Brunatna farba fenolowa. 2) B r u n a t n a f a r b a f e n o l o w a (*Phénicienne*) jest farbnikiem otrzymanym przez R o t h a w r. 1865, używanym do farbowania jedwabiu i wełny, a tworzy się działaniem mięszaniny kwasu siarczanego i azotnego na fenol. Jestto bezpostaciowy proszek, mający być mięszaniną dwóch ciał, jednego żółtego (według B o l l e y a dwunitrofenolu $C_6H_3(NO_2)_2OH$) i drugiego czarnobrunatnego zbliżającego się do ciał humusowych.

Brunatna farba granatowa. 3) B r u n a t n a f a r b a g r a n a t o w a (*Grénat soluble*) wprowadzona obecnie do farbierstwa przez J. C a s t h e l a z a w Paryżu zamiast orseili, jest niczém inném, jak oddawna odkrytym przez H l a s i w e t z'a w Wiedniu izopurpuranem potasu, który otrzymuje się działaniem cyjanku potasu na roztwór kwasu pikrynowego. Według Z u l k o w s k y'e g o odczyn tu przebiega w następujący sposób:

$$\underset{\text{kwas pikrynowy}}{C_6H_2(NO_2)_3OH} + \underset{\text{cyjanek potasu}}{3KCN} + 2H_2O, \text{ dają:}$$

$$\underset{\text{izopurpuran potasu}}{C_8H_4KN_5O_6} + \underset{\text{amonijak}}{NH_3} + \underset{\text{węglan potasu.}}{K_2CO_3}$$

Ponieważ brunatna farba granatowa gwałtownie wybucha już przy słabém rozcieraniu, ztąd znajduje się w handlu pod postacią gęstwy (*en pâte*), którą dla zabezpieczenia od wysychania zarabiają z niewielką ilością gliceryny.

Koralina. 4) K o r a l i n a (auryna, paeonina) jest szkarłatno-czerwonym farbnikiem, który według H. F r e s e n i u s a w czystym stanie krystalizuje z wyskoku pod postacią poplątanych między sobą szkarłatno-czerwonych igiełek, świetnie błyszczących. Topi się w 156°, lecz D a l e i S c h o r l e m m e r utrzymują, że auryna otrzymywana przez nich nie topi się nawet przy 220°. Koralina nie rozpuszcza się w siarku węgla, bardzo mało w czystéj wodzie, w chloroformie i benzolu, łatwiéj w alkoholu i fenolu. Koraliną głównie nazywają produkt otrzymywany według metody K o l b a i S c h m i d t a, która jest następująca: 1 cz. kwasu szczawiowego, 1½ cz. fenolu i 2 cz. kwasu siarczanego stężonego ogrzéwają się w kąpieli olejowéj przez 5—6 godzin w 140°—150°. Otrzymany surowy pro-

---

[1]) Zamiast kwasu pikrynowego niewybuchającego, znowu w handlu pojawia się pikrynijan sodu, pod nazwą kwasu pikrynowego lub żółtéj farby anilinowéj. Związek ten jest wybuchającym i był już niejednokrotnie przyczyną nieszczęśliwych wypadków.

dukt wymywa się czystą wodą dla oddzielenia nadmiaru kwasu, suszy, proszkuje i ogrzéwa z amonijakiem do 150°. Następnie z otrzymanéj karminowo-czerwonéj cieczy strąca się farbnik kwasem solnym. Taka koralina jest w wodzie prawie nierozpuszczalną, lecz dosyć łatwo w alkoholu i roztworach węglanów alkalij.

W jakim stosunku znajduje się koralina do kwasu rozolowego odkrytego przez Runge'go, nie udało się jeszcze dotąd tego wyśledzić. Według H. Caro byłyby te obydwa ciała identycznemi. Kwas rozolowy $C_{20}H_{16}O_3$ powstaje z fenolu i krezolu (podobnie jak rozanilina z aniliny i toluidyny) według następującego równania:

$$C_6H_6O+2C_7H_8O=C_{20}H_{16}O_3+3H_2.$$

Według Caro i Wanklyna kwas rozolowy tworzy się także, jeżeli roztwór kwaśny fuksyny traktować azotanem potasu, a następnie otrzymane dwuazopołączenie rozłożyć kwasem solnym i wodą. Według H. Freseniusa koralina, otrzymana metodą Kolba i Schmidta, nie jest identyczną z koraliną, otrzymaną metodą Caro i Wanklyna i dlatego tę ostatnią H. Fresenius nazywa pseudokoraliną. H. Fresenius utrzymuje, że koralina Caro i Wanklyna nie posiada pierwotnie podanéj przez nich formuły, lecz $C_{26}H_{28}O_{10}$. Jednakże badania C. Graebego i Caro ostatecznie zdecydowały, że koralina czyli kwas rozolowy, otrzymywany z rozaniliny, posiada skład $C_{20}H_{16}O_3$, gdy dla auryny Dale i Schorlemmera przypada formuła $C_{20}H_{14}O_3$. Według metody Kolba i Schmidta podobnie jak z fenolu można téż otrzymywać czerwone farbniki z fenolu i anizolu. Według Kolba i Schmidta przy tworzeniu się koraliny głównym czynnikiem jest tlenek węgla, a według Dale i Schorlemmera powstawanie koraliny wyraża się równaniem:

$$3C_6H_5OH+2CO=C_{20}H_{14}O_3+2H_2O.$$

Według J. Grabowskiego budowa cząsteczkowa auryny Dale i Schorlemmera ma być:

$$\begin{array}{l} C-C_6H_4OH \\ \| > C_6H_3OH \\ C-C_6H_4OH. \end{array}$$

Gdy C. Graebe i Caro dla kwasu rozolowego z rozaniliny podają formułę:

$$C_6H_3OH\begin{array}{l} -CH_2-C_6H_4O \\ -CH_2-C_6H_4O \end{array}>$$

Jednakże zasługuje na szczególniejszą uwagę, że połączenie $C_{20}H_{15}O_3OH_2$ otrzymane przez C. Liebermana działaniem wody na rozanilinę, nie okazuje nic wspólnego z kwasem rozolowym. Auryna otrzymuje się w tenże sam sposób co i koralina Kolba i Schmidta, lecz przy temperaturze nie przechodzącéj 115°.

Czerwona farba fenolowa w najnowszych czasach opisywana przez Coquelicota, zapewne jest niczém inném, jak tylko jakąś odmianą koraliny.

Azulina. 5) Azulina (błękit fenylowy albo rozolowy). Ogrzéwając koralinę z olejem anilinowym otrzymuje się, według J. Persoz i Guinon-Marnas, błękitny farbnik, nazywany azuliną albo azuryną. Może być, że azulina jest niczém inném, jak zwyczajnym błękitem anilinowym.

6) Tu wspomnieć wypada o farbnikach ftaleinowych, otrzymywanych przez A. Bayera działaniem fenolu na bezwodnik ftalowy.

Farbniki nitrobenzolowe. Próbowano również i wprost z samego nitrobenzolu otrzymywać farbniki. Według Laurent i Castelaz otrzymuje się czerwony farbnik zwany erytrobenzyną, jeżeli 12 cz. nitrobenzolu, 24 cz. opiłek żelaznych i 6 cz. kwasu solnego pozostawić wzajemnemu na siebie działaniu przez 24 godzin przy zwyczajnéj temperaturze. Powstałą twardą żywicowatą massę wyciąga się wodą, a z roztworu farbnik strąca solą kuchenną. Farbnik otrzymany tym sposobem daje się używać do farbowania i drukowania i nawet ma zastępować (?) fuksynę.

III. *Farby naftalinowe* [1]).

Naftalina. Naftalin $C_{10}H_2$ odkrytym został w r. 1820 przez Gardena między produktami suchéj destylacyi węgla kamiennego. Późniéj bliższém zbadaniem naftalinu i jego połączeń zajmowali się Faraday, Laurent, A. W Hofmann, Fittig C. Graebe, M. Ballo, C. Liebermann, J. Grabowski i t. d. Według Berthelot naftalin można otrzymać syntetycznie, zastępując w benzolu dwa atomy wodoru przez dwie grupy acetylenowe:

$$\underset{\text{benzol}}{C_6H_6} - H_2 + 2\,\underset{\text{acetylen}}{C_2H_2} = \underset{\text{naftalin.}}{C_{10}H_8}$$

Nakoniec Aroncheim (1874 r.) otrzymał naftalin syntetycznie przez rozkład fenylbutylenu według wzoru:

$$C_6H_5C_4H_7 + Br_2 - (2\,BrH + H_2) = C_{10}H_8.$$

Naftalin przedstawia się pod postacią białych, bardzo cienkich rombowych blaszek krystalicznych, zapachu właściwego, cokolwiek przypominającego storaks, smaku palącego, stopiony krzepnie na olśniewająco-białą, krystaliczną massę, c. wł. 1,151. Topi się w 79°—80°, wrze w 216°—218° C. Jest nierozpuszczalny w zimnéj, bardzo mało we wrzącéj wodzie, łatwo rozpuszczalnym we wrzącym alkoholu, benzolu i eterze, w lotnych i tłustych olejach i w stężonym kwasie octowym. Z kwasem pikrynowym łączy się na ciało krystalizujące w piękne igły żółte. Działaniem kwasu azotnego przechodzi w kwas ftalowy, który znowu, zależnie od ilości odszczepionego od niego kwasu węglanego, może przechodzić w kwas benzoesowy [2]) lub benzol, to jest:

---

[1]) Porówn. M. Ballo, „Das Naphtalin und seine Derivate in Beziehung auf Technik und Wissenschaft“ Braunschweig, 1870 i prace Ad. Baeyera, Caro, Fischera i A. W. Hofmanna o barwnych ftaleinach w „Bericht. der deutsch. chem. Gesell.“ 1871—1875 i Wagnera „Jahresbericht“ 1871—1875.

[2]) Kwas benzoesowy, znajdujący dzisiaj rozległe zastosowanie, nie otrzymuje się już z żywicy benzoesowéj, lecz z moczu końskiego lub z naftalinu. Ten ostatni przeprowadza się w kwas ftalowy, a ten przez ogrzewanie z wapnem w benzoan wapnia, z którego za pomocą kwasu solnego, wydziela się kwas benzoesowy. Lub też naftalin przeprowadza się w imid kw. ftalowego $C_8H_5NO_2$, ten przez destylacyję z wapnem w benzonitryl C_7H_5N, który gotowany z ługiem sodowym przechodzi w benzoan sodu. Godnym uwagi jest przez Merza (1868 r.) otrzymany z cyjannaftylu kwas naftalino-karboksylowy $C_{11}H_8O_2$. Z powodu przeprowadzenia przez Emmerlinga i Englera kwasu benzoesowego w błękit indygowy, kwas ten nabrał znaczenia.

a) $C_6H_4(COOH)_2 - CO_2 = C_6H_5COOH$
kw. ftalowy — kw. benzoesowy;

b) $C_6H_4(COOH)_2 - 2CO_2 = C_6H_6$
kw. ftalowy — benzol.

Bezwodnik kwasu ftalowego $C_8H_4O_3$ z fenolem (podług Baeyera i Caro) daje oksyantrachinon:

$$C_8H_4O_3 + C_6H_6O = C_{14}H_2O_3 + H_2O$$
fenol — oksyantrachinon,

z kwasem oksyfenowym — alizarynę:

$$C_8H_4O_3 + C_6H_6O_2 = C_{14}H_8O_4 + H_2O$$
k. oksyfenowy — alizaryna,

z rezorcyną — fluorescynę:

$$C_8H_4O_3 + 2C_6H_6O_2 = C_{20}H_{12}O_5 + 2H_2O$$
rezorcyna — fluoresceina,

z której wyrabia się czterobromofluoresceina (eozyna).

Między pochodnémi połączenianiami benzolu i naftaliny istnieje wielka analogija nietylko pod względem ich składu i zachowania się w odczynach, lecz także i pod względem własności fizycznych; analogiczny skład okazuje się np. z następującego zestawienia:

benzol C_6H_6	naftalin $C_{10}H_8$
nitrobenzol $C_6H_5NO_2$	nitronaftalin $C_{10}H_7NO_2$
anilina $C_6H_5NH_2$	naftylamin $C_{10}H_7NH_2$
fenol C_6H_5OH	naftol $C_{10}H_7OH$
kwas benzoesowy C_6H_5COOH	kwas naftoesowy $C_{10}H_7COOH$
dwufenilometan $C_6H_5CH_2C_6H_5$	dwunaftylometan $C_{10}H_7CH_2C_{10}H_7$
rozanilina $C_{20}H_{19}N_3$	zasada czerw. farby naftalin. $C_{30}H_{21}N_3$.

Naftylamin czyli naftylijak $C_{10}H_9N$ otrzymuje się z naftalinu zupełnie w tenże sam sposób, jak anilina z benzolu, t. j. naftalin działaniem kwasu azotnego zamienia się na nitroftalin, a ten ostatni, według postępowania Béchampa, redukuje się na amidonaftalin t. j. naftylijak. Z takiéj zredukowanéj massy naftylijak można z łatwością odpędzić za pomocą przegrzanéj pary wodnéj (jak to okazał M. Balló 1870 r.). Naftylijak krystalizuje w białe igiełki, topi się przy 50° i wrze około 300° C. Ma smak ostry i gorzki i jest prawie nierozpuszczalnym w wodzie.

Z naftylijaku otrzymują się następujące farbniki:

1) żółta farba Martiusa,
2) czerw. farba magdalowa,
3) naftazaryna,
4) fijoletowa farba naftalinowa,
5) błękit naftalinowy.

Żółta farba Martiusa.

1) Żółta farba Martiusa (*Ganahlgelb*, żółta farba manchesterska, żółta farba naftalinowa, *Jaune d'or*) najpiérw otrzymana w r. 1856 przez R. Ganahla, a następnie przez Martiusa, bliżéj zbadana i zastosowana w przemyśle; jest wapniowém lub sodowém połączeniem dwunitronaftolu $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$. To połączenie otrzymuje się, jeżeli do roztworu chlorku naftylijaku tyle dodać azotanu sodowego, aby wszystek naftylijak przeszedł na chlorek dwuazonaftalinu; następnie dodaje się kwasu azotnego i ogrzéwa do zawrzenia. Wtedy dwunitronaftol osadza się pod postacią drobnych żółtych igiełek. Przemianę naftaliny na dwunitronaftol można wyrazić za pomocą następujących równań:

$$a)\ \underset{\text{naftylijak}}{C_{10}H_9N} + \underset{\text{kw. azotny}}{HNO_2} = \underset{\text{woda}}{2H_2O} + \underset{\text{dwuazonaftalina.}}{C_{10}H_6N_2}$$

$$b)\ \underset{\text{dwuazonaftalina}}{C_{10}H_6N_2} + \underset{\text{k. azotny}}{2NO_3H} = \underset{\text{azot}}{2N} + \underset{\text{woda}}{H_2O} + \underset{\text{dwunitronaftol.}}{C_{10}H_5(NO_2)_2OH}$$

Jednakże M. Ballò okazał, że dwunitronaftalin może się nawet tworzyć wprost działaniem kwasu azotnego na naftylijak. Według postępowania patentowanego przez Wichelhausa i Darmstädtera najłatwiéj otrzymuje się dwunitronaftol przez dorzucanie kwasu *a*) naftolosiarczanego do kwasu azotnego. Żółta farba Martiusa farbuje wełnę i jedwab' we wszystkich odcieniach, od cytrynowo żółtego aż do złoto-żółtego bez pomocy mordantu. Jednym kilogramem suchego wapniowego lub sodowego połączenia można zafarbować na kolor pięknie żółty około 200 kilogramów wełny. Jedną z najgłówniejszych zalet farby Martiusa jest ta, że daje się wyparzać, gdy kwas pikrynowy ulatnia się z parą wodną. W Anglii często jéj używają do otrzymywania odcieni farby Magenta.

Czarwona farba magdalowa.

2) Czerwona farba magdalowa (czerwona farba naftalinowa albo sedańska) [1]) $C_{30}H_{21}N_3$ odkryta przez Schiendla w Wiedniu r. 1867, a przez Duranda, Ch. Scheurer-Kestnera, A. W. Hofmanna i t. d. bliżéj podana, powstaje z naftylijaku przez wydzielenie z trzech jego cząstek, trzech cząstek wodoru:

$$3\,C_{10}H_9N - 3\,H_2 = C_{30}H_{21}N_3.$$

Na wielką skalę wyrób farby magdalowéj rozpada się na dwie fazy. W piérwszéj, działaniem kwasu azotawego naftylijak przechodzi w azodwunaftylodwunaftylijak, t. j.:

$$a)\ 2\,C_{10}H_9N + NO_2H = 2\,H_2O + C_{20}H_{15}N_3;$$

a w drugiéj fazie azodwunaftylodwunaftylijak $C_{20}H_{15}N_3$ (azodinaftyldiamin), działaniem naftylijaku przechodzi na czerwoną farbę magdalową i amonijak, t. j.:

$$b)\ \underset{}{C_{20}H_{15}N_3} + \underset{\text{naftylijak}}{C_{10}H_9N} = \underset{\text{cz. f. magdalowa.}}{C_{30}H_{21}N_3} + NH_3$$

Czerwona farba magdalowa znajduje się w handlu pod postacią czarno-brunatnego, niewyraźnie krystalicznego proszku, który jest chlorkiem zasady powyżéj

[1]) Czerwona farba magdalowa (wyrabiana przez A. Clavel w Bazylei) kosztuje jeszcze 133 talary za 1 funt cłowy, t. j. 1000 franków za 1 kilogram.

podanego składu. Co do mocy farbowania nie ustępuje fuksynie, a przechodzi ją swoją zadziwiającą trwałością. Z jodkiem metylu i etylu daje fijoletowe i niebieskie pochodne farbniki. Inna czerwona farba naftalinowa, odkryta przez Clavela (*Clavel's Roht*, czerwona farba Clavela) nie jest identyczną z czerwoną farbą magdalową, lecz tak co do jéj natury, jak i otrzymywania bardzo mało mamy danych.

Naftazaryna. 3) Naftazaryna (t. j. naftalinowa alizaryna) $C_{10}H_6O_4$ otrzymaną została w 1861 r. przez Rousina przez ogrzewanie dwunitronaftaliny z cynkiem i kwasem siarczanym. Surowy produkt ługuje się wrzącą wodą i filtruje, a z otrzymanego filtratu osadza się galaretowaty farbnik, który przemyty i wysuszony poddaje się sublimowaniu. Tym sposobem otrzymują czerwono-brunatne kryształy blasku metalicznego, trudno rozpuszczalne w wodzie, a łatwo w alkoholu na roztwór koloru czerwonego.

Naftazaryna w swojém zachowaniu się jako farbnik okazuje pewne podobieństwo do alizaryny, tylko odcienie kolorów są odmienne. Według poszukiwań C. Liebermanna naftazaryna jest dwutlenonaftochinonem i względnie naftalinu znajduje się w takim samym stosunku, jak alizaryna do antracenu:

$C_{10}H_8$	$C_{10}H_4O_2(OH)_2$
naftalin	naftazaryna
$C_{14}H_{10}$	$C_{14}H_6N_2(OH)_2$
antracen	alizaryna.

Fijoletowa i niebieska: farby naftalinowe. 4) i 5) Fijoletowa i niebieska: farby naftalinowe można otrzymywać różnemi sposobami, i tak np. przez fenylowanie, naftylowanie, metylowanie i etylowanie czerwonéj farby magdalowéj; daléj działaniem azotanu rtęci na naftylijak (Wilder), przez podstawienie wodoru w anilinie lub toluidynie grupą naftylową (J. Wolff już w r. 1867 otrzymał przepyszny błękit naftalinowy) z fuksyny i bromonaftalinu albo naftylijaku (M. Ballo). Nakoniec w najnowszych czasach Blumer-Zweifel i A. Kielmeyer zaczęli wytwarzać błękit anilinowy wprost dopiéro na materyjach bawełnianych i lnianych przez traktowanie ich naftylijakiem i chlornikiem miedzi albo chloranem potasu, t. j. za pomocą tych czynników, jakich się używa do wytwarzania czarnéj farby anilinowéj (patrz str. 846).

IV. *Farby ftaleinowe.*

Farby ftaleinowe. Działaniem kwasu ftalowego (kwasu ortoftalowego) $C_8H_6O_4$ albo $C_6H_4(COOH)_2$, na fenol, hydrochinon, kwas pyrogalusowy, kwas oksyfenowy i rezorcynę powstają t. z. ftaleiny, których wiele pochodnych są barwnikami. Związki te zostały odkryte przez Ad. Baeyera (1871—1875) i zbadane przez niego i H. Caro, Fischera i Grimma. Kwas ftalowy używa się tu jako bezwodnik $C_8H_4O_3$.

a) Bezwodnik ftalowy i fenol. Ogrzéwając 10 cz. fenolu, 5 cz. bezwodnika i 4 cz. stężonego kwasu siarczanego, powstaje najprzód ftaleina fenolu:

$$\underset{\text{bezw. kw. ftalowego}}{C_8H_4O_3} + 2\underset{\text{fenol}}{C_6H_6O} = \underset{\text{ftaleina}}{C_{20}H_{14}O_4} + H_2O$$

pod postacią białego proszku, który w ługu alkalij rozpuszcza się w przepyszny kolor fuksynowy. Przy dłuższém działaniu tworzy się oksyantrachinon.

Anizol ogrzewany z bezwodnikiem kwasu ftalowego i kwasem siarczanym zachowuje się podobnie. Oksyantrachinon jest (podług Baeyera i Caro) mięszaniną dwóch izomerów, z których jeden identyczny jest z oksyantrachinonem Graebe'go i Liebermanna (zob. „Anthracenfarben"), drugi zaś jest różny i zowie się erytrooksyantrachinon.

b) Bezwodnik ftalowy i kwas oksyfenowy. Ogrzéwając bezwodnik ftalowy z oksyfenowym i kwasem siarczanym, tworzy się ftaleina kwasu oksyfenowego, stojąca blizko (podług Baeyera) hematoksyliny. Przy 140° powstaje alizaryna $C_{14}H_8O_4$:

$$\underset{\text{bezw. ftal.}}{C_8H_4O_3} + \underset{\text{k. oksyfen.}}{C_6H_6O_2} = \underset{\text{alizaryna.}}{C_{14}H_8O_4} + H_2O$$

c) Bezwodnik ftalowy i hydrochinon. Hydrochinon i wszystkie związki, które z kwasem siarczanym przechodzą w hydrochinon lub sulfokwas jego, ogrzewane z bezwodnikiem ftalowym i kwasem siarczanym podług F. Grimma przechodzą we ftaleinę hydrochinonu, chinizarinę $C_{14}H_8O_4$:

$$C_8H_4O_3 + C_6H_6O_2 = C_{14}H_8O_4 + H_2O.$$

Chinizaryna jest izomerem alizaryny i bardzo do niéj podobna, lecz wobec zapraw glinowych i żelaznych zachowuje się inaczéj: zabarwia je z trudnością i inaczéj. Chinizaryna podług Ad. Baeyera i H. Caro tworzy się przy ogrzéwaniu chlorofenolu, bezwodnika ftalowego i kwasu siarczanego:

$$C_8H_4O_3 + \underset{\text{chlorfenol}}{C_6H_4Cl(OH)} = \underset{\text{chinizaryna.}}{C_{14}H_8O_4} + HCl$$

d) Bezwodnik ftalowy i kwas pyrogalusowy. Ogrzéwając 2 cz. kwasu pyrogalusowego z 1 cz. bezwodnika ftalowego do 200° C., tworzy się galeina (ftaleina kw. pyrogalusowego) $C_{20}H_{12}O_7$:

$$C_8H_4O_3 + 2\,\underset{\text{k. pyrogal.}}{C_6H_6O_3} = \underset{\text{galeina.}}{C_{20}H_{12}O_7} + 2\,H_2O$$

Galeina bardzo jest podobną do hemateiny, powstającéj z hematoksyliny. Przez ogrzéwanie ze stężonym kwasem siarczanym galeina przechodzi w błękitny barwnik—ceruleinę (*Coerulein*) $C_{20}H_{10}O_7$.

e) Bezwodnik ftalowy i rezorcyna. Ogrzéwając (podług Ad. Baeyera i Fischera) rezorcynę z bezwodnikiem ftalowym do 195°—200°, powstaje fluoresceina (ftaleina rezorcyny) $C_{20}H_{12}O_5$:

$$C_8H_4O_3 + 2\,\underset{\text{rezorcyna}}{C_6H_6O_2} = \underset{\text{fluoresceina.}}{C_{20}H_{12}O_5} + 2\,H_2O$$

Z alkoholu krystalizuje w drobne, ciemno-brunatne kryształy. Rozpuszczona w potażu i kwasem strącona, przedstawia się jako proszek ceglasto-czerwony. Roztwór jéj amonijakalny jest przepysznie zielony i charakteryzuje się bardzo wyraźną fluorescencyją.

Eozyna. Wielkiego znaczenia jest czterobromofluoresceina, $C_{20}H_8Br_4O_5$, zwana eozyną (od *Ἠως* jutrzenka), wyrabiana od lipca 1874 r. przez badeńską fabrykę aniliny i sody w Ludwigshafen nad Renem [1]).

Eozyna jest proszkiem brunatno-czerwonym, gdzieniegdzie blasku zielonego metalicznego; rozpuszcza się w wodzie, alkholu, roztwory charakteryzują się właściwą czerwieni magdalowéj fluorescencyją. Związek jéj z potasem jest barwnikiem. Strącona z niego za pomocą kwasu jest substancyją czerwono-ceglastego koloru, która rozpuszczona w kwasie octowym lodowatym krystalizuje. Z badań A. W. Hofmanna eozyna jest ftaleiną dwubromorezorcyny.

Otrzymuje się

a) za pomocą bromowania fluoresceiny:

$$\underset{\text{fluoresceina}}{C_{20}H_{12}O_5} + 4\,Br_2 = \underset{\text{eozyna;}}{C_{20}H_8Br_4O_5} + 4\,HBr$$

b) działaniem bezwodnika ftalowego na dwubromorezorcynę:

$$\underset{\text{dwubromorezorcyna}}{2\,C_4H_4Br_2O_2} + C_8H_4O_3 = \underset{\text{eozyna}}{C_{20}H_8Br_4O_5} + 2\,H_2O$$

Kolory, jakie nadaje eozyna wełnie i jedwabiowi, podobne są do barw kartaminu i safraniny, szkoda, że od światła zmieniają się dosyć łatwo.

V. *Farby antracenowe* [2]).

Farby antracenowe. Antracen (*Paranaphtalin, Photen*) $C_{14}H_{10}$ znajduje się w ilości 0,75 – 1,0 proc. między produktami suchéj destylacyi węgla kamiennego. Odkryty został przez J. Dumasa r. 1831, lecz dopiéro C. Graebe i C. Liebermann w r. 1869 zastosowali go do wyrobu czerwonéj farby antracenowéj, czyli sztucznéj alizaryny. Antracen znajduje się w ostatnich produktach suchéj destylacyi węgla kamiennego, a szczególniéj w owych gęstych produktach, które pod nazwą *Green Grease* dawniéj w Anglii często używano, jako smołę do smarowania. Takie *Green Grease* składają się z ciężkich olejów, niewielkiéj ilości naftaliny i około 20 proc. antracenu; przez centryfugowanie i mocne prasowanie otrzymuje się z nich surowy antracen (zawierający około 60 proc. czystego antracenu), który oczyszcza się przez traktowanie ligroiną (na gorąco), centryfugowanie, topienie i sublimowanie.

Antracen przedstawia małe, blaszkowate kryształy, bez smaku i zapachu p. t. 215°, destyluje powyżéj 360° bez zmiany, rozpuszcza się bardzo mało w alkoholu i benzolu, łatwiéj w siarku węgla; z kwasem pikrynowym tworzy połączenie występujące pod postacią rubinowo-czerwonych kryształów, działaniem ciał utleniających przechodzi na antrachinon (*Oxantracen, Oxyphoten*) $C_{14}H_8O_2$, który następnie drogą pośrednią daje się przeprowadzić w alizarynę (dwutlenoantrachinon, *Anthracenroth, Alizapurin*) $C_{14}H_8O_4$ t. j. $C_{14}H_6O_2(OH)_2$. Jakkolwiek v. Wartha okazał

---

[1]) Porównaj prace Ad. Baeyera i A. W. Hofmanna nad eozyną: „Berichte der deuts. chem. Gesell.“ 1875, p. 621145.

[2]) Porówn. G. Auerbach: „Das Anthracen und seine Derivate“ Berlin, 1873.

(1870 r.), że antrachinon może przechodzić na alizarynę nawet wprost już przez samo utlenianie, to jednakże w praktyce zawsze jeszcze oddają piérwszeństwo drodze pośredniéj.

Według pierwotnéj metody antrachinon otrzymany z antracenu działaniem ciał utleniających, jak np. kwas azotny, zamieniano przez bromowanie na dwubromoantrachinon $C_{14}H_8O_2Br_2$, a ten ostatni przez ogrzewanie między 180°—200° C. ze stężonym roztworem potażu gryzącego lub sody na alizarynian potasu, z którego, za dodaniem kwasu solnego, opada alizaryna:

a) $C_{14}H_{10} + 3\,O_3 = C_{14}H_8O_2 + OH_2$
antracen — antrachinon;

b) $C_{14}H_8O_2 + 2\,Br_2 = C_{14}H_6Br_2O_2 + 2\,BrH$
antrachinon — dwubromo-antrachinon;

c) $C_{14}H_6Br_2O_2 + 4\,KHO = C_{14}H_6K_2O_4 + 2\,BrK + 2\,H_2O$
alizarynian potasu;

d) $C_{14}H_6K_2O_4 + 2\,ClH = C_{14}H_6O_2(OH)_2 + KCl$
alizaryna.

Według innéj metody, przez ogrzewanie antrachinonu z kwasem siarczanym c. wł. 1,84 do temp. 260° otrzymuje się kwas antrachinodwusiarczany, który zobojętnia się węglanem wapnia, filtruje od gipsu; węglanem sodowym sól wapienną przemienia na sól sodową, filtruje od strąconego węglanu wapnia, filtrat odparowywa do suchości, a pozostałą sól sodową zamienia na alizarynian sodu przez ogrzewanie z sodą gryzącą. Następnie alizarynę jak zwykle strąca się kwasem solnym.

To otrzymywanie alizaryny objaśnia równanie:

a) $C_{14}H_8O_2 + 2\,SO_4H_2 = C_{14}H_6O_2(SO_2OH)_2 + 2\,H_2O$
antrachinon — k. siarczany — k. antrachinodwusiarczany;

b) $C_{14}H_6O_2(SO_2ONa)_2 + 2\,NaOH = C_{14}H_6O_2(OH)_2 + 2\,NaSO_3$
antrachinodwusiarczan sodu — soda gryząca — alizaryna — oboj. siarkon sodu.

Według innéj metody, obecnie ogólnie przyjętéj, obchodzi się otrzymywanie antrachinonu. W tym celu przez ogrzewanie antracenu ze stężonym kwasem siarczanym (4 cz.) otrzymuje się kwas antracenodwusiarczany $C_{10}H_8(SO_2OH)_2$, który rozciéńcza się wodą i traktuje ciałami utleniającemi (brausztajnem, dwutlenkiem ołowiu, kw. chromnym, kw. azotnym i t. d.), a otrzymany tym sposobem kw. antracenodwusiarczany uwalnia od nadmiaru kwasu siarczanego (a w danym razie i manganu) przez przesycenie wapnem, filtruje, osad prasuje, a filtrat rozkłada węglanem sodu, filtruje od osadzonego węglanu wapnia, odparowywa do suchości i daléj jak zwykle przez topienie ze sodą żrącą traktuje.

Nie ulega wątpliwości, że nietylko znajdą się inne jeszcze sposoby do przemiany antracenu na alizarynę, lecz prędzéj czy późniéj będziemy mogli z innych węglowodorów suchéj destylacyi węgla kamiennego (np. acetylen, benzol, ksylol, toluol, naftalina) otrzymywać antracen i alizarynę [1]).

---

[1]) To przypuszczenie autora w części zostało już spełnioném, albowiem A. Baeyerowi i jego uczniom udało się syntetycznie otrzymać z ciał benzolowych nietylko połączenia izo-

Na polu fabrycznego wyrobu sztucznéj alizaryny, oprócz Ad. Streckera (1865 r.) i A. Kekulego (1868 r.), którzy piérwsi w tym kierunku pracowali, a następnie wynalazców C. Graebego i Liebermanna (1868 r.) jeszcze wielkie zasługi położyli J. Gessert (w Elberfeld), Brönner i Gutzkow (w Frankfurcie nad Menem), Brüning (w Höchst), Greiff (w Kolonii), Perkin (w Londynie) i t. d. Rozwój fabrycznego wyrobu sztucznéj alizaryny stanowi jedną z najpiękniejszych kart w historyi chemii technicznéj i prawdopodobnie w niedalekiéj przyszłości wywoła śmiertelną konkurencyją uprawie marzanny i wyrobowi jéj farbników. W obecnéj chwili sztuczne farbniki alizarynowe nie są jednak w możności konkurowania z naturalnémi farbnikami marzanny. W Niemczech obecnie jest do 12 fabryk alizaryny, we Francyi i w Anglii tylko 1. Ogólna produkcyja wynosiła 22,000 cntr. wartości 12 mil. marek, z tych 15,000 cntr. na Niemcy, a około 6,000 cntr. na Anglię przypada. W 1874 r. produkcyja alizaryny doszła do 18—21 mil. marek, a w 1876 r. podobno wystarczyła potrzebom farbierni.

VI. *Farbniki z cynchoniny.*

Farbniki cynchonlnowe. Do farbników smołowych wypada nam dołączyć jeszcze farbniki z pewnych alkaloidów, a mianowicie z cynchoniny otrzymywanéj w wielkich ilościach, jako uboczny produkt przy otrzymywaniu chininy. Cynchonina, poddana przepędzaniu z nadmiarem sody gryzącéj ulega rozkładowi, przyczém otrzymuje się około 65 proc. surowéj chinoliny (oleju chinolinowego), która jest mięszaniną siedmiu homologicznych amonijaków:

chinoliny	C_9H_7N
lepidyny	$C_{10}H_9N$
kryptydyny albo dispoliny	$C_{11}H_{11}N$
pentahiroliny	$C_{13}H_{15}N$
izoliny	$C_{14}H_{17}N$
ettidiny	$C_{15}H_{19}N$
walidyny	$C_{16}H_{21}N$

Lepidyna stanowi główną część składową. Ogrzéwając oléj chinolinowy z jodkiem amylu otrzymujemy połączenie obydwóch (jodek amylolepidynu), z którego działaniem sody gryzącéj tworzy się przepyszny niebieski farbnik—cyjanin czyli błękit lepidynowy albo chinolinowy $C_{30}H_{39}N_2J$. Cyjanin tworzy kryształy blasku metaliczno-zielonego ze żółto-złotym odblaskiem, trudno rozpuszczalne w wodzie, a łatwo w alkoholu. Tworzenie się cyjaninu można wyrazić za pomocą następujących równań:

a) $C_{10}H_9N + C_5H_{11}J = C_{15}H_{20}NJ$
lepidyna jodek amylu jodekamylolepidynu;

b) $2\,C_{15}H_{20}NJ + NaOH = C_{30}H_{39}N_2J + NaJ + H_2O$
jodek amylolepidynu s. gryząca cyjanin.

---

meryczne z alizaryną, ale i ją samą, a mianowicie działaniem kwasu ftalowego na chinon—chinizarynę, na pyrokatechin - alizarynę. Również Söhnhofer i Barth z kwasu paraoksybenzoesowego otrzymali izoalizarynę, a Kekule i Franchimont z kwasu benzoesowego—antrachinon i t. d. (Przyp. J. Grabowskiego).

VII. *Farbniki z rezorcyny.*

Farbniki rezorcynowe. Rezorcyna (paradioksybenzol) $C_6H_6O_2$ odkryta przez Hlasiwetza i Barth a, tworzy się działaniem roztopionych alkalij na rozmaite żywice, jak również na wyciągi drzew farbierskich. Otrzymuje się także za pomocą téj saméj reakcyi z benzolodwusulfo, z fenolodwusulfokwasu i podług Körnera z parajodofenolu. Krystalizuje w słupy trójklinoedryczne, topi się w 99° a wrze przy 271°, rozpuszcza się w wodzie i ma smak słodki. Działaniem kwasu azotawego tworzą się podług Weselsky'ego prześlicznie zabarwione pochodne, które jeżeli się uda tanio z fenolu rezorcynę otrzymywać, znajdą w technice zastosowanie obok farb anilinowych. Przy ogrzéwaniu z bezwodnikiem ftalowym w 195° tworzy się podług A. d. Baeyera fluoresceina $C_{20}H_{12}O_5$, która traktowana bromem daje eozynę $C_{20}H_8Br_4O_5$ (czterobromofluoresceinę), szkarłatnie czerwony farbnik, znajdujący zastosowanie (porówn. str. 855). Dotąd otrzymane czerwone, fijoletowe i niebieskie farbniki są następujące:

dwuazorezorcyna . .	$C_{18}H_{12}N_2O_6$
„ rezorufina .	$C_{36}H_{18}N_4O_9$
czteroazorezorcyna .	$C_{18}H_6N_7O_{15}$
„ rezorufina .	$C_{36}H_6N_6O_9$
fluoresceina . . .	$C_{20}H_{12}O_5$
eozyna	$C_{20}H_8Br_4O_5$.

VIII. *Farbniki z kwasu moczowego.*

Farbniki kwasu moczowego. Jednym z licznych produktów kwasu moczowego jest kwas purpurowy, $C_8H_5N_5O_6$, którego sól amonowa, mureksyd, powszechnie jest znaną. Otrzymuje się działaniem kwasu azotnego na kwas moczowy i nasycaniem po odparowaniu amonijakiem. Krystalizuje w blaszki zielonego metalicznego koloru, które się rozpuszczają w wodzie, barwiąc roztwór silnie purpurowo. Otrzymywany na wielką skalę składa się z mureksydu, azotanu amonu i brunatnego ciała i zowie się *murexide en pâte* (*purpurcarmin*). Jestto farbnik bardzo podzielony 1 cz. mureksydu zabarwia 1000 cz. wody bardzo silnie. Farba ta nie zmienia się od światła, wrażliwą jednakże jest na kwas siarkawy. Dzisiaj wyszła z użycia z powodu wprowadzenia farb anilinowych.

IX. *Farbniki merkaptanowe.*

Farbniki merkaptanowe. W 1874 roku E. Croisant i L. Bretonière (w Lavalle) ogrzéwając trociny, kléj, mączkę i t. p. z ługiem sodowym i siarką [1]), otrzymali farbniki powyższe. Czarna massa zapachu merkaptanowego rozpuszcza się w wodzie łatwo, barwiąc ją czarno-brunatno i zielono brunatno. Sole metaliczne barwią roztwór czarno, lub brunatno. Podług badań O. Witta (1874 r.) farbniki merkaptanowe są solami alkalij bardzo złożonych kwasów merkaptanowych. E. Kopp zauważył, że podobne farbniki otrzymać można z węglistéj pozostałości od przepalenia do czerwoności octanu sodu z siarką.

---

[1]) Jahresbericht, 1874, p. 888.

B. Farbniki z ciał roślinnych i zwierzęcych.

Czerwone farbniki.

Czerwone farbniki krapowe.

Krap jest korzeniem rośliny trwałéj z rodzaju marzanny (*Rubia tinctorum* w południowéj i środkowéj Europie, *R. peregrina* na Wschodzie, *R. munigsta* albo *mungeet* w Indyjach wschodnich i w Japonii), rosnącéj w południowéj Europie i w Azyi. Takie korzonki mają długości od 10—25 ctm., są mało gałęziste i cokolwiek grubsze jak pióro; są pokryte brunatną skórką, lecz wewnątrz są żółto-czerwone. Znajdują się w handlu jużto bez kory i włókienek korzonkowych, już też zmielone na gruby czerwono-żółty proszek, właściwego silnego zapachu. W tym stanie należy go przechowywać starannie, ochraniając od światła i powietrza. Najlepszy gatunek krapu, pod nazwą lizari albo alizari jest niemielony i pochodzi z Lewantu (Smyrna i Cypr). Krap holenderski bywa łuskany (*geschält*, *beraubt*), czyli nagi, jeżeli został pozbawiony swéj wierzchniéj kory, lub nawet samej części wewnętrznéj, a nie łuskany czyli pełny (*ungeschäl*, *anberaubt*), jeżeli był mielony bez oddalania naskórka. Najwięcéj krapu pochodzi z Alzacyi (Strassburga, Hagenau, Geisselbrunn) i z Prowancyi (Avignon). Pod nazwą krapu mułowego (*Mullkrapp*) znane są najgorsze jego gatunki z kurzu i różnych odpadków. Korzenie marzanny oprócz farbników zawierają jeszcze znaczne ilości cukru [1]). Kiedy dawniéj przyjmowano znajdowanie się w korzeniu marzanny niemniéj jak pięć farbników, z nowszych doświadczeń wypada, że świéże korzenie marzanny nie zawierają więcéj, jak tylko dwa farbniki, t. j. kwas ruberytrynowy (dawniéj nazywany ksantynem) i purpurynę. Kwas ruberytrynowy działaniem szczególniejszego ciała azotowego, zawartego w krapie, rozpada się (według Rochledera) na właściwy farbnik krapu, t. j. alizarynę i cukier:

$$\underset{\text{kw. ruberytrynowy}}{C_{26}H_{28}O_{14}} + \underset{\text{woda}}{2H_2O} = \underset{\text{alizaryna}}{C_{14}H_8O_4} + \underset{\text{cukier.}}{2C_6H_{12}O_6}$$

C. Graebe i C. Liebermann pierwsi okazali, że alizaryna jest połączeniem antracenowém, a mianowicie, że jest dwutlenoantrachinonem, składu $C_{14}H_6O_2(OH)_2$. Chemikom tym udało się, jak to już wyżéj było wspomianém, otrzymać alizarynę sztucznie (1869 r.) z antracenu, a w końcu 1874 r. A. Baeyer i H. Caro otrzymali ją działaniem kwasu ftalowego na pyrokatechinę. Sama alizaryna jest żółtego koloru, lecz alkaliami i ziemiami barwi się na czerwono. Znajdujące się w krapie obok alizaryny jeszcze drugie czerwone ciało purpuryna czyli rubiacyna (trójtlenoantrachinon składu $C_{14}H_5O_2(OH)_3$) [2]) samo przez się nie farbuje, lecz w połączeniu z alizaryną zachowuje się bardzo użytecznie przy farbowaniu. W Rubia mungista obok purpuryny znajduje się mungistyna $C_{16}H_{12}O_6$.

Laka krapowa.

Laka krapowa jest połączeniem alizaryny i purpuryny z zasadowémi solami glinu. Chcąc ją otrzymać, wymyty krap ługuje się roztworem ałunu, a z otrzymanego ługu strąca się farba węglanem sodu lub boraksem, przemywa wodą i suszy.

---

[1]) W. Stein (1869 r.) w świeżych korzeniach marzanny znalazł do 8% cukru.

[2]) Podług de Laland e'a (1874 r.) jest ona poprostu produktem utlenienia alizaryny, jak również chinizaryny (A d. Baeyer, H. Caro).

Kwiat krapowy. Tak zwany kwiat krapowy (*fleur de garance*) otrzymuje się przez przemywanie i przefermentowanie mielonego krapu; używa się on tak samo jak i krap, nad którym posiada tę wyższość, że przy obniżeniu temperatury kąpieli farbierskiéj nic nie traci na swéj mocy. Przemywanie krapu zdaje się, że usuwa ciało (pektynowe?), które w takich warunkach stawałoby się nierozpuszczalném.

Azala. Ługując krap wrzącym alkoholem metylowym, po odfiltrowaniu takiego ługu i dodaniu wody destylowanéj, otrzymuje się żółty osad, który przemywa się wodą i suszy. Jestto tak zwana azala (*Azale*, od azala arabskiéj nazwy krapu), proponowana we Francyi do farbowania. Prawdopodobnie azala jest niczém inném jak surową alizaryną i od kilku lat znajduje się w handlu pod nazwą pinkofiny.

Garancyna. Garancyna (tak zwany węgiel krapowy) jest przetworem krapowym, który zawiera więcéj głównie działających przy farbowaniu składowych części krapu i więcéj rozpuszczalnych. Otrzymuje się przez ogrzéwanie delikatnie zmielonego krapu z $^1/_2$ cz. kwasu siarczanego stężonego i 1 cz. wody. Temperatura nie powinna przechodzić 100°, a czas ogrzéwania—1 godziny. Pozostałą massę wymywa się od kwasu, prasuje i suszy. Działaniem kwasu siarczanego szkodliwie działające ciała zostają zniszczone i przez wymywanie wodą oddalone, a w osadzie pozostają farbniki z innémi ciałami organicznemi, na wpół już zwęglonemi. Przecięciowo można przyjąć, że 1 cz. garancyny zastępuje 3—4 cz. krapu.

Garanceux. Po otrzymaniu z krapu barwników pozostałość traktuje się $^1/_3$ cz. (co do wagi) kwasu siarczanego stężonego, wymywa następnie i suszy. Taka fałszywa garancyna nazywa się garanceux i naturalnie co do mocy farbowania stoi znacznie niżéj od prawdziwéj.

Koloryna. Ciało znane w handlu pod nazwą koloryny jest alkoholowym wyciągiem garancyny, odparowanym do suchości, a składa się głównie z alizaryny, purpuryny, tłuszczu i innych ciał składowych krapu, rozpuszczalnych w alkoholu. Od kilku lat E. Kopp otrzymuje czyste farbniki krapowe przez ługowanie krapu wodnym roztworem kwasu siarczanego. Takie przetwory, dziś już dosyć powszechnie używane, odróżniają jako: 1) zieloną alizarynę (*Alizarine verte*) otrzymywaną w ilości około 3 proc. z krapu alzackiego i zawierającą oprócz alizaryny jeszcze jakieś zielone żywicowate ciało; 2) żółtą alizarynę (*Alizarine jaune*), z któréj zielone ciało zostało oddaloném i 3) purpurynę i kwiat krapowy. Siła farbowania purpuryny jest 10 razy tak wielką jak krapu, a zielonéj i żółtej alizaryny 32—36 razy, względnie do krapu. Na wielką skalę z dobrego krapu otrzymują:

purpuryny	1,15 proc.
zielonéj alizaryny . .	2,50 „
żółtéj alizaryny . .	0,32 „
kwiatu krapowego .	39,00 „

Czerwonodrzew. Nazwą czerwonodrzewiu albo drzewa brazylijskiego czyli pospoliciéj brazylii, oznaczają rozmaite drzewa z rodzaju *Caesalpinia*, używane do farbowania na czerwono. Najlepszy gatunek stanowi drzewo fernambukowe z *Caesalpinia brasiliensis s. crista*, zewnątrz żółto brunatne, wewnątrz jasno-czerwone, ciężkie i dosyć twarde. Rośnie najobficiéj w okolicach miasta Fernambuco w Brazylii i znajduje się w handlu, jużto zmielone, jużto w szczapach i kłodach. Gorszym gatunkiem jest już drzewo sapanowe (*C. Sapan*) rosnące w Japonii; jeszcze mniéj wartém jest drzewo limajskie, albo nicaragua (*Bois de Ste. Marthe*, *C. echinata*) i drzewo

brazyleckie (*Brasiletholz*, *C. vesicaria*). Te wszystkie drzewa zawierają farbnik brazylinę, który według Bolleya jest ciałem krystalizującém w bezbarwne igiełki, składu $C_{22}H_{20}O_7$; jego roztwór wodny działaniem powietrza, a szczególniéj przy wrzeniu w obecności alkalij barwi się karminowo-czerwono. Za pomocą czerwonodrzewia otrzymują się barwy pięknie czerwone, lecz nie trwałe [1]). Prócz tego używają go do wyrobu laku kulowego, jakkolwiek w tym ostatnim razie często bywa zastępowaném czerwonémi i fijoletowémi farbami smołowémi.

Drzewo sandałowe. Drzewo sandałowe (*Santelholz*, *Koliaturholz*) znajduje się w handlu, jako żółte i czerwone. Czerwone pochodzi z *Pterocarpus Santalinus*, drzewa rosnącego na Ceylon i w Indyjach wschodnich. Przychodzi w szczapach budowy prostowłóknistéj, na zewnątrz czerwonych—wewnątrz znacznie jaśniejszéj barwy. Farbnik, znajdujący się w drzewie sandałowém, jest żywicowatéj natury i nazywa się santaliną. Według poszukiwań H. Weidela (1869 r.), santalina powstaje w drzewie sandałowém przez utlenianie się bezbarwnego ciała składu $C_8H_6O_3$ zwanego santalem. Drzewo sandałowe używa się do wyrobu lakierów kolorowych, politury na meble, do farbowania wełny na brunatno, skór na czerwono, do proszku do zębów i t. d. Taki sam barwnik znajduje się w drzewie z *Baphia nitida* (*Barwood* albo *Camholz*) rosnącém w Afryce. To drzewo ma zawierać do 23 proc. sandaliny, gdy drzewo sandałowe zawiera go tylko 16 proc.

Saflor. Saflor składa się z suszonych liści rośliny saflorowéj (*Carthamus tinctorius*, *Färbedistel*, oset farbierski) ostowatéj (z familii *Synantheren*), uprawianéj w Egipcie, Indyjach wschodnich, w południowéj Europie, a nawet i w Niemczech. Saflor zawiera dwa farbniki, jeden czerwony (kartaminę) nierozpuszczalny w wodzie i drugi żółty rozpuszczalny w wodzie. Im mniéj saflor zawiera nasion, plew etc., im bardziéj jest ciemno-czerwonym, tym jest lepszym. Kartamina ($C_{14}H_{16}O_7$, *Rouge végétale*) otrzymuje się następującym sposobem: surowy saflor ługuje się bardzo rozcieńczonym roztworem węglanu sodu, następnie w takim ługu zanurzają się włókna bawełniane i węglan sodu zobojętnia się kwasem octowym albo rozcieńczonym kwasem siarczanym. Włókna zabarwione na czerwono wydobywają się, myją się, wytrawiają się rozcieńczonym roztworem węglanu sodu, a następnie z tak otrzymanego ługu farbnik strąca się kwasem. Otrzymany osad przemywa się, zbiera na talerze i suszy (*Teller*, *Tassenroth*). Kartamina przedstawia się pod postacią cienkich łupinek, w świetle odbitém koloru złotozielonego, a w świetle załamaném—czerwonego. Kartamina oczyszczona przez powtórne rozpuszczenie i strącenie nazywa się karminem saflorowym. Kartamina utarta z proszkiem talkowym używa się jako róż. Saflor używa się do farbowania jedwabiu, lecz czerwona farba otrzymywana tym sposobem jest bardzo nietrwałą.

Koszenila. Koszenila (*Cochenile*, *Nopal-Schildlaus*) składa się z wysuszonych samiczek pewnego rodzaju czerwca (*Coccus cacti*), znajdywanych na różnych gatunkach kaktusów, a mianowicie na kaktusie koszenilowym (*Nopalpflanze*) i na *Cactus opuntia*. Prócz tego koszenila bywa hodowaną w umyślnych do tego

---

[1]) Czerwonodrzewia używają do wyrobu atramentu czerwonego. W tym celu 250 grm. czerwonodrzewia, 30 grm. ałunu i 30 grm. kamienia winnego gotuje się z 2-ma litrami wody tak długo, dopóki ciecz nie zagęści się do objętości 1 litra, a następnie do odlanéj cieczy dodaje się 30 grm gumy arabskiej i 30 grm. białego cukru lodowatego. Jeszcze ładniejszy i trwalszy atrameet otrzymuje się, jeżeli 2 decigramy (4 grany) karminu rozpuścić w 15 grm. amonijaku, a następnie dodać do tego 1 grm. (18 granów) gumy arabskiéj, rozpuszczony w 50 gr. wody. Obecnie czesto robią czerwony atrament przez dodawanie gumy i ałunu (w niewielkiéj ilości) do roztworu fuksyny, albo nawet przez rozpuszczenie auryny (kw. rozolowego) w węglanie sodu.

plantacyjach w Meksyku, Ameryce Środkowéj, Algierze, na przylądku Dobréj Nadziei. Męzkie zwierzątka są skrzydlate, żeńskie bezskrzydłe. Zbieranie samiczek odbywa się po ich spółkowaniu, co miéwa miejsce dwa razy do roku. Zabijanie dokonywa się za pomocą gorącéj pary wodnéj lub przez ogrzéwanie w piecu. Zwykle odróżniają dwie odmiany t. j. koszenilę wyborową albo mestykę (*Mestica*), zbieraną z umyślnie do tego hodowanego kaktusu koszenilowego szczególniéj w Mestek w prowincyi Honduras, i koszenilę leśną, albo dziką, zbieraną z kaktusów dziko rosnących; ta ostatnia odmiana jest gorszą i znajduje mniejsze zastosowanie. Koszenila przedstawia drobne, ciemno-brunatno-czerwone, pokurczone ziarna, na spodzie których można jeszcze do pewnego stopnia rozeznać budowę zwierzątek. Niekiedy bywają one pokryte białawym nalotem, lecz często bywają także błyszczące i czarne. Taka biała powłoczka jaką koszenili bardzo często nadają sztucznie za pomocą talku, kredy lub bieli ołowianéj, według poszukiwań mikroskopowych w stanie naturalnym jest wydzieliną zwierzęcą i przedstawia się pod postacią pokurczonych cylinderków jednakowego przecięcia. W koszenili znajduje się właściwy kwas (karminowy), który działaniem rozcieńczonego kwasu siarczanego i niektórych innych czynników rozpada się na czerwień karminową (*Carminroth*, karmin) i dekstrozę:

$$\underset{\text{kw. karminowy}}{C_{17}H_{18}O_{10}} + 3H_2O = \underset{\text{karmin}}{C_{11}H_{12}O_7} + \underset{\text{dekstroza.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Karmin w części znajduje się już gotowy w koszenili obok kwasu karminowego. Karmin do użytku technicznego otrzymuje się następującym sposobem: po wyługowaniu koszenili wrzącą wodą, ług klaruje się i odléwa. Następnie do tego ługu dodaje się ałunu, a powstały osad po kilku godzinach zbiéra się, przemywa i suszy. Albo téż sproszkowaną koszenilę ługuje się węglanem sodu, do otrzymanego ługu dodaje się białka, a następnie rozcieńczonego kwasu. Osad tym sposobem otrzymany, po przemyciu suszy się w 30° C. Jestto najlepsza odmiana karminu: gorsze odmiany (laka karminowa) otrzymują się przez strącanie węglanem sodu roztworu koszenili, zawierającego ałun. Te odmiany są tym niższéj wartości, im więcéj glinki zawierają.

Lac-Dye. Pod nazwą lac-dye, albo laki farbierskiéj znanym jest czerwony farbnik, którym można farbować równie pięknie i trwało, jak i koszenilą. Żyjący w Indyjach czerwiec lakowy (*Coccus laccae, Lackschildlaus*) nakłówa gałęzie rozmaitych drzew figowych, te ostatnie skutkiem tego wydzielają z siebie mléczny sok, który zakłówające czerwce obléwa i utwardnia. Skutkiem tego taka żywica jest zabarwiona farbnikiem czerwonym, zawartym w zwierzątkach. Z takiéj żywicy sam farbnik wyciąga się węglanem sodu, a następnie strąca ałunem. Ten farbnik nie wiele się różni od koszenili również jak i otrzymywany z *Coccus ilicis*, *Coccus polonicus* i *Coccus fabae*. Te ostatnie gatunki zawierają jednak wiele tłuszczu, który w części można oddalić przez prasowanie.

Orsela i persio. Pod nazwami orseli, persio i kudbearu pojmujemy gęstawe massy czerwonych farbników, otrzymywanych z różnych mchów, jak np.: *Rocella tinctoria*, *R. fuciformis*, *R. Montagnei*, *Usnea barbata*, *U. florida*, *Lecanora parella*, *Unceolaria scruposa*, *Ramalina calicaris*, *Gyrophora pustulata* i t. d. Te mchy ucierają się na proszek, zarabiają moczem i poddają gniciu. Węglan amonu, powstały przy gniciu, działa na kwasy znajdujące się w gnijących mchach, a mianowicie kwas lekanorowy, *a* i *b* orselowy, erytrynowy, gyroforowy, ewernowy, usninowy i t. d., i zamienia je na orcynę, t. j. dwutlenometylobenzol. Przy téj reakcyi następuje uwodnienie lub odwodnienie i wydzielenie kwasu węglanego; orcyna

znów przybiera azot i tlen i przechodzi w orceinę, którą wypada uważać jako właściwy farbnik orselowy [1]). Orseina przedstawia czerwonawą gęstwę, właściwego fijołkowego zapachu i alkalicznego smaku. Przed poznaniem farb anilinowych, orceinę głównie otrzymywano w Anglii i Francyi z mchów zbieranych po części na wyspach Kanaryjskich i w Pirenejach, a po części także i sprowadzanych z dolnéj Kalifornii, Lima i Valparaiso. P e r s i o, k u d b e a r jest prawie tym samym produktem, co i orsela. Dawniéj otrzymywano go w Szkocyi z tamtejszych mchów, a następnie przygotowywano go w znaczniejszych ilościach w Niemczech (Stuttgard), we Francyi, w Anglii i t. d. Przedstawia się jako czerwono-fijoletowy proszek. Przed dwoma laty pojawiły się w handlu dwa przetwory orselowe, zawierające farbnik w stanie nierównie większéj czystości, a mianowicie k a r m i n o r s e l o w y i p u r p u r a o r s e l o w a (*Pourpre française*). Czerwone i fijoletowe farbniki z mchów od czasu rozwinięcia się wyrobu farb anilinowych nie mają już dawnego swego znaczenia.

Mniéj ważne czerwone farbniki. Z pomiędzy farbników czerwonych mniejszego znaczenia, ważniejsze są: z korzenia *Anchusa tinctoria*, z k r w i s m o c z é j (z *Dracaena draco*,) c z e r w o n a f a r b a h a r m a l o w a z nasion z *Peganum Harmala*, c a r a j u r u (*Chicaroth*) z liści z *Bignonia chica*, drzewa rosnącego w Venezueli i k a r m i n p u r p u r o w y, albo m u r e k s y d (purpuran amonu $C_8H_5N_5O_6NH_3$), otrzymywany z kwasu moczowego działaniem ciał utleniających (np. kwasu azotnego), a następnie amonijaku.

N i e b i e s k i e f a r b n i k i.

Farbniki indygowe. Z pomiędzy niebieskich farbników najważniejszém jest indygo, które wprawdzie było znane już Grekom i Rzymianom i przez nich było używaném do malowania, jednakże dopiéro od połowy XVI stulecia zastosowaném zostało do farbowania. Indygo jest ciałem dosyć rozpowszechnioném w państwie roślinném. W największych ilościach znajduje się w liściach różnych gatunków roślin indygowych (*Indigofera*) z familii motylkowych (*Papilionaceen*). Prócz tego znajduje się w *Isatis tinctoria*, *Nerium tinctorium*, *Marsdenia tinctoria*, *Polygonum tinctorium*, *Asclepias tingens* i t. d. Indygo nie znajduje się w roślinie pod postacią już gotowego farbnika, lecz ten ostatni tworzy się dopiéro wówczas, skoro świéżo wyciśnięty sok wystawiony zostanie na działanie powietrza atmosferycznego. Z licznych w tym celu dokonanych doświadczeń wypada, że bezbarwne ciało indygowe znajduje się w roślinie pod postacią połączenia z wapnem lub alkaliami. Według S c h u n c k a w roślinach znajduje się i n d y k a n, który przez fermentacyją, jak również i działaniem silnych kwasów rozpada się na b ł ę k i t i n d y g o w y i właściwy rodzaj cukru i n d y g l i c y n ę, t. j.:

$$\underset{\text{indykan}}{C_{52}H_{62}N_2O_{34}} + 4\,\underset{\text{woda}}{H_2O} = \underset{\text{błękit indygowy}}{C_{16}H_{10}N_2O_2} + 6\,\underset{\text{indyglicyna}}{C_6H_{10}O_6}$$

Indygo handlowe otrzymuje się z roślin indygowych we wschodnich i zachodnich Indyjach, w południowéj i środkowéj Ameryce, w Egipcie i t. d. Do otrzy-

---

[1]) Podług C. L i e b e r m a n n a (Bericht der deutschen chem. Geselschaft, 1874, p. 247) orceina powstaje z orcyny w następujący sposób:

$$\underset{\text{orcyna}}{2C_7H_8O_2} + NH_3 + 3O = \underset{\text{orceina.}}{C_{14}H_{13}NO_4} + 3H_2O$$

mywania indyga z roślin indygowych używają się głównie następujące gatunki: *Indigofera tinctoria, I. anil, I. disperma, I. pseudotinctoria* i *I. argentea.* W Indyjach wschodnich do otrzymywania indyga używają także *Nerium tinctorium.* Rośliny indygowe wymagają gorącego klimatu i gruntu, którego położenie jest zabezpieczoném od zalewów. Dojrzałe rośliny obcinają się za pomocą właściwego sierpa tuż przy ziemi, a następnie idą do fabryk indygowych i tam przerabiane zostają w następujący sposób. Zwykle zaraz na miejscu znajdują się murowane dwie cysterny, z których jedna leży wyżéj niż druga. Rośliny najpiérw idą do górnéj cysterny (*Gährungsküpe, Trempoire*) i obléwają się taką ilością zimnéj wody, aby powierzchnia jéj znajdowała się na kilka cali ponad niemi. W téj cysternie ulegają fermentacyi, przy któréj wywiązuje się wiele gazów i właściwy zapach. Ciecz początkowo przybiera zieloną, a następnie błękitną barwę. Przy 30° C. fermentacyja kończy się już po 12—15 godzinach. Wtedy ciecz za pomocą umieszczonego na dole kranu spuszcza się do kadzi dolnéj (strącalnika, *Schlagküpe, Batterie*), a piérwszą kadź oczyszcza się z pozostałych roślin i ładuje świéżemi, które traktują się również jak i piérwsze. To postępowanie powtarza się bez przerwy aż do końca zbiorów. Rośliny wyrzucone z kadzi, suszą się i używają na opał. Ciecz znajdująca się w strącalniku jest barwy żółto zielonéj i zawiera rozpuszczony wszystek farbnik. Dla strącenia z niéj tego ostatniego należy ją mięszać za pomocą drągów lub szufli, ponieważ tym sposobem ułatwia się przystęp powietrza, indygo przybiera swoją właściwą barwę błękitną i wydziela się. Mięszanie nie powinno trwać ani za długo, ani za krótko. Przerywa się go, skoro robotnik spostrzeże zbijanie się ze sobą niebieskich cząstek i oddzielanie ich od cieczy. Dla ułatwienia takiego osadzania się niekiedy dodają cokolwiek ługu potażowego lub wody wapiennéj. Ilość osadzonego indyga na 1000 cz. cieczy wynosi 0,5 – 0,75 części. Skoro się już osadziło wszystko indygo, spuszcza się stojącą nad niém wodę, a pozostały brejowaty osad przekłada do skrzynek (*Sammelkasten*), w których oddziela się od nadmiaru wody. Następnie pozostałą gęstwę przekłada się do worków dla odsączenia reszty wody, wyrzuca do skrzynek i suszy.

Własności i synteza indyga. Indygo handlowe ma barwę ciemno-niebieską, rozłam matowy ziemisty, przy nacieraniu twardém ciałem przybiera rysę błyszczącą purpurowo-czerwoną, miedzistą. Oprócz domięszek mineralnych zawiera jeszcze pewne ciała kléjowate (k l é j i n d y g o w y), jedno ciało brunatne (b r u n a t n ą f a r b ę i n d y g o w ą), właściwie ciało czerwone (c z e r w o n ą f a r b ę i n d y g o w ą, *Indigroth*) i nakoniec właściwy farbnik indygowy $C_{16}H_{15}NO$. Wartość indyga zależy tylko od ilości zawartego w nim błękitu indygowego, która się zmienia od 20 do 75, a nawet 80 proc. Średnio zatém wynosi 40—50 proc. Między ciężarem właściwym a ilością czystego farbnika zawartego w handlowém indygu zachodzi następujący związek (według Gg. L e u c h s a 1871 r.):

ciężar właściwy	ilość czyst. błęk. indyg.
1,324	56—56,5 proc.
1,350	53,0 „
1,371	49,0 „
1,364	46,5 „
1,412	40,0 „
1,455	30,5 „

Według metody D u m a s a, indygo można oczyszczać przez ogrzéwanie z aniliną, przezco oddala się czerwona i brunatna farba indygowa. W ostatnich czasach A. E m m e r l i n g i C. E n g l e r otrzymali s y n t e t y c z n i e b ł ę-

kitindygowy, albowiem przez suchą destylacyję benzoanu i octanu wapnia otrzymuje się acetofenon (metylofenyloketon $CO \begin{matrix} -C_6H_5 \\ -CH_3 \end{matrix}$), który przez nitrowanie zamienia się na nitroacetofenon:

$$CO \begin{matrix} -C_6H_4(NO_2) \\ -CH_3 \end{matrix}$$

Ogrzéwając ten ostatni z mięszaniną pyłu cynkowego i suchéj sody gryzącéj z potażem gryzącym, otrzymuje się błękit indygowy, jako delikatny nalot:

$$\underset{\text{nitroacetofenon}}{C_8H_7NO_3} + \underset{\text{wodór}}{H_2} = \underset{\text{błę. indygowy}}{C_8H_5NO_2} + \underset{\text{woda.}}{H_2O}$$

Próby indyga. Dobroć indyga poznaje się po jego ciemno-niebieskiéj barwie, lekkości i czystości w rozłamie. Dobre indygo powinno pływać po wodzie, a roztarte z wodą nie powinno pozostawiać żadnego ziemistego ani solnego osadu. Po spaleniu powinno pozostawiać stosunkowo bardzo drobną ilość białego popiołu. Przy gwałtownem ogrzéwaniu powinno wytwarzać miedzisto-czerwone pary, a w kwasie siarczanym dymiącym rozpuszczać się w zupełności na roztwór ciemno-niebieskiego koloru. Takie indygo, które przy rozcieraniu ciałem twardém przybiera miedzisto-czerwoną powierzchowność nazywa się indygiem palonem (*gefeuerten Indig, Indigo cuivré*). Chcąc dokładnie wypróbować indygo, najpiérw oznacza się ilość wody, przez suszenie danéj jego ilości przy 100° C. Dobre indygo nie powinno tracić na wadze więcéj, jak 3—7 proc. Chcąc zaś oznaczyć ilość składników mineralnych, spala się odważona ilość indyga i oznacza pozostały popiół, którego ilość w dobrych gatunkach indyga nie przechodzi 7—9,5 proc.

Próba za pomocą chloru. Dokładnie oznaczyć można ilość błękitu indygowego, zawartego w danéj ilości indyga, dopiéro za pomocą tak zwanéj próby indyga; najczęściéj w tym razie używa się próby za pomocą chloru. W tym celu, według Schlumbergera sposobem porównania, równe ilości dwóch próbowanych gatunków indyga, rozpuszczają się w 10—12 cz. dymiącego kwasu siarczanego i rozcieńczają równemi ilościami wody. Do każdéj z takich prób dodaje się następnie w naczyniu cylindryczném tak długo mianowanego chlorku wapnia, dopóki nie zniknie niebieskie zabarwienie indyga. Chcąc z takiéj próby mieć pojęcie o ilości czystego błękitu indygowego, znajdującego się w danéj próbie, należy zrobić normalną próbę, t. j. oznaczyć ilość danego roztworu chlorku wapna, potrzebną do odbarwiania pewnéj ilości zupełnie czystego błękitu indygowego, otrzymanego przez sublimowanie indyga, poczém z otrzymanych cyfr oblicza się ilość czystego błękitu indygowego, zawartego w próbowanych kawałkach. Wartość indyga można także (według Mohra i Elbersa) oznaczać za pomocą nadmanganianu potasu. Najdokładniejsze wypadki wydaje następujące postępowanie, zalecane przez Berzeliusa: 100 gran. sproszkowanego indyga i 100 gran.

Próba przez redukcyją. czystego palonego wapna i około 200 łutów wody mięszają się w ten sposób, iż najpiérw wapno gasi się niewielką ilością wody, a następnie zarabia się z indygiem, przeléwa do butelki i za pomocą pozostałéj wody reszta pozostałéj brei spłókuje się także do téj saméj butelki. Po kilku godzinach dodaje się 200 gran. siarczanu tlenku żelaza, butelkę zatyka i znowu pozostawia wszystko przez kilka godzin w spokoju. Skoro ciecz dobrze się sklarowała, odciąga się jéj czwartą część (co do objętości użytéj wody), tę ostatnią zakwasza kwasem solnym i wystawia na działanie powietrza tak długo, aż zredukowane indygo nie przejdzie nanowo całkowicie w błękit indygowy. Wydzielony tym spo-

sobem błękit zbiera się na filter, przemywa, suszy i waży. Otrzymana ilość jest czwartą częścią całéj ilości błękitu indygowego, znajdującego się w 100 granach próbowanego indyga. Fritsche udoskonalił tę próbę, używając do odtleniania potażu gryzącego i glukozy (cukru z kartofli), zamiast wapna i siarczanu tlenku żelaza.

Próba Bolley'a Według Bolley'a do oznaczania indyga używa się mianowanego roztworu chloranu potasu, który dodaje się do roztworu indyga (oznaczonéj ilości) w kwasie siarczanym z niewielką ilością kwasu solnego. Z ilości użytego chloranu potasu oblicza się ilość czystego błękitu indygowego, ponieważ wiadomém jest, ile dana ilość chloranu potasu może odbarwić (t. j. zamienić na izatynę, $C_8H_5N\,O_2$) błękitu indygowego.

Próba Lindenlauba. Według Lindenlauba otrzymują się jeszcze dokładniejsze wypadki, jeżeli do rozkładu chloranu potasu używać kwasu siarczanego, ponieważ w tym razie odbarwiająco działa tylko chlor chloranu potasu, gdy przy używaniu kwasu solnego działa także chlor i z tego ostatniego: 100 grm. węglanu sodu rozpuszcza się w 500 grm. wody i nasyca kwasem siarczanym, a z drugiéj strony 4 grm. chloranu potasu rozpuszcza się w takiéj ilości wody, aby wszystko wynosiło 400 centymetrów kubicznych, wreszcie 1 grm. indyga rozpuszcza się w 10 grm. dymiącego kwasu siarczanego i rozcieńcza wodą do objętości 200 c. sz.. Następnie za pomocą pipetki bierze się 50 c. sz. takiego roztworu indygowego, wylewa do parowniczki porcelanowéj, rozcieńcza wodą do objętości 200 c. sz., dodaje 50 c. sz. siarkonu sodu i nakoniec z biuretki dopuszcza kroplami chloran potasu, aż do zupełnego odbarwienia się cieczy.

Próba Penny'ego. Próba Penny'ego do oznaczania handlowéj wartości indyga polega na zastosowaniu chromianu potasu i kwasu solnego. 10 części indyga dygerują się ze 120 częściami dymiącego kwasu siarczanego przez 12 godzin, przy temperaturze nieprzechodzącéj 25°C. Po zupełném rozpuszczeniu się indyga, otrzymany roztwór przelewa się do 1 pinty (0,568 litra) wody, dodaje 24 grm. dymiącego kwasu solnego, lekko ogrzewa i mianuje wodnym roztworem chromianu potasu, który tak długo się dolewa, dopóki kropla cieczy, wyjęta pałeczką szklaną, nie pozostawi na bibule jasno-brunatéj lub ochrowo-żółtéj plamy, bez najmniejszych śladów koloru zielonego lub niebieskiego. Na 10 części indyga potrzeba 8,5 części dwuchromianu potasu, $Cr_2O_7K_2$. Błękit indygowy można także zamienić na izatynę działaniem chlorniku żelaza. Nakoniec spostrzeżenie Stockvis'a w Amsterdamie (1868 r.), że błękit indygowy łatwo się rozpuszcza w chloroformie, może posłuży również do oznaczania dobroci indyga.

Błękit indygowy. Błękit indygowy można otrzymywać z indyga przez sublimowanie lub traktowanie go wapnem, wodą i siarczanem tlenku żelaza. Błękit indygowy ma skład C_8H_5NO [1]). Jeżeli na błękit indygowy w obecności swobodnego alkali działać ciałami łatwo odciągającemi tlen, jak np. siarczan tlenku żelaza, sole kwasu siarkawego etc., to najczęściéj skutkiem rozkładu wody i wydzielania się wodoru tworzy się zredukowane indygo, czyli wodoro-indygo t. j. biel indygowa, C_8H_6NO, (*Indigweis*). Na téj redukcyi błękitu indygowego na biel indygową polega w części jego zastosowanie w farbierstwie. Działaniem ciał utleniających, jak np. nadmanganianu potasu, chloru, kwasu chromnego, mięszaniny żółtego cyjanku potasu

---

[1]) Jakkolwiek jeszcze najpowszechniéj w podręcznikach dla błękitu indygowego napotyka się formułę $C_{16}H_{10}N_2O_2$ to jednakże J. Grabowski i M. Nencki przez oznaczenie gęstości pary indolu, źródłowego ciała dla wszystkich połączeń indygowych, wykazali, że formuła indolu jest pojedynczą, a ztąd jak to już A. Baeyer przyjmował, błękit indygowy, izatyna, tlenonadol, dwutleno-indol etc. muszą się też wyrażać przez formuły pojedyncze.

z potażem lub sodą, tlenniku miedzi etc., błękit indygowy przechodzi w izatynę, C_8H_5NO. Błękit indygowy rozpuszcza się w anilinie, nitrobenzolu, acetonie, wodanie chloralu; rozpuszczany w stężonym kwasie siarczanym przechodzi na kwas indygo-siarczany (*Indigschwefelsäure*). Przez strącenie tego ostatniego węglanem potasu otrzymuje się karmin indygowy, czyli niebieski karmin, albo indygo rozpuszczalne. Jestto ciemno niebieski osad składu $C_8H_4NO\,SO_2OK$, rozpuszczalny w 140 częściach zimnéj wody; używa się do malowania wodnego, a rzadziéj olejnego; zarobiony z krochmalem, lub jakiém inném spoiwem i sformowany w tafelki lub pręciki, używa się jako farbka do bielizny (*Waserblau*, *Heublau*), podobnie jak błękit ultramarynowy.

Produkcya indyga. Produkcyja indyga dochodzi do summy 4,450,000 kilogramów rocznie, t. j.:

Bengal, Audh, Manilla, Madras	3,500,000 kil.
Jawa	300,000 „
Środkowa Ameryka i Kolumbija	550,000 „
Reszta krajów	100,000 „
	4,450,000 kil.

Drzewo kampeszowe. Drzewo kampeszowe (*Blauholz*), znajdujące się w handlu, pochodzi z drzewa kampeszowego (*Hematoxylon campechianum*), rosnącego w Ameryce środkowéj i hodowanego na Antylach. Jest ono drzewem odartém z bielu i kory. Jego pierwiastkiem barwiącym jest hematoksylina $C_{16}H_{14}O_6$. Jestto ciało samo przez się nie będące farbnikiem. Krystalizuje w błyszczące igiełki słabo-żółtéj barwy, a działaniem tlenu i stężonych roztworów alkalijów, a szczególniéj amonijaku przechodzi na właściwy farbnik t. j. hemateinę $C_{16}H_{12}O_6$ [1]). Wodny roztwór hematoksyliny jest bezbarwnym, lecz działaniem najdrobniejszych ilości amoniaku natychmiast barwi się pięknie purpurowo-czerwono. Heatoksylina topiona z potażem gryzącym wydaje kwas pyrogallusowy (według Fr. Reim'a). Drzewa kampeszowego używa się do farbowania na niebiesko i na czarno. Obecnie często wyrabiają ekstrakt kampeszowy (*Blauholz-extract*). Przy jego fabrykacyi nie należy o tém zapominać, że hematoksylina działaniem tlenu powietrza utlenia się i z tego powodu należy unikać przystępu powietrza, a odparowywanie powinno się odbywać w próżni przy jak najniższéj temperaturze. Ekstrakt kampeszowy zafałszowywany bywa obecnie ekstraktem drzewa kasztanowego i melassą.

Lakmus. Lakmus (*Tournesol*) nie używa się w farbierstwie, lecz do farbowania wapna, do papierków lakmusowych, do czerwienienia wina szampańskiego etc. Otrzymuje się z tychże samych mchów i prawie tym samym sposobem co i orsela i persio, z tą tylko różnicą, że do jego wyrobu, obok cieczy amonijakalnych używa się jeszcze i potażu. Pod względem chemicznym cała różnica téj fabrykacyi polega tylko na tém, że przy wyrobie lakmusu fermentacyja przechodzi znacznie głębiéj, a pierwotnie tworzący się czerwony farbnik orcyna przechodzi w niebieski azolitminę t. j.:

$$\left.\begin{matrix}\text{orcyna} & C_7H_8O_2\\ \text{amoniak} & NH_3\\ \text{tlen} & 2O_2\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}C_7H_7NO_4 \text{ azolitmina}\\ 2H_2O \text{ woda}\end{matrix}\right.$$

[1]) Według pracy E. Benedikt'a, hemateina ma posiadać skład $N(C_{16}H_{13}O_6)_3$ podobnie jak floreina $NC_{18}H_{11}O_7$ i brazylina $N(C_{22}H_{17}O_7)_3$.

Przefermentowaną massę zarabia się gipsem i kredą, formuje w kostki i puszcza w handel.

Inny znowu farbnik, także zwany t u r n e s o l e m, zawierają b e z e t y (*Bezetten Tournesolläppchen*) t. j. gałganki farbowane sokiem z *Croton tinctorium*, barwiące się purpurowo-czerwono, lub ciemno zielono działaniem amonijaku. Téj farby używają w Holandyi do farbowania séra, pieczywa, potraw, likierów i do farbowania na niebiesko papieru do cukru.

Żółte farbniki.

Żółte farbniki. Ż ó ł t o d r z e w (*Gelbholz*), żółte drzewo brazylijskie, fustyk), jest drzewem z *Morus tinctoria* i *Maclura aurantiaca*, a najlepszy sprowadza się z Kuby, Domingo i Haiti. Jest barwy żółtéj, miejscami żółto-czerwonéj. Jego pierwiastkiem barwnikowym jest ciało bezbarwne, krystaliczne, m o r y n a, $C_{12}H_8O_5$, która w drzewie znajduje się w połączeniu z wapnem. Obok moryny w żółtodrzewiu znajdują się niekiedy jeszcze stosunkowo znaczne ilości właściwego kwasu garbnikowego t. j. m o r y n o - g a r b n i k o w e g o, nazywanego także m a k l u r y n ą, $C_{13}H_{10}O_6$. Moryna działaniem powietrza w obecności alkalij barwi się na żółto. Makluryna topiona z potażem gryzącym rozpada się na floroglucynę i kwas pyrokatechusowy. Żółtodrzew używa się do farbowania nietylko na żółto, lecz z powodu znacznéj ilości kwasu garbnikowego, jaką zawiera, także i do farbowania na czarno. Znajdujący się w handlu e k s t r a k t z żółtodrzewiu nazywa się k u b a ń s k i m (*Cubaextract*).

Fizet. D r z e w o f i z e t o w e albo f u s t y k o w e inaczéj także nazywane w ę g i e r s k i é m ż ó ł t o d r z e w i e m jest żółto-zieloném, brunatno-pręgowaném, pochodzi z *Rhus Cotinus* (*Gerber-* albo *Perückenbaum*), drzewa rosnącego w południowéj Europie. Zawiera właściwy farbnik f u s t y n ę albo f u z e t y n ę, (według J. K o c h' a składu $C_{15}H_{10}O_6$) i znaczne ilości właściwego sobie kwasu garbnikowego. Zdaje się, że między produktami rozkładu fustyny znajduje się także kwercetyna.

Orlean. O r l e a n jest farbnikiem żółto-czerwonym, którego dawniéj często używano do farbowania jedwabiu. Znajduje się w handlu pod postacią twardéj brei, otrzymywanéj w Ameryce i we Wschodnich i Zachodnich Indyjach z owocu *Bixa orleana*. Według C h e v r e u l'a w orleanie znajdują się dwa farbniki, jeden rozpuszczalny w wodzie i alkoholu, a drugi tylko w alkoholu. Ten ostatni według P i c c a r d' a (w Bazylei) ma skład $C_5H_6O_4$.

Szakłak. S z a k ł a k są to owoce z *Rhamnus infectorius, Rh. amygdalinus, Rh. saxatilis* (*Grains d'Avignon, Gelbbeeren, persische Beeren, Kreuzbeeren*), które sprowadzają się z Lewantu, albo południowéj Francyi i Węgier. Wielkość tych jagód bywa bardzo rozmaitą; w handlu odróżniają wielkie i pełne, jasnéj oliwkowéj barwy, od małych, pomarszczonych, ciemno-brunatnych. Pierwsze bywają zbierane zanim całkowicie dojrzeją, drugie dopiero po dłuższém pozostawaniu na gałązkach. W jagodach szakłakowych znajduje się jeden piękny, złoto-żółty farbnik c h r y s o r h a m n i n a i jeden oliwkowo żółty: k s a n t o r h a m n i n a. Pierwszy według B o l l e y' a jest identycznym z kwercetyną. Szakłaku używa się do drukowania perkalików, farbowania papieru, do wyrobu laku etc.

Kurkuma. K u r k u m a są to suszone korzenie z *Curcuma longa* i *C. rotunda*, roślin często uprawianych w Indyjach Wschodnich, na Jawie etc. Przedstawia się zwykle pod postacią jajowatych, albo płaskogniecionych kawałków, bru-

dno-żółtego koloru. Znajdujący się w niéj farbnik nazywa się kurkuminą, $C_8H_{10}O_2$; jest barwy żółtéj, mało trwałéj, działaniem alkalij barwi się czerwonawo-brunatno.

Wau. Wau (*Gelbkraut*) składa się z łodyg i liści z *Rezeda luteola*, rosnącéj dziko w południowych krajach, a często umyślnie także uprawianéj w celach farbierskich. Francuzką rezedę farbierską uważają za najlepszą. W wau znajduje się właściwy farbnik luteolina.

Kwercytron. Pod nazwą kwercytronu znaną jest uwolniona z naskórka i zmielona kora dębu farbierskiego (*Quercus tinctoria*), rosnącego w północnéj Ameryce. Ma barwę jasną i oprócz właściwego farbnika kwercytryny, $C_{33}H_{30}O_{17}$, zawiera jeszcze kwas garbnikowy. Kwercytryna działaniem rozcieńczonych kwasów rozpada się na cukier (*izodulcyt* $C_6H_{10}O_5$) i kwercetynę, $C_{27}H_{18}O_{12}$, i żółty proszek, znany w handlu pod nazwą flawiny. Według Hlasiwetz'a prawdopodobnie w kwercetynie znajduje się jakieś połączenie moryny. Z powodu wielkiéj piękności swéj barwy kwercytron obok kwasu pikrynowego bywa we wszystkich gałęziach farbierstwa częściéj używany, aniżeli jakikolwiek inny farbnik żółty.

Z pomiędzy innych, jeszcze do pewnego stopnia ważnych farbników, można wymienić szartę (*Scharte* z *Serratula tinctoria*); janowiec farbierski (*Färbeginster*, *Genista tinctoria*), wongshy (*chinesische Gelbschoten*), woreczki nasienne z owoców *Gardenia florida*, rośliny z familii marzannowatych; *purée* albo *Jaune Indien*, farbnik nieznanego pochodzenia, sprowadzany z Indyj wschodnich, jest solą magnezyjową kwasu euksantynowego; nakoniec żółta farba moryndowa z *Morinda citrifolia*. Od czasu rozwinięcia się wyrobu farb anilinowych, często używają kwasu pikrynowego do farbowania jedwabiu i wełny na żółto i, z dodatkiem roztworu indyga, lub niebieskiéj farby anilinowéj, na zielono. Chcąc całkowicie wyzyskać kwas pikrynowy, należy do niego dodawać kwasu siarczanego. Obecnie zamiast kwasu pikrynowego, często znów używają żółtéj farby Martiusa, lub Manchesterskiéj.

Brunatne, zielone i czarne farby. Pominąwszy brunatną farbę anilinową, inne brunatne farby (mięszane) otrzymują się przez mięszanie farb: czerwonéj, żółtej i niebieskiéj, lub żółtéj, czerwonéj i czarnéj. Często na brunatno farbują także przy pomocy ciał utleniających, lub zawierających kwasy garbnikowe, jak np. kora wierzbowa, dębowa, orzechowa, a mianowicie kateh u (wyciąg z drzewa *Areca* i *Acacia catechu* i t. d.). Ta ostatnia brunatna farba nazywa się chemiczną, albo Hawanna. Bistrową farbę brunatną otrzymuje się za pomocą wodanu tlenniku manganu. Czarny kolor otrzymuje się przez wytwarzanie garbnikanów lub gallusanu tlenku i tlenniku żelaza, albo z dwuchromianu potasu i odwaru drzewa kampeszowego [1]); albo nakoniec z czarnéj farby anilinowéj,

---

[1]) Zwyczajny czarny atrament jest również tylko pewnego rodzaju czarnym odwarem, głównie składającym się z gallusanów tlenku i tlenniku żelaza, z których ostatni przez dodanie niewielkiéj ilości gumy arabskiéj, pozostaje w cieczy w stanie zawieszenia. Bardzo dobry czarny atrament można otrzymać następującym sposobem: 1 kilogr. potłuczonego galasu i 150 grm. drzewa kampeszowego, wyciąga się 5 litrami wody gorącéj; rozpuszcza się 600 grm. gummy arabskiéj w $2^1/_2$ litrach wody, i obok tego osobno 500 grm. siarczanu tlenku żelaza w kilku litrach wody. Następnie mięszają się ze sobą te wszystkie roztwory, dodaje się kilka kropli olejku gwoździkowego i tyle wody, aby wszystko wynosiło 11 litrów objętości. Atrament z soli tlenku żelaza ma tę wadę, że pominąwszy już nagryzanie piór stalowych, zwykle żółcieje, jakkolwiek niekiedy dopiero po znacznym upływie czasu. W roku 1848 Runge zwrócił uwagę na atrament, zrobiony przez Leykauf'a w Norymberdze, i już od wielu lat udoskonalany

(porówn. str. 846). Zielony kolor otrzymuje się przez mięszanie żółtego z niebieskim albo z chińskiego Lo-kao z *Rhamnus chlorophorus* i *Rh. utilis;* z jagód *Rhamnus catharticus* (jako *Saft-* albo *Blasengrün*) i nakoniec bardzo piękny z zielonéj farby anilinowéj aldehydowéj i jodowéj.

Bielenie.

Bielenie, czyli blichowanie ma na celu doprowadzenie włókien roślinnych, a ztąd i wyrobionych z nich nici, przędziwa i tkanin do pierwotnego stanu ich białości, ponieważ takowe przy ich przerabianiu i otrzymywaniu barwią się i brudzą. Włókno roślinne wytrzymuje działanie większéj części odczynników chemicznych, rozpuszczających, lub całkowicie niszczących różne obce i zanieczyszczające ciała, przeważnie znajdujące się na saméj powierzchni włókien. Na tém polega zasada bielenia wyrobów, które jak np. tkaniny lniane i bawełniane składają się z włóknika, a właściwiéj drzewnika. Przy wełnie i jedwabiu postępowanie jest jednak odmiennem, albowiem te ciała, które wybornie dają się zastosować do bielenia lnu i bawełny, tutaj są niemożebne, i nietylko na obce ciała, lecz i na samo włókno działałyby rozpuszczająco, lub przynajmniéj do pewnego stopnia niszcząco.

Do bielenia używa się w części mechanicznych, a w części chemicznych środków. Pominąwszy ługi alkaliczne, zastosowanie których zawsze poprzedza właściwe bielenie, środki chemiczne sprowadzają się do działania ciał zawierających, lub wytwarzających ozon, albo też do działania kwasu siarkawego. Bielenie bądźto naturalne, albo łąkowe, bądź też sztuczne, czyli chlorowe, zastosowane do przedmiotów lnianych, lub bawełnianych, jest zawsze ozonowém, jeżeli za pomocą tlenu atmosferycznego lub kąpieli ozonowéj, wzmocnionéj kąpielą w roztworach własności alkalicznych, ma na celu przez utlenienie, zniszczenie ciał obcych zabarwiających włókna. Jakkolwiek we właściwych warunkach każde ciało utleniające możnaby zastosować do bielenia drzewnika i ciał jemu podobnych, to jednakże już od dawna praktyka takim oddaje pierwszeństwo, które przy swéj redukcyi (a utlenianiu ciał obcych), wytwarzają kwasy, a ztąd wymagają obecności ciał alkalicznych. Są to tak zwane alkalipatyczne środki utleniające. Ciała używane do bielenia przez bielarzy czyli blicharzy, oprócz naozonowanego powietrza są następujące: 1) chlor, 2) kwas podchlorawy, 3) czerwony cyjanek potasu, 4) woda utleniona, jakkolwiek to ostatnie ciało więcéj należy do przyszłości. Ze

---

i wprowadzony w użycie przez C. Erdmana w Lipsku. Ten atrament składa się z 1,000 części odwaru drzewa kampeszowego (1 część drzewa na 8 cz. wody) i jednéj części żółtego chromianu potasu z niewielką ilością chlorniku rtęci. Ten atrament zaleca się swoją niezrównaną taniością, pięknością i trwałością; jego ciałem barwiącém jest jakieś połączenie hemateiny z tlennikiem chromu. Do wyrobu tak zwanego atramentu alizarynowego (Leonhardi'ego) wyciąga się 42 cz. galasu i 3 cz. marzanny taką ilością wody, aby roztwór wynosił 120 części cieczy; do tego dodaje się 1,2 części roztworu indyga w kwasie siarczanym; 5,2 cz. siarczanu tlenku żelaza i 2 cz. kwasu octowego drzewnego, nasyconego żelazem. Francuzki atrament niebieski (Rouen), który często tam bywa używanym zamiast zwyczajnego czarnego, jest odwarem 750 grm. drzewa kampeszowego, 35 grm. ałunu i 31 grm. gummy arabskiéj w 5—6 litrach wody. Atramenty do kopijowania w gruncie rzeczy są niczem innem jak tylko zwyczajnymi atramentami, zawierającymi więcéj gummy i cukru. Pleśnieniu atramentu ma się zapobiegać przez dodawanie siarczanu chininy. Prawdziwy atrament do znaczenia bielizny jest albo tylko azotanem srebra, albo już na saméj bieliznie wytworzoną czarną farbą anilinową.

środków acidipatycznych, których produkty są zasadowe, a przy bieleniu wymagają obecności kwasów, zasługują na uwagę trzy następujące: kwas nadmanganowy (przed kilku laty zalecany przez *Tessié du Motay*), roztwór tlenku żelaza i kwas chromny. Dla zrozumienia bielenia, koniecznie potrzeba zwrócić na to uwagę, że znajdują się, (jakkolwiek ten pogląd ma jeszcze wielu przeciwników) dwie odmiany czynnego tlenu, na które może rozpadać się zwyczajny t. j. obojętny tlen. Jedną z tych odmian t. j. ozon uważa się za tlen elektro-dodatni, a drugą t. j. antozon, jako tlen elektroujemny. Te obiedwie odmiany łącząc się ze sobą, wydają tlen zwyczajny t. j. obojętny, niebielący. Dla bielarza jest zatém rzeczą największéj wagi, aby do bielenia z pomiędzy ciał utleniających wybierał tylko takie ciała, któreby współcześnie wydzielały tylko tlen jedno-imienny t. j. tylko ozon, lub tylko antozon, ponieważ w razie przeciwnym wydzielałby się tlen obojętny, całkowicie bezużytecznie. Dla bliższego objaśnienia weźmy następujący przykład: kwas chromny wydziela ozon, a woda utleniona antozon; oboje razem zmięszane, gwałtownie na siebie działają, tworzy się woda, tlennik chromu i wydziela się zwyczajny tlen, nieposiadający żadnych właściwości bielenia t. j.

kwas chromny $2\,CrO_3$
woda utleniona $3\,H_2O_2$
dają $\left\{\begin{matrix}Cr_2O_3+(+O_3)\\3H_2O+(-O_3)\end{matrix}\right\}=\begin{matrix}Cr_2O_3\\3H_2O\\3(O_2)\end{matrix}$
tlennik chromu
woda.
tlen.

Bielenie za pomocą kwasu siarkawego można sprowadzić do dwóch różnych przyczyn, a mianowicie: raz bywa ono tylko zatajeniem, w drugim razie istotném zniszczeniem farbnika. Pigmenty wielu niebieskich albo różowych kwiatów, owoców i t. d. dają z kwasem siarkawym połączenia bezbarwne; jednakże mimo tego farbnik nie zostaje zniszczonym. Rozcieńczone kwasy, jak np. siarczany, pary kwasu solnego, chloru, jodu i bromu, nakoniec samo ogrzewanie powodują rozkład takich połączeń z kwasem siarkawym i pierwotne zabarwienie występuje nanowo. Farbniki żółtych kwiatów zachowują się obojętnie względem kwasu siarkawego, który ich też nie odbarwia. Podobnież zachowuje się i chlorofil. Niektóre ciała jak np. indygo, karmin i żółty farbnik jedwabiu, początkowo się nie odbarwiają działaniem kwasu siarkawego, lecz późniéj barwa ich znika z powodu działania światła i domięszanego tlenu. Bielenie kwasem siarkawym, tak jak bywa praktykowaném, właściwie nie jest prawdziwém bieleniem, lecz tylko pewnego rodzaju zatajeniem farbników. Ztąd po niejakim czasie już przy samém leżeniu na wolném powietrzu, a jeszcze bardziéj przy częstym ruchu bielone w ten sposób przedmioty tracą swój kwas siarkawy i na nowo przybierają swoją pierwotną barwę, np. wyroby koszykarskie i słomkowe, gąbki, etc.

Bielenie bawełny. Bielenie bawełny ma na celu oddalenie żółtego farbnika, barwiącego surową bawełnę; oddalenie szlichty (*Weberschlichte*, t. j. kleju dekstryny i mączki), tłuszczu i zanieczyszczeń, nabytych podczas przerabiania. Bielenie bawełny rozpoczyna się traktowaniem jéj wrzącą wodą, przezco oddalają się wszystkie rozpuszczalne ciała. Następnie gotuje się ją z mlekiem wapiennem, lub roztworem węglanu sodu i tym sposobem oddala się szlichtę i z mydła tłuszcz. (Dawniéj w tym celu poddawano bawełnę pewnego rodzaju fermentacyi). Następnie traktuje się ją roztworem sody gryzącéj, który rozpuszcza żywicowatą massę, jakiéj nie można było oddalić poprzedniemi czynnościami. Nakoniec tak już przygotowane przedmioty bawełniane zanurza się w kąpieli z chlorku wapna, lub chlorku (przy delikatniejszych wyrobach) magnezyi (używając bielenia sztucznego), ogrzewanéj strumieniem pary wodnéj. Przedmioty wydobyte z takiéj kąpieli przemywają się w kadziach z wodą zakwaszoną kwasem solnym lub siarczanym, skut-

kiem tego tworzy się chlorek lub siarczan wapnia i wydziela się chlor, który w chwili samego wydzielania się działa odbarwiająco. Nadmiar chloru usuwa się przez płókanie tkanin w kąpieli alkalicznéj. Jasną jest rzeczą, że przedmiot będzie tém bielszy, im więcéj razy powtarzano to bielenie. Traktowanie przędzy i tkanin wrzącym ługiem niemcy nazywają *Bäuchen* i robią je w umyślnych do tego przyrządach, zwanych *Bäuchapparatte*. Do suszenia bielonych wyrobów, obecnie dosyć często używają odśrodkowca (centryfugi, *Centrifugal-Troekenmaschine*), złożonéj z dwóch koszów drucianych, zamkniętych w skrzynce i umieszczonych na dwóch przeciwległych końcach poziomój osi. Po naładowaniu koszów i wprawieniu osi w ruch za pomocą systemu kół i korby, woda działaniem siły odśrodkowéj wydziela się tak dalece, że po kilku minutach szybkiego kręcenia otrzymuje się przedmioty prawie zupełnie suche.

Bielenie lnu. Bielenie wyrobów lnianych bywa dwojakie: naturalne t. j. łąkowe i sztuczne, czyli za pomocą roztworu chlorku wapna. Przy bieleniu lnu chodzi głównie o oddalenie dwóch ciał (według J. Kolb' a w Amiens), t. j. pewnego właściwego szarego ciała, (już dawniéj uważanego przep Kurer' a), tworzącego się przy roszeniu lnu i kwasu pektynowego. Przez bielenie szare ciało utlenia się na kwas pektynowy i oddala w formie rozpuszczalnéj (jużto jako wolny kwas, już téż jako kwas metapektynowy). Obecnie bywa zalecaną—nie wchodząc zresztą bliżéj w to o ile sprawiedliwie—metoda v. Tessié du Motay, polegająca na zastosowaniu manganianu i nadmanganianu alkalijnego. Sól kwasu manganowego rozpuszcza się w wodzie i przez dodanie siarczanu magnezu, chlorku magnezu albo chlorku wapnia zamienia na dwutlenek manganu, nadmanganian, siarczan (chlorek) sodu i wodo-tlenek magnezu. Następujące równanie, którego prawdziwość można jeszcze uważać jako warunkową, objaśnia nam ten przebieg:

$$3\,K_2MnO_4 + 2\,MgSO_4 = 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 2\,K_2SO_4 + 2\,MgO.$$

Sama robota bielenia odbywa się w następujący sposób: odszlichtowane włókno—jako przędza lub tkanina—najpierw przechodzi do kąpieli z manganianu sodu, soli gorzkiéj i chlorku magnezu i pozostaje tam 15 minut; 2—6 kilogramów manganianu sodu mają wystarczyć do wybielenia 100 kilogr. bawełny, lnu, lub konopi. Następnie włókna przechodzą do jakiego roztworu alkalicznego, lub do roztworu kwasu siarkawego. W pierwszym razie bywają w ługu ogrzewane przez kilka godzin przy temp. 100°, dopóki strącone na ich powierzchni tlenniki manganezu nie rozpuszczą się całkowicie, lub przynajmniéj w części. W drugim razie włókna pozostają w kąpieli z kwasu siarkawego tak długo, dopóki tlennik manganu całkowicie się nie rozpuści. Ten sam proces powtarza się dotąd, aż dane włókno nabierze doskonałéj białości. Jeżeli idzie o bielenie wełny lub jedwabiu, to kąpiel alkalijową zastępuje się kąpielą mydlaną, a tlennik manganu w każdym razie rozpuszcza się w kwasie siarkawym. Wypadki otrzymane na wielką skalę przez fabrykę *Verlay* w Comines (*Norddepartement* 1867), poświadczają, że według powyższéj nowéj metody, przędzę konopno-lnianą można całkowicie wybielić w ciągu jednego dnia, gdy przędza lniano konopna potrzebuje na to trzy dni; w każdym jednak razie przy tém bieleniu, włókno nie zostaje więcéj nagryzane, jak przy zwyczajném. Na 100 metrów płótna lnianego, koszta wynoszą tylko 6 franków. Manganian sodowy można dostać po 1 franku kilogram.

Bielenie jedwabiu. Bielenie jedwabiu poprzedza jego odłuszczanie. W celu odłuszczania traktuje się surowy jedwab' na zimno roztworem 30 części węglanu sodu i 100 cz. wody; następnie tak odłuszczony czyli odgumowany jedwab' wygotowuje się wodą. Przez te dwie operacyje jedwab' traci na swym ciężarze około 25 proc. Do bielenia tkanin jedwabnych, mających pozostać białemi, używa się kwasu

siarkawego, którego otrzymywanie i działanie już dawniéj było opisaném. Chcąc białość jedwabiu podnieść jeszcze bardziéj, nadaje się mu odcień czerwonawy roztworem wodnym orleanu, lub niebieskawy za pomocą indyga.

Bielenie wełny. B i e l e n i e w e ł n y rozpoczyna się od odpacania t. j. od oczyszczania od gotowego tłustego mydła potasowego, jakie wełna w stanie surowym zawiera jako wydzielinę skórną. Tę robotę dokonywa się przez traktowanie wełny gnijącym moczem (węglanem amonu), albo roztworem mydła. Wełna przytem traci 20—30 proc. swego ciężaru. W największéj liczbie razy już te przygotowawcze roboty wystarczają zupełnie. Jeżeli jednak tkanina jest delikatniejszą lub ma być staranniéj farbowaną i drukowaną, w takim razie należy ją jeszcze wybielić za pomocą kwasu siarkawego (pod postacią dwusiarkonu sodu, nazywanego L e u c o g e n).

Farbowanie przędzy i tkanin.

Farbierstwo. Zapewne w podobny sposób jak np. węgiel (a mianowicie węgiel z kości) lub próchnica rolna, które mogą pewne ciała mineralne zabierać z ich roztworów i czynić je nierozpuszczalnemi, tak i włókna zwierzęce i roślinne mogą przybierać farbniki (i pewne ciała składowe bejc) i zatrzymywać je pod postacią ciał nierozpuszczalnych. Takie zatrzymywanie w wielu razach bywa jednakże tak słabém, że nawet przez traktowanie na gorąco tém samém ciałem roztwarzającém, zatrzymane farbniki bywają napowrót odbierane. I tak np. włókna zafarbowane kwasem indygo-siarczanym, lub błękitem pruskim (w kwasie szczawiowym), można odbarwić napowrót przez samo ich wymywanie. Ztąd włókno staje się dopiero wówczas naprawdę zafarbowaném, skoro napojone rozpuszczonym farbnikiem, przejdzie przy pomocy jakiegoś trzeciego ciała, jakiéjś b e j c y, w związek nierozpuszczalny, niedający się już rozerwać z włóknem, działaniem rozczynników. Tak wytworzone f a r b y nazywają się p r a w d z i w e m i (*ächt*), albo w ł a ś c i w e m i, opierają się wietrzeniu, mniéj więcéj działaniu światła, wody mydlanéj, słabych ługów alkalicznych i bardzo rozcieńczonych kwasów. Farby które w takich warunkach z łatwością ulegają zniszczeniu nazywają się n i e p r a w d z i w e m i albo n i e w ł a ś c i w e m i (*unächt*).

Farbowanie po części polega na zasadach chemicznych, jednakże przyjmowanie farbników przez włókna zdaje się, że jest tylko procesem fizycznym, albowiem między ilościami farbników i włókien nie znajdujemy żadnych atomowych stosunków. Nadto ani farbnik ani włókno po utrwaleniu nie utracają żadnéj ze swoich pierwotnych własności.

Wywołanie utworzenia się nierozpuszczalnego połączenia, koniecznego do zafarbowania, można uskuteczniać różnemi sposobami: 1) p r z e z o d d a l e n i e ś r o d k a r o z p u s z c z a j ą c e g o. Tym sposobem np. daje się na włóknach utrwalać tlennik miedzi, który użyty w roztworze amoniakalnym, osiada skutkiem ulotnienia się amonijaku. Podobnież osadza się chromian cynku z roztworu amonijakalnego. Kartamin z roztworów alkalicznych strąca się działaniem kwasów, a również i farby smołowe z ich roztworów alkoholowych. 2) p r z e z u t l e n i a n i e t. j. gdy pierwotnie rozpuszczalny farbnik przez przybranie tlenu przechodzi na nierozpuszczalny. Tutaj oprócz siarczanów żelaza i manganu, które przez utlenianie przechodzą na nierozpuszczalne wodotlenki, należą jeszcze ciała roślinne, zawierające oprócz kwasu garbnikowego jeszcze jaki farbnik np. kwercytron, sumak, zółtodrzew, fizet i t. d. Po napojeniu danego przedmiotu wodnym lub alkalicznym

roztworem któregokolwiek z tych ciał, wystawia się go na działanie powietrza. Tym sposobem farbnik brunatnieje i już więcéj się nie rozpuszcza w wodzie. Podobnéj przemiany można dokonywać prędzéj, traktując tak napojone przedmioty ciałami utleniającemi, jak np. kwasem chromowym (lub pyrochromianem potażu). Tym sposobem np. farbuje się na czarno za pomocą drzewa kampeszowego i dwuchromianu potasu, gdzie hematoksylina z drzewa kampeszowego przechodzi na hematainę, a kwas chromowy redukuje się na tlennik chromu. Do téj kategoryi należy także do pewnego stopnia i farbowanie na niebiesko, za pomocą indyga; w tym jednak ostatnim razie, utlenianie odbywa się zawsze w ten sposób, że indygo (biel) przybiera tlen; lecz z drugiéj strony traci jednocześnie wodór, który z innym atomem tlenu łączy się na wodę. Również tu wypada zaliczyć wytwarzanie na tkaninach czarnéj farby anilinowéj za pomocą ciał oddających lub wytwarzających ozon, (chloran potażu, nadżelazocyjanek amonu, chromian miedzi, świeżo strącony siarek miedzi). 3) W wielu wypadkach chodzi o wytworzenie farbników nierozpuszczalnych za pomocą podwójnego rozkładu, jak np. farbowanie na niebiesko za pomocą kwasu żelazocyjanowodorodowego i soli tlenniku żelaza; na zielono—arsenionem miedzi i siarczanem miedzi; na żółto — chromianem potasu i jaką rozpuszczalną solą ołowianą. Tego rodzaju utrwalania pigmentów, głównie używa się przy mineralnych farbnikach. Najważniejszą metodą utrwalania farbników, jest nakoniec 4) za pomocą bejcy czyli mordantu. Pod nazwą bejcy, pojmujemy takie ciało, które samo przez się nie jest farbnikiem, lecz posiada pewien stopień powinowactwa tak do farbnika jak i włókna, i ztąd ułatwia łączenie się obydwóch. Najważniejszemi z ciał używanych na bejce są: ałun, siarczan glinu, octan glinu [1]), tiosiarczan glinu (podsiarkan glinu), glinian sodu, octan żelaza (*Ferriacetat*) [2]), bejca cynowa, kwas chromny [3]), tłuszcze, kwas garbnikowy (mianowicie dla farbników marzannowych, koszenilowych i anilinowych przy bawełnie i lnie), białko, gluten, sernik, kléj i oleje tłuszczowe. Przez takie bejce przeprowadzają się materyje przeznaczone do farbowania, następnie utrwala się bejce, co, zależnie od ich natury, uskutecznia się za pomocą przewietrzania, traktowania gnojem krowim, za pomocą kąpieli klejowéj lub mydła i dopiero wtedy zanurza się dany przedmiot w kąpieli farbnikowéj. Bankroft dzieli farby na przedmiotowe (*substantive*) i przymiotowe (*adjective*): pierwszą nazwą oznacza takie, które już bez pomocy bejcy osadzają się na włóknach pod postacią nierozpuszczalną; do nich należą pigmenty mineralne i niektóre organiczne, jak np. indygo, kurkuma, orlean, saflor, daléj większa część farb smołowych; jakkolwiek do utrwalenia fuksyny i jéj podobnych ciał używa się także kwasu garbnikowego (patrz wyżéj) i t. p. Pod nazwą farb przymiotowych pojmuje on te, które wymagają jakiegoś ciała pośredniczącego, któreby je na włóknach czyniło nierozpuszczalnemi. Takiemi ciałami pośredniczącemi są bejce. Lecz te ostatnie mają za zadanie nietylko ułatwienie połączenia włókna z farbnikiem, lecz w pewnych razach mogą służyć także i do wywołania takiéj zmiany w tkaninach już pierwéj napojonych solami mineralnemi, że traktowane niemi (bejcami) miej-

Bejce.

---

[1]) W celach farbierstwa bardzo wielkie znaczenie posiada odkryta przez W. Crum'a w r. 1853 rozpuszczalna odmiana wodanu glinki (glinka dializowa).

[2]) Niedawno (1870) M. Reimann wykazał, że kwas krzemowy galaretowaty także można używać na bejcę dla wielu farbników.

[3]) E. Jacquemin przekonał się, że kwas chromny bezpośrednio zczepia się z wełną i jedwabiem, barwiąc ich włókna na żółto, podczas gdy na bawełnę zgoła żadnego nie wywiera działania. Włókna zabarwione kwasem chromnym, mogą być jeszcze farbowane innemi ciałami, jakoto: farbami anilinowemi, alizaryną, orselą, moryną, brazyliną, nigdy jednak barwnikiem koszenilli.

sca, po wyjęciu z kąpieli farbnikowéj (*Farbenbrühe, Flotte*), tracą swoją barwę. Takie bejce nazywają odbarwiającemi. Do nich należą: kwas fosforowy, winny, szczawiowy, arsenawy etc. Należą do nich również wzmiankowane przy farbodruku rezerwagi. Często jednak bejce mają na celu nadanie gotowym już farbom innego tonu, ożywienie ich lub uczynienie wyrazistszemi, a przez to upiększenie lub dożywienie (*avivíren, schauen*), farbowanego przedmiotu. Ten ostatni cel osiąga się przez przeprowadzanie już zafarbowanego przedmiotu przez słaby roztwór kwaśny lub alkaliczny, przez roztwór mydła lub jakiéj innéj farby. Takie bejce nazywają dopełniającemi (*Modificationsbeitzen*).

Farbowanie wełny. Farbowanie wełny (*Schönfärberei*). Wełnę farbuje się albo nieprzędzoną czyli kłaczkowatą, albo przędzoną czyli przędzę, albo nakoniec utkaną jako sukno, tkaniny, i t. p. Ponieważ przy przerabianiu wełny, zawsze część jéj ginie przy tkaniu, walcowaniu i strzyżeniu, przeto nierównie korzystniej jest farbować ją już pod postacią gotowych tkanin. Jeżeli zafarbowanie ma być trwałém (prawdziwém), to tkaniny wełniane trzeba piérwéj bejcować. Odbywa się to przez gotowanie (nawarzanie, *Ansieden*) wełny w roztworze ałunu i kamienia winnego, albo kamienia winnego i soli cynowéj, albo kamienia winnego i siarczanu tlenku żelaza. Do niektórych farb używa się także chlorniku cyny albo soli pinkowéj (porów. przyp. s. 92). Najważniejszém jest farbowanie wełny na niebiesko. Najczęściéj niebieskie zabarwienie otrzymuje się za pomocą indyga, które wytwarza najpiękniejsze i najtrwalsze kolory, albo też za pomocą błękitu pruskiego, jak to ma miejsce przy farbowaniu merynosu i podobnych mu tkanin, albo też nakoniec za pomocą drzewa kampeszowego i siarczanu miedzi, gdy chodzi o farbowanie wyrobów ordynaryjnych. Czém dany wyrób był farbowanym, czy indygiem, czy błękitem pruskim, czy też solami miedzianemi — o tém można się przekonać następującym sposobem. Wełna zabarwiona indygiem, nie zmienia swéj barwy ani przez gotowanie z ługiem potażu żrącego, ani też ze stężonym kwasem siarczanym. Wełna zabarwiona błękitem pruskim przez gotowanie z potażem, barwi się na czerwono, a odbarwia się działaniem kwasu siarczanego. Nakoniec wełna zabarwiona solami miedzianemi czerwieni się działaniem kwasu siarczanego, a spalona, pozostawia popiół, zawierający miedź.

Błękit indygowy. Wełna zawsze w ten sposób farbuje się indygiem, iż najpiérw zanurza się ją w roztworze bieli indygowéj w cieczy alkalicznej, a następnie wystawia na działanie powietrza. Następujący wzór objaśnia nam zasadę farbowania indygiem:

$$\underset{\text{biel indygowa}}{2C_8H_6NO+O} = \underset{\text{błękit indygowy.}}{2C_8H_5NO+H_2O}$$

Ługi indygowe. W niemieckim języku naczynie czyli kadź, w któréj odbywa się rozpuszczanie indyga, nazywa się *Küpe*. To nazwisko przeszło także i na oznaczenie całego farbowania, tak, iż pod nazwą *Indigküpe* albo *Blauküpe*, często rozumieją w farbierstwie metody, używane do rozpuszczania indyga. Indygo rozpuszcza się albo przy pomocy redukowania albo działaniem kwasu siarczanego. Ługi indygowe (*Küpe*) dzielą na zimne i gorące. Do gorących należy ług urzetowy, czyli waidowy (*Waidküpe*) i potażowy, a do zimnych — ług z siarczanu tlenku żelaza, (żelazoindygowy), moczowy czyli moczoindygowy, aury-

Ług urzetowy. pigmentowy, czyli arsenoindygowy, i ług z tlenku cyny. Ług urzetowy czyli waidowy (pastelowy) służy szczególniéj do farbowania wełny gręplowanéj (*Streichwolle*) i sukna. Wydaje najpiękniejsze, najświetniejsze i najtrwalsze farby ze wszystkich ługów, a szczególnie pełne i żywe, jeżeli był robiony z lepszych gatunków urzetu. Dawniéj, dopóki nie znano indyga, zastępowano

go waidem, t. j. urzetem, i jemu tylko przypisywano własności farbowania; późniéj, chcąc zwiększyć siłę farbowania, w części zaczęto zastępować go indygiem, a obecnie używają urzetu, nie z powodu zawartego w nim indyga, lecz dla tego tylko, aby przy jego pomocy wywołać właściwą fermentacyją, skutkiem któréj, indygo redukuje się na biel indygową i przechodzi do roztworu. Chcąc otrzymać ług urzetowy, napełnia się żelazne lub miedziane naczynie wodą miękką i następnie na każde 500 litrów wody, dodaje się 1 kilog. delikatnie sproszkowanego indyga, 13½ kilog. urzetu, ¼ kilog. krapu, ½ kilog. otrąb i ½ k. potażu i podtrzymuje temperaturę przy 80°—90° przez dwie godziny. Po upływie tego czasu, dodaje się ½ kilog. palonego wapna, zarobionego z wodą na mleko i zaraz przerywa dalsze ogrzewanie, tak aby ług powolnie mógł ostygnąć. Po upływie jakiegoś czasu, który zależnie od okoliczności może wynosić od 12 godzin do kilku dni, rozwija się fermentacyja, w skutek czego indygo zwolna redukuje się i rozpuszcza. Na powierzchni pokazują się niebieskie pęcherzyki i pręgi z miedziano-czerwonym, mieniącym się blaskiem, i wywiązuje się właściwy zapach amonijakalny. Wapno musi się znajdować cokolwiek w nadmiarze. Po skończonéj redukcyi, ciecz jest klarowną i żółto-winnéj barwy. Niełatwo przychodzi dostatecznie objaśnić szczególniejszą rolę, jaką przy ługu urzetowym odgrywa marzanna i otręby. Prawdopodobnie z niektórych części składowych marzanny i otrąb, np. z cukru marzannowego, z kwasu pektynowego i ciał gumowatych i krochmalu zawartych w otrębach, najpierw wytwarza się kwas mleczny, a ten następnie, przechodząc w kwas masłowy, wydziela kwas węglowy i wodór, który działaniem *in statu nascendi* redukuje indygo na biel indygową. Urzet znów ulega innego rodzaju fermentacyi, którą najlepiéj można oznaczyć jako powolne gnicie; skutkiem tego wywiązuje się amonijak, a biel indygowa rozpuszcza się. Przy wyłącznem dodawaniu urzetu, gnicie odbywałoby się nazbyt szybko i sprowadzałoby całkowite zniszczenie indyga. Działaniem wolnego kwasu, wydzielającego się przy fermentowaniu otrąb i marzanny, gnicie urzetu w części zostaje tłumionem tak, iż jakkolwiek wytwarza się dosyć amonijaku potrzebnego do rozpuszczania bieli indygowéj, to jednakże indygo nie niszczy się. Wapno jest jednak potrzebne do zobojętniania nadmiaru wytworzonego kwasu, ponieważ w przeciwnym razie ten ostatni zobojętniałby amonijak, koniecznie potrzebny do rozpuszczania bieli indygowéj. Nadto wapno działa tak samo jak kwasy, powstrzymując za szybkie gnicie urzetu.

Ług potażowy. Do ługu potażowego czyli potażoindygowego, albo sodowego (sodoindygowego) czyli indyjskiego (*Indigküpe*) używa się 12 cz. indyga, 8 cz. krapu, 8 cz. otrąb i 24 cz. potażu, wszystko ogrzewa do 50°, następnie po 36 godzinach, dodaje się 12, a późniéj znowu po 48 godzinach, drugie 12 cz. potażu. Po trzech dniach farmentacyja dochodzi tak daleko, że ług można już używać do farbowania. Ług przyrządzony z takiéj mieszaniny, farbuje nierównie lepiéj i prędzéj od urzetowego i daje się łatwiéj użyć. Używają go głównie w Elbeuf i Louviers we Francyi, jak również i w wielu miejscach w Niemczech do farbowania sukna. W ostatnich czasach coraz więcéj zaczynają używać ługu indygowego, otrzymywanego przy pomocy węglanu sodu i wapna, jako ługu sodowego, czyli właściwie sodoindygowego.

Ług żelazo-indygowy. Przy ługu żelazo-indygowym czyli zimnym, zarabia się indygo z siarczanem tlenku żelaza, wodą i wapnem (potażem lub sodą). Ciecz bardzo prędko się odbarwia i używa się szczególniéj, gdy idzie o prędkie farbowanie. Redukcyja indyga przebiega tutaj następującym sposobem: wapno strąca z siarczanu tlenku żelaza wodotlenek żelaza. Ten ostatni wywołuje rozkład wody, skutkiem czego tworzy się tlennik żelaza, a błękit indygowy przechodzi na biel indygową:

błękit indygowy . . . C_8H_5NO
siarczan tlenku żelaza . 2 $FeSO_4$
wodotlenek wapnia . . $Ca(OH)_2$
} dają }
$2C_8H_5NO$ biel indygowa.
$2CaSO_4$ siarczan wapnia.
$Te_2O_6H_6 + H_2O$ wodo-tlennik żelaza—woda.

Ługu żelazo-indygowego częściéj używają do farbowania wyrobów bawełnianych i lnianych jak wełnianych. Od niejakiego czasu siarczan tlenku żelaza zastępują pyłkiem cynkowym i tym sposobem otrzymują ługu cynko-indygowy (*Zinkküpe*).

Ług moczo-indygowy. Ług moczo-indygowy (*Harnküpe*) otrzymuje się przez rozpuszczanie indyga w gnijącym moczu. Redukcyja indyga odbywa się przy pomocy gnijących ciał moczowych, a tworzący się z mocznika węglan amonu rozpuszcza powstałą biel indygową. Ługu moczoindygowego używa się do farbowania wyrobów wełnianych i lnianych, jakkolwiek dość rzadko. Ług wodorosiarkawy (podany przez p. Schutzenbergera w 1873) przygotowuje się w następujący sposób: Miesza się stężony roztwór dwusiarkonu sodu z cynkiem ziarnowanym. Cynk rozpuszcza się bez wydzielenia wodoru, w skutek czego tworzą się sole kwasu wodorosiarkowego ($SO_2 + H_2O + Zu = ZuSO_3 + H_2$, z drugiéj zaś strony $SO_2 + H_2 = H_2SO_2$). Tlenek cynku wydziela się dodaniem mleka wapiennego. Otrzymany w ten sposób płyn odcedza się bez dostępu powietrza, i mięsza następnie z indygiem i sodą gryzącą (lub wapnem), w skutek czego tworzy się roztwór bieli indygowéj.

Ług aurypigmentowy. Ług aurypigmentowy czyli właściwiéj arseno-indygowy (*Operment*, albo *Arsenküpe*), częściéj się używa przy drukowaniu tkanin, aniżeli przy farbowaniu wełny. Otrzymuje się go przez rozpuszczanie indyga i aurypigmentu (As_2S_3) w potażu żrącym i dopiero zagęszczony gummą nakłada się. Redukcyja odbywa się tu w następujący sposób: Aurypigment z potażem i wodą, wydają arsenian potasu, tiosiarczan potasu (podsiarkan potasu) i wodór, który działając na indygo, zamienia go na biel indygową.

Ług cynoindygowy. W celu otrzymania ługu cynoindygowego (*Zinnküpe*) traktuje się indygo roztworem tlenku cyny w potażu, albo téż indygo i cynę metaliczną gotuje z roztworem sody żrącéj. Tego ługu używa się głównie przy drukowaniu tkanin.

W ostatnich czasach niekieky używają ługu cukroindygowego (*Zuckerküpe*), w którym za ciało redukujące używa się cukru mlecznego, albo cukru z mączki kartoflanéj w obecności alkali.

Saska farba niebieska. Jak to już było podaném na str. 293, indygo rozpuszcza się w stężonym kw. siarczanym i tym sposobem przechodzi na kwas indygosiarkawy. Tego ostatniego używa się do farbowania wełny na niebiesko. Chcąc otrzymać taki roztwór (kompozycyją indygową) rozpuszcza się 1 część indyga w 4—5 cz. dymiącego kw. siarczanego, wylewa wszystko do kotła z wodą miękką, i dokłada się wełny (w kłaczkach). Po upływie 24 godzin, t. j, skoro kwas indygo-siarczany już się osadził na wełnie, wyjmuje się ją, odsącza, i przekłada do kotła, zawierającego wodę z niewielką ilością węglanu sodu, potasu lub amonu, i pozostawia w nim przez kilka godzin, a roztwór otrzymany tym sposobem, używa się do farbowania na niebiesko jako *abgezogenes sächsisches Blau* albo *Bläue*. Jeżeli wełna ma być zafarbowana takim roztworem, to trzeba ją przedtem wygotować z roztworem ałunu. Wtedy na wełnie tworzy się indygosiarczan glinu.

Odżywianie indyga. Chcąc z odpadków, kawałków sukna etc., które były farbowane indygiem, napowrót otrzymać indygo, traktuje się je rozcieńczonym kwasem siarczanym, i ogrzewa do 100°. Wełna rozpuszcza się, gdy indygo nieroz-

puszczone opada na dno. Sukna wojskowe mogą wydawać 2—3 proc. indyga. Kwaśny roztwór wełny zobojętnia się kredą, a otrzymany tym sposobem gips, jest dobrym materyjałem nawozowym, z powodu zanieczyszczających go ciał azotowych.

Farbowanie na niebiesko błękitem pruskim. Błękitem pruskim (*Kaliblau*, *Berlinerblau*) farbuje się wełnę na niebiesko dwojakim sposobem. Pierwszy polega na wytrawieniu jéj roztworem soli tlenniku żelaza, i przeprowadzeniu przez roztwór żółtego żelazocyjanku potasu zakwaszonego kw. siarczanym; — drugi polega na zastosowaniu działania powietrza na kwas, żelazo i nadżelazocyjanowodorny (błękit francuzki), t. j. tkaninę zanurza się w roztworze wodnym żelazo lub nadżelazocyjanku potasu, kwasu siarczanego i ałunu, a następnie wystawia się ją na działanie powietrza atmosferycznego; wtedy kwasy żelazo i nadżelazocyanowodorny rozkładają się na kwas cyjanowodorny, który się ulatnia, i żelazocyjanek żelaza (błękit pruski) pozostający na włóknach. Nowe postępowanie podane przez Meitzendorfa, mające na celu nadawanie tonów za pomocą błękitu pruskiego, nie ustępujących nadawanym za pomocą saskiéj farby niebieskiéj, polega na zastosowaniu nadżelazocyjanku potasu. Według téj metody, wełnę ogrzewa się w roztworze nadżelazocyjanku potasu, chlorniku cyny ($SuCl_4$), kwasu winnego i kw. szczawiowego. Kwas szczawiowy służy tu do rozpuszczania tworzącego się błękitu pruskiego, który działa tylko w stanie roztworu, a w razie przeciwnym, bezużytecznieby ginął. Kwas winny podnosi blask i żywość farby.

Farbowanie drzewem kampeszowém (na niebiesko). Chcąc na niebiesko (*Holzblau*) farbować drzewem kampeszowém i solami miedzianemi, należy przygotować kąpiel, w któréj wygotowywa się drzewo kampeszowe, a następnie dodać ałunu, kamienia winnego i siarczanu tlenniku miedzi. W takim odwarze gotuje się wełnę. Po ufarbowaniu materyje się upiększają przez gotowanie w kąpieli, zrobionéj z drzewa kampeszowego, chlorku cyny ($SuCl_2$), ałunu i kamienia winnego. Tak farbowane sukna, mają tę wyższość ponad suknami farbowanemi indygiem, że nigdy nie płowieją, ani przez tarcie, ani przez używanie. Do półprawdziwego farbowania, używają obecnie często orseli i persia. Niebieska farba anilinowa ma mniejsze zastosowanie przy barwieniu sukna niż wełny.

Farbowanie na żółto. Ciałem najczęściéj używaném do farbowania wełny na żółto, jest rezeda żółta, czyli farbierska (*Wau*), która działaniem alkalijów, nierównie mniéj czerwienieje, niżeli którykolwiek z innych farbników żółtych. Żółte farby rezedowe, wystawione na działanie powietrza atmosferycznego, nie zmieniają się przez dosyć długi czas, jakkolwiek trwałości ich nie można porównywać z trwałością farbników indygowych. Najpiérw wygotowywa się wełnę w roztworze z ałunu i kamienia winnego, a następnie w świeżéj kąpieli rezedowéj. Przez dodawanie drobnych ilości drzewa fizetowego albo krapu, otrzymuje się barwę czerwono żółtą, a z niewielką ilością kwasu indygosiarkowego— cytrynowo-żółtą. Żółtodrzewia (*Gelbholtz*) używa się więcéj do otrzymywania farb mieszanych, jak czysto żółtych. Znaczna ilość właściwego kwasu garbnikowego, znajdującego się w żółtodrzewiu, pozwala na farbowanie nim bez pomocy bejcy, jednakże wełna farbowana tym sposobem, nabiera twardości szkodliwéj dla jéj przędzenia. Myśl strącania kwasu garbnikowego (za pomocą skórzanych odpadków) z odwaru żółtodrzewia, nie jest racyjonalną, ponieważ kwas garbnikowy, znajdujący się w żółtodrzewiu sam jest ciałem farbującém i przez jego oddalenie, drzewo traci większą część swojego farbnika. Drzewa fizetowego głównie używa się do farbowania merynosu. Wełnę farbuje się żółtą farbą Martiusa, lub kwasem pikrynowym na kolor złoto-żółty.

Farbowanie na czerwono. Do farbowania na czerwono, najczęściéj używa się krapu, albo alizaryny. Farbowanie krapem rozpada

się na — nagotowanie (*Ansieden*) i wygotowanie (*Aussieden*) w kąpieli krapowéj. Przy krapie potrzeba używać wody o ile można jak najczystszéj, ponieważ szczególniéj sole wapienne farbom krapowym nadają odcień fijoletowy. Nagotowywanie odbywa się w roztworze ałunu i kamienia winnego, a wygotowywanie w kąpieli krapowéj, w któréj ilość krapu musi wynosić co najmniéj połowę ciężaru wełny. Po skończoném wygotowaniu, wełnę starannie się przemywa, dla oddalenia wszystkich kawałków drzewa, jakie się do niéj poprzyczepiały. Od pewnego czasu, do farbowania na czerwono, używają sztucznéj alizaryny (czerwieni antracenowéj) [1]). Farbowanie koszenilą odbywa się, równie jak i farbowanie krapem, przez nagotowywanie i wygotowywanie. Barwy ze słabym odcieniem żółtym, nazywają się szkarłatnymi, a z odcieniem czerwonym — ponsowymi. Nagotowywa się w kąpieli z koszenili, kamienia winnego i soli cynowéj, a wygotowywa w kąpieli z koszenili i soli cynowéj. Wełnę można farbować wszystkiemi farbnikami, otrzymywanemi ze smoły (czerwonemi, niebieskiemi, zielonemi, szaremi, żółtemi, brunatnemi, fijoletowemi), a powinowactwo jéj do nich jest tak wielkie, że przez dygerowanie roztworów takich farbników z wełną, można je prawie w zupełności odbarwiać. Wszystkie farby ze smoły, szczególniéj zaś koralina i Anilinviolet, mają bardzo obszerne zastosowanie przy farbowaniu wełny.

Farbowanie na zielono. Zielony kolor otrzymuje się przez mieszanie żółtéj farby z niebieską. Zwykle najpiérw farbuje się wełnę na niebiesko, a następnie gotuje ją z kamieniem winnym i ałunem, i dopiéro farbuje żółtodrzewiem, albo rezedą. Zielone sukno, używane zwykle do pokrywania stołów do gry, bilardów, i t. p., farbuje się następującym sposobem: Przygotowuje się słaby odwar z żółtodrzewia, dodaje saskiéj farby niebieskiéj, a wreszcie ałunu i kamienia winnego. Następnie zanurzają się sztuki sukna i kąpiel utrzymuje się przez 2 godziny we wrzeniu. Po wymyciu, przekłada się sukno w nową kąpiel z żółtodrzewia, do któréj znowu dodaje się trochę niebieskiéj farby saskiéj i tym sposobem wygotowywa. Wełnę [2]) farbuje się na zielono jeszcze także i za pomocą Lo-kao (porówn. str. 870) i zielonych farb anilinowych, a mianowicie jodowéj.

Ponieważ jodowa farba zielona przy wyższéj temperaturze rozpada się na fijoletową farbę jodową i jodek metylu, ztąd do apretury tkanin farbowanych jodową farbą zieloną, nie można używać walców gorących.

Kolory mieszane. W podobny sposób jak kolor zielony, otrzymują się także i wszystkie inne kolory mieszane z koszenili, drzewa fizetowego, krapu, żółtodrzewia i t. d.

Czarne farby. Czarna farba dla wełny, jeśli pominiemy czarną farbę anilinową, powstaje zwykle z jakiegoś połączenia tlenniku żelaza z kwasem garbnikowym lub gallusowym. Wełnę bejcuje się koperwasem żelaznym, a następnie farbuje odwarem z drzewa kampeszowego, galasu, sumaku i t. d. Przy wyborowém farbowaniu na czarno (*Sedanschwarz*), nadaje się suknom, za pomocą kąpieli z ługu urzeto-indygowego, ciemno-niebieski grunt indygowy, wymywa starannie i przekłada do kąpieli z sumaku i drzewa kampeszowego, którą utrzymuje się we wrzeniu przez trzy godziny; następnie zaś dodaje się siarczanu tlenku żelaza. Tę robotę powtarza się tak długo, dopóki sukno nie nabierze silnego czarnego koloru. Do mniéj dobrego farbowania, daje się grunt błękitem pruskim, a następnie postępuje jak wyżéj. Przy fałszywém

---

[1]) O farbowaniu wełny alizaryną, patrz G. Auerbach: „Das Anthracen und seine Derivate, 1873, p. 147.

[2]) Szczególniéj przędzę wełnianą, gładkie tkaniny wełniane, półwełnę i t. p.

farbowaniu na czarno (*Bedarieuxschwarz*, *Toursschwarz*, *Genferschwarz*), używa się drzewa kampeszowego, sumaku i niewielkiéj ilości żółtodrzewia, za grunt, a następnie farbuje się na czarno koperwasem żelaznym i koperwasem miedzianym. Farbowanie na czarno chromianem potasu (czarna farba chromowa) — wynalazek L e y k a u f a w Norymberdze — odbywa się następującym sposobem. Do nagotowywania używa się roztworu pyrochromianu potasu i kamienia winnego, a farbuje się odwarem z drzewa kampeszowego.

Przy farbowaniu na czarno z korzyścią można używać octanu żelaza (przygotowanego przy pomocy octu drzewnego) zamiast koperwasu żelaznego.

Białe sukno. Białe sukno otrzymuje się, jeżeli surowe sukno zaraz po siarkowaniu przeprowadzić przez krédę, a następnie po wysuszeniu, wytrzepać i wyszczotkować.

Farbowanie jedwabiu. F a r b o w a n i e j e d w a b i u. Jedwab' zwykle farbuje się w stanie surowym, zaraz po wyłuskaniu i wybieleniu, albo odsiarkowaniu. Kąpieli do farbowania jedwabiu, nie można używać gorących, lecz jedynie zimne.

Do farbowania jedwabiu na czarno używa się:

1) drzewa kampeszowego i bejcy żelaznéj (*Rostbeize*),
2) drzewa kampeszowego i pyrochromianu potasu,
3) galasu (i innych ciał, zawierających garbnik) i soli żelaznych.
4) według postępowania P e r s o z'a — chromianu miedzi i szczawianu aniliny.

Pierwszy i drugi kolor czarny, niewłaściwie nazywają c z a r n y m k o l o r e m d r z e w n y m (*Holzschwarz*), a trzeci—c i ę ż k i m k o l o r e m c z a r n y m (*Schwerschwarz*). Czarny kolor drzewny, otrzymuje się przez bejcowanie jedwabiu saletranem żelaza (*Rostbeize*, *Rouille*), i farbowanie drzewem kampeszowém; jest tani, a używa się głównie do lekkich materyj, wstążek, i t. d. Lecz posiada tę wadę, że działaniem nawet bardzo rozcieńczonych kwasów, bardzo łatwo czerwienieje. Droższym i kłopotliwszym jest ciężki kolor czarny, lecz ma tę wyższość, że nie zmienia się działaniem kwasów, a przytém, że przez farbowanie ciężkim kolorem czarnym, jedwab' powiększa swój piérwotny ciężar o 60—80, a nawet 100 proc. [1]). Farbiarz jedwabiu na żądanie musi ze 100 funtów surowego jedwabiu, dostarczyć 160, 180, 200, a nawet 450 (według E. K o p p a) [2]) funtów jedwabiu, zafarbowanego na ciężki czarny kolor. W Niemczech, jako ciało zawierające garbnik używają wyciągu z kasztanów (*Knoppenextract*), albo tak zwanego „czarnego gruntu jedwabnego" wyrabianego w Czechach, bardzo silnie ściągającego. Często czarny jedwab' bywa do najwyższego stopnia nasycony farbą, przez co powierzchownie nabiera większéj siły, gdy tymczasem farba jest nietrwałą i łatwo się odfarbowywa. Taka farba nazywa się p o z o r n ą (*Dunstfarbe*). Pod mikroskopem można widzieć, że tylko powierzchownie przylega ona do włókien. Farbowanie na ciężki czarny kolor, odbywa się tym sposobem, iż najpiérw tkaninę się g a l a s u j e (*gallirt*), t. j. przeprowadza przez kąpiel zawierającą kwas garbnikowy, a następnie farbuje za pomocą soli żelaza (czarna farba medyjolańska); zaś czarny kolor, mający grunt z żółtego żelazocyjanku i saletranu żelaza, Niemcy nazywają B l a u k e s s e l g l a n z.

---

[1]) Jedwab' przeznaczony do wyrobu sznurków do sznurowania trzewików, dochodzi do 225 cz. farbowanego ze 100 cz. surowego.

[2]) E. K o p p Schweiz. Bericht über die chemischen Produckte auf der Wiener Weltausstellung von 1873. Schaffhausen. 1874, p. 136.

Chyba żadna farba przy farbowaniu jedwabiu nie dała powodu do tylu spekulacyj, jak otrzymywanie ciężkiéj czarnéj farby, albowiem cel był tu podwójny, bo nietylko chodziło o zafarbowanie, lecz i o o b c i ą ż e n i e jedwabiu. Piérwsze dokonywało się za pomocą tych ciał garbnikowych, które jak np. galas, itp., zawierają kwasy garbnikowe, zniebieszczające sole żelaza; obciążanie zaś polega na téj własności ciał garbnikowych, że one łatwo i kompletnie mogą się łączyć z ciałami zwierzęcego pochodzenia, a więc i z jedwabiem. Równie jak przy garbowaniu skóry (takowa zwiększa swoją massę i ciężar), tak samo działa kwas garbnikowy i na jedwab', skutkiem czego, włókienka jedwabne nabrzmiewają i stają się cięższe. Im więcéj kwasu garbnikowego zawiera dana kąpiel, tém cięższym będzie jedwab', lecz naturalnie tylko do pewnéj granicy. Nie jest to rzeczą obojętną, czy do farbowania chcemy użyć soli tlenniku, czy tlenku żelaza, albowiem galasowany jedwab', po przeprowadzeniu go przez kąpiel z soli tlenniku żelaza, całkowicie czernieje natychmiast po wydobyciu go na powietrze, a tymczasem farbowany w soli tlenku żelaza—najpiérw jest czarniawo fijoletowym, a czernieje powoli dopiéro po dłuższém nieco działaniu powietrza. A jakkolwiek ostateczny wypadek jest tu mniéj więcéj tenże sam, to jednak raz jedna, raz druga z tych metod zasługuje na pierwszeństwo. Przy kąpielach zawierających mniejsze ilości kw. garbnikowego korzystniéj jest używać soli tlenniku żelaza, lecz przy silnych kąpielach garbnikowych można używać tylko soli tlenku żelaza.

Wyborne wypadki ma dawać od niedawna wprowadzone farbowanie jedwabiu czarną farbą anilinową za pomocą chromianu miedzi i szczawianu aniliny.

Na n i e b i e s k o farbuje się j e d w a b' za pomocą indyga, błękitu pruskiego, drzewa kampeszowego i niebieskiéj farby anilinowéj. Rzadziéj używa się ługu indygowego (*Indigküpe*), a tylko przeważnie oczyszczonego kwasu indygosiarczanego (*abgezogenen Indig*). Chcąc jedwab' farbować za pomocą błękitu pruskiego, zanurza się go w kąpiel z wody, cieczy R a y m o n d' a [1]) i chlorku cyny, wymywa starannie wodą i przeprowadza przez roztwór mydła, ogrzany do zawrzenia. Po wymyciu zanurza się taką tkaninę w roztwór żelazocyjanku potasu, zakwaszony niewielką ilością kwasu solnego. Piękność koloru jeszcze więcéj się powiększa, jeżeli zafarbowany jedwab' przeprowadzić przez wodę z amonijakiem. Za pomocą b ł ę k i t u a n i l i n o w e g o (do którego niedawnemi czasy przybył, podobnie jak i do innych farb smołowych, b ł ę k i t n a f t y l o w y), farbowanie jedwabiu jest bardzo prostém, albowiem potrzeba go tylko zanurzyć w roztworze farbnika (w alkoholu etylowym lub drzewnym, lub przy używaniu farbników rozpuszczalnych w wodzie, to i w roztworze wodnym), i tak długo w nim trzymać, dopóki nie nabierze pożądanéj mocy. Farbowanie jedwabiu na c z e r w o n o, odbywało się aż do ostatnich czasów za pomocą safloru (kartaminu), koszenili i orseli, szczególniéj z francuzką purpurą; obecnie ogólnie do tego używają fuksyny, koraliny, safraniny i czerwonéj farby magdalowéj. Co się tyczy żywości, siły i czystości, to czerwona farba anilinowa przechodzi wszystkie inne czerwone farby, lecz pod względem trwałości, nie dorównywa czerwonéj farbie magdalowéj. Orsela bywa jeszcze dosyć często używaną, jakkolwiek spotyka bardzo silną konkurencyję ze strony fijoletowéj farby anilinowéj.

---

[1]) Ciecz R a y m o n d' a jest identyczną z bejcą żelazną, t. j. *Rouille*, albo *Rostbeize* i składa się z roztworu siarczanu tlenku żelaza w kw. azotnym. Kolor, wytworzony przy pomocy téj cieczy, nazywa się b ł ę k i t e m R a y m o n d a. B ł ę k i t N a p o l e o n a jest piękniejszym od błękitu Raymonda, i otrzymuje się przy pomocy najpiérw kąpieli z soli żelaza z solą cynową, a następnie kąpieli żelazocyjanku potasu, zakwaszonéj kwasem siarczanym.

Na żółto farbuje się jedwab' rezedą farbierską (*Wau*), lub w nowszych czasach żółtą farbą Martiusa. Jeżeli żółty kolor ma przechodzić w pomarańczowy, to do rezedy dodaje się orleanu. Niekiedy jasno-żółtą barwę otrzymują działaniem kwasu azotnego na jedwab', tym sposobem tworzy się kwas pikrynowy, który działaniem alkalijów ciemnieje. Chcąc otrzymać barwę pomarańczowo-żółtą, przeprowadza się jedwab' przez alkaliczny roztwór orleanu. Na ordynaryjny kolor zielony, farbuje się jedwab, najpiérw na żółto za pomocą rezedy, kwercytronu, żółtodrzewia, lub kwasu pikrynowego, a następnie kompozycyją indygową, karminem indygowym, lub niebieską farbą anilinową na niebiesko; pięknie zielono (*solides Grün*), farbuje się najpiérw błękitem Raymonda na niebiesko, a następnie nadają się różne stopnie zielonéj barwy za pomocą żółtodrzewia. Obecnie do farbowania jedwabiu na zielono używają prawie wyłącznie jeszcze tylko zielonéj farby anilinowéj (emeraldynu) i zielonéj farby jodowéj.

Do farbowania na kolor lila używa się fijoletowéj farby anilinowéj, orseli, albo drzewa kampeszowego i chlorniku cyny (*Pensé-Physikbad*).

Farbowanie bawełny. Bawełnę najczęściéj farbuje się jako przędzę, rzadziéj jako tkaninę. Bawełna znacznie trudniéj się farbuje aniżeli jedwab', i wymaga nierównie ostrzejszéj bejcy.

Niebieski kolor wytwarza się za pomocą ługu żelazoindygowego, lub błękitu pruskiego (błękit chemiczny), drzewa kampeszowego, siarczanu tlenku żelaza i roztworu tlenniku miedzi w amonijaku, który to ostatni roztwór po wysuszeniu, wydaje bardzo piękny jasny błękit. Żółtą farbę otrzymuje się za pomocą ziarn z Avignon, rezedy farbierskiéj, żółtodrzewia, kory kwercytrynowéj, orleanu, octanu żelaza i żółtéj farby chromowéj. Zielony kolor wydają: ług żelazoindygowy i kwerytron; brunatny—sole żelazne z kwercytronem i krapem, albo wodotlennik manganu. Na czarno farbuje się albo za pomocą czarnéj farby anilinowéj, albo téż najpiérw nadaje się grunt ługiem żelazoindygowym, następnie bejcuje octanem żelaza (z octu drzewnego), i nakoniec farbuje w kąpieli z galasu i drzewa kampeszowego. Farby smołowe, a mianowicie z grupy farb anilinowych, nie chwytające się bawełny wprost przez samo zetknięcie, osadzają się na niéj dopiéro przy pomocy bejcy—najlepiéj tanniny rozpuszczonéj w alkoholu. Także w tym celu bywa używaném animalizowanie, t. j. pokrywanie bawełny delikatną warstewką białka, sernika lub kleju; przez co roślinne włókna do pewnego stopnia stają się uzwierzęconemi, a więc co do zachowania się swojego względem farbników anilinowych, podobnemi do włókien wełny i jedwabiu. Również do mordantowania bawełny używa się bejcy olejnéj (*Oelbeize*), albo mydła szarego.

Przy farbowaniu bawełny krap jest jedném z najważniejszych ciał. Z postępem czasu, na polu farbowania bawełny na czerwono, sztuczna alizaryna zdobywa sobie coraz większe znaczenie. Odróżniają zwyczajną i turecką czerwoną farbę; pierwszą farbuje się na nieolejowanym gruncie, drugą—na przędzy albo tkaninie, piérwéj traktowanéj bejcą olejową.

Farbowanie bawełny na turecki kolor czerwony. Czerwony kolor turecki (indyjski lub adrianopolitański), który po wymyciu wyrobów (przędzy lub tkaniny), staje się jeszcze piękniejszym i żywszym, otrzymują następującym sposobem: 1) najpierw odbywa się bejcowanie przędzy olejem w kąpieli gnojowéj (*Mistbad*), pewnéj mieszaninie właściwego kwaśnego oleju oliwkowego (*Tournantöl*) z potażem, gnojem owczym i wodą, a następnie w kąpieli białéj, t. j. głównoolejowéj (*Weiss oder Hauptölbad*), będącéj mieszaniną oleju turnantowego, potażu i wody. Potém przedmioty przez jakiś czas pozostawiają się na wolném powietrzu, przez co część oleju turnantowego, jakim jest napojona bawełna,

zmienia się, i tym sposobem bejcuje, czyli mordantuje wełnę. Niepołączony oléj oddala się za pomocą potażu lub sody. 2) Po bejcowaniu idzie galasowanie, albo sumakowanie (*Schmacken*), które polega na zanurzeniu bawełny w odwarze galasu lub sumaku. 3) Po galasowaniu następuje ałunowanie w roztworze ałunowym, zobojętnionym węglanem sodu, suszenie i powtórne ałunowanie. 4) Daléj idzie farbowanie czyli krapowanie w odwarze krapu lub odpowiedniego mu przetworu krapowego; 5) wreszcie zakończa u p i ę k n i e n i e czyli r ó ż o w a n i e, przez co ufarbowana przędza nabiera szkarłatnego koloru. To ostatnie odbywa się przez ogrzewanie przędzy z roztworem mydła, chlorniku cyny i kwasu saletrzanego. Tym sposobem część glinki, połączonéj z farbnikiem, zostaje zastąpiona cyną. Jakkolwiek tureckie farbowanie na czerwono zostało już od kilkuset lat wprowadzoném do Europy i wielokrotnie ulepszoném, to jednakże nie podano jeszcze dotąd żadnego zadawalniającego objaśnienia tego procesu, i teoryja takowego dotąd jest jeszcze dosyć ciemną. Prawdopodobnie działaniem gnoju (który także można do pewnego stopnia zastępować właściwą mięszaniną fosforanów z klejem), bawełna doznaje pewnego rodzaju animalizowania, skutkiem czego nabiera własności piękniejszego i świetniejszego farbowania się, aniżeli gdyby była wprost bejcowana ciałami mineralnemi. Daléj, nowe doświadczenia okazały, że przy większéj ilości oleju, takowy w zetknięciu z powietrzem ulega rozkładowi, i łączy się z animalizowanemi tkankami, może być, że tak samo jak tran przy semickiém garbowaniu. P e r s o z, J e n n y i inni, sądzą, że oléj odgrywa tu główną rolę. Pomimo tego, zdaje się, że tworzenie się olejanu glinu i tannianu glinu, w połączeniu z odpowiedniém połączeniem cynowém, także musi przyczyniać się do utrwalania farbników krapowych, na tych do pewnego stopnia nagarbowanych, naanimalizowanych włóknach bawełnianych. Ogień czerwonéj farby tureckiéj, według W a r t h' y (1870 r.), ma pochodzić od właściwego tłuszczowego połączenia alizaryny, które zresztą niezbyt silnie trzyma się włókien i może być im odciągnięte za pomocą eteru i ligroiny.

Farbowanie lnianych tkanin. F a r b o w a n i e l n i a n y c h t k a n i n odbywa się podobnie jak i bawełnianych, jednakże powinowactwo włókien lnianych do farbników, jest nierównie mniejszém, niż włókien bawełnianych.

D r u k o w a n i e t k a n i n.

Drukowanie tkanin. D r u k o w a n i e t k a n i n ma na celu, za pomocą druku, wytwarzanie kolorowych deseni na tkaninach bawełnianych, lnianych, wełnianych i jedwabnych. Najważniejszém jego działem jest drukowanie tkanin bawełnianych czyli perkalików (*Baumwoll- oder Kattundruckerei*). Polega ono na tychże samych zasadach co i farbierstwo, jakkolwiek ma do pokonania nierównie większe trudności, jużto dla tego, że tu tylko pewne miejsca mają być zafarbowane, gdy drugie nie zostają farbowanemi, lub nawet muszą być odbarwionemi; już téż dla tego, że często trzeba wytwarzać wiele kolorów obok siebie. Nadto chodzi jeszcze o przyjemne i pełne smaku rozłożenie kolorów. Farby używane do drukowania perkalików, dzielą się na dwie gruppy, t. j. na takie, które na tkaninę nakładają się wprost za pomocą rzniętych tablic (d r u k o w e f a r b y, *Applications-Schilder* albo *Tafeldruckfarben*); i na takie, które wywołują się dopiéro przez zanurzanie tkaniny w farbę (f a r b y k o t ł o w e), zwane jeszcze ogólnie krapowemi. Do piérwszych jeszcze należą farby żelazne, błękit pruski, lak krapowy, indygo, koszenila i większa część farb smołowych; do drugich — krap, koszenila, drzewo kampeszowe, rezeda, sumak i t. d.

Sposoby drukowania tkanin, bywają dość rozmaite, i tak:

1) albo po dostatecznem domięszaniu ciał zagęszczających do farby z bejcą, nakłada się je od razu na tkaninę;

2) albo tylko zagęszczoną bejcę nakłada się na miejsce przeznaczone do farbowania, a następnie całą tkaninę przeprowadza przez farbę;

3) albo farbuje się całą tkaninę, z wyjątkiem tylko tych miejsc, które mają być farbowane innemi farbami; takie miejsca pokrywają się ciałami, nieokazującemi do danéj farby (Flotte) żadnego powinowactwa. Tu należą r e z e r w a g i (*Deckpappe, Schutzpappe, Sutzreserven*) itp.;

4) nakoniec farbowane desenie można otrzymać jeszcze tym sposobem, że najpiérw tkaninę całkowicie farbuje się jednym kolorem, a następnie w miejscach, mających być zafarbowanemi innym kolorem, oddala się farbę za pomocą właściwych środków gryzących, jakiemi są: bejca gryząca, enlewagi i t. d.

Wiele farb dla swojego utrwalenia, potrzebuje działania pary wodnéj; takie farby nazywają się p a r o w e m i. Farby używane do drukowania, jeżeli są nieorganiczne (np. ultramaryna), albo laki (np. krapowy), które utwierdzają się na tkaninach mechaniczne (za pomocą białka, sernika, kleju itp.), nazywają się c i a ł o w e m i (*Körperfarben*).

Bejce. B e j c e (*mordanty*) używane przy drukowaniu tkanin, są ciałami łatwo rozpuszczalnemi, zwykle solami, których kwas łatwo oddziela się od zasady, a ta ostatnia łączy się z włóknem. Najczęściéj jako bejcę używają octanu glinu (porów. str. 874) i octanu żelaza. Rzadziéj bywa używanym ałun lub roztwór glinki w sodzie żrącéj (glinkan sodu). Do wytwarzania chromianu ołowiu na bejcę, używają octanu ołowiu. Również na bejcę niekiedy używają i połączeń cynowych (porówn. str. 92). W nowszych czasach proponowano w tymże celu używanie połączenia sernika z wapnem. To połączenie otrzymuje się tym sposobem, że sernik rozpuszcza się w amonijaku i mięsza ze świéżą breją wapienną. Taką cieczą (sernikan wapna) traktują się tkaniny. Przez ogrzewanie sernikowe połączenie staje się nierozpuszczalném, a tkanina tak dokładnie nabejcowaną, że opiéra się nawet działaniu cieczy alkalicznych. Aby zapobiedz sztywnieniu i twardnieniu tkaniny przy używaniu sernikanu wapna jako bejcy, proponowano dodawanie oleju turnantowego do téj bejcy przed użyciem. Wtedy bawełna zachowuje się jak wełna i jest gotową do przyjmowania tychże samych farb. Również białko, gluten i kwas garbnikowy, używają się na bejcę.

Środki zagęszczające. Bejcom i farbom przed ich nakładaniem, nadaje się gęstszą konsystencyją i w tym celu używa się c i a ł z a g ę s z c z a j ą c y c h, jakiemi są: guma senegalowa, tragantowa, peruwiańska (proszek korzenia z *Aphodelus*, który słabo przepalony, nazywa się b a s o r a b i n e m) mączka, lejokom, dekstryna, salep, mąka, gluten, glina fajkowa z gumą senegalową, kléj, siarczan ołowiu, cukier, melassa, gliceryna, niekiedy chlorek cynku i saletran cynku. Od własności ciała zagęszczającego zależy dobroć farby. Najczęściéj używają palonéj mąki, czyli lejokomu (porówn. str. 560), a rzadziéj białka. Przy wyborze środków zagęszczających, nie należy zapominać, że do bardzo kwaśnych bejc nie można używać mączki, ponieważ takowa działaniem silnych kwasów, traci swoją konsystencyją. Przy niektórych roztworach metalicznych, jak np. zasadowym octanie ołowiu, roztworze cyny, bejcy żelaznéj (azotanie żelaza) i azotanie miedzi, nie można używać gumy, ponieważ takowa z niemi zcina się.

Rezerwagi. Jak to już było wzmiankowaném przy drukowaniu tkanin, niekiedy na miejsca, które pomimo ogólnego farbowania tkaniny mają pozostać białemi, dla ochrony ich od zafarbowania, nakładają się właściwe ciała, nazywane rezerwagami (*Deckmittel, Deckpappen*). Rezerwagi bywają złożone z ciał wydających

breję, jak np. glina fajkowa, tłuszcze, oleje, siarczan ołowiu, i z ciał łatwo oddających tlen, jak np. siarczan i octan miedzi, albo mieszanina czerwonego cyjanku potasu i sody żrącéj. Często do rezerwagi dodają i właściwéj bejcy (glinkowéj, lub żelaznéj), aby miejsca, które podczas jednéj kąpieli (np. indygowéj), pozostają białemi—zabarwiły się po zanurzeniu w drugą (z krapu i kwercytronu). Ten rodzaj drukowania nazywają l a p i s o w a n i e m, lub l a p i s e m, z powodu blizkiego podobieństwa takich druków z kamieniem lazurowym (*lapis lazuli*). Tak zwane b i a ł e r e z e r w a g i do druku walcowego składają się z grynszpanu, albo koperwasu miedzianego, lub octanu ołowiu, któreto ciała zagęszczają się roztworem gumy, lub dekstryny i nakładają na tkaniny i takowe nazajutrz przeprowadzają się przez kąpiel indygową, dopóki nie nabiorą pożądanéj mocy. Nakoniec przeprowadza się je przez rozcieńczony kwas siarczany, dopóki rezerwagi nie wybieleją. Przebieg jest tu następujący: zredukowane indygo spotykając się z siarczanem tlenniku miedzi utlenia się kosztem jego tlenu na błękit indygowy, ten strąca się w rezerwadze, a przemywanie rozcieńczonym kwasem siarczanym, ma na celu oddalenie wytworzonego tlenku miedzi i wymycie strąconego nierozpuszczalnego błękitu indygowego. Oprócz soli miedzianych na białe rezerwagi używają jeszcze c h l o r n i k u rtęci i s i a r c z a n u c y n k u; piérwszy działa podobnie jak sole tlenniku miedzi, drugi—tym sposobem, że biel indygowa z siarczanem cynku wydaje nierozpuszczalne połączenie, które strąca się na zarezerwowanych miejscach.

Środki żrące. Ś r o d k i ż r ą c e (*Aetzpappen*) służą do wytwarzania białych miejsc drogą chemiczną na tkaninach już ufarbowanych. To odbywa się albo przez rozpuszczenie bejcy (d r u k o w a n i e z e ż r ą c e m i b e j c a m i), albo przez zniszczenie farby (d r u k e n l e w a g o w y). W piérwszym razie używa się kwasów: fosforowego, arsenowego, mlecznego, szczawiowego i krzemofluowodorowego. Do niszczenia farb przy drukowaniu enlewagowym, używa się ciał wydzielających ozon, jakiemi są: chlorek wapna, kw. chromowy, mieszanina czerwonego cyjanku potasu i sody żrącéj, nadmanganian potasu, bejca z bromu i gliny, kwas saletrzany, któreto ciała wszystkie działają utleniająco; albo też używa się ciał redukujących, jakiemi są chlorek cyny i siarczan tlenku żelaza. Z k w a s ó w najpowszechniéj używa się winnego (do rozpuszczania glinki i tlenniku żelaza z bejcy) samego, lub niekiedy z domięszką dwusiarczanu sodu. Czerwono lub niebiesko ufarbowana tkanina, natychmiast bieleje w miejscach przeznaczonych do wybielenia, jeżeli po pokryciu takowych, mieszaniną kwasu winnego, gliny fajkowéj i gummy zanurzyć ją w kąpiel z chlorku wapna. Na enlewagę na błękit indygowy, w ostatnich czasach proponowano fluorek potasu. Odbejcowywanie błękitu indygowego działaniem ciał u t l e n i a j ą c y c h, polega na zamianie błękitu indygowego (nierozpuszczalnego w wodzie) na izatynę, rozpuszczalną i łatwo dającą się wymyć:

$$C_8H_5NO + O = C_8HNO_2.$$

Do utleniania błękitu indygowego, używa się kwasu chromowego, który przytém przechodzi na tlennik chromu. Ostatniemi czasy M e r c e r do bielenia indyga proponował używanie ługu potażu żrącego i nadżelazocyjanku potasu. W tym celu tkaninę zafarbowaną indygiem napaja się roztworem czerwonego cyjanku potasu, a następnie drukuje potażem żrącym, zagęszczonym lejokomem. Nadżelazocyjanek potasu rozkłada potaż, tworzy się nadżelazocyjanek potasu i woda, a wydzielony tlen utlenia błękit indygowy na izatynę, t. j.

nadżelazocyjanek potasu $4\ FeCy_6K_3$
wodotlenek potasu $4\ KHo$
błękit indygowy C_8H_5NO

dają

$4\ FeCy_6K_4$ żelazocyjanek potasu
$C_8H_5NO_2$ izatyna $+ H_2O$.

Z ciał r e d u k u j ą c y c h, używanych do wygryzania farbników, najważniejszém jest chlorek cyny, używany do bielenia tkanin, farbowanych tlennikiem żelaza. Chlorek cyny, działając na tlennik żelaza, wytwarza chlorek żelaza (który się łatwo wymywa), i nierozpuszczalny kwas cynowy (właściwie tlenotlennik cyny), używany na bejcę przy farbowaniu na czerwono i żółto.

Drukowanie wyrobów bawełnianych.

D r u k o w a n i e t k a n i n b a w e ł n i a n y c h może się odbywać albo 1) przez farbowanie w kotłach, albo 2) za pomocą tablic, albo 3) za pomocą wygryzania.

Przy d r u k o w a n i u k o t ł o w é m bejcę, zagęszczoną jakiémś właściwém ciałem zagęszczającém, nakłada się na tkaninę za pomocą form deseniowych (*Model*, *Druckmodell*), albo tablic wyrzynanych, lub walców. Aby bejcę uczynić widoczną, dodaje się do niéj cokolwiek farby. Do drukowania ręcznego używa się właściwego stołu (*Drucktisch*), pokrytego tkaniną wełnianą (*Drucktuch*). Na tym stole rozwija się daną tkaninę i na niéj robi odciski bejcą, za pomocą form deseniowych. Te ostatnie bywają albo drewniane (z drzewa gruszkowego, bukowego lub jodłowego), albotéż drewniane, nabijane sztyftami metalicznemi, w oznaczone figury. Piérwsze nazywają się d r e w n i a n e m i, drugie ć w i e k o w e m i (*Stippelform*); na tak zwanych f o r m a c h m i e s z a n y c h, grubsze części rysunku są wycinane z drzewa, a delikatniejsze są dopełnione za pomocą sztyftów. Aby nakładanie bejcy mogło odbywać się równomiernie używa się w tym celu ramy (*Chassis*), obitéj białém płótnem, i kadzi, z tak zwaną fałszywą farbą, napełnionéj do połowy roztworem gummy i szluzem z lnianego siemienia. Na téj cieczy pływa rama opięta płótnem woskowaném i poprzednio pokryta tłuszczem. Za pomocą szczotki lub pendzla, naciera się ramę bejcą, a następnie drukarz kładzie na nią formę tak, aby wszystkie wyniosłe punkta dotknęły się bejcy i jéj nabrały, poczém tak nabejcowaną formę przenosi na płótno, rozciągnięte na stole drukarskim. Aby wszystkie części rysunku dobrze się odbiły, robotnik formę przyciska dłonią lub uderza młotkiem drewnianym. Jeżeli nie jednę, lecz wiele różnych bejc naraz nakłada się na ramę za pomocą kilku szczotek, to po wydrukowaniu otrzymuje się rozmaite kolory, czyli tak zwany d r u k t ę c z o w y (*Fondudruck*, *Irisdruck*).

Chcąc drukowanie przyspieszyć, zastosowano różne maszyny, jak np. P e r r o t' a, wynaleziona w r. 1833 perrotyna; ta maszyna pracuje z 3—4 taflowemi formami, (perotowemi, drewnianemi modelami, na których rysunki są taflowate, podobne do form stereotypowych, ponabijane ze spiżu z cyny, bizmutu, kadmu itp.), długości tkaniny, które napojone są bejcą i takową na tkaninie odciskają. Zamiast zwyczajnych tablic drukowych, oddawna już, często używają dużych płyt, albo walców. W maszynie walcowéj (R o u l e a u x' a), model jest wyrzniętym na miedzianym cylindrze, obracanym maszyną. Pod tym cylindrem obraca się drewniany walec, pokryty suknem, w części nurzający się w farbie i nią zasilający cylinder. Tuż obok niego znajduje się nóż (*Abstreichmesser*), który zgarnia nadmiar farby z cylindra i pozostawia ją tylko w zagłębieniach deseniowych.

Po skończoném bejcowaniu, zanim przystąpi się do farbowania, potrzeba tkaninę przez jakiś czas pozostawić w spokoju. To jest szczególniéj koniecznem przy bejcach glinkowych i żelaznych, aby tym sposobem nastąpiło dokładne połączenie się bejcy z włóknami tkaniny. Po wysuszeniu i odleżeniu się tkaniny potrzeba przed farbowaniem uwolnić ją od ciał zagęszczających od dodanéj blendy, a głównie od niepołączonéj bejcy. Jednakże przy tkaninach, przeznaczonych do farbowania krapem, koniecznem jest jeszcze oczyszczanie w kąpieli z gnoju krowiego (*Kühkothen*). Zwykle dla zobojętnienia kwasu octowego bejcy, dodaje się jeszcze cokolwiek krédy; a jakkolwiek nie ma dotąd dostatecznego objaśnienia działania kąpieli gnojowéj, to jednakże wszyscy drukarze na to się zgadzają, że zastosowanie jéj,

jest rzeczą niezbędną. Według Mercer'a i Blut'ha, gnój krowi można zastępować pewnemi fosforanami i arsenianami, a mianowicie ci chemicy proponują używanie mięszaniny fosforanu sodu i fosforanu wapnia. Obecnie znów w tymże samym celu radzono używanie krzemianu sodu. Po traktowaniu gnojem krowim, nabejcowaną tkaninę myje się i farbuje. Łatwo rozpuszczalne farbniki używają się pod postacią roztworów, jak np. koszenila, kwercytron, rezeda, saflor itp. Inne znowu trudniéj rozpuszczalne w wodzie, jak np. farbniki krapu używają się bez poprzedniego rozdrabniania (krap i garacyna). Jeżeli do drukowania używano rozmaitych bejc, to się samo przez się rozumie, że już przy pomocy jednéj kąpieli, otrzymują się odrazu różne kolory. I tak np. za pomocą krapu można farbować we wszystkich stopniach przejść koloru czarnego, brunatnego i fijoletowego, zależnie od tego, czy bejca zawiera glinkę, tlennik żelaza, lub mięszaninę obydwojga. Ponieważ farbniki chwytają się tylko miejsc nabejcowanych, ztąd z pozostałych wolnych miejsc, łatwo już jest je oddalić przez przemywanie, traktowanie otrębami i mydłem, rozkładanie na łąkach itp. Tkaniny farbowane krapem bielą się roztworem chlorku wapna, lub wodą Javelle'a. Farby, którym po wyjściu z kąpieli brak jest blasku i życia,— upiększają się czyli dożywiają (avivirt). Takie dożywianie przy farbowaniu na czerwony kolor turecki, odbywa się przez dłuższe i ciągłe gotowanie tkaniny z roztworem mydła i chlorniku cyny.

Drukowanie za pomocą tablic. Drukowanie, które odbywa się tym sposobem, że zagęszczone farby i bejce, nakładają się wspólnie na tkaninę za pomocą tablic, nazywa się drukowaniem tablicowém, a farby używane w tym celu nazywają się nakładowemi, albo tablicowemi (*Applications-Tafelfarben*; *topische Farben*). Znane są dwa rodzaje farb tablicowych: jednych używa się w stanie rozpuszczalnym, i takowe dopiero zwolna już na samych włóknach stają się nierozpuszczalnemi; drugie zaś są od początku nierozpuszczalnemi, lecz zarabiają się z ciałami plastycznemi, przy pomocy których, czepiają się włókien. Do tych ostatnich farb należą farby ciałowe (np. ultramaryna). Działaniem gorącéj pary wodnéj, wiele farb na tkaninach bawełnianych utrwala się i staje się jaśniejszemi. Takie farby nazywają parowemi, a ich wytwarzanie odgrywa bardzo ważną rolę w drukowaniu farbierskiém. W celu traktowania parą, najpiérw suszy się je przez 2—3 dni, a następnie rozpina w izbach ogrzewanych parą wodną do 100° C. Czas trwania utrwalania parą, zależy od temperatury pary i natury deseniu, i wynosi od 20—45 minut. Jakim sposobem para wodna sprowadza utrwalenie farbników, nie wiemy jeszcze tego dokładnie. Chcąc wytworzyć kolor niebieski (nakładowy), nakłada się ług arsenoindygowy (porówn. str. 877), zagęszczony węglanem sodu i gummą, i wymywa się tkaninę dopiéro po 24 godzinach. Niebieską farbę parową (*Dampfblau*), otrzymuje się przez drukowanie roztworem żelazocyjanku potasu, kwasu winnego i niewielkich ilości kwasu siarczanego, zagęszczonym mączką. Następnie tak drukowaną tkaninę, suszy się, wietrzy i traktuje parą. Kolor żółty otrzymuje się zwykłym sposobem przez napajanie octanem ołowiu i przeprowadzanie przez roztwór pyrochromianu potasu. Do farbowania na zielono, używa się mięszaniny chromianu ołowiu i błękitu pruskiego.

Drukowanie przez wygryzanie. Przy drukowaniu przez wygryzanie (*Aetzdruck*), jakto już było wyżéj wzmiankowaném, idzie o usunięcie farby z pewnych miejsc na tkaninie. Robota, za pomocą któréj cała powierzchnia tkaniny pokrywa się bejcą, nazywa się gruntowaniem (*Klotzen*). To odbywa się tym sposobem, że daną tkaninę napaja się roztworem bejcy, a następnie przeprowadza między walcami, owiniętemi suknem. Skutkiem tego tkanina równomierniéj napaja się bejcą i traci jéj nadmiar. Po napojeniu bejcą, następuje suszenie. Jeżeli wygryzanie ma się odbywać za pomocą bejc żrących, to trzeba

tylko we właściwych miejscach oddalić bejcę z nabejcowanéj tkaniny; jeżeli zaś ma się odbywać za pomocą enlewagów, to oddala się dopiero gotowy farbnik. Do bejc żrących należą kwasy, jak np. szczawiowy, cytrynowy, winny, mleczny, fosforowy, arsenowy, krzemowy, a również i chlornik cyny, a do enlewagów—kwas podchlorawy, kwas chromowy, ciecz Mercer'a, i w ogóle ciała wydzielające ozon. Do glinki lub zasad żelazowych używa się następujących bejc żrących: do zasad żelazowych—roztworu kwasu szczawiowego i winnego w wodzie, do którego dodaje się soku cytrynowego, palonéj mączki i dekstryny, jako ciał zagęszczających, a roztworu indyga w kw. siarczanym—jako blendy; do glinkowych połączeń—roztworu kwaśnego szczawianu potasu, kamienia winnego, kwasu winnego i soli glauberskiéj, do którego dodaje się klajstru, jako ciała zagęszczającego. Jednakże wygryzanie ma na celu nietylko wytwarzanie białych, lecz także i kolorowych miejsc. To ostatnie odbywa się przez dodawanie farb do ciał wygryzających. Jeżeli na ciała gryzące używają się enlewagi chlorowe, to farby muszą być nieorganiczne, jak np. błękit pruski, azotan ołowiu itp. Chcąc na jednobarwnym gruncie wywołać barwne wygryzania, jakto np. przy tureckiém farbowaniu na czerwono, używa się następującego postępowania: chcąc otrzymać kolor biały, nakłada się bejcę złożoną z kwasu winnego, wody, gummy arabskiéj i palonéj mączki; do wygryzania na niebiesko — mięszaniny kwasu winnego, błękitu pruskiego, soli cynowéj, wody i mączki; na żółto — azotanu ołowiu, kwasu winnego, mączki i wody; na zielono—mięszaniny bejc do wygryzania na żółto i na niebiesko; na czarno —odwaru z drzewa kampeszowego z azotanem żelaza. Tkanina ufarbowana na kolor czerwony turecki i drukowana takiemi różnemi bejcami, jeżeli zostanie przeprowadzoną przez roztwór chlorku wapna, to na miejscach zadrukowanych znika pierwotna farba gruntowa, a na jéj miejsce występują barwy odpowiednich bejc enlewagowych. Do niszczenia farby gruntowéj, używają także i kwasu chromowego, który, redukując się na tlennik chromu, daje powód do tworzenia się brunatnych odcieni.

Drukowanie farbami anilinowemi. Farby anilinowe i w ogólności smołowe, prawie wszystkie są farbami parowemi. Drukowanie i utrwalanie tych farb na tkaninach, odbywa się różnymi sposobami: 1) drukuje się zagęszczoną bejcą, umacnia ją przez suszenie i wietrzenie, lub działaniem pary, a następnie farbuje przez zanurzenie w roztworze danéj farby smołowéj (czerwonéj, fioletowéj lub niebieskiéj), która chwyta tylko na miejscach bejcowanych; 2) bejcę zaprawioną daną farbą smołową zagęszcza się, drukuje się nią, a następnie tkaninę suszy i traktuje parą. Ciała używane na bejcę czyli mordant do drukowania farbami anilinowemi są dosyć rozmaite, a przedewszystkiém zasługują tu na wymienienie: białko z jaj, następnie białko ze krwi, szczególniéj bielone ozonem, przy pomocy olejku terpentynowego; daléj idą rozmaite przetwory glutenowe, jak np. według W. Crums'a, gluten rozpuszczony w słabym ługu sodowym, albo według Scheuer-Rott'a, roztwór glutenu w jakim słabym kwasie. Liès-Bodard zaleca wodny roztwór glutenu w cukrzanie wapna, a nakoniec Hanon rozpuszcza gluten wprost przez wywołanie początków gnicia. Zamiast glutenu można także używać sernika, rozpuszczonego w ługu sody żrącéj, lub w kwasie octowym, albo też kleju lub garbnikanu kleju, według metody proponowanéj przez Kulmana i Lightfoot'a. Wyliczone tu ciała azotowe łączą się z tkaniną, gdy oleje tłuszczowe i niektóre ich przetwory, jak np. kwas oleino-siarczany, palmityno-siarczany, gliceryno-siarczany i pewne żywice, jak np. szellak, rozpuszczają się w alkaliach, boraksie itp.

Drukowanie farbami anilinowemi za pomocą glutenu, odbywa się następującym sposobem: Gluten pszeniczny, otrzymany wiadomym sposobem przez wygniatanie mąki pszennéj z wodą, po oddaleniu mączki przez wymywanie, na odpowied-

niém do tego naczyniu, pozostawia się w spokoju samowolnemu gniciu tak długo, dopóki skutkiem tworzenia się właściwego kwasu, nie stanie się szluzowatym i dostatecznie płynnym. W lecie gluten bywa już dostatecznie płynnym po 5—6, a w zimie dopiéro po 8—10 dniach. Wtedy ten szluzowaty gluten oczyszcza się, przez strącenie go za pomocą zobojętnienia węglanem sodu; 5 kilogrm. glutenu, potrzebują w takim stanie zwykle 560 gram. roztworu sody, cięż. właś. 1,15. Strącony gluten wymywa się wodą, rozpuszcza w roztworze sody żrącéj, c. wł. 1,080 (na 5 kilogram. glutenu — 435 gram ługu) i rozcieńcza wodą (3,5 litra wody). Po drukowaniu taką mieszaniną, gruntowaniu i suszeniu, poddaje się tkaninę działaniu pary i płucze. Roztworu farby anilinowéj używa się tu za kąpiel, przez którą przechodzi bejcowana tkanina, albotéż drukuje się nim na tkaninie, napojonéj bejcą glutenową, wytrawionéj parą i wymytéj; lecz w tym razie tkanina dla utrwalenia farby musi być jeszcze raz wystawiona na działanie pary. Zresztą glutenu można także używać bez opisanego oczyszczania, potrzeba go tylko przed tém tak długo przechowywać, aż stanie się jak najbardziéj płynnym, a w tym razie mięsza się go wprost z $^1/_3$ częścią (co do wagi) roztworu sody żrącéj c. wł. 1,08.

Jeżeli na bejcę ma być użyty sernik, to mięsza się go ze sodą żrącą, a następnie po napojeniu lub drukowaniu nim tkaniny, drukuje się farbami anilinowemi.

Całkowicie odmiennem od poprzedniego jest postępowanie G r a t r i x i J a v a l' a, dające się wykonywać dwojakim sposobem: *a*) albo otrzymują połączenie farbnika anilinowego z garbnikiem, zagęszczają go gummą senegalową, i drukują tą mięszaniną na tkaninie napojonéj bejcą cynową lub jaką inną; albo *b*) na tkaninie preparowanéj powyżéj podanym sposobem, drukują odwarem galasowym, przez co tworzy się właściwe połączenie garbnikanu cyny i t. d., a następnie przeprowadzają tkaninę przez kwaśny roztwór farbnika anilinowego. Chcąc według piérwszéj metody (*a*) wytworzyć połączenie garbnika z farbnikiem, do roztworu anilinowego farbnika dodaje się tyle odwaru galasowego albo roztworu garbnikowego, ile go potrzeba do zupełnego strącenia farbnika. Osad zbiéra się na filtrze, przemywa i rozpuszcza w kw. octowym, alkoholu etylowym, lub metylowym. Otrzymany roztwór zagęszcza się gummą i używa do druku. Po skończoném drukowaniu, tkaniny się wyparzają i przemywają wodą z mydłem, lub bez mydła, zależnie od żądanych kolorów: czerwony kolor szczególniéj wymaga kąpieli z mydłem. Według metody podanéj pod *b*), tkaninę napaja się cynianem sodu, a następnie drukuje roztworem garbnikowym lub jemu podobnym, zagęszczonym gummą senegalową. Następnie tkaninę wystawia się na działanie pary, bejcę utrwala zwykłym sposobem, a farbowanie odbywa się w zwyczajnym kotle do farbowania krapem. Ten kocioł napełniony jest wodą, zakwaszoną kwasem octowym i ogrzaną do 50° C. W taką kąpiel nurza się tkaninę i powoli dodaje farbnika, rozpuszczonego w kwasie octowym, a po dodaniu wszystkiego farbnika, kąpiel zwolna ogrzewa do zawrzenia. C z a r n ą f a r b ę a n i l i n o w ą (porówn, str. 846), wytwarza się dopiéro na saméj tkaninie (za pomocą chloranu potasu, chlorniku miedzi, nadżelazocyjanku amonu, albo świéżo strąconego siarku miedzi); od niedawna w podobny sposób wytwarzają także i naftylową farbę fijoletową (porówn. str. 863). Co się tyczy alizaryny antracenowéj, to i ona obecnie bywa téż dosyć często używaną do drukowania tkanin. (Porówn. str. 856).

Apretura drukowanych tkanin. Ostateczne wykończanie drukowanych tkanin, odbywa się za pomocą tak zwanego a p r e t u r o w a n i a, czyli k r o c h m a l e n i a. Ono polega na napojeniu tkanin roztworem mączki, przez co tkaniny nabierają większéj mocy, a namączkowane się suszą, składają i prasują. Przy krochmaleniu perkalików na meble dodają do roztworu mączki niewielkie ilości

wosku białego. Dla nadania muślinowi ulubionéj powierzchowności, podobnéj do jedwabiu, dodaje się do mączki podczas gotowania nieco olbrotu.

Drukowanie płócien. Drukowanie płótna ogranicza się do produkowania różnych drobnych artykułów, a szczególniéj indygowo-niebieskich chustek z jasno-niebieskiemi lub białemi deseniami.

Drukowanie wyrobów wełnianych. Do drukowania wyrobów wełnianych, szczególniéj używa się druku tablicowego i druku na tkaninach poprzednio maczanych w kąpieli z chlorniku cyny. Utrwalanie farbników odbywa się przy pomocy pary. Prócz tego w farbowaniu wełny odróżniają się jeszcze: 1) drukowanie golgasowe i 2) drukowanie berglowe. Przy piérwszém obecnie rzadziéj używaném, bejcuje się golgas (lekką flanelowatą tkaniną) roztworem ałunu i kamienia winnego, a następnie przeciska między dwiema drewnianemi lub ołowianemi formami (golgasowemi, na tak zwanéj prasie szkockiéj), podziurawionemi jednakże tak tylko, aby farba przez nie mogła przeniknąć w wełnę. Ztąd do każdéj sztuki tkaniny potrzeba dwie tablice deseniowe. Farby nalewają się na formy za pomocą umyślnych otworów. Farba z części formy niestykającéj się z tkaniną swobodnie wypływa na zewnątrz i zostaje tam zbieraną. Ztąd wytwarzanie deseni sposobem golgasowym, ostatecznie na to schodzi, że na częściach odpowiednich deseniom, przez prasowanie przeszkadza się przyjmowaniu farby. Przy drukowaniu b e r y l o w é m, drukuje się na gorąco za pomocą mosiężnych form, farbami zagęszczonemi mączką, a z tak zadrukowanéj lekkiéj flaneli nie oddala się środka zagęszczającego. Tym sposobem otrzymują się kolorowe wypukłe desenie.

Drukowanie jedwabiu. Postępowanie przy drukowaniu jedwabiu w ogólności jest takie samo jak i przy drukowaniu bawełny. Albo drukuje się farbami taflowemi, które utrwalają się za pomocą pary, albo też drukuje się różnemi bejcami, a następnie farbuje. Szczególniejszy rodzaj farbowania jedwabiu opiéra się także na tém, że kwas azotowy posiada własność trwałego farbowania na żółto tkanin jedwabnych i wełnianych, że niszczy większą część farbników, a na żywice i tłuszcze działa dopiéro po dłuższym czasie. Ten rodzaj drukowania nazywają m a n d a r y n o w a n i e m, a tak drukowane tkaniny — m a n d a r y n e m. Chcąc na tkaninie farbowanéj indygiem wygryzać kwasem azotnym żółte desenie, drukuje się daną jedwabną tkaninę rezerwagą ze żywicy i tłuszczu, a następnie na 2—3 minut zanurza w kąpiel z 1 cz. wody i 2 cz. kwasu azotnego, ogrzaną na 50°, poczém zaraz zanurza się ją w strumieniu czystéj wody, i nakoniec wygotowywa w roztworze mydła, zaostrzonym potaszem. Tym sposobem miejsca nie zarezerwowane, występują zabarwione na kolor pięknie żółty.

Druk bandanasowy. Przy druku b a n d a n a s o w y m w podobny sposób jak przy drukowaniu golgasowym, między dwiema ołowianemi tablicami, opatrzonemi wycięciami, wygryzają się białe figury na chustkach farbowanych krapem na czerwono (*echt*). To odbywa się przy pomocy roztworu chlorku wapna, który przenikając przez otwory w taflach, na odpowiednich im miejscach, niszczy farbę krapową. Podobnym zupełnie sposobem wygryzione miejsca farbują się np. na żółto, jeżeli przez tablice przepuścić najpiérw roztwór octanu ołowiu, a następnie roztwór pyrochromianu potasu.

DZIAŁ VII.

MATERYJAŁY I PRZYRZĄDY DO OŚWIETLANIA.

O oświetlaniu w ogólności.

Oświetlanie w ogólności. Z pomiędzy licznych ciał, które przy wyższéj temperaturze, jużto skutkiem palenia się, jużto skutkiem samego żarzenia się, wytwarzają stałe światło, nie wielu tylko można używać na materyjały do oświetlania. Tylko bardzo niewielka ich liczba odpowiada warunkom, któreby pozwoliły, lub czyniły korzystném zastosowanie ich do oświetlania. Warunki są następujące:

1) aby ciało podczas swojego palenia się wydzielało dostateczną ilość ciepła, koniecznie potrzebną do ciągłego palenia się;

2) aby, jeżeli dane ciało jest płynném lub stałém, przed swojém spalaniem przybiérało formę gazu lub pary, ponieważ w przeciwnym razie nie tworzy się płomień, – niezbędne zjawisko światła;

3) aby palące się ciało, wydzielało w swojém płomieniu stałe ciała, lub (według Frankland'a) pary znacznéj gęstości, ponieważ tém uwarunkowywa się możność świecenia;

4) aby samo takie ciało, lub surowy materyjał, potrzebny do jego wyrobu, znajdowało się w przyrodzie nagromadzoném w znaczniejszych ilościach, a warunki eksploatacyi były dosyć łatwemi;

5) aby produkty spalenia były gazowe i nie okazywały szkodliwego wpływu na zdrowie i życie istot żyjących.

Jestto powszechnie znaném, że każde nagromadzenie większych ilości ciepła, udziela ciałom własność wypromieniowywania światła. W ciałach stałych i płynnych, których cząsteczki są ściśléj ze sobą połączone, spotykamy własność wydzielania światła w wyższym stopniu, aniżeli to ma miejsce przy ogrzewaniu ciał płynnych lub gazowych. Ciało stałe, ogrzane do 500—600° C., przedstawia nam temperaturę żywéj czerwoności, a ogrzane do temperatury bliskiéj 1000°, reprezentuje temperaturę białości, gdy tymczasem gazy przy powyższéj temperaturze świécą bardzo słabo. Aby mogło świecić jakiekolwiek ciało gazowe, a jak to widać z powyższego, tylko takie może mieć zastosowanie przy oświetlaniu, potrzeba, aby przy jego paleniu się znajdowały się pary wyższych połączeń węglo-

wodorowych (np. pary benzolu, acetylenu, naftalinu itp.), wytwarzających żarzenie się i możność świécenia, albo też jakieś ciało stałe, samo przez się nie świécące, mogące się jednak rozżarzać przy wysokiéj temperaturze, jak np. wężownica z drutu platynowego w płomieniu wodoru, kawałek wapna w płomieniu dmuchawki tlenowodornéj, cylinderek z magnezyi lub ziemi cyrkonowéj w płomieniu wodoru lub gazu do oświetlania zasilonego tlenu, drut magnezowy, spalający się na magnezyją (światło magnezowe itp.). Jeżeli jednak odwrócimy uwagę naszą od tych ostatnich (za pomocą wężownicy platynowéj, wapna, magnezyi, cyrkonu lub magnezu) sposobów oświetlania, mających bezwątpienia wielką przed sobą przyszłość, i jeśli pominiemy światło elektryczne, a zajmiemy się przedewszystkiém tylko tego rodzaju sposobami oświetlania, w których wydzielanie promieni świetlnych z płomienia, jest następstwem obecności gęstszych par węglowodorów, znajdujących się wewnątrz płomienia, to spostrzeżemy, że każde ciało, które ma znaleźć zastosowanie jako materyjał do oświetlania, powinno zawierać połączenia węgla z wodorem. Takieto węglowodorowe połączenia znajdują się w istocie we wszystkich ciałach, które albo same do oświetlania, albo też do wyrobu materyjałów oświetlających służą, i tak np. w łoju, oleju palmowym i otrzymywanych z nich kwasach stearynowym i palmitynowym, w wosku, olbrocie, parafinie, oleju rzepakowym, solarowym, fotogenie, nafcie, kamfinie, a daléj węglu kamiennym, łupkach bitumicznych, gagacie (*Bogdead-Kohle*), w drzewie, tłuszczach i żywicach.

Płomień. Każde ciało płynne lub stałe, ulatniające się w temperaturze leżącéj poniżéj punktu zupełnego rozkładu lub spalenia, musi się oczywiście spalać tylko pod postacią gazu. Takie palenie, połączone z wywiązywaniem się światła, wytwarza zjawisko zwane p ł o m i e n i e m. Ten ostatni przybiera swoją właściwą formę skutkiem ciśnienia otaczającego go powietrza, które zostaje wypychane przez gazy lżejsze (jako ogrzane) i w skutek tego zmuszone do wznoszenia się. Ciało oświetlające, jeżeli jest kw. stearowym, parafiną, lub olejem (np. z rzepaku lub naftą), zostaje podnoszoném do góry działaniem knota, jak gdyby systemu rurek włoskowatych, i w górze dopiéro zamienia się na gazowe produkty, w istocie swéj mało różniące się od oczyszczonego gazu do oświetlania.

Piérwsze i najważniejsze objaśnienia natury płomienia i jego świecenia, a szczególniéj o przyczynach nierównéj siły jego świetności, zawdzięczamy H. D a v y' e m u. W nowszych czasach mamy wielu chemików, którzy zwrócili swą uwagę na studyjowanie natury płomienia, a prace H i l g a r d' a, H. L a n d o l t' a, P i t s c h k e' g o, B l o c h m a n' a, K e r s t' e n a, a szczególniéj H D e v i l l e' a, V o l g e r' a, L u n g e g' o, F r a n k l a n d' a, E v. M e y e r' a, K. K n a p p' a, W. S t e i n' a, F. W i b e l l' a, i innych nie wielu, rozszerzyły nasze wiadomości pod tym względem. Dokładne uważanie płomienia, pozwala nam odróżnić w nim 3 części: 1) zewnętrzną, nieświecącą powłokę (tak zwany w e l o n), 2) średnią czyli rozżarzone jądro, i 3) najwewnętrzniejszą i najniższą część, w któréj następuje przygotowawcze rozgrzewanie ciał gazowych, przybywających do spalania się. Najpowszechniejsze pojęcie o świeceniu płomieni schodzi do tego, że z węglowodorów przybywających do wnętrza płomienia najpiérw spala się wodór, działaniem wysokiéj temperatury i tlenu z powietrza, a węgiel wydziela się i ogrzany do białości w spalającym się wodorze, wywołuje jego świecenie się. Z robót H i l g a r d a, który robił swoje badania na płomieniu świécy i prac L a n d o l t a i H. D e v i l l e' a, którzy zajmowali się badaniem natury płomieni gazowych, dowiadujemy się jak szybko powietrze atmosferyczne i produkty spalenia dyfundują przez płomień i jak w jego wnętrzu ilość ciał spalnych się zwiększa, gdy ilość produktów spalenia się powiększa. Jednakże wszystkie te doświadczenia, nie są jeszcze dostateczne do objaśnienia wielu najpospolitszych zjawisk świecenia płomieni. I tak np. nie mamy

jeszcze związku jaki zachodzi między składem chemicznym, a wartością świetlną danego ciała, tak, iż analizy gazów, obecnie dosyć często używane do oznaczania wartości gazu oświetlającego, w każdym razie jeszcze mało objaśniają pod tym względem. To co wiemy o naturze płomienia, jest wypadkiem badań O. Kersten'a i F. Wibel'a, które potwierdziły poglądy najpierw wypowiedziane przez O. L. Erdmann'a, że przy paleniu gazu najpierw następuje spalenie węgla swobodnego, znajdującego się w zawieszeniu w płomieniu i warunkującego siłę świecenia, i że potém dopiero płonie wodór. O. Kersten skłania się do następującego poglądu o naturze płomienia: palenie nie następuje we wnętrzu płomienia, lecz tylko w jego zewnętrznéj powłoczce i w części świecącéj, najbliżéj niéj się znajdującéj, bo niepodobna przyjąć, aby przez warstwę rozżarzonego wodoru i węgla mogła przeniknąć jakakolwiek cząstka tlenu, produkty zaś spalenia, znajdujące się we wnętrzu płomienia, nie tworzyły się w nim, lecz musiały się tam dostać tylko przez dyfuzyją. Ilość ciepła płomienia średnio zależy od powłoki spalania. Temperatura wnętrza płomienia, naturalnie silnie przybiera ku górze, ztąd świecąca część, w któréj zostaje węgiel wydzielanym, jest ku dołowi cienką powłoczką ciemnego stożka, lecz daléj ku górze, gdzie węglowodory rozpadają się ostatecznie na swoje składniki, dochodzi do środka, wypełnia wnętrze płomienia, i ztąd otrzymujemy pełny świecący płomień. Węgiel, zbliżając się do powłoki obfitéj w tlen, spala się na kwas węglowy i świeci właśnie głównie w chwili tego swojego spalania się, i to tém mocniéj, im żywszém jest to spalanie się. W saméj zewnętrznéj powłoce spala się między innemi tlenek węgla i wodór współcześnie. Że zewnętrzna powłoka u spodu płomienia, nie wytwarza jeszcze świecącego płaszcza, objaśnia się to w ten sposób, iż massa świecących gazów jest jeszcze za zimną, aby mogła wydzielać węglowodory. Brak możności świecenia nawet przy zupełnie czystym etylenie, skutkiem zasłabego rozwoju temperatury powłoki zewnętrznéj, można zauważyć, zrobiwszy bardzo mały płomień gazowy. W tym ostatnim razie, następuje spalenie w całéj massie gazu, zanim cząstkowy rozkład (jak np. w dolnéj niebieskiéj części zwyczajnego płomienia) może się odbyć. Tak więc świetność płomienia, zależałaby od pierwotnego składu gazu, nigdy zaś od sposobu rozkładu w następstwie. Kształt płomienia i jego części, równie jak i inne właściwości całego zjawiska, można wedle tych przypuszczeń objaśnić z łatwością. Co się tyczy płomieni gazowych, to sądzę (według H. Davy), że ciałami świecącemi są w nich drobne cząsteczki, chwilowo wydzielonego rozżarzonego węgla; jednakże według poszukiwań Frankland'a i Tyndall'a (1867), mogą tam być także gęste pary wyższych węglowodorowych połączeń, a nie stały węgiel. W gazie mamy połączenia bardzo znacznéj gęstości, które podobnie jak np. pary arsenu mogą płomień czynić świecącym; tu należą pary benzolu naftalinu i z pewnością wielu innych ciał, znajdowanych w smole gazowéj. Te pary znajdują się nierozłożone w płomieniu i spalają się dopiero dotarłszy do warstwy zewnętrznéj, gdzie rozgrzane do białości, spotykają się z tlenem atmosferycznym. Zwykle jako dowód, że ciałem świecącém w płomieniu jest węgiel, cytują ten fakt, iż za wsunięciem kawałka porcelany w płomień, możemy zebrać węgiel pod postacią sadzy. Jednakże bynajmniéj nie ma dowodu, żeby sadza była czystym węglem, a nawet przeciwnie, poszukiwania okazały, że zawsze zawiéra wodór, i jeżli chcemy z niéj otrzymać czysty węgiel, to ją jeszcze bardzo długo potrzeba wypalać, aby oddalić wodór. Co więcéj, dla oddalenia wodoru, ogrzewa się węgiel do białości w strumieniu chloru. Sadza prawdopodobnie zatém jest tylko węglem zanieczyszczonym różnemi najwyższemi węglowodorami, których pary zagęszczają się na zimnéj powierzchni wsuniętéj porcelany. Bo i jakże zresztą płomień mógłby być tak przezroczystym jak jest istotnie, gdyby był przepełnionym stałemi cząsteczkami węgla. Albo jakżeby to mogło być obojętném dla doświadczeń fotometrycznych, czy

nastawiamy płomień kantem, czy też jego frontem, gdyby to właśnie były cząstki stałe wydzielającemi światło? Może być, że do pewnego stopnia rozkład węglowodorowych połączeń dochodzi aż do wydzielania stałego węgla, lecz głównem źródłem światła muszą być wyższe węglowodorowe połączenia. Że temperatura płomienia wywiera zarazem wpływ i na jego siłę świecenia, samo się przez się rozumie. Nawet według doświadczeń H. Deville'a (1869), siła świecenia znajduje się w ścisłym związku z gęstością par, znajdujących się w płomieniu. Zdaje się, że dissocyjacyja nie jest bez wpływu na zachowanie się płomienia.

Aby dany materyjał opałowy, w zwyczajnych warunkach, przy spokojnym przystępie powietrza mógł palić się bez kopcenia, potrzeba aby na 6 części węgla, zawierał mniéj więcéj dokładnie 1 część wodoru. Ten stosunek znajdujemy w etylenie, parafinie, wosku i stearynie. Już olejek terpentynowy, który na 1 cz. wodoru zawierł 7,5 cz. węgla, pali się płomieniem kopcącym. To kopcenie jest znacznie większém przy paleniu się benzolu, który na 1 cz. wodoru zawiera 12 cz. węgla, a jeszcze bardziéj przy naftalinie, zawierającéj na 1 cz. wodoru, 15 cz. węgla. Jeżeli taki nadmiar węgla osadzającego się pod postacią sadzy ma się spalać, to trzeba zwiększyć przypływ powietrza, jak to ma miejsce w lampach przez nasadzenie cylindra szklanego. Jeżeli znowu przy paleniu nie wydziela się węgiel, jak np. przy paleniu węglowodoru lekkiego lub alkoholu, to płomień wtedy bardzo mało świeci. Możność świecenia jakiego świecącego gazu, z łatwością można zniszczyć przez doprowadzenie do niego atmosferycznego powietrza, jak to np. ma miejsce w palnikach gazowych (Bunzen'a), używanych do ogrzewania w pracowniach chemicznych, albo nawet przez mięszanie go z obojętnemi gazami lub parami. Tego rodzaju pozbawienie możności świecenia płomieni gazowych, nie polega bynajmniéj, jak to wskazują poszukiwania H. Wobel'a (1875) na rozcieńczeniu gazu, lecz na ochłodzeniu wnętrza płomienia gazowego. Jeśli bowiem doprowadzane gazy będą silnie ogrzane, to w takim razie płomień pozostaje świecącym. Świecenie płomieni ciał węglowodorowych zależy także od temperatury wnętrza płomienia, która wpływa na takie lub owakie zejście processów assocyjacyi i dyssocyjacyi, od których ostatecznie siła oświetlająca płomienia zależy.

Oświetlanie odbywa się:

1) za pomocą ciał stałych przy zwyczajnéj temperaturze i używanych pod postacią świec; tu należą: łój, oléj palmowy, kwas stearowy, palmitowy i elaidynowy, wosk, olbrot i parafina;

2) za pomocą ciał płynnych, używanych szczególniéj do oświetlania lampowego. Te ciała dzielą się na:

a) oleje nielotne, jak rzepakowy, oliwa i tran;

b) oleje lotne, które znów bywają:

a) oleje eteryczne, jak kamfina, czyli oczyszczony olejek terpentynowy;

b) oleje mineralne, otrzymywane przez przerabianie smoły (z torfu, węgla-brunatnego, szyfru, Bogdead-Kohle); są to mięszaniny płynnych węglowodorów i znane są pod nazwami oleju solarowego, fotogenu, ligroiny, kerosyny, itp.

c) naturalne oleje skalne i ziemne, które w stanie rafinowanym używają się jako nafta, olej petrosolarowy, i t. p.

3) Za pomocą ciał gazowych, tworzących się przy suchéj destylacyi węgla kamiennego, łupku bitumicznego, torfu, drzewa, odpadków naftowych, żywic i tłuszczów, które przy wyższéj temperaturze rozkładają się na stałą pozostałość (koks), smołę i gaz. Nadto otrzymuje się jeszcze tak zwany gaz wodny, przez działanie pary wodnéj na węgiel.

Przy gazowych ciałach oświetlających, ciało świecące pochodzi albo:

a) z samego gazu, jak np. przy paleniu zwyczajnego gazu do oświetlania, albo

b) doprowadza się od zewnątrz, jak np. przy tak zwanym gazie platynowym, z pomocą drutu platynowego; świetle wapiennem, za pomocą wapna; magnezyjowém lub cyrkonowém, za pomocą wałeczków z magnezyi lub cyrkony; albo nakoniec, do ciał gazowych doprowadzają się węglowodory płynne (karburowanie gazu), lub stałe (np naftalin), rozpuszczone w łatwo płynnych węglowodorach, jak np. ligroina (ten ostatni roztwór, t. j. naftalinu w ligroinie, znany jest pod nazwą karboleinu i służy do wytwarzania światła karboksygenowego).

I. Oświetlanie świecami.

Pominąwszy łuczywo, używane w najbiedniejszych okolicach, świéca jest jedyną formą, pod jaką używają ciał stałych do oświetlania. Świéca składa się głównie z materyjału do oświetlania: (kw. palmitowego, stearowego, parafiny, łoju, wosku cylindrycznie sformowanego, wewnątrz w kierunku swéj podłużnéj osi zawierającego bawełniany knot. Grubość knota musi się znajdować we właściwym stosunku do świécy. Wyrób świéc dzieli się na wyrób:

1) świéc stearynowych,
2) parafinowych,
3) łojowych, i
4) woskowych.

Wyrób świéc stearynowych. 1) Wyrób świéc stearynowych. Surowym materyjałem do wyrobu świéc stearynowych, jest obecnie olej palmowy i łój, do którychto materyjałów w Stanach Zjednoczonych (w Cyncynati), przybywa jeszcze szmalec wieprzowy. Z doświadczeń W. Heintz'a, dopełniających badania Chevreul'a, wypada, że wzmiankowane tłuszcze składają się z kwasu palmitowego, stearowego, olejowego i gliceryny; kwas margarowy okazał się mięszaniną kwasu palmitowego i stearowego. Bardzo często robią świéce tak zwane „stearynowe" ze stearyny (mięszaniny kw. palmitowego i stearowego) i miękkiéj parafiny. Takie świéce nazywają apolinowemi lub melanylowemi (Apollo albo Melanylkerzen).

Wyrób świéc stearynowych dzieli się na dwie główne roboty:

A. Otrzymywanie kwasów tłuszczowych,
B. ich przemiana na świéce.

A. Otrzymywanie kwasów tłuszczowych może się odbywać przez zmydlanie wapnem, lub za pomocą kwasu siarczanego i destylacyi, za pomocą wody pod wyższém ciśnieniem, oraz przegrzaną parą wodną i destylacyję.

I. Zmydlanie tłuszczów wapnem. Jako ciała tłuszczowe do zmydlania na świéce, używają się: łój wołowy lub barani i olej palmowy. Łój barani zawiera więcéj stałych kwasów tłuszczowych i łatwiéj daje się przerabiać, za to łój wołowy jest tańszy. Łój przychodzący z Rossyi, zwykle jest mięszaniną łoju baraniego z wołowym. Od czasu jednak, w którym olej palmowy zaczął przychodzić do Europy w wielkich massach i po bardzo nizkiéj cenie, stał się dla wielu fabryk świéc stearynowych głównym materyjałem.

Stearyna wydaje	95,7 cz. kw. stearowego	p. t. 70°	składu	$C_{18}H_{36}O_2$.
Palmityna „	94,8 cz. kw. palmitowego	p. t. 62°	„	$C_{16}H_{32}O_2$.
Oleina „	90,3 cz. kw. olejowego	p. t. 14°	„	$C_{18}H_{34}O_2$.

Stearyna, palmityna i oleina, są połączeniami odpowiednich kwasów z gliceryną czyli glicerydami, t. j. stearyna jest trójstearynianem glicerylu, $C_{57}H_{110}O_8$, palmityna — trójpalmitanem glicerylu $C_{51}H_{98}O_6$ i oleina — trójolejanem glicerylu $C_{57}H_{104}O_6$. Podczas zmydlania wapnem, tworzą się sole wapienne kwasu stearowego, palmitowego i olejowego, a wydziela się gliceryna. Robota zmydlania odbywa się w następujący sposób. Najpierw topi się łój, lub olej palmowy w kadziach wybitych blachą ołowianą. Objętość kadzi wynosi około 20 hektolitrów, a ładunek obejmuje 500 kilogrm. łoju i 800 litrów wody. Ogrzewanie odbywa się za pomocą rury parowéj, spiralnie zwiniętéj na dnie kadzi. Po zupełném stopieniu łoju, przy ciągłém mięszaniu, dodaje się potrochu 600 litrów mleka wapiennego, zawierającego 70 kilogrm palonego wapna (=14 proc. w stosunku do tłuszczu). Po 6—8 godzinach tworzenie się mydła wapiennego jest już skończoném. Z po nad twardego gruzełkowatego mydła wapiennego, odpuszcza się żółtawy roztwór gliceryny i daléj przerabia na glicerynę. Teoretycznie, wychodząc z tego punktu widzenia, że w tłuszczu na 1 cząstkę gliceryny, znajdują się 3 cząstki kwasu, potrzebaby na 100 cz. łoju, tylko 8,7 cz. wapna. Powszechnie wszakże używają 14 proc. wapna, jakkolwiek późniéj potrzeba używać odpowiednio większą ilość kw. siarczanego, przekonano się bowiem, że ten nadmiar wpływa na to, że zmydlanie odbywa się znacznie łatwiéj.

Otrzymane mydło wapienne, rozkłada się kwasem siarczanym stężonym albo téż w oddzielnych do tego kadziach, wybitych ołowiem, lub w kufach kamiennych, również na dnie opatrzonych wężem z rury parowéj. Na 500 kilgrm. łoju, używa się 70 kilogrm. wapna i 137 kilogrm. stężonego kw. siarczanego. Ten ostatni rozcieńcza się wodą do 12° B. (w tym razie zawiera jeszcze 30 proc. SO_4H_2) i dodaje do mydła wapiennego, wszystko mięsza i ogrzewa parą, przez 3 godziny. Po oddzieleniu się kwasów tłuszczowych, przerywa się dalszy dopływ pary, pozostawia mięszaninę jakiś czas w spokoju, przez co u góry zbierają się stopione kwasy tłuszczowe, a na dnie osiada większa część utworzonego gipsu. Stopione kwasy tłuszczowe, spuszczają się lub przeczerpują do kufy wybitéj ołowiem i tam w celu oddzielenia ostatków wapna lub gipsu przemywają, najpierw rozcieńczonym kw. siarczanym (12° B), przy współczesném działaniu pary wodnéj, a następnie czystą wodą. Co się tyczy ilości kwasów tłuszczowych, otrzymywanych z oczyszczonego łoju, to takowa zmienia się od 459,5 do 487,5 kilgrm. kwasów na 500 kilgrm. łoju, czyli średnio wynosi 94,8 proc. i zależy od czystości i sposobu traktowania łoju. 100 cz. kwasów tłuszczowych (surowych), wydają od 43,3 do 48,4 cz. czyli przeciętnie 45,9 cz. stałych kwasów tłuszczowych, będących mięszaniną kwasów stearowego i palmitowego. Po jaknajdokładniejszém uwolnieniu kw. tłuszczowych od wapna, gipsu i kw. siarczanego, przez powtórne wymywanie wodą, podtrzymuje się je przez jakiś czas w stanie płynnym, aby tym sposobem ułatwić zupełne oddzielenie się od wody; następnie studzi się je czyli krystalizuje, a ze stwardniałéj massy wyprasowywa części płynne, złożone głównie z kwasu olejowego. Prasowanie odbywa się w silnych prasach hidraulicznych, początkowo na zimno, a następnie przy ogrzewaniu parą wodną. Twardnienie stopionych kwasów odbywa się w formach z białéj blachy, podobnych do form czekoladowych, szerszych u góry jak u dołu, i obejmujących około dwóch kilogramów kwasu. W niektórych fabrykach używają obecnie polewanych form z czarnéj blachy żelaznéj. Kwasy tłuszczowe w takich formach pozostawia się do powolnéj krystalizacyi, na co w zimie potrzeba 12, a w lecie 24 godzin. Im łatwiéj odbywa się krystalizowanie i im lepsze kryształy mogą się wytworzyć, tém łatwiéj i zupełniéj przez prasowanie oddalają się części płynne.

Po zupełném stwardnieniu całéj massy kwasów tłuszczowych, przystępuje się do rozdzielania kwasów stałych od płynnych. Odbywa się to przez prasowanie ich,

początkowo na zimno, a następnie przy ogrzewaniu parą wodną. W tym celu stwardniałą massę wyrzuca się na grubą workowatą tkaninę z włosów końskich (worki prasowe), albo z czesanéj przędzy ze szczególnie silnéj i rozciągliwéj wełny, zawija ją i układa warstwami między żelaznemi i cynkowemi taflami, na stole zwyczajnéj prasy hydraulicznéj, wywierającéj ciśnienie 200,000 kilgrm. Wyciekający kwas olejowy spływa za pomocą rynienek, otaczających stół, do właściwego zbiornika i służy późniéj do tłuszczenia wełny, lub pomięszany z gliną, jako tak zwany eter kw. olejowego, do wyrobu oleju do skór, (do nadawania im miękkości i giętkości). Ponieważ kwas olejowy, szczególniéj w lecie, zawiéra znaczne ilości rozpuszczonego kwasu stearowego, ztąd A. Weise i komp. w Lyonie, starają się wydzielać ten ostatni tym sposobem, że surowy kw. olejowy oziębiają do 5° C., a następnie stwardniałą massę zawijają w wełniane maty i zapomocą centryfug uwalniają od kw. olejowego. Skoro ze skrzepłych kwasów tłuszczowych, pionowa prasa hydrauliczna już więcéj nie może wycisnąć kwasu olejowego, przystępuje się do prasowania na gorąco. Do tego w ogólności służą poziome czyli leżące prasy hydrauliczne, których konstrukcyja, od czasu rozwinięcia się wyrobu świéc stearynowych, uległa już rozlicznym zmianom. Pierwotnie składały się z koryta, w którém odbywało się prasowanie, z cylindra prasowego i z żelaznych tablic, które przed każdą robotą zanurzano w gorącą wodę, a następnie wstawiano między wytłaczane worki. To postępowanie wymagało wiele pracy. Późniéj ogrzewanie odbywało się tym sposobem, iż cały ładunek do wytłaczania otaczano podwójną ścianą, wewnątrz któréj przechodziła para. Teraz często w fabrykach łączą ze sobą te obydwie metody, lecz zamiast wyjmowania lanych tafli żelaznych za każdą robotą, dla ogrzewania, robią je puste i ogrzewają parą, tak, iż takowe ciągle pozostają w prasie.

Pojedyncze partyje tak na gorąco wyprasowanych kwasów, poddają się następnie klarowaniu, t. j. za pomocą pary topią się z kwasem siarczanym, bardzo rozcieńczonym (3° B.) w kadziach wybitych blachą żelazną, a następnie również na gorąco traktują się dwa do trzech razy czystą gorącą wodą, dopóki nie wyjmuje się wszystek kwas siarczany, a skoro to nastąpi, ogrzewa się je jeszcze przez jakiś czas dla zupełnego oddzielenia od wody, i nakoniec zlewa w formy. Woda używana do przemywania nie może zawierać wapna, a jeźli jest tylko taka do rozporządzenia, to trzeba piérwéj z niéj strącić wapno za pomocą kw. szczawiowego lub stearowego. Niekiedy kwasy tłuszczowe klarują przez dodawanie na pianę ubitego białka (z dwóch jajek na 100 kilogrm. kw. tłuszcz.), albo też kwas stearowy jeszcze raz przetapiają z wodą, zakwaszoną kw. szczawiowym. Tak otrzymane kwasy tłuszczowe przelewają się w formy blaszane, jeżeli pod postacią plackowatych kawałów mają odchodzić do fabryk świéc, albo też zaraz w fabryce przerabiają się na świéce.

W fabrykach świéc stearynowych w celu wydzielania kwasów tłuszczowych z mydła wapiennego rocznie tysiące centnarów kwasu siarczanego bezużytecznie się marnują; ztąd rodzi się pytanie, czy nie byłoby korzystniéj do zmywania łoju używać baryty żrącéj. Wtedy zamiast gipsu otrzymywanoby biel barytową, którą możnaby sprzedawać, a nadto tworząca się przy zmydlaniu gliceryna, znacznie łatwiéj i zupełniéj dawałaby się oddzielać od ciężkiego mydła barytowego. Metoda podana przez Cambacérèsa w r. 1855, polegająca na zmydlaniu tłuszczów za pomocą glinki, również ma na celu otrzymywanie znacznie cenniejszego produktu przez rozkład glinkowego mydła kwasem siarczanym. Wprawdzie glinka sama nie zmydla tłuszczów, lecz zato dosyć łatwo czyni to glinkan sodu (od kilku lat często do zmydlania używany w Ameryce jako *Natrona rafined Saponifier*). Tym sposobem tworzy się mydło glinkowe, a soda żrąca się wydziela i może znowu służyć

do rozpuszczania glinki. Od czasu jak skutkiem przerabiania na sodę kryolitu i buksytu otrzymuje się znaczne ilości glinkanu sodu jako produktu pośredniego, otrzymywanie mydła glinkowego przy wyrobie kwasu stearowego zasługuje na szczególniejszą uwagę, ponieważ ciecz jaką otrzymuje się przez rozkład mydła glinkowego kwasem siarczanym, wprost jest gotową do wyrobu siarczanu glinu lub ałunu. Nadto mydło glinkowe już na zimno rozkłada się kwasem octowym tak, że tym sposobem możnaby nawet jako produkt poboczny otrzymywać octan glinu. Zmydlanie łoju wapnem znacznie straciło na swéj ważności, skoro wprowadzono nierównie korzystniejsze zmydlanie za pomocą kwasu siarczanego i przegrzanéj pary wodnéj.

Zmydlanie mniejszą ilością wapna.

II. Zmydlanie zmniejszoną ilością wapna, lecz pod wyższém ciśnieniem. De Milly znacznie zmienił zmydlanie tłuszczów wapnem, albowiem znalazł, że ilość wapna używanego do zmydlania, daje się zmniejszyć z 14 aż do 2 proc., jeżeli mięszaninę wapna, wody i tłuszczu, ogrzewać wiele wyżéj niż to dotąd miało miejsce. De Milly w zamkniętym kotle ogrzewał 2,300 kilgrm. łoju z 20 hektolitrami mleka wapiennego, zawierającymi 50—69 kilogrm. (=2—3 proc.) wapna. Temperatura pary używanéj do ogrzewania wynosiła 182° (=10 atmosfer ciśnienia), tak, że mięszanina w kotle ogrzewała się do 172°. Po siedmiu godzinach zmydlanie było skończone, a w kotle znaleziono z jednéj strony wodny roztwór gliceryny, z drugiéj massę kwasów tłuszczowych, przeniknięta niewielką ilością mydła wapiennego. Po wypróżnieniu kotła, naładowano go nową mięszaniną, tak, iż tym sposobem w ciągu 24 godzin można było w nim zmydlić 6,900 kilgrm. łoju. Ta metoda jest bardzo korzystną, ponieważ pozwala na znakomite zmniejszenie ilości kw. siarczanego, potrzebnego do rozkładu mydła wapiennego.

Sposób de Milly jest używanym w wielkich wiedeńskich fabrykach świéc stearynowych (jakto w fabrykach świéc Apolinowych na Schottenfeldzie w Wiedniu i w Penzigu. P. G. Hartl, dyrektor wspomnianych fabryk, został 1 Września 1873 r. przez międzynarodowe Jury w najpochlebniejszy sposób wyszczególniony), w fabryce Sarg'a w Liesing i Alimmelbauer'a w Stokerau [1]).

Dla objaśnienia tego szczególnego rodzaju zmydlania Payen dodaje, wychodząc z doświadczeń Bois'a i Berthelot'a, że on sądzi, iż wapno swojém działaniem daje popęd do szczególniejszego ruchu drobinowego, który ostatecznie kończy woda przy 172° C. Pelouze zauważył, że mydło wapienne, otrzymane przez strącenie roztworu kupnego mydła roztworem chlorku wapnia, ogrzewane z równą ilością wody, a następnie z oliwą w dygestorze przy 155—165° C. zmydlało oliwę, wydzielając glicerynę. Z tego i z temu podobnych doświadczeń Payen wnosi, że przy postępowaniu Milly'ego, przez dodanie kilku procentów wapna, proces rozpada się na liczne peryjody i tworzą się najpierw zasadowe, później obojętne, a w końcu kwaśne mydła. Zwróciwszy jednak uwagę na to, że Milly do zamydlania używa zaledwie 2 proc. wapna i temperatury 182° (odpowiadającéj ciśnieniu 10 atmosfer pary wodnéj), przy któréj Wright i Fousché, wprost samém

[1]) Sarg w Liesing zmydla trzema procentami wapna pod ciśnieniem 10 atmosfer i otrzymuje 95 procentów kwasów tłuszczowych i 30 procentów wody glicerynowéj, mającéj 5 do 6° B. Kwasy tłuszczowe po wyprasowaniu na zimno i gorąco, dają 25 proc. kwasu stearowego i 35 proc. płynnego produktu, który bywa nanowo domięszywanym do surowych kwasów. Ostateczny wydatek wynosi 45 proc. kwasu stearowego i 50 proc. olejowego. Woda glicerynowa bywa odparowywaną, a następnie destylowaną — przyczém ostatecznie otrzymuje się 5 do 6 proc. gliceryny.

działaniem wody wywoływali prawie zupełny rozkład tłuszczów, i że nakoniec Cloez działaniem wody przy 200° zmydlał zupełnie tłuszcze, to zdaje się, że najprawdopodobniejszém jest, że sama woda jest tu rozkładającém ciałem, obecność zaś wapna może tylko ułatwiać zmydlanie, przeszkadzając łączeniu się kw. tłuszczowych z gliceryną, która, jak tego dowiódł Bertelot, okazuje pewną dążność do wydawania z niemi obojętnych połączeń. Ten sam wypadek jeszcze lepiéj otrzymuje się przez dodanie małéj ilości potażu żrącego.

Zmydlanie kwasem siarczanym. III. Zmydlanie za pomocą działania kwasu siarczanego i następującéj potém destylacyi. Że tłuszcze działaniem stężonego kw. siarczanego ulegają podobnemu rozkładowi, jak działaniem alkaliów, o tém wiedział już Achard w r. 1777, późniéj wzmiankował o tém w r. 1821 Caventou, a w 1824 Chevreul; lecz dopiéro Frémy objaśnił go naukowo w r. 1836. Dla przemysłu zmydlanie kwasem siarczanym, stało się ważném dopiéro wtedy, gdy Dubrunfault w r. 1841 zaprowadził destylowanie kwasów tłuszczowych. Na materyał tłuszczowy do zwyczajnego zmydlania kwasem siarczanym używają się tylko takie tłuszcze, których zanieczyszczenia nie dozwalają na zamydlanie wapienne. Takiemi są: olej palmowy, kokosowy, tłuszcz z kości, odpadki tłuszczowe z rzezalni, z kuchni, produkty rozkładu (działaniem kw. siarczanego) wody wapiennéj z przędzalni wełnianych i fabryk sukna (jakkolwiek taki tłuszcz korzystniéj jest używać do wyrobu gazu suinterowego), odpadki z czyszczenia smoły, rafinowania olejów, wytapiania łoju i t. p.

Całe postępowanie jak ono dziś się odbywa (między innemi w wielkiéj fabryce świéc stearynowych Leroy i Durand w Gentilly pod Paryżem, która mi podczas wystawy paryzkiéj w r. 1867 była dostępną), rozpada się na trzy główne fazy, a mianowicie:

a) zmydlanie kwasem siarczanym,
b) rozkład produktów działania kwasu siarczanego;
c) destylowanie ciał tłuszczowych.

a) Zmydlanie kwasem siarczanym. Ponieważ największa część materyjałów zmydlanych kwasem siarczanym bywa w wysokim stopniu zanieczyszczoną, ztąd takowe najpiérw się przetapiają i klarują. Tak oczyszczone tłuszcze przechodzą do kotła z czarnéj blachy żelaznéj, wybitego blachą ołowianą i opatrzonego przyrządem do mięszania. Nadto taki kocioł przez doprowadzenie pary pod jego podwójne dno, można dowolnie i wygodnie ogrzéwać. W taki kocioł nalewa się kwas siarczany 66° B, a ilość jego zależy od natury danych tłuszczów. Przy zmydlaniu tłuszczu kuchennego, odpadków z rzezalni i t. p., używa się 12 proc.; dla oleju palmowego wystarcza 6 proc., tak, iż w przecięciu ilość kwasu siarczanego wynosi 9 proc. względnie użytego tłuszczu. Po dodaniu tłuszczu, wprawia się w ruch przyrząd do mięszania i rozpoczyna się ogrzewanie. Temperatura, do któréj się kocioł ogrzéwa, bywa różną; w fabryce Price i komp. w Londynie, dosięga 177° C., gdy w fabryce Gentilly rzadko przechodzi 110—115°. Podczas ogrzewania massa wzdyma się, brunatnieje i obficie wydziela kwas siarkawy, który tworzy się skutkiem działania kw. siarczanego na glicerynę i na ciała zanieczyszczające tłuszcz. Obojętny tłuszcz przechodzi przytém w kwas siarkotłuszczowy i glicerynosiarczany. Po 15—20-godzinném ogrzewaniu i mięszaniu, kończy się zmydlanie. Według nowéj metody Milly'ego (1867 r.), łój ogrzéwa się na 120° C. za 6 proc. kw. siarczanego, a czas działania ogranicza się do 2—3 minut. Tym sposobem można zatém otrzymać 80 proc. kwasu tłuszczowego natychmiast (t. j. bez destylowania) go-

towego do wyrobu świéc, gdy zaledwie 20 proc. tegoż kwasu potrzebują jeszcze de stylacyi [1]).

b) Rozkład produktów działania kw. siarczanego. Po skończoném zmydlaniu przystępuje się do rozkładu otrzymanych kwasów siarkotłuszczowych. W tym celu studzi się otrzymaną massę (przez 3—4 godzin), a następnie przelewa do wielkiéj kadzi, wybitéj blachą ołowianą i do jednéj trzeciéj napełnionéj wodą. W takich kadziach leżą rury parowe, które szybko mięszaninę ogrzéwają do 100° C. Tutaj rozkładają się połączenia kw. siarczanego z kwasami tłuszczowemi, i te ostatnie wydzielają się jużto pod postacią połączeń bogatszych w tlen, już téż jako niezmienione kw. tłuszczowe i wypływają na wierzch. Po powtórném kłóceniu ich z wrzącą wodą spuszczają się do naczynia, w którém pozostawiają się w temp. 40—50° C. dla oddzielenia od wody i innych ciał obcych. Sklarowane kwasy tłuszczowe ogrzewają się w płaskiéj panwi straconém ciepłem dla oddalenia resztek wody i ostatecznie poddają destylacyi.

c) Destylowanie kw. tłuszczowych wymaga zachowania rozmaitych środków ostrożności. Gdybyśmy chcieli kwasy tłuszczowe destylować na wolnym ogniu, to takowe po większéj części rozłożyłyby się, pozostawiłyby znaczne ilości węgla i wytworzyłyby wiele smoły i gazów palnych. Jeżeli jednak temperaturę należycie umiarkować, usunąć bezpośrednie działanie ognia, a przedewszystkiém z przyrządu destylacyjnego całkowicie oddalić powietrze atmosferyczne, to destylowanie odbywa się regularnie i kw. tłuszczowe przeważnie sublimują bez zmiany. Tym warunkom czyni się zadość używając pary wodnéj, ogrzanéj na 250—350°. Kwasy tłuszczowe umieszczają się w retorcie, osadzonéj w otworze murowanéj ściany. Ta retorta z jednéj strony łączy się z rurą, doprowadzającą przegrzaną parę wodną, z drugiéj przechodzi w zwyczajną chłodnicę. Destylaty zbierające się w odbieralniku nie są jednak od początku do końca destylacyi jednakowe. Zbierając je kolejno od początku do końca destylacyi, znajdujemy w nich następujące punkta topliwości:

z oleju palmowego:		—	z tłuszczu kuchennego i z kości:
1 produkt	54,5°	—	44°
2 „	52°	—	41°
3 „	48°	—	41°
4 „	46°	—	42,5°
5 „	44°	—	44°
6 „	41°	—	45°
7 „	39,5°	—	41°

Woda zagęszczająca się jednocześnie z kwasami tłuszczowemi, odpływa umyślnym do tego kranem, przy początku destylacyi dochodzi do połowy otrzymywanego produktu, a przy końcu zaledwie tylko do jednéj trzeciéj. Przy używaniu retort objętości 1000—1100 kilogramów, destylowanie zajmuje około 12 godzin czasu. Koniec destylowania poznaje się po tém, że przechodzące produkty zaczynają się barwić. W retorcie pozostaje czarny osad, którego ilość wynosi 2—5 proc. użytego do destylowania oleju palmowego, a 5—7 tłuszczu kuchennego. Ten osad ciągle pozostaje w retorcie, dopóki po kilkakrotném destylowaniu nie nagromadzi się w takiéj ilości, iż koniecznie potrzeba go oddalić. Piérwsze produkty destylacyi oleju

[1]) Ballard (1868) zaznacza metodę Milly'ego jako największy postęp w ciągu 20 lat na polu wyrobu świec stearynowych.

palmowego zmydlanego kw. siarczanym, są tak twarde, iż niepodobna z nich przez prasowanie wydzielić płynnych kwasów: można je wprost używać do wyrobu świéc. Następne produkty przetapiają się, prasują w prasach hydraulicznych i powtórnie przetapiają na wodzie. Wyciśnięte ciecze używają się do wyrobu mydła lub na olej do lamp dla użytku służebnego. Otrzymywany tutaj kwas olejowy stanowczo się różni od otrzymywanego przy zmydlaniu wapnem.

Według powyższéj metody, otrzymują stałych kwasów tłuszczowych:

z suintru	47—55 proc.
z odpadków oliwnych . .	47—50 „
z oleju palmowego . . .	75—80 „
z tłuszczów z rzezalni . .	60—66 „
z kw. olejowego	25—30 „

Zamiast kwasu siarczanego proponowano używanie chlorku cynku, który (porów. str. 100), w wielu razach podobnie się zachowuje jak kwas siarczany. Dla wielu krajów, jak np. południowéj Ameryki, posiada on niewątpliwe zalety, ponieważ nietylko że jest tanim, że zawsze z łatwością daje się napowrót otrzymywać, lecz także, iż odlany w skrzynie lub beczki, z łatwością i bez niebezpieczeństwa daje się transportować. Według L. Krafft'a i Tessie du Mothay, jeżeli obojętny tłuszcz ogrzéwać z bezwodnym chlorkiem cynku, to między 150—200° następuje całkowite mięszanie się ze sobą obydwóch ciał. Po dłuższém nieco ogrzewaniu i wymyciu massy wodą, albo co lepiéj, wodą zakwaszoną kwasem solnym, otrzymujemy tłuszcz, który przy destylacyi wydaje odpowiedni mu kwas tłuszczowy, a ilość tworzącéj się przy tém akroleiny jest bardzo nieznaczną. Woda użyta do przemywania zabiéra wszystek chlorek cynku, który napowrót z niéj można wydzielić przez odparowanie. Ilość kwasów tłuszczowych, wydzielających się przy tém postępowaniu, jest taka sama jak przy zmydlaniu kwasem siarczanym, a otrzymane kw. tłuszczowe posiadają ten sam punkt topliwości i te same własności i tak samo wyglądają. Ilość chlorku cynku potrzebna do zupełnego zmydlenia, wynosi 8—12 proc. względnie użytego tłuszczu.

Zmydlanie wodą. IV. Zmydlanie wodą. Od lat mniéj więcéj dwudziestu przybył nam nowy środek do rozkładania tłuszczów na glicerynę i kwasy tłuszczowe, a tym jest przegrzana woda pod znaczném ciśnieniem.

$$\begin{array}{l} CH_2O\text{-}C_{16}H_{31}O \\ CH\text{-}O\text{-}C_{16}H_{31}O \\ CH_2O\text{-}C_{16}H_{31}O \end{array} + 3\,H_2O = \begin{array}{l} CH_2OH. \\ CH\text{-}OH \\ CH_2OH. \end{array} + 3\,C_{16}H_{31}O\text{-}OH$$

trójpalmitan glicerylu, woda gliceryna. kwas palmitowy.

Myśl takiego traktowania tłuszczów nie jest jednak nową. Już w robotach Appert'a (1823) i Manicler'a (1826) znajdujemy wzmianki o rozkładzie tłuszczów przegrzaną wodą, jakkolwiek celem tych techników było całkiem co innego aniżeli to o co nam dziś chodzi. Appertowi i Manclerowi szło o oddzielanie łoju od błon obejmujących go. Temperatura 115—121° była do tego już całkowicie wystarczająca. Przy 180° i ciśnieniu 10—15 atmosfer, woda może wywierać działanie przechodzące nierównie głębiéj, t. j. obojętne tłuszcze może rozkładać na ich składniki. Poznanie téj tak ważnéj reakcyi zawdzięczamy Tilghmanowi w Anglii i Berthelotowi w Paryżu, którzy prawie współcześnie w r. 1854 zrobili to ważne odkrycie. Wkrótce późniéj także Melsens w Bruk-

selli, doszedł do tychże samych wypadków. Z pomiędzy tych trzech chemików tylko Tilgman i Melzens zajmowali się dalszém technicznem zastosowaniem tego działania wody, lecz podane przez nich metody są dosyć do siebie podobne.

Tilgman umieszcza mięszaninę 1 objętości tłuszczu z $^1/_3$—$^1/_2$ objętości wody w naczyniu odpowiedniém, w którém mógłby ogrzewanie prowadzić do temperatury blizkiéj punktu topliwości ołowiu, t. j. 320°. Naturalnie że do tego potrzeba używać naczynia szczelnie zamykanego. Taki rozkład może się odbywać bez przerwy, jeżeli mięszaninę tłuszczu przepuszczać przez długą rurę ogrzaną do wzmiankowanéj temperatury. Metoda Melsensa polega na ogrzewaniu tłuszczu w zwyczajnym kotle Papina, lecz do tłuszczu dodaje się 10—20 proc. wody zakwaszonéj 1—10 proc. kw. siarczanego. Jego przyrząd składa się z dwóch kotłów: jeden jest długi i leżący przeznaczony do samego rozkładu tłuszczów, drugi zaś mniejszy służy tylko do mięszania ich z wodą: obydwa łączą się ze sobą za pomocą rur. Ten mniejszy najpierw wypełnia się parą, późniéj wypuszcza się jéj część, a resztę zagęszcza, skutkiem tego powstaje w kotle próżnia, a za otworzeniem kranu od rury łączącéj oba kotły na dole, tłuszcz z wodą z większego kotła zostaje przeciśniętym do mniejszego. Następnie zamyka się kran od rury dolnéj, a otwiera kran od rury łączącéj kotły od góry. Skutkiem tego para przechodząc z kotła dolnego do górnego gwałtownie przepędza napowrót tłuszcz z wodą do kotła dolnego i tym sposobem wywołuje mięszanie się obu cieczy. Z pomiędzy licznych przyrządów, budowanych w podobnym celu, szczególniéj zasługuje na uwagę zręcznie obmyślany przyrząd Wright'a i Fouché'go. Składa się on z dwóch silnych kotłów miedzianych, hermetycznie zamykanych, ustawionych po nad sobą, i połączonych ze sobą dwiema rurami: jedna rura (*a*) poczyna się tuż po nad dolném dnem kotła górnego, a kończy tuż po nad dolném dnem kotła dolnego; druga rura (*b*) poczyna się tuż pod górném dnem kotła dolnego, a otwiéra się tuż pod górném dnem kotła górnego. Górny kocioł jest generatorem pary, w dolnym odbywa się rozkład tłuszczów. Chcąc aparat wprawić w ruch, nalewa się w generator wody po otwór rury *a*, gdy drugi kocioł napełnia się stopionym łojem aż po otwór rury *b*; tym sposobem między powierzchnią tłuszczu a górném dnem kotła pozostaje cokolwiek wolnéj przestrzeni, którą wynalazcy nazwali *chambre d'expension*. Jeżeli teraz kotły silnie ogrzewać, to para z generatora przez rurę *b* przechodzi do chambre d'expension, zagęszcza się tam, a po skropleniu jako gatunkowo cięższa od tłuszczu, opada na dno dolnego kotła, aby ztamtąd przez rurę *a* na nowo dostać się do generatora. Tym sposobem obojętne tłuszcze bezustannie mięszane z wodą przy wysokiéj temperaturze i znaczném ciśnieniu bardzo prędko i całkowicie rozkładają się na kwas tłuszczowy i glicerynę.

Wyrób kw. tłuszczowych przy pomocy przegrzanéj pary wodnéj i destylowania.

V. Z tylko co opisanym sposobem zmydlania tłuszczów przegrzaną wodą, łączy się sposób zmydlania ich za pomocą przegrzanéj pary wodnéj, obecnie używany w Anglii na wielką skalę przez Price (Companie). Już Gay-Lussac i Dubrunfault starali się o techniczne zastosowanie tego faktu, że tłuszcze przez destylacyją rozkładają się na wolne kw. tłuszczowe. Lecz mimo wszelkich usiłowań, mimo nawet zastosowania pary wodnéj, wypadki nie odpowiedziały ich oczekiwaniom; zawsze część tłuszczów rozkładała się na materyje węgliste i akroleinę. Szczęśliwszymi byli Wilson i Gwynne, którzy przy pomocy przyrządu do destylowania, za współudziałem przegrzanéj pary wodnéj, osiągnęli całkowity rozkład tłuszczów na kwasy tłuszczowe i glicerynę. Przez dokładne umiarkowanie temperatury, nietylko że udało się im zupełnie zmydlić tłuszcze, lecz nawet wydzie-

lone kwasy tłuszczowe i glicerynę oddestylować. Retorty używane do destylacyi mają objętości 60 hektolitrów i, za pomocą bezpośredniego ogrzewania, doprowadzają się dokładnie do temperatury leżącéj między 290—315°. Para ogrzana do 315° dopływa przez rurę z żelaza kutego, a dopuszczanie jéj zależnie od natury tłuszczu, trwa od 24—36 godzin. Zmydlanie odbywa się tym sposobem całkowicie, a wydzielone kwasy tłuszczowe i gliceryna zbierają się u dolnego otworu chłodnicy. Pierwsze zaraz przerabiają się na świéce, gdy glicerynę jeszcze raz się destyluje. Nie należy jednak nigdy o tém zapominać, że temperatura musi tu być najdokładniéj utrzymywaną. Jeżeli jest niższą od 310°, to rozkład odbywa się bardzo powolnie; jeżeli wyższą, to część tłuszczów rozkłada się i duże ilości tworzą się okreleiny.

Zmydlanie metodą Bock'a. Od pewnego czasu do zmydlania tłuszczów używa się metody Bock'a, polegającéj na traktowaniu tłuszczów kwasem siarczanym w średniém cieple i bez uciekania się do destylacyi. Kwas siarczany niszczy azotowe błonki komórek tłuszczowych (stanowiące 1,0 do 1,5 procentów całéj ilości tłuszczu), a oswobodzony z takowych tłuszcz, łatwo już ulega rozkładowi przy gotowaniu w naczyniach otwartych. Tego rodzaju postępowanie pozwala otrzymać 95 proc. kwasów tłuszczowych, z których na utlenienie i oczyszczenie odchodzi jeszcze 2 proc. Ilość otrzymanéj gliceryny wynosi 6,6 proc. Według poszukiwań Birnbaum'a (1874), mięszanina kwasów tłuszczowych, otrzymanych metodą Bock'a, stanowi 99,53 proc. i nie zawiéra nawet śladów gliceryny i obojętnych tłuszczów.

Wyrób świéc. B. Wyrób świéc. Knot jest bardzo ważną częścią świécy; materyjał świécy stopiony działaniem płomienia, zostaje wsysanym w ciasne kanaliki knota, w miarę jak się spala w płomieniu. Knot zatém musi się składać z ciał porowatych, a prócz tego—przynajmniéj w świécach, choć nie zawsze w lampach—musi być z materyjałów palnych.

Dla dobroci knota jest rzeczą bardzo ważną aby był z przędzy równomiernie grubéj i czysto przędzonéj, bo powinien być wszędzie równéj grubości i nigdzie nie powinny odstawać nie wplecione nitki (tak zwane *Räuber* albo *Neider*). Przędza najczęściéj używana, jest słabo kręcona (*Mulegarn*), a zwykle N. 16—20 na świéce łojowe, a N. 30—40 na świéce stearynowe. Im knoty są czystsze i równomierniejsze w całéj swojéj długości, tym równomierniéj odbywa się jego spalanie, ponieważ wtedy i jego działanie kapilarne jest jednostajniejsze, naturalnie z góry przyjmując doskonałą czystość materyjału. Dawniéj w ogólności, a dziś jeszcze często do świéc łojowych i woskowych, używają knotów kręconych, t. j., że składające go nitki bawełniane były tylko wprost skręcone razem, tak, iż wzdłuż całéj długości knota obiegały około siebie, tworząc spadzistą liniją spiralną. Lecz Cambacérès, aby uniknąć uciążliwego oczyszczania i ciągłego obcinania knotów, ulepszył ich wyrób przez wprowadzenie plecionych knotów. Dzięki napięciu pojedynczych nitek znajdujących się w takim knocie, warkoczowato splecionym zwykle tylko z trzech sznureczków, kawałek knota wystający ze świécy lekko wygina się, tak iż jego koniec wystaje cokolwiek nazewnątrz płomienia i działaniem otaczającego powietrza szybko się spala. Skutkiem tego przy knotach plecionych, szczypce są całkowicie bezużyteczne.

Knot przed swojém użyciem musi być odpowiednio przygotowanym, czyli jak mówią, preparowanym, ponieważ w razie przeciwnym, przy swojém niezupełném spalaniu się, pozostawiałby węglisty osad, któryby znacznie utrudniał jego działanie włoskowatości. Z tego powodu zaraz od chwili rozwoju fabrykowania świéc stearynowych szukano sposobów napajania knotów ciałami, któreby ułatwiały jego spalanie się. W r. 1830 Milly znalazł, że takiém ciałem są właśnie kwas

borny i fosforny, które znakomicie ułatwiają spalanie się knota. Prawdopodobnie pochodzi to ztąd, że ze składowemi częściami popiołu knota, tworzą one pewien rodzaj szkła, a to zbiérając się na końcu knota, tworzy drobniuteńką perełkę, która palący się knot w ten sposób wygina, iż koniec jego może się wychylić na zewnątrz płomienia. We francuzkich fabrykach preparują knoty tym sposobem, iż moczą je przez 3 godziny w roztworze 1 kilgrm. kw. bornego w 50 kilgrm. wody, następnie silnie wyżymają, lub za pomocą centryfug oddalają nadmiar cieczy i nakoniec suszą w skrzynkach blaszanych o podwójnych ścianach, między któremi przechodzi para wodna. Chcąc knoty bawełniane uczynić łatwiéj przesiąkliwemi, dobrze jest dodawać cokolwiek alkoholu do roztworu kwasu bornego. P a y e n zaleca dodawanie 3—5 cz. kw. siarczanego na 1000 cz. roztworu 5—8 grm. kw. bornego w 1 litrze wody. W kilku fabrykach austryackich do napajania knotów używają fosforanu amonu. Nakoniec B o l l e y proponuje używanie roztworu salmiaku 2—3° B. jako jednéj z najtańszych bejc knotowych.

Odlewanie świéc.

O d l e w a n i e ś w i é c. Wyprasowane kwasy tłuszczowe (wytłoki, *Fettsäurebrote*), bez względu na to czy pochodzą z tłuszczów zmydlanych wapnem, czy kwasem siarczanym, czy téż tylko samą wodą, wydobyte z gorącéj prasy, posiadają zawsze mniéj więcéj te same własności; przedstawiają się w postaci białéj, przeświecającéj i dosyć spojnéj massy ciastowatéj, lecz nie są jeszcze dostatecznie czyste, aby je można było wprost już użyć do wyrobu świéc. Ich brzegi, które uszły działania prasy, zawiérają niekiedy jeszcze kw. olejowy, bywają żółtawe, a na powierzchni nie rzadko pokryte tlennikiem żelaza i włosami z mat, w których były zawijane. Dla oczyszczenia takiego ciasta, najpiérw oddalają się brzegi i oskrobuje powierzchnię. Odpadki na nowo się prasują na gorąco, a tak przygotowane kawały białych kwasów tłuszczowych przekładają się do kadzi wybitéj blachą ołowianą, traktują kwasem siarczanym, rozcieńczonym 3° B. i parą wodną przez 1 godzinę. To traktowanie ma na celu, nie rozkład ostatnich śladów stearynianu wapnia, jak powszechnie utrzymują, bo go już tam być nie może, lecz głównie—rozpuszczenie tlenniku żelaza i zniszczenie włókien, pochodzących z mat prasowych. Po skończoném działaniu, oddala się kwas siarczany i wymywa kwasy tłuszczowe z ostatnich jego śladów. Potém do stopionéj massy dodaje się troszkę białka, miesza się starannie i ogrzewa aż do wrzenia wody. Przy ścinaniu się, białko zbiéra nieczystości i osiada na dnie kadzi. Wielka skłonność kw. stearowego do krystalizowania w duże kryształy, jeżeli tylko oziębianie odbywa się powolnie, przy wyrobie świéc stearynowych, była jedną z większych trudności. Otrzymywano przezroczyste świéce, które łatwo łamały się. Dodawanie drobnéj ilości kw. arsenowego, wprawdzie dawało świéce nierównie lepszéj powierzchowności i mniéj krystaliczne, jednakże tego dodatku, jakkolwiek bardzo nieznacznego, nie można było pogodzić z wymaganiami hygieny, i wkrótce dodawanie kwasu arsenowego musiało być zaniechaném, w skutek zakazów rządowych, a w Anglii — w skutek nacisku opinii publicznéj. Środki obecnie używane, czynią zadość celowi swemu również dobrze. Dziś do stopionéj stearyny dodają 2—6 proc. białego wosku, lub stopioną massę mięszają bez ustanku, aż prawie do chwili stwardnienia i dopiéro wówczas wylewają ją w formy. Przez studzenie i ciągłe mięszanie, otrzymuje się pewnego rodzaju płynną bejcę kwasów tłuszczowych, która późniéj już nie tak łatwo krystalizuje. Nakoniec od czasu gdy do stearyny zaczęto dodawać parafiny (aż do 20 proc.), o dążności stearyny do krystalizowania, nie może być już mowy.

F o r m y do świéc stearynowych robią ze spiżu, złożonego (najpowszechniéj) z 20 części cyny i 10 cz. ołowiu; są to wązkie, cokolwiek stożkowate rury, które wewnątrz muszą być bardzo gładkie, aby wyrobione w nich świéce były również bardzo gładkie. Przez środkową oś tych form przeciąga się knot, umocowany z jed-

néj strony w otworze dolnym na końcu formy, z drugiéj strony na lejku, osadzonym u góry. Przez ten lejek naléwa się także i stopiony kwas tłuszczowy. Figura 269 przedstawia formy używane w fabrykach francuzkich: *a* przedstawia jedną z form, złożoną z dwóch części—cylindra i lejka; *b* przedstawia jéj widok z przodu, a *c*—podłużne przecięcie w kierunku knota; nakoniec *d*—drut, za pomocą którego przeciąga się knot. Formy obecnie używane zwykle miewają jeden wspólny lejek na 30 form naraz. Figura 270 przedstawia jeden z takich przyrządów, używanych do odléwania świéc. *A D* jestto duża skrzynka blaszana, w któréj znajdują się formy; znajduje się ona w drugiéj *B B*, za pomocą pary ogrzewanéj do 100°. Skoro formy ogrzane zostały do 45°, wyjmuje się skrzynkę *AD* ze skrzynki *BB* i napełnia formy stopionym kwasem stearowym. Po napełnieniu, pozostawia się je w spokoju, dopóki świéce tak nie stwardnieją, aby je można było powyjmować.

Fig. 269.

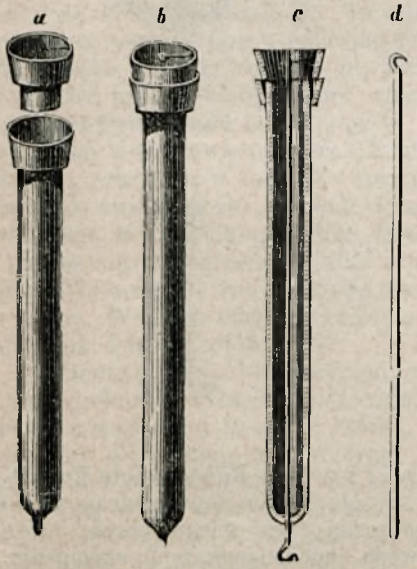


Fig. 270.

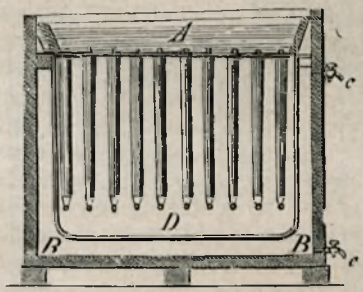
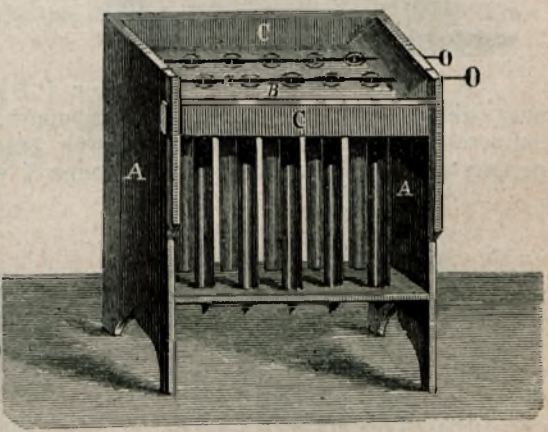


Fig. 271.



W Nowym-Yorku i innych Stanach Ameryki północnéj do odléwania świéc stearynowych używają przyrządu przedstawionego na fig. 271, działanie którego jest już z rysunku widocznem. Formy świécowe tém różnią się od już opisanych francuzkich, że nie są opatrzone léjkami. Aparat składa się z drewnianéj skrzyni o pionowych drewnianych ścianach *AA*, do których przymocowane są poziome poprzecznice *BB*. W tych ostatnich są osadzone formy. Górna poprzecznica jest metalową; metalowe wzniesienia *CC*, łącznie z górną poprzecznicą, stanowią zbiornik, w którym umieszcza się stopioną massę kwasów tłuszczowych przed napełnianiem form. Jedno z metalowych wzniesień *C*, może być poruszaném w tył i naprzód, co ułatwia przeciąganie knotów i pozwala usuwać nadmiar zakrzepłych kwasów tłuszczowych. Knoty są pod-

trzymywane przez poziome druty *a*, na które nawleka się je pętlicami, końce knotów, jak to widać z rysunku, są osadzone wprost w dolnych otworach form.

Fig. 272.

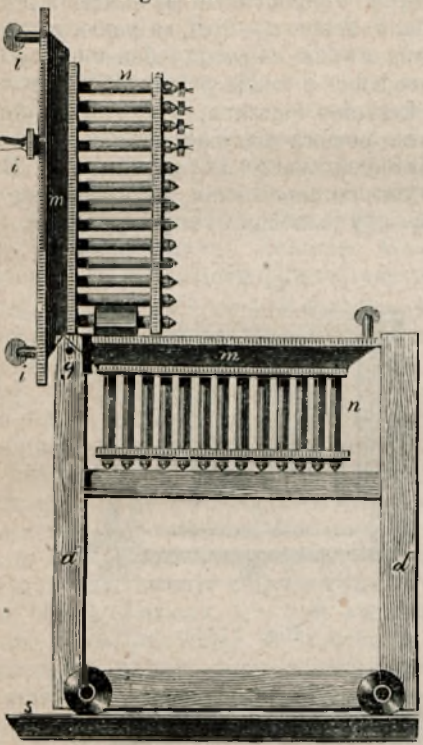


Fig. 273. Fig. 274.

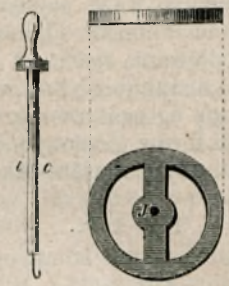


Fig. 275.



W fabryce Jaillon, Moinier i Spółka w *la Villette* około Paryża, przy odlewaniu świéc postępują w następujący sposób: formy doprowadzają się do temperatury 50° w komorach, w których przechodzą rury żelazne, przez które przepływa gorąca, zużyta już para wodna i woda, pochodząca z jéj skroplenia.

Fig. 276.

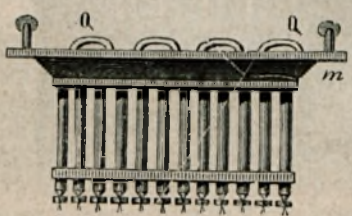


Fig. 277.



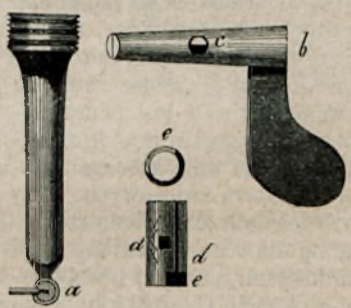
Urządzenie form jest uwidocznioném na fig. 272. Drewniana statywa *d*, mogąca na kółkach przesuwać się gdzie potrzeba po małych żelaznych relsach, podtrzymuje trzy gruppy form. Każda gruppa form ma swój oddzielny zbiornik *m* na stopione kwasy. Zbiornik ten ma 4,5 centym. wysokości i zaopatruje 3 szeregi form, po 13 w każdym. Każda gruppa form za pomocą rączki *i*, może być obracaną w okół osi *g*. Na rysunku jedna gruppa jest podniesioną na stronę do góry. Knoty napojone

roztworem kwasu bornego, skoro tylko cokolwiek ociekną z roztworu, przenoszą się szybko do suszarni, w której pozostają aż do chwili przeciągania przez formy, przedczém wszakże nawijają je na cewki. Przeciąganie drutów przez formy, odbywa się za pomocą przyrządu *j*, przedstawionego na fig. 273 i składającego się z drewnianego cylindra, opatrzonego metalowym haczykiem. W górnéj części każdéj formy, umieszcza się pierścień z pobielanéj blachy żelaznéj (fig. 274), knot zaś przeciąga się przez otwór *l*, znajdujący się w poprzecznicy tegóż pierścienia. Ponad pierścieniem knot jest stale utrzymywanym przez odpowiednią zatyczkę, przechodzącą przez pętlicę. Dolny koniec knota umocowywuje się za pomocą ściskacza *k* (fig. 275), zrobionego ze sprężystego pobielanego żelaznego drutu. Baczyć należy, by knotów zazbyt mocno nie naprężać, mogą bowiem przy zastyganiu pękać.

Skoro knoty zostały już przeciągnięte przez formy i takowe do temperatury 50° doprowadzone, wówczas do zbiorników *m* wlewa się tyle ogrzanego do 40° i dobrze zamięszanego kwasu stearowego, aby po napełnieniu form, zostało się go jeszcze dość dużo w zbiornikach. Ta ostatnia ostrożność ma na celu zapobieżenie tworzeniu się pustych jam w odlewanych świécach. Zaraz po wlaniu w zbiornik kwasu stearowego, wkłada się weń, gdy jeszcze pozostaje płynnym, rączki *QQ*, zrobione z wązkich pasków białéj blachy, zgiętych odpowiednio. (Na fig. 276 i 277 rączki te są przedstawione z boku i z góry). Przy krzepnięciu kwasu stearowego, rączki te zostają w nim uwięzione, za ich więc pomocą można wyjąć z formy po ostygnięciu całą zakrzepłą w zbiorniku stearynę, wraz z siedzącemi na niéj świécami. Wyjmowanie świéc z form ułatwiać jeszcze zwykli w ten sposób, że pomiędzy rączki wstawiają w zbiornik z miękką jeszcze stearyną pionowe kawałki białéj blachy, i rozdzielają tém samém na kilka części tę massę stearyny, która zastyga w zbiorniku. Wyjmowanie świéc odbywa się zwykle w cztery godziny po wlaniu stearyny w formy. W końcu odcinają świéce z podstawy tuż ponad pierścieniami, przytrzymującemi końce knotów.

Godnym uwagi jest przyrząd, za pomocą którego można obcinać knot w dolnym jego końcu, umacniając go jednocześnie w formie. Przyrząd ten (fig. 278) składa się z mosiężnego kranu *b*, którego panew *a* jest wlutowaną w formę przy odlewaniu takowéj i na zewnętrznéj cylindrycznéj powierzchni ma nacięte karby *d*, aby stopiony aliaż lepiéj do niéj przystawał. Na jednym z brzegów téjże panwi znajduje się wycięcie *e*, w które wchodzi rączka kranu, w skutek czego sam kran może być obracanym tylko w pewnych granicach, nieprzenoszących 130°. Przy otworze kranowym, przez który przeciąga się knot za pomocą igły, znajduje się zaostrzenie *c*, które w chwili obrotu obcina knot, podczas gdy tępa część otworu zaciska go w panwi i kieruje w środek formy.

Fig. 278.



Wszystkie opisane tutaj przyrządy do odlewania świéc wymagają bardzo wiele pracy ręcznéj, szczególniéj zaś przy zakładaniu knotów; na baczną przeto uwagę zasługują te aparaty, w których odcinanie knota następuje dopiero po wyjęciu świécy z formy, i w których knot wchodząc do formy bezustannie rozwija się z podspodem umieszczonéj cewki. Pierwszy taki przyrząd, pomyślany przez Morgan'a, został wprowadzonym w Price's Belmont Works, Vauxhall

w Londynie. My podajemy tu opis aparatu, ulepszonego przez G. Kendall'a. Ponieważ studzenie świéc zajmuje znaczny przeciąg czasu, przeto dla nieprzerywania ciągu roboty, powinien być w posiadaniu znaczny zapas form. Formy umieszczają się na barkach (*Schlitten*) w pewnéj ilości, barki zaś, wraz ze znajdującemi się na nich formami umieszczają na wózkach, które po specyjalnie ku temu urządzonych relsach mogą być przesuwane w rozmaite miejsca, w których znajdować się muszą dla dokonania fabrykacyi. Najprzód barki wraz z formami, przez które przeciągnięte są knoty, wprowadzają się na wózku do ogrzanéj komory, gdzie doprowadza się je do żądanéj temperatury; następnie wózek pchają ku zbiornikowi, w którym znajduje się stopiona stearyna. Tutaj następuje odlewanie, po dokonaniu którego, wózki wraz z barkami pozostawiają się w spokoju, aż do ostygnięcia, poczém zataczają wózki na miejsce, w którém odbywa się wyciąganie świéc i ponowne zakładanie knotów. W takito sposób, przy dostatecznéj ilości bark z formami, fabrykacyja we wszystkich jéj fazach może być prowadzoną nieprzerwanie. Fig. 279 przedstawia przyrząd pozwalający na przeciąganie knota, bez przecinania go. W każdym stole do odlewania (*Giesstisch*), znajduje się po 16 form, ułożonych w dwa szeregi. Formy *m* są tak umocowane w obu stolnicach *a* i *b*, że odległości pomiędzy niemi są zupełnie równe. Górna stolnica *a* na trzech brzegach jest opatrzoną nieruchomém wzniesieniem *c*, wysokiém na jeden cal, czwarty wszakże jéj brzeg jest zaopatrzony wzniesieniem *d*, które może być podnoszone do góry i opuszczane na dół. Gdy wzniesienie *d* jest podniesioném do góry, wówczas tworzy się zbiornik na stearynę, na dnie którego znajdują się otwory form świecowych. Przy odlewaniu świéc dobrze stopioną stearynę nalewa się do tego zbiornika, zkąd ścieka ona do form. Stearyny należy nalewać tyle, aby część zbiornika była nią także wypełnioną, w skutek czego po ostygnięciu powstaje płyta stearynowa, na dolnéj powierzchni któréj siedzą świéce. Przed przystąpieniem do wyjmowania świéc, należy najprzód obruszać nieco płytę stearyny w zbiorniku, w tym celu obsuwa się na dół wzniesienie *d* i uskutecznia tę operacyją rękami. Dolne końce *n* form świecowych, spoczywają na krążkach wulkanizowanego kauczuku *o*, które leżą na podstawie *e*. Zarówno krążki *o*, jak i podstawa *e*, w tych miejscach, w których opierają się na nich formy, mają otwory, przez które przechodzą do form knoty, odwijające się z cewek *K*. Otwory w krążkach są tak małe, iż knoty przechodzą przez nie

Fig. 279.

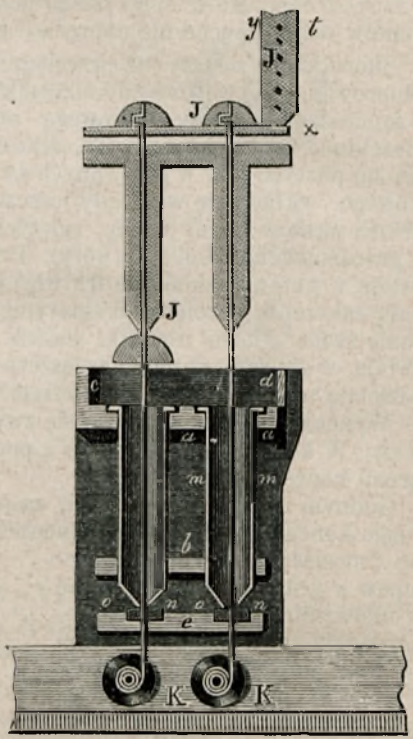


Fig. 280.

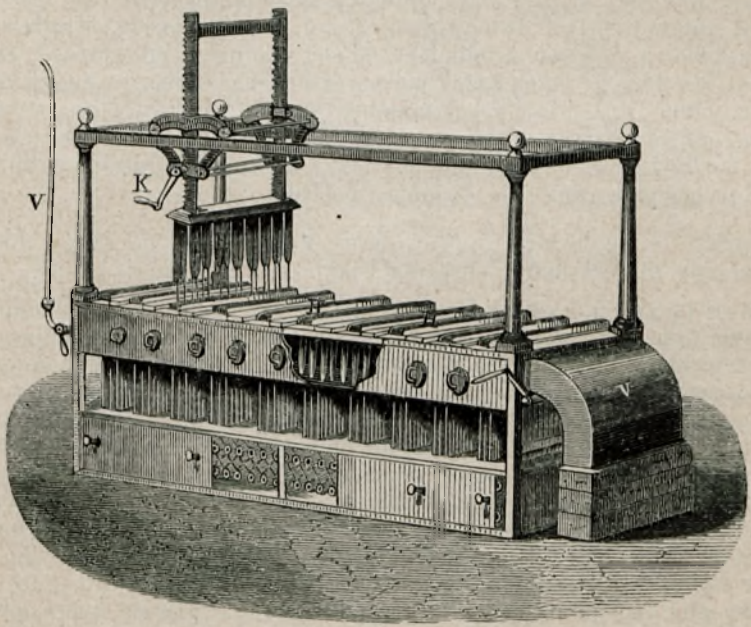


z trudnością i z silném tarciem, skutkiem czego knot już przez samo wprowadzenie w formę zostaje odpowiednio wyprężonym, a nadto stopiona stearyna wcale nie wycieka z form. Wyciekaniu stearyny ze szpary pomiędzy dolnym brzegiem formy i krążkiem, zapobiega się przez silne przyciśnięcie tego ostatniego do formy.

Do przytrzymywania knotów ponad formami, oraz do dokładnego ich kierowania używa się szczypców *j*, przedstawionych na fig. 280. Skoro świéce zostaną z form wyjęte, wówczas jednocześnie z ich wyjmowaniem, nowe knoty wchodzą do form. Po wyjęciu świéc z form na wysokość wskazaną przez fig. 279, należy już tylko knoty przed nowém odléwaniem umocować, ku czemu służą dwie pary szczypiec, przedstawionych na fig. 280, za pomocą których sześć knotów znajdujących się w jednym szeregu, umacnia się i w środki form nakierowywa.

Bardzo ważném ulepszeniem przyrządu Kendall'a jest aparat Cahouet'a, działajacy we wszystkich dużych fabrykach Paryża i okolic. Aparat ten

Fig. 281.



składa się z dziesięciu oddziałów H' H' (fig. 281), z których każdy zawiera po 16 form świécowych. Wszystkie te oddziały są umieszczone w skrzyni z czarnéj blachy, pod którą znajduje się druga podobnaż skrzynia, w któréj na poziomych osiach znajdują się cewki, z nawiniętemi na nie knotami. Tu, tak samo jak i w aparacie Kendall'a, każdéj formie odpowiada jedna cewka z knotem, który może rozwijać się z niéj bezustannie. Gotowe świéce wyciąga się za pomocą zębatego drąga *K*, który może być przesuwany w tył i naprzód na odpowiednim wózku i relsach. Przed przystąpieniem do odléwania formy ogrzewa się parą wodną, którą doprowadza się rurą *V*, następnie każdy z oddziałów przykrywa się odpowiednią blachą, która zaciska knoty, do tyla jednak słabo, że mogą być one przeciągane ku górze i odwijane z cewek. W téj chwili po wlaniu stearyny, przerywa się dopływ pary wodnéj, a natomiast otwiéra wentylatory i kanał *V'*, dla wprowadzenia zimnego

powietrza i możliwie najprędszego ostudzenia świéc. Skoro takowe ostygną, przystępuje się do wyjmowania ich z form, i w tym celu aparat *K* umieszcza się nad odpowiednim przedziałem. Dla ułatwienia wyjmowania świéc z form w miękką jeszcze stearynę zanurza się pręt żelazny, opatrzony występami blaszanemi. Krzepnąca stearyna czepia się tego pręta i może być z nim z całą łatwością wyjętą. W chwili wyjmowania knoty rozwijają się z cewek i wchodzą w formy. Kapsle miedziane *MM* służą do wprowadzania w przedziały zimnego powietrza, skoro para za silnie ogrzeje cały przyrząd, lub którąkolwiek część jego.

Bielenie i polerowanie świec. Po odlaniu, przed odcinaniem i polerowaniem w niektórych fabrykach bielą świéce stearynowe, i w tym celu wystawiają je na działanie wolnego powietrza, czyli właściwiéj na kolejne naprzemian działanie światła słonecznego i rosy. Do bielenia ustawiają się świéce za pomocą sukna bez końca. Najpiérw nakładają się na stolnicę, z któréj zbiera je sukno. To sukno jest opatrzone poprzecznemi sztabami zaokrąglonemi, które ułatwiają przyjmowanie świéc. Do wystawiania święc na działanie powietrza służy pewnego rodzaju stół, który zamiast tafli stołowéj posiada dwie grube sieci z drutu ołowianego. Każda z tych sieci leży poziomo, a obiedwie są oddalone od siebie o dobre pół świécy. Masze górnéj sieci są tak duże, iż przez każdą można przepchnąć świécę, a masze dolnéj, są do tego za małe. Otóż świéce pojedynczo przesuwają się przez górne otwory, tak, aby dnem swojém stały na dolnéj siatce, i tym sposobem stojąc wierzchem swoim do góry, wystawiają się na działanie powietrza, krócéj lub dłużéj, zależnie od pory roku. Po wybieleniu, świéce się obcinają i polerują.

Świéce łojowe. 2) Świéce łojowe. Materyjałem na świéce łojowe jest łój oczyszczony. Świéce łojowe odróżniają jako maczane i lane.

Świece łojowe maczane otrzymują się przez wielokrotne maczanie knota w stopionym łoju. Przy wyrobie na małą skalę, postępuje się następującym sposobem. Koryto łojowe napełnia się stopionym łojem, a następnie maczają się w nim knoty, pozaczepiane szeregami na prętach knotowych (*Dochtspiessen*). Są to pręty drewniane długości 0,75 metra i na obu końcach nieco zaostrzone, aby na nie można było łatwiéj nawłóczyć knoty. Zależnie od ciężaru świéc nasuwa się na pręt 16 lub 18 knotów, w możebnie równém od siebie oddaleniu, a zanurza się je w stopionym łoju prostopadle i z pewnego rodzaju uderzeniem, aby o ile możności utrzymać mogły swoje położenie. Przy tém pierwszém zanurzeniu idzie głównie o napojenie knotów łojem, który w tym razie musi być dosyć gorącym, nietylko dla tego, że gorący łój łatwiéj przechodzi włoskowate otwory knota bawełnianego, lecz téż i dla tego, aby knot po wyjęciu miał jeszcze czas należycie się wyprostować przed swojém stwardnieniem. Po piérwszém zamaczaniu, pręty kładą się na brzegu koryta, i po sprostowaniu skrzywionych knotów, zawieszają na stole roboczym dla ocieknięcia. Stół roboczy jest to jakby zwyczajny stół wywrócony do góry nogami, opatrzony poprzecznemi listwami, na których można składać pręty knotowe. Po piérwszém maczaniu, skoro łój ostygnie już do tego stopnia, iż na jego powierzchni zaczyna się pokazywać delikatna powłoczka, przystępuje się do dalszego maczania, które prowadzi się bezustanku, dopóki świéce nie nabiorą pożądanéj grubości. Ponieważ jednak łatwo może się zdarzyć, iż dolny koniec świéc robi się znacznie grubszym od górnego, ztąd aby temu zaradzić, zanurza się na jakiś czas tylko dolne końce świéc, aby nagromadzony na nich nadmiar łoju mógł się napowrót otopić. Aby łój w korycie utrzymać jednorodnym od czasu do czasu mięsza się go łopatką. Przy ostatniém maczaniu, świéce zanurzają się nieco głębiéj, aby im nadać na samym wierzchu tak zwany kołnierz albo łepek, t. j. stożko-

wato zakończyć. Dolny zaś koniec sformowany zwykle dosyć nieforemnie, albo się obcina, albo też obtapia na miedzianéj tafli, ogrzanéj i opatrzonéj rynienkami odpływowemi.

Lane świéce łojowe, wyrabiają się tak samo, jak stearynowe przez odlewanie w formach, przez których oś przechodzi knot. Łój używany do lania świéc zwykle bywa lepszy jak do maczania; jest twardszym i staranniéj oczyszczonym. Często bywa mięszaniną równych ilości łoju wołowego i baraniego. Ten ostatni nadaje świécom twardość. Formy do odlewania (ze spiżu z ołowiu i cyny), podobne do form używanych do odléwania świéc stearynowych, ustawiają się w dostatecznéj liczbie w otworach stołu formowego, a następnie przeciąga się przez nie knoty na początku zamaczane w łoju. Przeciąganie knotów odbywa się przy pomocy igły knotowéj, którą przesuwa się przez dolny otwór formy, zaczepia za uszko knotu i takowy przez formę przeciąga. Przeciągnięty knot u góry formy, zakłada się na sztyft lub drewienko, które położone na wierzchu, utrzymuje go w środku. Albo też, co najczęściéj obecnie się zdarza, lejek czyli kapsel formy, bywa opatrzony haczykiem do zaczepiania na nim knota. Po przeciągnięciu, knoty naciągają się cokolwiek u dołu, aby w kierunku osi formy nabrały pełnego naprężenia. Po tych przygotowaniach, odbywa się odléwanie. Podczas stygnięcia, łój cokolwiek się kurczy, i skutkiem tego, u góry nieco się zapada. Takie zapadnięcia doléwają się łojem. Jeżeli odléwanie odbywa się w formach opatrzonych kapslami, to na dnie świécy tworzy się główka, która równoważy kurczenie się łoju i czyni niepotrzebném późniejsze dolewanie. Zanim łój całkowicie skrzepnie, naciągają się cokolwiek knoty, aby je tym sposobem wyprężyć i naprowadzić w sam środek świécy. Po zupełném stwardnieniu łoju i wyjęciu świéc z formy, obcinają się ich główki lejkowe; do obcinania używa się noża. W nowszych czasach, również i do świéc łojowych, zaczęto także używać dosyć często mechanicznego odléwania.

Świéce parafinowe. 3) Świéce parafinowe i belmontynowe. — Pod nazwą belmontynu odróżniają parafinę, otrzymaną z olejów ziemnych i skalnych, gdy nazwę parafiny zatrzymują tylko dla otrzymywanéj przez destylacyją torfu ozokerytu, węgla brunatnego, łupku bitumicznego, *Bogdeadkohle* i t. p. Świéce parafinowe wyrabiają zupełnie tak samo i w tych samych przyrządach co świéce stearynowe. Materyały używane do wyrobu świéc parafinowych są mięszaninami różnych parafin, o rozmaitych punktach topliwości. Parafina

z Bogdeadkohle topi się między 45,5—52°
z węgla brunatnego topi się przy 54°
z torfu „ „ „ 46,7.

Przeciwnie belmontyn:

ze smoły Rangoon „ „ „ 61°
z ozokerytu „ „ „ 65,5°.

W fabrykach niemieckich, które z małymi wyjątkami prawie wszystkie przerabiają parafinę przy temp. 45—53° z węgla brunatnego lub torfu, dodają zwykle dla podniesienia punktu topliwości, nieco kwasu stearowego. Ilość dodawanéj stearyny zależy od punktu topliwości parafiny, dobroci wyrabianych świéc i pory roku. Skutkiem tego, świéce parafinowe zawierają od 3—15 proc. stearyny, gdy z drugiéj znowu strony, świéce stearynowe zawiérają od 15—20 proc. parafiny, tak,

iż właściwie w obecnéj chwili mamy tylko świéce z mięszanin parafiny ze stearyną w różnych ze sobą stosunkach. W wielu fabrykach jest zakazaném dodawanie mniejszéj ilości kw. stearowego, ponieważ w przeciwnym razie świéce parafinowe, po dłuższém staniu w lichtarzach łatwo się wyginają, a to dawniéj dawało powód do licznych skarg. Nadto, w tym ostatnim razie natrafia się jeszcze na tę niedogodność, że takie świéce z trudnością wychodzą z form i nie są wolne od skaz pochodzących od krystalizowania parafiny, ani też są jednakowo przeświécające. Aby tém pewniéj uniknąć tych wszystkich niedogodności, stopioną parafinę leje się w formy ogrzane do 60°, a lepiéj jest jeszcze jeżeli formy są ogrzane nieco wyżéj, np. do 70°. Napełnione formy chwilę pozostawiają w spokoju, a następnie zanurzają w zimnéj wodzie. Nagłe oziębienie parafiny przeszkadza tym sposobem jéj krystalizowaniu, i otrzymuje się przeświécające świéce, łatwo wychodzące z formy. Z parafiny nie robią nigdy świéc maczanych, a tylko lane. Do świéc parafinowych używa się knotów bawełnianych, plecionych, napajanych kwasem bornym. W celu wyrobu świéc parafinowych czarnych ogrzewa się parafinę prawie do wrzenia, następnie dorzuca się do niéj kilka łupinek z Anacardium. Wkrótce parafina rozpuszcza zawartą w nich żywicę, barwi się ciemno-brunatno, a po ostygnięciu staje się czarną jak węgiel kamienny. Takich świéc używają przy pogrzebach, lub uroczystościach żałobnych; palą się one bez wydzielania nieprzyjemnych par i zapachów, jeżeli tylko mają dostatecznie cienki knot, jaki zresztą wszystkie świéce parafinowe mieć muszą.

Tak zwane świéce apolinowe, lub melanylowe robią z mięszaniny stearyny (mięszaniny kw. palmitowego i stearowego) z miękką parafiną (przy temp. 43°).

Świéce z kwasu tłuszczowego. Jako zasługujący na uwagę materyjał do wyrobu świéc, wypada nam tu wymienić tak zwany kwas tłuszczowy czyli właściwie sebacylowy ($C_{10}H_{18}O_4$), który jako domięszka doskonale nadaje się do podnoszenia punktu topliwości parafiny i innych materyjałów do wyrobu świéc. Kwas sebacylowy (sebacynowy), otrzymuje się przez suchą destylacyją kw. olejowego, albo lepiéj działaniem stężonego ługu sody żrącéj na oléj rycinowy. W ostatnim razie tworzy się on z kwasu rycinoolejowego, t. j.

Kwas rycinoolejowy $C_{18}H_{34}O_3 = 298$
Soda żrąca . . $2\,NaOH = 80$
378
dają
$246 = C_{10}H_{16}Na_2O_4$ sebacylan sodu
$130 = C_8H_{18}O$ alkohol oktylowy
$2 = H_2$ wodór.

246 części sebacylanu sodu odpowiadają 192 częściom kwasu sebacylowego, a 100 cz. kw. rycinoolejowego, powinny wydać 82,5 cz. sebacylanu sodu czyli 64,4 cz. kw. sebacylowego. Bezwątpienia kwas sebacylowy musi się także znajdować w produktach destylacyi tłuszczów zmydlanych kw. siarczanym, gdzie tworzy się przez rozkład kw. olejowego. Wysoki punkt topliwości (127°), czyni kwas sebacylowy szczególniéj odpowiednim na domieszkę do miękkiéj parafiny (p. t. 43), nietylko dla podniesienia punktu jéj topliwości, lecz nawet i dla nadania jéj twardości i lśniącéj powierzchowności. Nakoniec, ponieważ kwas sebacylowy przeszkadza krystalizowaniu się kwasu stearowego, ztąd z korzyścią możnaby go też dodawać do miękkich i łatwo krystalizujących produktów destylacyi tłuszczów. Taki dodatek 1—5 proc. kw. sebacylowego nadaje im twardość wosku. Współczesne tworzenie się alkoholu kaprylowego przy rozkładzie kw. rycinoolejowego jeszcze bardziéj podnosi techniczne znaczenie kwasu sebacylowego, ponieważ alkoholu kaprylowego można używać do wyrobu lakierów.

Świéce woskowe. 4) Świéce woskowe. Wosk wytwarzają pszczoły robocze, wydzielając go dolną stroną tylnéj części swojego ciała. Świéżo wydzielony wosk przedstawia drobniutkie kropelki, które wkrótce twardnieją na łuskowatą massę i służą pszczołom do budowy ich komórek i zbiorników na miód. Ponieważ składowe części wosku pszczolego znajdują się już gotowe w roślinach, ztąd Hoppe-Seyler (1871) sądzi, że nie ma powodu przypuszczać, aby wosk pszczoli wytwarzał się dopiéro w ich ciałach, a to témbardziéj, „że nie wykazano jeszcze organów do wydzielania wosku" [1]). Dla otrzymania wosku wycinają się plastry z ula, a po wycieknięciu z nich miodu takie woszczyny wytapiają się w gorącéj wodzie. Po ostygnięciu wody, pozostają znane żółte kręgi woskowe, które oskrobują się z nieczystości i puszczają w handel.

Wosk otrzymany przez wytopienie woszczyn, zawsze bywa mniéj lub więcéj żółty, przy temperaturze zwyczajnéj daje się ugniatać, w niższéj temperaturze jest kruchym i posiada odłam ziarnisty; jego cięż. wł. jest 0,962—0,967; topi się (według Rüdorff'a) przy 61°,3—61°,5, a twardnieje przy 62°,6—62°,8. Ziarnisty odłam wosku, w skutek znajdowania się różnych nieczystości, jak również żółta barwa jego, są bardzo nieprzyjemnemi wadami, które w celu wyrobu świéc, chociażby już tylko dla saméj ich powierzchowności, koniecznie należy oddalić. Dokonywa się to przez bielenie. W tym celu najpiérw wosk klaruje się w następny sposób: W miedzianym cynowanym kotle ogrzewa się wodę do zawrzenia, dodaje się 0,25 proc. ałunu, lub kamienia winnego, lub téż kwasu siarczanego, a następnie wrzuca się wosk i wszystko starannie mięsza. Po dokładném stopieniu wosku, pozostawia się go przez kilka minut w spokoju, późniéj wraz z wodą przepuszcza do kadzi drewnianéj, którą przykrywa się dnem i otacza matami wełnianemi. Tym sposobem wosk stygnie bardzo powoli i zanim stwardnieje, wszystkie nieczystości mogą się wygodnie zebrać na dnie. Tak oczyszczony wosk, za pomocą maszyny do paskowania (*Bändermaschine*), odlewa się w cienkie paski, aby mu nadać jak największą powierzchnię, a przez to ułatwić do niego przystęp powietrza i światła, niezbędnych przy bieleniu. Takie paski rozkładają się na płótnie rozpiętém na stosownych ramach, i przewracaniem od czasu do czasu, wystawiają się na działanie powietrza i słońca. Skoro po niejakim czasie kolor wosku przestaje się zmieniać, aby wybielić i wewnątrz, przetapia się wosk powtórnie, znowu paskuje, i znowu bieli, i tę robotę powtarza się dotąd, aż wosk w całéj massie nie stanie się zupełnie białym. Bielenie wosku, zależnie od jego dobroci, i mniéj lub więcéj sprzyjającego stanu powietrza, może zajmować 20—35 dni czasu. Strata na wadze wynosi przytém 2—10 proc. Po skończoném bieleniu, wosk się przetapia, przecedza przez jedwabne sito i formuje w wielkie bloki, lub okrągłe tafelki. Co się tyczy sztucznego bielenia wosku, to wprawdzie nie brakuje pod tym względem różnych propozycyj, lecz każda z nich jeszcze mniéj lub więcéj pozostawia do życzenia. Zastosowanie chloru lub chlorku wapna ma tę niedogodność, iż tu się tworzą stałe produkty podstawienia chlorem, które pozostają w wosku i przy paleniu wyrobionych z niego świéc, dają powód do tworzenia się kwasu solnego. Przez ozonizowanie łatwo można usunąć ciało farbujące, jeżeli wosk stopić z niewielką ilością olejku terpentynowego, a następnie po spaskowaniu wystawić na działanie powietrza i światła; bielenie odbywa się szybko i zupełnie, a olejek terpentynowy oddala się przez cokolwiek dłuższe przetapianie wosku. Według Solly'ego do stopionego wosku domięszywa się niewielką ilość kwasu siarczanego, rozcieńczonego podwójną

[1]) Zdanie Veit'a, jakoby wosk pszczoli powstawał z białka zawartego w pyłku roślinnym, obalił W. von Schneider (1872).

ilością wody, i dodaje kilka kawałków saletry chilijskiéj; tym sposobem działaniem wydzielającego się kw. azotnego farbujące ciało szybko ulega zniszczeniu. Watson proponuje bielenie wosku za pomocą kw. siarczanego i nadmanganianu potasu, a A. Schmith, za pomocę kw. siarczanego i chromianu potasu.

Co się tyczy własności chemicznych wosku, to już John zauważył, że wosk jest mięszaniną dwóch ciał, z których jedno t. j. ceryna, czyli właściwie kwas cerotynowy $C_{27}H_{54}O_2$ jest rozpuszczalném we wrzącym alkoholu, a drugie, t. j. mirycyna, czyli według Brodie'go, palmitan mirycylu, $C_{15}H_{31}O,O,C_{30}H_{61}$, jest bardzo rozpuszczalném w alkoholu. Oprócz tych dwóch ciał wosk pszczoli zawiera jeszcze około 3—4 proc. ceroleiny, ciała topiącego się przy 28°, któremu wosk zawdzięcza swoją tłustość. Względne ilości kwasu cerotynowego i mirycyny dosyć znacznie zmieniają się w wosku pszczolim, i właśnie zmianami stosunkowych do siebie ilości składników wosku objaśniają się różnice punktów topliwości rozmaitych odmian wosku.

Oprócz zwyczajnego wosku pszczolego zasługują jeszcze na wzmiankę:

Inne rodzaje wosku.

1) Wosk chiński pochodzi z Chin, z owadu *Coccus cerifer*us, który składa go na *Rhus succedanea;* z powierzchowności jest bardzo podobnym do olbrotu, śnieżysto-biały, krystaliczny, kruchy i włóknisty, topi się przy 82°; przy suchéj destylacyi wydaje kwas cerotynowy i ceroten, ciało podobne do parafiny. Według Brodie'go wosk chiński składa się z cerotynianu cerylu $C_{27}H_{53}O,O,C_{27}H_{55}$.

2) Wosk andakisowy (*Andaquieswachs*) jest produktem jakiegoś owadu, zamieszkującego doliny Orinoko i Amazonki, topi się przy 77°, ma cięż. włas. 0,917, i zdaje się, że ma tenże sam skład co i wosk pszczoli.

3) Wosk japoński albo amerykański, występuje pod postacią wypukło-wklęsłych, okrągłych krągów, obciągniętych białemi obręczami, jest miękki i łamliwy, topi się przy 42°, rozpuszcza się we wrzącym alkoholu i ma się składać z palmityny.

4) Wosk karnaubowy przychodzi z Rio de Janeira, ma pokrywać liście pewnego rodzaju palmy, *Kopernicia cerifera*. Topi się przy 83,5°, i z tego powodu jest zdatnym do nadawania trudniejszéj topliwości tłuszczom łatwo topliwym, przeznaczonym do wyrobu świéc. W Brazylii otrzymują tego wosku zdumiewająco wielkie ilości. I tak produkcyja jego wynosiła tam:

w r. 1862,	1,280,000 kilgrm.	wartości	2,400,000 fran.
„ 1870,	1,652,000 „	„	3,250,000 „
„ 1871,	1,839,000 „	„	3,620,000 „
„ 1872,	1,724,000 „	„	3,562,000 „
„ 1873,	2,060,000 „	„	4,103,000 „

5) Wosk palmowy z palmy rosnącéj na najwyższych szczytach Kordylierów, *Ceroxylon andicola,* otrzymuje się przez obdzieranie jéj z kory i wygotowywanie wodą; topi się w 83—86° i prawdopodobnie jest identycznym z woskiem karnaubowym.

6) Wosk mirtowy otrzymuje się przez wygotowanie owoców z *Myrica cerifera*, rosnącéj w wielu południowych prowincyjach Stanów Zjednoczonych. Otrzymywany w prowincyi Para nad rzeką Amazonką, znany jest w handlu pod nazwą wosku Okuba (*ocuba*); jest zielony, lub oliwkowato-zielony, topi się przy 48°—36°. W Ameryce używają go do wyrobu świéc.

7) Cerezyna, wosk mineralny, wosk ziemny, albo naśladowany wosk pszczoli (*immitirte Bienenwachs*), od roku 1872 w znacznych ilościach wchodzi do handlu z Frankfurtu nad Odrą i ze Stockerau około Wiednia. Jestto sztuczny pro-

dukt, otrzymywany przez wytapianie (a nie destylacyję) i bielenie ozokerytu, oraz mięszanie go z pewną ilością parafiny, wosku pszczolego, lub japońskiego. Cerezyna, wystawiona w r. 1873 na wystawie w Wiedniu przez J. F. Otto z Frankfurtu n. Od., topiła się przy 83° - 84° i ze względu na swe przymioty, mogła mieć obszerne zastosowanie do wyrobu świéc woskowych, w perfumeryi, w farmacyi i w ballistyce, a mianowicie do smarowania pocisków dla ułatwienia im wyjścia z luf gwintowanych.

Wyrób świéc woskowych. Świéce woskowe najczęściéj otrzymują się przez oblewanie knota. W tym celu knoty zawieszają się na haczykach na obwodzie swobodnie wiszącéj obręczy (wieńca), i przy ciągłém skręcaniu knotów palcami, oblewa się je stopionym woskiem, dopóki nie nabiorą pożądanéj grubości. Następnie takim świécom nadaje się właściwą formę cylindryczną przez wałkowanie ich na tafli marmurowéj lub drewnianéj.

Oblewanie odbywa się dwojakim sposobem. W jednym razie i to najpowszechniéj, najpiérw napajają się knoty woskiem, późniéj oblewają nim do połowy, zawieszają spodem do góry i oblewają do końca, t. j. robotnik oblewa je aż nabiorą wszędzie jednakowéj i pożądanéj grubości. Aby zaś pętelka t. j. koniec knota, który ma późniéj wystawać, pozostał wolnym, pokrywa się go cylindrycznym kapselkiem z blachy białéj. Po skończoném oblewaniu zdejmuje się świéce z obręczy, układa między dwoma płótnami na pewnego rodzaju materacu, jednę na drugą, przykrywa derą flanelową, i za pomocą deski wałkuje jednę o drugą na właściwéj do tego stolnicy, zmoczonéj wodą. Po wywałkowaniu świéce obcinają się u dołu, zaostrzają stożkowato na wierzchu i wkładają do naczynia z zimną wodą, gdzie mogą ostygnąć bez zmiany swéj formy. Ostudzone przekładają się do skrzyń o dnie podziurawioném, przenoszą na miejsce do bielenia i tam, działaniem powietrza i wilgoci po kilku dniach tracą swą żółtawą barwę, jakiéj nabrały podczas roboty. Przy fabryczném wyrabianiu niekiedy postępują nieco inaczéj, a mianowicie knot zawieszony pętelką do góry, odrazu całkowicie oblewają woskiem. Tym sposobem oszczędza się bardzo wiele czasu, lecz potrzeba mieć bardzo zręcznych i wprawnych robotników.

Lanie świéc woskowych odbywa się podobnym sposobem co i stearynowych i parafinowych, lecz znaczne kurczenie się wosku przy stygnięciu i silne przyleganie do ścian formy czynią go mało przydatnym do wyrobu świéc lanych. Aby w około knota nie tworzyło się żadnych szczelin, musi on być przeciąganym dopiéro po napojeniu go woskiem. Wosk do odléwania topi się na kąpieli wodnéj. Formy szklane zasługują na piérwszeństwo przed metalowemi, ponieważ mają bardzo gładkie ściany, a gotowe świéce po ostygnięciu łatwiéj z nich wychodzą. Dla ochrony od stłuczenia, gdzieniegdzie pokrywają formy szklane gutaperchą. Grube świéce kościelne, ważące od 15—20 kilogrm. nie robią ani przez lanie, ani przez oblewanie, lecz wprost od ręki. W tym celu knot, zrobiony z przędzy lnianéj i bawełnianéj, obwija się woskiem rozmiękczonym w wodzie ciepłéj. To odbywa się tym sposobem, że robią się z wosku podługowate kawałki i obkłada się niemi knot poziomo naciągnięty, albo też ugniata się wosk mniéj więcéj w kształt świécy, w takim walcu za pomocą linijału wyciska się podłużną rynnę aż do środka, w takową wkłada knot, fugę zalepia woskiem i wreszcie wykończa świécę na stolnicy. Świéżo znów bracia Riess skonstruowali prasę do wyrobu świéc woskowych. Kawały wosku przeznaczone do wyrobu, dostają się do cylindra prasowego, ogrzéwanego parą wodną. Knot tym sposobem wprowadza się w massę woskową, że przy wyjściu z cylindra zostaje przez massę w pewną rurę ujęty i dokładnie koncentrycznie otoczonym, tak, iż wychodzi na zewnątrz, jako już gotowa świéca.

Stoczki i otrzymywane przez pokrajanie ich świeczki do choinek, najczęściéj robią z mięszaniny wosku, łoju, albotéż żywicy sosnowéj, lub terpentyny. Ciała te dodają raz dla tego, aby woskowi nadać jego pierwotną giętkość, jaką utracił przez bielenie, drugi raz, aby zadość uczynić wymaganiom konsumentów co do ceny. Ponieważ stoczki nie są zbyt grube, ztąd knoty także nie mogą być grube i muszą być równe. Dla zrobienia takiego knota, bierze się tyle pełnych motków, ile dany knot ma zawiérać nici i takowe nawija na bęben, którego oś, opatrzona korbą, spoczywa na ciężkiéj podstawie, umieszczonéj w jednym końcu sali roboczéj; naprzeciwko, w drugim końcu sali, jest drugi taki sam bęben, a w środku między nimi znajduje się panwia miedziana, napełniona woskiem, którą z podspodu można ogrzéwać węglami. Na dnie panwi znajduje się haczyk, przez który przechodzi knot. Na brzegu panwi znajduje się drutownica z żelaza lub miedzi z okrągłemi otworami rozmaitéj średnicy, zupełnie takiemi samemi, jak w używanych do robienia drutu (porów. str. 24). Knot przeszedłszy pod hakiem przez panwią z woskiem ulega działaniu stożkowatych otworów drutownicy, coraz to obszerniejszych i nakoniec dostaje się na drugi bęben już pod postacią stoczka. Obrót obudwu bębnów musi być zupełnie jednostajnym i o ile możności powolny, aby wosk na knocie miał czas ostygnąć. Skoro wszystkie nici przewinęły się z piérwszego bębna na drugi, przeszedłszy przez wosk po raz piérwszy, przestawia się drutownicę na drugą stronę panwi i przez następny otwór drutownicy przeciąga się stoczek z drugiego bębna na pierwszy i znowu na odwrót. Tym sposobem przeciągając knot przez coraz szersze otwory drutownicy, otrzymuje się stoczek dowolnéj grubości. Świéżo otrzymany stoczek, zanim jeszcze stwardnieje, zwija się na szpulki oznaczonego ciężaru.

Świéce olbrotowe. Świéce olbrotowe. Olbrot (*Cetaceum*, *Sperma Ceti*), jestto szczególny stały tłuszcz, znajdujący się w ciele wielu zwierząt wielorybowatych, a mianowicie w ciele potfisza, kaszalota (*Physeter macrocephalus*), który zamieszkuje głównie południowe oceany, brzegi Brazylii i nowéj Wallii. W ciele zwierzęcém, działaniem ciepła zwierzęcego jest rozpuszczony w drugim tłuszczu, t. j. oleju olbrotowym. Taki roztwór, zwany płynnym olbrotem, wypełnia oddzielne na to przeznaczone jamy i naczynia, ciągnące się pod skórą z ponad czaszki aż do ogona. Naczynia takie bywają także rozproszone śród różnych mięśni i pokładów zwyczajnego tłuszczu zwierzęcego. Po śmierci zwierzęcia płynny olbrot krzepnie, z powodu ścinania się stałego olbrotu. Wtedy stały olbrot oddziela się od oleju olbrotowego za pomocą prasowania w prasach hydraulicznych na gorąco. Następnie wyjęte wytłoki wygotowywują się dosyć mocnym ługiem sody żrącéj dla oddalenia resztek oleju olbrotowego, a otrzymana tym sposobem bezbarwna ciecz oleista za oziębieniem twardnieje na białą krystaliczną massę. Z jednego potfisza mają otrzymywać 100 centnarów oleju olbrotowego i od 30—60 cent. olbrotu. Olbrot handlowy przedstawia się pod postacią massy białéj, blasku perłowéj macicy, przezroczystéj, w dotknięciu ślizgiéj i tłustéj, cięż. wł. 0,943, punktu topliwości 45°; przy 360° daje się po większéj części bez zmiany destylować; rozpuszcza się mniéj-więcéj w 30 cz. wrzącego alkoholu, na powietrzu żółknieje i z łatwością daje się proszkować. Według Schmith'a i Stenhouse'a, olbrot jest palmitynianem cetylu $C_{34}H_{34}O_2$, t. j. $C_{16}H_{31}O,O,C_{16}H_{33}$, a według Heintza (1851), składa się z połączeń cetylu z kwasem stearowym, palmitowym, mirystynowym, kokcynowym i cetynowym. Olbrotu używają w Anglii w bardzo znacznéj ilości do wyrobu świéc zbytkowych (luksusowych), wprawdzie najpiękniejszych tak co do swéj pięknéj olśniewająco białéj barwy, jak niemniéj prawie alabastrowej wpółprzezroczystości, lecz zarazem i najdroższych ze wszystkich świéc. Aby osłabić dążność

olbrotu do krystalizowania, dodaje się 5—10 proc. białego wosku, lub kilka proc. parafiny, albo belmontynu.

Gliceryna. Gliceryna $C_3H_8O_3$ (trójatomowy alkohol składu, $C_3H_5(OH)_3$ znajduje się w stałych i płynnych tłuszczach pod postacią glicerydów, t. j. w połączeniu z różnemi kwasami tłuszczowemi, jak np. stearowym, palmitowym, olejowym itd. W największéj liczbie tłuszczów znajduje się w ilości od 8—9 proc.; otrzymuje się z nich działaniem różnych zasad (potażu, sody żrącéj, wapna, baryty, tlenku ołowiu) albo kwasów (siarczanego), niektórych chlorków metalicznych (chlorku cynku) i nakoniec działaniem przegrzanéj pary wodnéj, lub przez ogrzewanie z wodą (bez tworzenia pary). Prócz tego gliceryna, obok alkoholu, kw. węglowego i bursztynowego jest stałym produktem, występującym przy fermentacyi niektórych wodanów węgla (dekstrozy, lewulozy, laktozy), zdolnych do fermentowania. Według Pasteur'a, ilość tworzącéj się przy tém gliceryny wynosi 2—3 proc. względnie do cukru. Glicerynę odkrył Scheele w r. 1779, przygotowując plaster ołowiany, lecz zastosowanie techniczne znalazła ona dopiéro wtedy, skoro przez rozpowszechnienie się wyrobu świec stearynowych i przerabianie ługów, pozostających przy wyrobie mydła, zaczęto ją otrzymywać w bardzo znacznych ilościach. — Szlempa kartoflana i melasowa, jak również winassa (pozostałość po odpędzeniu spirytusu winnego z wina, w południowéj Francyi), zawiérają tyle gliceryny, że zapewne możnaby ją z korzyścią wydzielać z tych odpadków.

Co się tyczy otrzymywania na wielką skalę, to często chodzi tylko o oczyszczanie gliceryny, wydzielonéj przy otrzymywaniu kw. stearowego, lub palmitowego (z łoju lub oleju palmowego). Jeżeli do wyrobu kwasu stearowego używano zmydlania wapnem, to po oddzieleniu nierozpuszczalnego mydła wapiennego w ługu pozostaje gliceryna, którą oczyszcza się przez dodanie kw. siarczanego, lub lepiéj kw. szczawiowego, dla strącenia reszty rozpuszczonego wapna, oddziela się od otrzymanego osadu i zagęszcza przez odparowanie do gęstości syropu. Do wielu celów technicznych taka gliceryna jest już dostatecznie czystą. W fabrykach, w których rozkładają tłuszcze przegrzaną parą wodną, otrzymują w destylacie odrazu czystą glicerynę i kwasy tłuszczowe. Należy tylko starannie pilnować, aby temperatura destylacyi nie przechodziła 310°, ponieważ przy wyższéj gliceryna rozłożyłaby się na akroleinę i t. d. Z dolnych ługów mydlarskich, obecnie najważniejszego źródła surowéj gliceryny, otrzymują ją następującym sposobem (Reynold'a patentowanym w Anglii). Dolny ług najpiérw zagęszcza się przez odparowanie; osadzające się przy tém sole zbiérają się od czasu do czasu, a następnie po dostatecznem zagęszczeniu, t. j. skoro temperatura wrzenia cieczy dojdzie do 110°, przelewa się ług do kotła destylacyjnego i przepędza glicerynę w strumieniu przegrzanéj pary wodnéj. Otrzymany destylat zagęszcza się do gęstości syropu, lecz już w próżni.

Stężona gliceryna o ciężarze gat. 1,26, ogrzana do 150°, płonie niebieskim nieświécącym płomieniem. Za pomocą bawełnianego knota, można ją także palić.

Według poszukiwań A. Metz'a (1870 r.) [1]:

Ciężar wł.	1,261	przy 17,5 C.	odpowiada	100 proc. bezwodnéj gliceryny.
„	1,240	„	94	„
„	1,232	„	90	„
„	1,206	„	80	„
„	1,179	„	70	„
„	1,153	„	60	„

[1]) Według badań Campion'a i Pellet'a czysta gliceryna ma ciężar właściwy 1,2640.

Ciężar wł.	1,125	przy 17,5 C.	odpowiada 50	proc. bezwodnéj gliceryny.
„	1,117	„	45	„
„	1,099	„	40	„
„	1,073	„	30	„
„	1,048	„	20	„
„	1,024	„	10	„

Gliceryna z powodu swoich własności stała się obecnie bardzo cennym materyjałem dla celów technicznych i przemysłowych, a zawdzięcza to głównie temu, że przy swojéj olejowatéj powierzchowności, przy zwyczajnéj temperaturze jest płynną, a oziębiona, nie krzepnie nawet przy—40° [1]), że nie ulega zbyt łatwo rozkładowi, a zupełnie czysta, posiada przyjemny smak cukrowaty i nie szkodzi zdrowiu, a nakoniec jest dobrym rozczynnikiem dla wielu ciał i można ją mieć dosyć tanio i to w znacznych ilościach. Z pomiędzy licznych zastosowań gliceryny, wymienimy tu tylko ważniejsze: Gliceryny dodaje się do gliny do modelowania dla utrzymania jéj w stanie należycie wilgotnym. Jest bardzo dobrą do przechowywania pokarmów, które należy utrzymywać w stanie wilgotnym, jak np. musztardę; szczególniéj zaś zaleca się dodawanie gliceryny do tabaki. Daléj używają gliceryny do konserwowania owoców, do wyrobu likierów, essencyj ponczowych, lemoniad, i w bardzo znacznych ilościach do słodzenia wina i piwa [2]), do tak zwanego scheelizowania—do wyrobów pewnych ekstraktów słodopiwnych (*Malzextract, Gesundheitsbiere*). Glicerynę można także używać do smarowania różnych części maszyn, a szczególniéj w zégarach, i chronometrach, ponieważ nie ulega działaniu powietrza, i nie nagryza mosiądzu, ani podobnych mu spiżów miedzianych. Również proponowano jéj zastosowanie do wyrobu atramentów do kopijowania. Z powodu, że czyni skórę miękką i ślizgą, używa się na kosmetyki, jak np. ocet glicerynowy, mydło glicerynowe i t. p.; do konserwowania włosów również bywa często używaną. Chcąc czarnéj farbie drukarskiéj odjąć jéj nierozpuszczalność w wodzie, proponowano używanie gliceryny, zamiast oleju lnianego. Gliceryna dosyć łatwo rozpuszcza farbniki smołowe, a mianowicie niebieską i fijoletową farby anilinowe, alizarynę i cyjaninę. Dla uczynienia papieru miększym i giętszym, mają na 100 kilogr. massy papiérowéj dodawać około 5 kilogr. gliceryny. Nie mało ważną jest także szlichta glicerynowa (złożona z 5 cz. dekstryny, 12 cz. gliceryny, 1 cz. siarczanu glinu i 30 cz. wody), przez użycie któréj, tkacze muślinu, zamiast jak dotąd w wilgotnych i szkodliwych zdrowiu piwnicach i suterenach, mogą pracować w jasnych, suchych i przewietrzanych salach wyższych pięter. Zauważono także, iż słabo wygarbowane rzemienie przy maszynach parowych, nie pękają tak łatwo, jeżeli je przez 24 godzin wymoczyć w glicerynie. Gazometry gazu do oświetlania, w zimie często zamarzają, a w lecie za łatwo znów ulatnia się z nich woda; te dwie wady można usunąć przez używanie roztworu gliceryny zamiast wody. Santi używa gliceryny do pływających kompasów na parowcach szrubowych, ponieważ gliceryna z powodu swéj gęstości i niewielkiéj ruchliwości chroni wewnętrzne naczynie kompasu od wstrząśnień wywoływanych obrotem śruby. Przez nalewanie kilku kropli

---

[1]) W r. 1867, Crookes w Londynie, Sarg w Wiedniu i Wöhler, zauważyli krystalizacyją gliceryny za oziębieniem, lub podczas transportu. Niedawno znów (1871) udało się Krauso wi (w Hanowerze) oczyszczać glicerynę przez krystalizacyją, i można się spodziewać, że ta nowa metoda oczyszczania gliceryny wkrótce nabierze dużego znaczenia. Według V. v. Lang, gliceryna krystalizuje się w kryształy, należące do układu rombowego.

[2]) Zastosowanie gliceryny zamiast słodu browarnego, jak również na dodatek do wina, stało się całkiem nadmiernem. W samych Niemczech produkujących wino, miano w roku 1869, użyć około 20,000 centnarów gliceryny do słodzenia wina.

gliceryny na rtęć w manometrach, Friedheim próbował usunąć niedogodności wypływające z zanieczyszczania się rtęci, która skutkiem tego rozmazywała się po rurze i nie pokazywała należycie ciśnienia. Thiel zaleca glicerynę jako środek do utrzymywania w czystości broni palnéj. Zdaje się, że gliceryna jest szczególniéj cennem ciałem do przechowywania preparatów anatomicznych i do uszczelniania beczek drewnianych do nafty, oleju rzepakowego i t. p. Roztwór gummy arabskiéj i białka, zaprawiony glicerynę, wybornie konserwuje się bez psucia się. Zasługuje także na uwagę zastosowanie gliceryny do wyrobu sztucznego olejku gorczycowego (siarkocyjanku allilu). Działaniem jodku fosforu na glicerynę, tworzy się jodek allilu, a ten rozpuszczony w alkoholu, zmięszany z siarkocyjankiem potasu i poddany destylacyi, wydaje olejek gorczycowy. Często bardzo z korzyścią używa się gliceryny do gojenia ran i uspokajania kataralnych podrażnień. Działaniem mięszaniny saletry i kw. siarczanego, gliceryna przechodzi na nitroglicerynę, używaną obecnie w bardzo znacznych ilościach do wyrobu dynamitu i dualinu. Stężona gliceryna, zarobiona z miałko sproszkowaną glejtą wydaje szybko twardniejący kit do naczyń z lotnemi ciałami (nafta, benzol, oleje eteryczne i t. p.).

II. Oświetlanie lampowe.

Oświetlanie przy pomocy ciał płynnych. Ciała płynne używane do oświetlania, dzielą się na: *a*) oleje tłuszczowe, *b*) oleje lotne, które znów są eterycznemi jak np. kamfina, albo produktami destylacyi smoły (z torfów i t. p.) jak fotogen i oléj solarowy, albo nakoniec w przyrodzie spotykaną naftą (z olejów ziemnych lub skalnych). Oleje tłuszczowe czyli tłuste otrzymują się albo przez prasowanie nasion rozmaitych roślin, albo przez ługowanie tych nasion siarkiem węgla lub kanadolem i następnie oddestylowanie użytego rozczynnika. Z tych olei szczególniéj używają się: olej rzepakowy, albo kolza (*huile de colza*, *Kohlsaatöl*), olej rzepnikowy, oliwa i olej drzewny, tran rybi, a niekiedy jeszcze i wysychający oléj makowy.

Oczyszczanie olei. W celu oczyszczania oleju dodaje się do niego około 2 proc. angielskiego kw. siarczanego, lub stężonego roztworu chlorku cynku, i wszystko starannie mięsza. Te drobne ilości kwasu siarczanego, lub chlorku cynku, nie działają na oléj, a niszczą śluzowate i obce ciała i osadzają się razem z niemi. Następnie przez przemywanie wodą oddala się kwas lub chlorek cynku, i oléj już jest oczyszczony. Od niedawna często otrzymują oléj z ziarn olejnych za pomocą ługowania ich siarkiem węgla.

Wszystkie oleje używane do oświetlania, obejmują w ogóle pod nazwą olei do palenia. Od czasu rozwinięcia się produkcyi nafty i oleju solarowego, a mianowicie od rozpowszechnienia się używania nafty amerykańskiéj i galicyjskiéj, znakomicie zmniejszyło się znaczenie olei tłustych, jako materyjału do oświetlania.

Lampy. Lampy. Lamp do oświetlania używano już w najdawniejszych czasach i to znacznie wcześniéj niż świéc. Ich wynalezienie przypisują starożytnym Egipcyjanom. Używanie lamp rozeszło się po całéj Europie z Grecyi i Rzymu. Nie można zaprzeczyć, że co się tyczy artystycznego wykończenia formy lamp, to Grecy i Rzymianie znacznie nas przeszli, jakkolwiek ich lampy pod względem technologicznym posiadają budowę najniedoskonalszą; lecz można uważać za rzecz dowiedzioną, że zbudowanie normalnéj lampy, było wówczas (jakkolwiek bez uwzględnienia formy) rzeczą jeszcze niemożebną. Pominąwszy bowiem niektóre ulepszenia lamp zrobione na drodze czysto empirycznéj w zeszłym i w XVII-m stuleciu (jak np. wprowadzenie cylindrów szklanych przez aptekarza paryzkiego Quinquet'a,

i wynalezienie okrągłych knotów przez Argand'a w r. 1786), dopiéro wtedy można było pomyśléć o racyjonalném zbudowaniu lampy, skoro dzięki postępowi chemii, poznajomiliśmy się z teoryją palenia i oświetlania, skoro z fizyki poznajomiliśmy się z prawami dopływu oleju i z oznaczaniem siły światła płomieni, skoro nauczyliśmy się sposobów oczyszczania oleju, a ztąd zdobyliśmy lepszy materyjał do oświetlania, i nakoniec, skoro rozwinął się przemysł naftowy i oleju solarowego. W niewielu gałęziach przemysłu wpływ postępu nauk przyrodniczych i mechaniki, jest równie uderzającym w oczy dla obecnéj generacyi, jak w wyrobie lamp. Mniéj więcéj przed trzydziestu laty używano w Niemczech prawie powszechnie tak zwanéj Kranzlampe, będącéj według naszych bieżących pojęć czémś przerażającém. Na ich miejsce około roku 1840 zjawiły się lampy stojące, a około roku 1850 lampy kamfinowe, jeżeli nie oddawano piérwszeństwa pochodzącym z Francyi regulatorom lub moderatorom. W r. 1850 rozpoczęła się także walka raz lamp olejnych między sobą, to znowu lamp olejnych ze światłem gazowém. Ta walka do dziś jeszcze się nie skończyła i tém pewniéj wypadnie na szkodę lamp olejnych, że jako nowy przeciwnik wystąpiła tu nafta, która wszędzie, gdzie tylko nie sięgnął jeszcze gaz, wypiéra stanowczo lampy olejne w interesie dobra ogółu, wygody i kultu.

Uważając lampę z najbardziéj ogólnego punktu widzenia, znajdujemy w niéj też same części składowe co i w świecy, a mianowicie materyjał do oświetlania i knot. W lampie równie jak i w świecy, materyjał oświetlający jest płynnym, a różnica tylko na tém polega, że w świécy, a mianowicie w zagłębieniu pod palącym się knotem, ciało tłuszczowe jest stopione działaniem samego płomienia, gdy w lampach materyjał oświetlający jest płynnym przy zwyczajnéj temperaturze i znajduje się w umyślnym do tego zbiorniku, aby mógł regularnie płomień zasilać. Wielka rozmaitość budowy lamp, jaką obecnie spotykamy, zależy od bardzo wielu, lecz jedynie od następujących przyczyn, a mianowicie: od rodzaju ciała używanego na materyjał do palenia (np. olej rzepakowy, solarowy i nafta); od rozmaitéj formy knota i sposobu dopływu powietrza (czy bez, czy z cylindrem ciągowym); od formy zbiornika olejowego, od jego położenia względem knota i sposobów jego zakładania, a nakoniec i to głównie od rodzaju i sposobu doprowadzania paliwa do tego miejsca knota, w którém następuje spalenie się jego (mianowicie czy to się odbywa tylko działaniem włoskowatości knota, czy przy pomocy hydrostatycznego połączenia, czy téż działaniem ciśnienia, wywołanego drogą mechaniczną).

Oléj rzepakowy i mineralny (nafta), bez względu na to czy ten ostatni otrzymany był przez destylacyją węgla brunatnego lub torfu, czy téż z oleju skalnego, odróżniają się między sobą jako materyjały do oświetlania: 1) że olej rzepakowy nie ulatnia się nietylko przy temperaturze zwyczajnéj, ale nawet ogrzany do 100°, nie posiada zapachu i sam się nie pali inaczéj, aż dopiéro gdy zostanie ogrzany do tego stopnia, iż zaczynają wytwarzać się z niego produkty suchéj destylacyi, do czego potrzeba około 200°. Oleje mineralne lub solarowe, nawet tak zwane „bez zapachu" zawsze posiadają pewien zapach i przy dłuższym czasie potrochu ulatniają się; przy ogrzewaniu silnie parują i można je bez rozkładu destylować, a przy jeszcze wyższéj temperaturze, po większéj części rozkładają się na gaz do oświetlania. 2) Oléj rzepakowy składa się z tlenu, węgla i wodoru, według formuły $C_{10}H_{18}O_2$, przy suchéj destylacyi, jakiéj ulega w knocie tuż pod płomieniem, rozpada się na etylen i kwas węglowy:

Oléj rzepakowy $2C_{10}H_{18}O_2 = 340$ daje
- 9 cząstek etylenu . . $9C_2H_4 = 252.$
- 2 „ kw. węglowego $2CO_2 = 88.$

340.

A więc 25,8 proc. oleju rzepakowego, nietylko, że nie przyczyniają się do podniesienia siły płomienia, lecz jeszcze pozbawiają go światła z objętości etylenu, równéj połowie objętości kw. węglowego. Oléj rzepakowy w odpowiednio zbudowanych lampach, spala się tylko w formie gazu, i na produkty całkowicie bezwonne, t. j. na wodę i kwas węglowy. Przeciwnie oléj solarowy i nafta nie zawiérają tlenu i są mięszaninami różnych węglowodorów, najprawdopodobniéj homologicznych względem gazu błotnego. Oléj solarowy zaczyna wrzeć przy 250°, a przy wyższéj temperaturze rozpada się na węglowodory gazowe (głównie gaz błotny i etylen) i węgiel. Olej solarowy zawiéra znacznie więcéj węgla, niżeli oléj rzepakowy, ztąd na wolném powietrzu pali się płomieniem bardzo silnie kopcącym. Jeżeli jednak przez założenie cylindra ciągowego wywołamy dostateczny dostęp powietrza potrzebnego do spalenia nadmiaru węgla, to taki płomień natychmiast zmienia się w olśniewająco biały, bardzo silnie świécący. Gdy oléj rzepakowy spala się tylko pod postacią produktów swojego rozkładu, to przeciwnie oléj solarowy i wyżéj wrzące nafty dostają się do wnętrza płomienia pod postacią niezmienionéj pary własnéj. Z tego zatém powodu lampy naftowe muszą być tak budowane, aby spalenie odbywało się jak najzupełniéj, aby najmniejsze nawet ślady par naftowych nie uszły nie spalone, lub przynajmniéj nie rozłożone. Co się zaś tyczy niebezpieczeństwa zapalności oleju solarowego, to przy staranném postępowaniu z lampą i naturalnie przy dobrym oleju solarowym, bynajmniéj nie jest ono większém jak przy oleju rzepakowym. 4) Oléj solarowy nie jest tak tłustym i mazistym jak oléj rzepakowy, ztąd nie można go używać do różnych lamp, jak np. zegarowych i moderaturowych, w których oléj dopływa na miejsce palenia, ulegając ciśnieniu kolby, któréj przejście musi czynić dostatecznie ślizgiém, lecz niedostępném dla oleju.

Niezależnie od rodzaju materyjału do palenia, konstrukcyja normalnéj lampy powinna być taką: 1) aby wydawała z siebie maximum światła w pewnym oznaczonym przeciągu czasu (w 3—8 godzin jednym ciągiem), i to jak najrównomiernéj. Ten warunek, oparty na zupełném i z jednakowém natężeniem ciągłém spalaniu się paliwa, może być spełnionym jedynie: a) przy użyciu materyjału należycie oczyszczonego; b) jeźli knot jest ciągle równéj siły; c) przy możebnie jednostajnym i równomiernym dopływie paliwa do płomienia; d) przy dostatecznem ogrzaniu miejsca spalania, aby tym sposobem przemiana paliwa na gaz, lub parę, odbywała się w zupełności; e) przez regulowanie przypływu powietrza. Brak powietrza wywołuje kopcenie się płomienia, za duża znowu ilość powietrza, może do tego stopnia obniżyć temperaturę płomienia, iż część produktów trudniéj palnych, nie spala się i daje powód do wydzielania się sadzy i ciał nieprzyjemnego zapachu; wreszcie przypuściwszy nawet zupełne spalanie się paliwa, to zaduży przystęp powietrza osłabia siłę świécenia płomienia; f) przez regulowanie wielkości płomienia; — 2) aby wytworzone światło było możebnie korzystnie zużytkowaném. Znane szkła do lamp (np. szkła mleczne, kulitse i t. p.) i reflektory wypada nam tu wymienić jako jedne z najbardziéj użytecznych środków pomocniczych w oświetlaniu. Nakoniec zbiornik na paliwo musi być umieszczony w ten sposób, ażeby cień z niego nie przeszkadzał oświécaniu sąsiednich przedmiotów, i aby przy używaniu lampy nie powodował jéj wywracania się.

Podział lamp. P o d z i a ł l a m p. Przyjąwszy za podstawę podziału sposób dopływu paliwa do punktu knota, na którym odbywa się palenie, wszystkie lampy można podzielić na:

1) L a m p y s s ą c e, to jest takie, w których paliwo dopływa wyłącznie tylko działaniem włoskowatości knota, i zależnie od położenia zbiornika paliwa względem knota, można odróżnić lampy ssące, jako: *a)* takie, w których zbiornik znajduje się prawie na równéj wysokości z płomieniem, i *b)* takie, w których zbior-

nik znajduje się wyżéj od brennera (*Lampe mit Sturzflasche*). 2) Lampy tłoczące (*Drucklampen*), t. j. takie, w których dopływ paliwa do wierzchu knota odbywa się nietylko działaniem włoskowatości knota, lecz zarazem i przy pomocy mechanicznego, lub hydraulicznego ciśnienia. Zbiornik we wszystkich tego rodzaju lampach, znajduje się w podstawie lampy. Zależnie od rodzaju urządzenia, za pomocą którego paliwo zostaje wypychaném na wierzch knota, lampy tłoczące bywają: *a*) aerostatyczne oparte na sposobie urządzenia fontanny Herona, t. j. w zamknięty zbiornik olejny wpycha się powietrze, które dążąc do równowagi z powietrzem zewnętrznem, ciśnie na oléj, i tym sposobem odpowiednią rurą, wypycha go pod wierzch knota. *b*) Hydrostatyczne, oparte na zasadzie rurek spółkujących, że w nich wysokości cieczy są w stosunku odwrotnym do ich gęstości. Ztąd ciecz, która ma oléj utrzymywać w lampie na téj wysokości, aby knot ciągle był nim dostatecznie zasilany, musi być cięższą od oleju. *c*) Statyczne, w których oléj wznosi się do brennera, ulegając ciśnieniu jakiego ciężaru, lub bezpośrednio (bez żadnych mechanicznych urządzeń), cisnącéj opadającéj na dół kolby. *d*) Mechaniczne, w których wznosi się poprostu wpychany działaniem pompy wprawianéj w ruch za pomocą pewnego rodzaju zegarowego przyrządu (lampy Carcel'a), albo też działaniem sprężyny spiralnéj (lampy moderatorowe albo sprężynowe). Lampy mechaniczne tém się wyróżniają, że w nich oléj dopływa do knota w ilości znacznie większéj niż się spala, a nadmiar jego ścieka napowrót, lecz już do oddzielnego zbiornika. Do wyliczonych tu rodzajów lamp olejnych, dołączają się jeszcze 3) lampy do olejów mineralnych, a właściwie do oleju solarowego i nafty, które są zawsze lampami ssącemi o zbiorniku umieszczonym bezpośrednio pod brennerem i na kierunku jego osi pionowéj. Niewielki ciężar właściwy i łatwa płynność oleju solarowego i nafty znakomicie ułatwiają działanie włoskowatości knota i przynajmniéj do lamp pokojowych wszystkie urządzenia tłoczące czynią zbytecznemi. Tu należą także lampy ligroinowe czyli gąbkowe, w których paliwo, t. j. ligroina (lotniejsze części, zbierane przy rektyfikowaniu olejów mineralnych i nafty) ze zbiornika zostaje wsysaną przez gąbkę.

Lampy ssące. 1) Lampy ssące. Do lamp ssących zaliczamy takie, w których oléj ze zbiornika cokolwiek niżéj położonego, dostaje się pod wierzch knota, wyłącznie tylko działaniem włoskowatości tegoż. Zależnie od położenia zbiornika względem knota, dzielimy lampy ssące na: *a*) takie, w których zbiornik leży prawie na téj saméj wysokości co i płomień, lecz w tym razie albo a) palący się knot może się znajdować w samym zbiorniku, jak np. w ordynaryjnych lampach kuchennych i w lampach starożytnych, albo też b) zbiornik jest oddzielonym od brennera i albo bywa umieszczonym z boku, albo też otacza knot w około, jak np. w lampach pierścieniowych; *b*) takie, w których zbiornik leży nad brennerem, jak np. w zwyczajnych lampach stołowych olejnych.

Z pomiędzy tych różnych odmian lamp ssących, opiszemy tu tylko ważniejsze.

Fig. 282.



W lampach starożytnych (fig. 282), t. j. poprostu wydłużonych otwartych lub zamkniętych zbiornikach olejowych, znajduje się zwijany knot, swobodnie wychodzący na zewnątrz, lub też przez odpowiedni otwór, lub wreszcie podtrzymywany przez krótką rurkę blaszaną. Te lampy przy całéj piękności i wykończeniu ich formy, są jednak w najwyższym stopniu niedoskonałemi. Główna wada tych starożytnych lamp jest ta, że skoro w miarę wypalania się oleju, jego poziom się obniża, knot musi wciągać oléj do wysokości przekraczającéj jego siłę włoskowatości, a z powodu niedostatecznego dopływu oleju, płomień coraz bardziéj ciemnieje i wreszcie gaśnie. Do tego przyby-

wa jeszcze ta niedogodność, że przy znacznéj grubości knota, ilość spalanego oleju znajduje się w najniekorzystniejszych warunkach, względnie do otaczającego powietrza; a ztąd spalanie jest niezupełném i połączone z kopceniem. Zresztą duży cień, jaki rzucają za sobą takie lampy, jest również rzeczą bardzo niedobrą. Ta niedogodność do pewnego stopnia jest już usuniętą w nieco zmienionych lampach ku-

Fig. 283.



Fig. 284.



chennych, które fig. 283 przedstawia z boku, a fig. 284 z góry. W tych lampach za pomocą dolutowanéj szyjki, płomień jest znaczniéj oddalonym od zbiornika, a ztąd i kąt *c a b* jest ostrzejszym. Tak zwane lampy wormskie (fig. 285 i 286), używane dłuższy czas nad Renem, wyróżniają się swoim knotem *t*, nie zwijanym lecz plecionym, płaskim, czyli pojedynczym wstęgowym. Tym sposobem jest tam przystęp powietrza do wszystkich cząstek rozkładającego się oleju, o tyle uregulowanym, ażeby spalanie mogło się odbywać w zupełności. Knot zostaje podtrzymy-

Fig. 285.

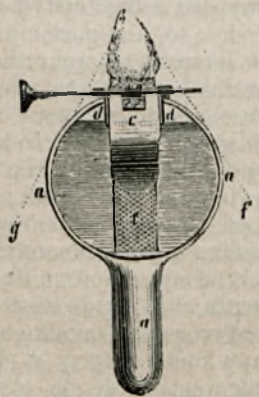
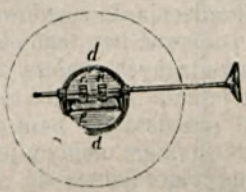


Fig. 286.



wanym przez spłaszczoną rurkę *e*, wlutowaną w pierścień blaszany *d*; a ten ostatni spoczywa na wygiętych brzegach kuli szklanéj, służącéj za zbiornik. Za pomocą zębów trybu *e*, *e'*, przyciskających knot do tylnéj części szyjki *c*, można wysuwać do góry lub na dół, a przez to regulować wielkość i jasność płomienia. Nakoniec wydłużenie *a*, osadza się w jakimś trzymaczu, lub w lichtarzu, a płomień zwykle otacza się cylinderkiem szklanym. Pomimo znacznego rozpowszechnienia się tych lamp, w ich budowie nie widać jednak żadnego postępu, ponieważ posiadają one też same wady co i zwyczajne lampy kuchenne, a mianowicie obniżanie się poziomu oleju i rzucanie znacznego cienia w około siebie.

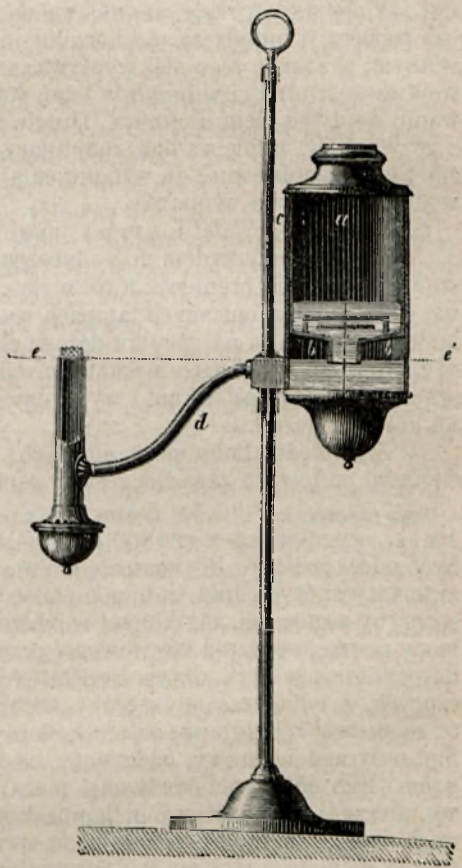
Z pomiędzy lamp ssących, w których zbiornik znajduje się prawie na równi z brennerem, wymienimy tylko lampy do studyjowania (ze zbiornikiem nie u dołu, lecz z boku brennera) i lampy pierścieniowe (*Kranzlampen*), t. j. ze zbiornikiem pierścieniowatym, służącym zarazem i za osadę dla osłony lampowéj. Ponieważ przy lampach stołowych, lub używanych przy robocie, chodzi głównie o zebranie całéj ilości światła w stosunkowo nieznacznéj przestrzeni, ztąd we właściwéj odległości płomień otacza się różnego rodzaju daszkami, które albo całą ilość światła rzucają na niewielką przestrzeń, albo też przepuszczają tylko jego bardzo nieznaczną część, a zresztą całą pozostałą ilość światła za pomocą odbicia zbiérają na daną powierzchnię. Do możebnie zupełnego odbijania światła używają lejkowatych daszków blaszanych, wewnątrz na biało wylakierowanych, a do częściowego — daszków z wpółprzezroczystego materyjału (szkła mlécznego, porcelany niepolewanéj, szkła matowego, papieru olejowanego, tafetu i t. p.) Wszystkie lampy, w których zbiornik znajduje się na równéj wysokości z brennerem, dają wprawdzie, przy użyciu brennera argantowego, piękne światło, jednakże tylko na niedługo i natężenie jego ciągle się zmniejsza, z powodu ciągłego obniżania się poziomu oleju. Gdy zbiornik jest pełnym, to poziom oleju znajduje się prawie na saméj wysokości wierzchu brennera, a knot wtedy z całą łatwością wciąga dostateczną ilość oleju aż na sam wierzch swój. W miarę zaś spalania się oleju, obniża się jego poziom, jego ilość wssysana przez knot coraz maleje, i to nietylko dla tego, że oléj w knocie musi się wznosić coraz wyżéj, lecz także i dla tego, że nieczystości, pochodzące ze zwęglania się górnéj części knota, zatykają część jego włoskowatych otworów i czynią go bardziéj zbitym. Chcąc zatém zaradzić takiemu szkodliwemu obniżaniu się płomienia, należy zbiornik robić nizkim, lecz znacznéj powierzchni, aby pomimo stosunkowo znacznego zużywania się oleju, jego powierzchnia obniżała się prawie niepostrzeżenie.

Zwyczajne lampy olejne. Aby o ile możności uniknąć zmniejszania się natężenia światła podczas palenia sie lampy, jak to wypada z tego co tylko co było powiedzianém, potrzeba przedewszystkiém postarać się o to, aby poziom oleju w brennerze nie ulegał prawie żadnéj zmianie; ten cel w lampach ssących, osiąga się przez umieszczenie zbiornika po nad brennerem. Naturalnie jednak, że wtedy potrzeba właściwego urządzenia do regulowania przypływu oleju do brennera w miarę jego spalania się, ponieważ bez tego oléj przelewałby się przez wiérzch brennera. Do tak właśnie urządzonych, należą zwyczajne stołowe lampy olejne, inaczéj zwane jeszcze kinkietowemi albo butelkowemi.

Fig. 287 przedstawia nam pionowe przecięcie zwyczajnéj lampy butelkowéj. Właściwym zbiornikiem olejnym jest butelka blaszana *a*, u dołu zamykana właściwym wentylem otwiérającym się, skoro butelkę obrócimy otworem do góry w celu napełnienia jéj olejem. Jeżeli potém, za pomocą drutu stale osadzonego pociągniemy wentyl do góry, to otwór zostaje zamkniętym i odwróciwszy butelkę można ją wygodnie wsunąć w cylinder *b b*. Lecz skoro druciany koniec uderzy o dno cylindra *b b*, wentyl się otwiéra, a oléj wypływa dopóki nie wzniesie się do otworu butelki. Od téj chwili otwór zostaje zatkanym, dalszy wypływ się przerywa, a oléj dostawszy się przez rurę *d* brenneru i knota, staje i tam na poziomie *e e'*, według praw, znanych dla rurek spółkujących. Przy tém urządzeniu lampa posiada właściwie dwa zbiorniki, t. j. jeden, bezpośrednio zasilający knot, i drugi, t. j. butelkę, która służy do zasilania od czasu do czasu, pierwszego zbiornika, aby tym sposobem ciecz w nim utrzymać o ile możności na jednym poziomie. Mały otwór boczny *c* w cylindrze zewnętrznym, ułatwia przystęp powietrza zewnętrznego, tak aby powierzchnia oleju w *b*, ciągle ulegała zwyczajnemu ciśnieniu atmosferycznemu. Lampy butelkowe mają tę wadę, że skoro oleju dopływa więcéj niźli się go spala, to następuje

przelewanie się przez wierzch, a ztąd lampa gaśnie. Zaduży dopływ może pochodzić tylko od niedokładnego zamykania się otworu butelki, lub z powodu zbytecznego pochylenia się lampy. Nadto, skoro część oleju wypłynie z butelki, a na jego miejsce wejdzie powietrze, to z powodu zbyt silnego rozszerzania się powietrza, również może nastąpić zalewanie się płomienia. Toż samo może mieć miejsce przy nagłéj zmianie ciśnienia powietrza (przy obniżaniu się stanu barometru). Wpływ ciepła jest jednak najpospolitszym powodem. I tak np. jeżeli jakąś lampę, któréj butelka do połowy jest napełniona olejem, naraz przenieść do pokoju ogrzanego o 20° wyżéj, to powietrze w butelce, rozszérzając się blizko o $^1/_{14}$ swéj objętości, wypycha oléj z butelki i zalewa nim płomień.

Fig. 287.



Lampy tłoczące.

2) Lampy tłoczące odróżniają się tém od lamp ssących, powyżéj opisanych, że zbiornik olejowy nie znajduje się na równéj wysokości, lub wyżéj od brennera, lecz zawsze niżéj. W lampach tłoczących wszelkiéj konstrukcyi, zbiornik olejny zawsze znajduje się w podstawie lampy, a ztąd znacznie oddalony od płomienia. A ponieważ włoskowatość knotów nie wystarcza do wznoszenia oleju do takiéj znacznéj wysokości, ztąd w każdéj lampie tłoczącéj znajduje się zupełnie oddzielny przyrząd do podnoszenia oleju, do wierzchu knota i to w ilości znaczniejszéj od spotrzebowywanéj. Nadmiar niespalonego oleju ścieka napowrót i zbiéra się w umyślnym do tego zbiorniku.

Przypuszczając prostotę mechanizmu, to lampy tłoczące, ze względu na swoją stałość, na zewnętrzną formę, nadającą się do najrozmaitszych przyozdabiań, ze względu na brak cienia, na prostotę w napełnianiu, na równomierny dopływ oleju i niemożebność przelewania się, bezsprzecznie za najdoskonalsze ze wszystkich lamp salonowych olejnych uznać należy. Zależnie od rodzaju przyrządów używanych do podnoszenia oleju do góry, odróżniają:

a) Lampy aerostatyczne, oparte na zasadach budowy fontanny Herona, t. j. do zamkniętego zbiornika olejnego wtłacza się powietrze, które usiłując dojść do równowagi z powietrzem atmosferycznem, ciśnie na oléj i za pomocą rury wzniesionéj do góry, doprowadza go do brennera. Jednakże lampy aerostatyczne, o ile mogą być interesującemi pod względem fizycznym, o tyle nigdy nie miały większego zastosowania w praktyce. Poboczne przyrządy używane zwykle do napełniania lampy były zwykle bardzo złożone i podnosiły cenę tych i tak już dosyć drogich lamp.

b) Lampy hydrostatyczne. W lampach hydrostatycznych podnoszenie oleju odbywa się za pomocą bezpośredniego ciśnienia innéj cieczy, bez pomocy

powietrza. Budowa ich polega na zastosowaniu tego prawa, że w naczyniach spółkujących, wysokości cieczy są w stosunku odwrotnym do ich gęstości. Ciecz, która w tego rodzaju lampach ma równoważyć ciśnienie oleju, musi być od niego cięższą, nie może działać chemicznie ani na oléj, ani na lampę, i nie powinna krzepnąć nawet o kilka stopni poniżéj 0°. Takiemi cieczami są: rtęć, roztwór chlorku sodu, melassy, miód, roztwór chlorku wapnia, chlorku magnezu i t. d. Lampy hydrostatyczne, niekiedy odróżniają jako lampy Thilorier'a.

c) Lampy statyczne. W tych lampach wtłaczanie oleju ze zbiornika, znajdującego się na spodzie lampy do rury doprowadzającéj go do brennera, odbywa się za pomocą ciężaru jakiegoś ciała stałego, lub też tłoka cisnącego z góry na dół. W pierwszym razie oléj nalewa się w szczelny worek skórzany, kauczukowy, lub pęcherz, i umieszcza w zbiorniku, a następnie przyciska się go ciężarkiem ołowianym, skutkiem tego oléj wypływa z worka i wznosi się do góry. Jedna z największych trudności w budowie lamp statycznych, polega na dokładném wyregulowaniu dopływu oleju do knota. Drugie urządzenie, przy którém tłok zsuwając się z góry na dół, ciśnie na oléj znajdujący się w cylindrowym zbiorniku, należy uważać za przygotowawcze do wynalezienia lamp mechanicznych, i z tego też tylko powodu zasługuje na wzmiankę.

Lampy mechaniczne.

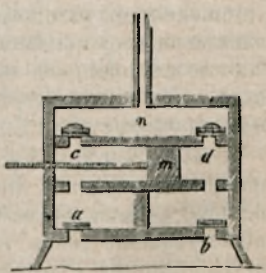
d) Lampy mechaniczne opatrzone są mechanicznym przyrządem do podnoszenia oleju ze zbiornika, umieszczonego w podstawie lampy, do brennera i to w ilości znaczniejszéj niż potrzeba. Jeżeli więc we wszystkich dotąd opisanych lampach wnętrze brennera tworzy stałą spokojną kolumnę oleju, która od góry ku dołowi ciągle się zmniejsza, lub od czasu do czasu uzupełnia, to w lampach mechanicznych, oléj tworzy ciągły strumień, który wznosząc się do góry zasila knot i wypłynąwszy na zewnątrz brennera, ocieka napowrót na dół do zbiornika.

Z pomiędzy lamp mechanicznych, które zresztą od czasu rozpowszechnienia się lamp naftowych znacznie zostały zaniechane, na szczególną wzmiankę zasługują:

Lampy zégarowe.

1) Lampy zégarowe, pompowe, albo karselskie, wynalezione w r. 1800 przez Carcel'a w Paryżu, a następnie przez innych udoskonalone. Podnoszenie oleju odbywa się w nich bezustannie, działaniem automatycznéj pompki, lub pompkowatego przyrządu, wprawianego w ruch siłą sprężyny zegarowéj, zamkniętéj w oddzielném pudełeczku, t. j. właściwie przy pomocy pewnego rodzaju zégarowego przyrządu. Najczęściéj do podnoszenia oleju używa się istotnych pompek ssącotłoczących, a tylko czasami—szruby Archimedesa. W skrzynce zégarowéj znajduje się zbiornik olejny z pompką, a pod nim przyrząd zégarowy, oddzielony od zbiornika poziomém dnem. Fig. 288 przedstawia nam prosty przyrząd pompkowy, nierzadko napotykany w lampach karselskich. Średnią część lampy, w któréj znajduje się przyrząd pompokowy, tworzy cylinder z tłokiem *m*, poruszającym się tam i napowrót w kierunku poziomym; górna część *n* łączy się z rurą knotową, a dolna część opatrzona ścianą poprzeczną, łączy się ze zbiornikiem za pomocą dwóch wentyli *a* i *b*, *c*, z tafetu, lub błonki ze złota malarskiego. Za obrotem tłoka *m* od *d* do *c*, oléj ze zbiornika wchodzi przez otwór *b*, a nagromadzony w *c a*, zamyka wentyl *a*, a otwiéra wentyl *c* i wchodzi do części *n*, a następnie do rury knotowéj. Skoro tłok *m* zwraca się znowu w kierunku od *e* do *d*, w takim razie zamykają się wentyle *b* i *c*, a otwiérają się wentyle *a* i *d*, i oléj ze zbiornika zostaje wsysanym przez wentyl *a*, a wypychanym do części *n* przez wen-

Fig. 288.



tyl *d*. Górna część oddziału *n*, służy zarazem jako regulator przez to, że nagromadzające się w niéj powietrze sprowadza równomierne i bezustanne wznoszenie się oleju w rurze. Ruch kolby naturalnie odbywa się przy pomocy znajdującego się poniżéj przyrządu zégarowego. Pompowanie większych ilości oleju niżeli knot może go spotrzebować ma na celu, aby knotowi nigdy go nie brakowało i aby tak brenner jak i knot utrzymywać jak najchłodniéj, a ztąd uniknąć zwęglania się knota, coby szkodziło jego włoskowatości. System zégarowy jest tego rodzaju, że może działać bez przerwy przez 12—15 godzin, a przez piérwsze 7—8 godzin, idzie stosunkowo bardzo regularnie, a ztąd i podnoszenie się oleju na rurze knotowéj jest dosyć jednostajném. Nakoniec wypada nam jeszcze nadmienić, że u dołu z boku podstawy lampy, znajduje się zasuwka, wysuwana na zewnątrz, która służy do zatrzymywania wiatraczka regulującego ruch przyrządu zégarowego, a ztąd przez jéj zasunięcie, powstrzymujemy bieg całego apparatu.

Lampy sprężynowe.

2) Lampy sprężynowe (moderatorowe, z regulatorem, nowokarselskie, *Kolbenlampen*). Od czasu wynalezienia lamp sprężynowych przez Frauchot'a w r. 1835, prawie zupełnie zarzucono lampy zégarowe. Lampy sprężynowe odznaczają się nietylko swoją prostotą i taniością, lecz zarazem i tém, że się bardzo rzadko psują. Główną częścią lamp sprężynowych, jest obszerny tłok w odpowiedniéj osadzie, który działaniem osadzonéj nad nim sprężyny, ciśnie na powierzchnię oleju i takowy tym sposobem wtłacza do cienkiéj rury knotowéj. Figura 289 przedstawia nam lampę sprężynową u góry z powierzchowności, w dolnéj zaś części — w przecięciu pionowém. W metalowéj podstawie lampy znajduje się wlutowany cylindryczny zbiornik, który służy zarazem za cylinder dla tłoka *A*, zbudowanego z płaskiego krążka metalowego, opatrzonego brzegiem skórzanym, zwróconym ku dołowi. Ten brzeg służy zarazem jako osada tłoka i jako wentyl. Na tłoku znajduje się osadzony mosiężny pręt *B*, w większéj części swéj długości opatrzony wyciętemi zębami, o które zaczepiają zęby trybu *D*. Tym sposobem można tłok podnosić do góry. Na dół zaś tłok schodzi ciśnięty sprężyną, stale opartą pod *E*, i takiego naprężenia, że chociaż tłok dojdzie do samego spodu naczynia, to sprężyna mogłaby się jeszcze daléj rozwijać. Kiedy lampa jest próżną, tłok spoczywa na dnie, wtedy przez lejek u góry nalewa się oleju na tłok *A*. Jeżeli następnie przez kręcenie śrubki *D*, zaczniemy tłok podnosić do góry, to wtedy między tłokiem a dnem, musiałaby się tworzyć próżnia, gdyby nie to, że obwód knota opatrzony jest pierścieniem skórzanym, zwróconym ku dołowi, który jakby wentyl, dozwala na przepływ oleju pod tłok. Skoro puścimy śrubkę *D*, zaczyna działać sprężyna, która do téj chwili była ciągle skręconą. Pierścień skórzany, otaczający tłok i zwrócony ku dołowi, ulegając działaniu ściskanego oleju, zostaje przypartym tak szczelnie do ścian cylindra, iż nic oleju po nad tłok nie może się wydobyć, a jedynym odpływem pozostaje dla oleju tylko rura knotowa. Sprężyna jest tak dobraną, aby rozwijanie się jéj, odpowiadało objętości spalonego oleju. Skoro po wielogodzinném paleniu się lampy, tłok dosięgnie spodu cylindra, następuje wstrzymanie ruchu oleju i ztąd już przed tém należy lampę na nowo napełnić olejem, ponieważ w razie przeciwnym, knotby się załatwo niszczył. Gdyby oléj, wznosząc się przez rurę knotową, nie natrafiał żadnéj przeszkody, hamującéj jego wypływ, to lampa wypróżniałaby się zazbyt szybko i trzebaby ją było nakręcać w dosyć krótkich odstępach czasu; co więcéj, oléj zamiast niepostrzeżenie przeciekać z brenneru, mógłby się nawet gwałtownie przez niego przelewać. Aby temu zapobiedz, znajduje się bardzo proste urządzenie do hamowania i regulowania dopływu oleju czyli do moderowania, a służący do tego hak zwany moteratorem, składa się z igiełki *G* (fig. 290), zwężonéj nieco ku dołowi, u góry zagiętéj pod kątem prostym i przylutowanéj do wewnętrznéj rury knotowéj. Dolna ruchoma część *C* rury knotowéj,

stoi tylko przy najwyższém położeniu tłoka w ten sposób, że przez nią przechodzi igła *G*. Przy obniżaniu się tłoka część *C* wysuwa się na dół, a igła *G* już do niéj nie sięga. Przy najwyższém położeniu tłoka ciśnienie sprężyny jest największém i oléj załatwoby się przelewał przez knot, gdyby w rurze *C* przez zatkanie jéj do pewnego stopnia przez igłę *G* nienapotykał przeszkody, skoro następnie tłok się poniży, prężność sprężyny się zmniejszy, wysunie się także część *C* i droga dla oleju

Fig. 289.

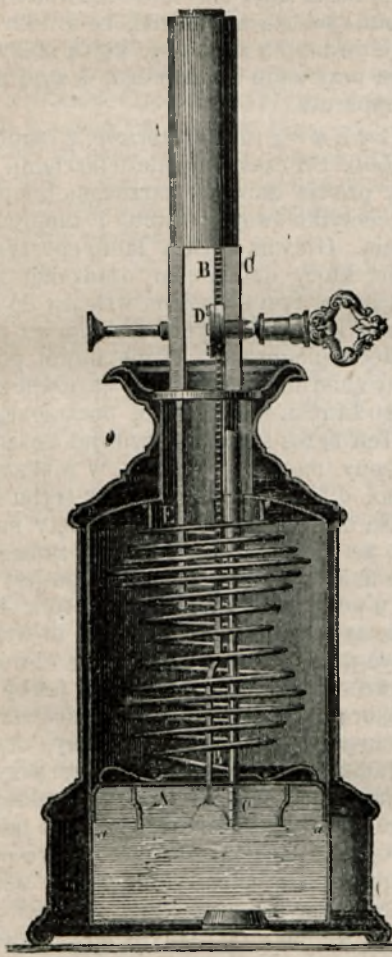


Fig. 290.

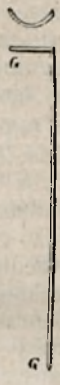


Fig. 291.

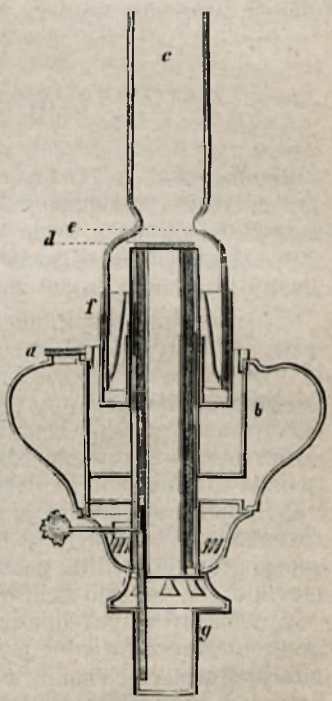


otworzy się swobodniejsza. Aby można było zauważać chwilę, w któréj należy lampę na nowo napełnić, zaczęto od kilku lat urządzać skaźniki, które wprawione w ruch z suwającym się na dół pionowym stemplem, w każdéj chwili pozwalają nam ocenić położenie tłoka. Nakoniec wyrabiają obecnie lampy moderatorowe, w których skoro stempel dochodzi do swego najniższego położenia, uderza w dzwonek osadzony na lampie i służący zarazem do jéj ozdoby. Uderzenie w dzwonek ostrzega obecnych o potrzebie nowego nakręcenia lampy.

Lampy do oleju solarowego i nafty.

3) Lampy do oleju solarowego i nafty. Oleje mineralne, znane jako olej solarowy, pyrogen, fotogen, nafta czyli olej skalny oczyszczony, olej solaronaftowy, kerozyn, olej pittowy (*Pitt-Oel*) i t. p. — od r. 1858 powoli coraz bardziéj rugują oléj rzepakowy. Do olejów mineralnych używa się tylko lamp ssących ze zbiornikiem albo bezpośrednio pod knotem, albo z boku, podobnie jak w lampach butelkowych. Lamp mechanicznych, a mianowicie moderatorowych nie można używać do oleju solarowego, ani do nafty, ponieważ nie posiadają one tłustości, potrzebnéj do nadania elastyczności i miękkości skórze, opatrującéj tłok i zarazem służącéj za wentyl. W lampach ssących ta łatwa płynność olejów mineralnych jest bardzo korzystną, ponieważ znakomicie ułatwia im włoskowate wznoszenie się do góry knota, tak, iż nawet obniżanie się poziomu paliwa w zbiorniku, nie sprowadza widocznych zmian w natężeniu światła. Przy znaczniejszéj ilości węgla, jaką zawiérają oleje mineralne, potrzeba silnego dopływu powietrza, aby uniknąć kopcenia się lampy i tworzenia się nieprzyjemnych dymów; taki to dopływ otrzymuje się przy pomocy odpowiednich szkieł ciągowych, jakotéż i tym sposobem, że knot bardzo mało wysuwa się ponad brenner, a nakoniec przez nasadzenie wypukłego kapsla mosiężnego (tak zwanéj żaby), opatrzonego w środku otworem, cokolwiek dłuższym i szérszym niżeli otwór knota (przy płaskich knotach). Pod wypukłością tego kapsla następuje mięszanie się powietrza z palącemi się parami, a ztąd powstaje większy dopływ powietrza i znika możność tworzenia się sadzy. Dla zrozumienia budowy lamp solarowych i naftowych, należy przedewszystkiém o tém nie zapominać, że są one lampami parowemi, t. j., że w nich spalają się tylko pary, które, z powodu stosunkowo dosyć nizkiego punktu wrzenia oleju solarowego i nafty, wytwarzają się w bliskości płomienia bez poprzedniego rozkładu paliwa, gdy w lampach olejnych palą się tylko produkty rozkładu oleju, wytwarzające się w temperaturze znacznie wyższéj, niż pary oleju solarowego i nafty. Aby z powodu tego łatwego wytwarzania się par uniknąć możebnych wybuchów, starano się we wszystkich tego rodzaju lampach o takie urządzenia, przy których ciecz w zbiorniku nie mogłaby się rozgrzéwać. Szczególniéj zaś do chłodzenia brennera starają się zużytkować strumień powietrza, zasilającego płomień.

Fig. 292.



Z pomiędzy wielu rozmaitych rodzajów budowy lamp naftowych i solarowych [1]) opiszemy tu jedną z najlepszych, a mianowicie lampę systemu Dittmar'a (w Wiedniu). Taka lampa (fig. 292) składa się z metalowego zbiornika *b*, otaczającego rurę knotową i łączącego się z nią tylko jedną rurą poziomą, doprowadzającą paliwo do knota, *a* jestto otwór zamykany śrubą i służący do napełniania zbiornika.

[1]) O tém, co jest nowego w fabrykacyi lamp naftowych, można przeczytać w Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873. Braunschweig 1875. Bd. III, Abth. 2, p. 363—368. (Referat Dra Seelhorst z Norymbergi).

Knot jest okrągły, a brenner z podwójnym ciągiem; daléj są one opatrzone szklanym cylindrem ciągowym, którego osada *f* jest ruchomą, aby mu można było nadać właściwe położenie, ponieważ od tego w części zależy działanie płomienia. Wygięcie szkła powinno się znajdować mniéj więcéj około 3 linii po nad knotem, jak to wskazują linije *d* i *e*, tak że większa część płomienia palić się powinna po nad tém wygięciem. Długość płomienia w całości powinna wynosić około 6—8 centimetrów. Jezeli szkło jest zawysoko, to płomień jest mały i mało świécący. Podczas całego ogrzéwania zbiornik olejny się tu nie rozgrzewa, ponieważ przy swojéj pierścieniowatéj formie posiada obszerną powierzchnię, która przy silnym przepływie powietrza, uwarunkowaném samém paleniem się lampy, ciągle spotyka się z zimném świéżém powietrzem. Z tego powodu przy tych lampach nie trzeba się obawiać zbyt obfitego tworzenia się par.

III. Oświetlanie gazem.

Oświetlanie gazem w ogólności. O tém, że z węgla kamiennego można otrzymywać palne gazy, wiedziano już od wielu wieków, bo przecież już w najdawniejszych czasach w pokładach węgla kamiennego i brunatnego, a nawet soli kamiennéj, tworzyły się wielkie ilości gazów palnych, które następnie wydobywały się na wierzch ziemi, pod postacią źródeł gazowych.

Grunta niektórych okolic zawiérają gazy palne w tak znacznych ilościach, że dosyć jest rurę zatknąć w ziemię, aby zaraz otrzymać strumień gazu, potrzebnego do oświetlania. W bliskości Fredonii, w Stanie Nowego-Yorku, natura w zupełności zastępuje zakład gazowy. Przy rozbiéraniu młyna, którego ściany w części zachodziły w małą rzeczkę Canadavay, zauważono wznoszenie się z wody pęcherzyków gazów węglowodorowych. Skoro następnie zapuszczono otwory świdrowe i w pewnéj głębokości natrafiono na pokłady wapieni bitumicznych, zaczął się wydobywać gaz, który za pomocą rur zbiérają i rozprowadzają po całéj okolicy, używając go do oświetlania. W ciągu 12 godzin otrzymuje się około 800 stóp kubicznych gazu, złożonego głównie (według poszukiwań F o u q u é' e g o) z gazu błotnego CH_4, i dwumetylu C_2H_6. Miasto Erie w Pensylwanii jest oświécane również naturalnym gazem, zbiéranym umyślnie ze źródeł, których w końcu r. 1871 było tam 14; każde źródło dostarcza dziennie przecięciowo około 20,000 stóp kubicznych gazu. W komitacie Marmorosch'skim, w kopalniach soli w Szlatynie na głębokości około 90 metrów pod poziomem ziemi także wydziela się gaz do oświetlania z rozmaitych szczelin w warstwach marglu gliniastego, zamkniętego między ławicami soli kamiennéj. Ten fakt był znanym już w r. 1770 i podobnie jak we Fredonii i Erie używają gazu naturalnego do oświetlania miast; w Szlatynie wydzielający się tam gaz służy do oświetlania najgłębszych części kopalni. Pokłady soli w Strassfurcie, również wydzielają gazy palne, jakkolwiek stosunkowo w nieznacznych ilościach. Missyjonarz I m b e r t powiada, że w prowincyi Szu-Tchlomau w Chinach, gdzie porobiono niezliczoną massę otworów świdrowych głębokości 1500—1600 stóp, wiele z tych otworów wyrzuca z siebie strumienie gazów palnych, czemu czasami towarzyszy gwałtowny łoskot. Z tych otworów wydobywający się gaz rozprowadzają rurami bambusowemi na dowolne odległości. Używają go tam do oświetlania ulic, wielkich sal i na materyjał do palenia w salinach. Najwspanialszém zjawiskiem tego rodzaju jest „pole ogniste" pod Baku, na półwyspie Apszerońskim, na zachodnich brzegach morza Kaspijskiego, gdzie na wielu punktach wypływają stałe strumienie węglowodorów. Gazy te wypływają tam najczęściéj z suchego kamiennego gruntu,

na którym niegdyś stały świątynie pogańskie, i według tradycyi mają się palić już od wielu tysięcy lat. Podobny ogień znajduje się w Kurdystanie, pod Arbelą, w Mezopotamii, w Chitta-Gong w Bengalu i różnych innych miejscach Azyi.

Co się tyczy sztucznego gazu do oświetlania, otrzymywanego z węgli kamiennych, to już w r. 1727—1739 dwaj Anglicy Clayton i Halles, zauważyli wydzielanie się jego przy ogrzéwaniu węgla kamiennego; późniéj (1767) biskup Landlaff okazał, że to palne powietrze można wszędzie dowolnie rozprowadzać za pomocą rur; a nawet już w r. 1786 Pickel, profesor chemii w Würzburgu używał do oświetlania swego laboratorijum gazu, otrzymywanego z kości. Mniéj więcéj w tymże samym czasie Earl von Dundonald w swojéj posiadłości miejskiéj w Culross-Abtei robił doświadczenia nad zastosowaniem gazu z węgli kamiennych. Początkowo chodziło o otrzymywanie smoły z węgla kamiennego, jako produktu pobocznego przy wyrobie koksu. Do oziębialnika używanego do zbiérania smoły, robotnicy zwykle dokitowywali rury żelazne, a wypływający z nich gaz w nocy zapalali i używali do oświetlania. Sam lord palił gaz w Abtei jako coś wielce osobliwego. Wszystkie te próby były jednak tylko rozproszonemi poprzedniczkami angielskiego wynalazku otrzymywania gazu do oświetlania, który zawdzięczamy Wiliamowi Murdochowi. Początek właściwego oświetlania gazem datuje się od roku 1792, w którym Murdoch swój dom i swoje warsztaty w Redruth w Kornwalii oświecił gazem, otrzymanym z węgla kamiennego. Jednakże postępowanie jego było uznaném dopiéro w dziesięć lat późniéj, zkąd Francuzi wynalazek gazu przypisują swojemu ziomkowi Lebon, który w roku 1801 oświetlał swój dom i ogród gazem, otrzymywanym z drzewa. Piérwsze oświetlanie gazem na wielką skalę urządził Murdoch w r. 1802 w fabryce maszyn Watt i Bolton w Sohofoundry pod Birmingham, a w r. 1804, w jednéj ze znaczniejszych przędzalni w Manchester. Odtąd oświetlanie gazem rozwijało się coraz bardziéj, na coraz większą skalę, a ze wszystkich miast najbardziéj w Londynie. Oświetlanie gazem jednakże przez długi przeciąg czasu ograniczało się tylko do fabryk i większych zakładów przemysłowych, zanim weszło między potrzeby życia miejskiego, bo dopiéro w r. 1812 zaczęto gazu używać i do oświetlania ulic Londynu. W r. 1820 zaprowadzono oświetlanie gazem w Paryżu, a za przykładem tych dwóch największych miast zaczęto szybko oświetlać gazem i inne miasta, a w lat kilkanaście w cywilizowanych krajach nie będzie prawdopodobnie nawet mniejszego miasteczka, nieoświetlonego gazem. Ulepszenia w wyrobie gazu, a mianowicie wprowadzony przez Pettenkofera wyrób z drzewa i torfu, a daléj zastosowanie przez H. Hirzla odpadków naftowych, znakomicie obniżyły koszta i uprzystępniły wprowadzenie tego sposobu oświetlania. Nakoniec od wynalazku gazu wodnego (*Wassergas*) również jeszcze można się bardzo wiele spodziewać.

Zasada oświetlania gazem, jakto już we wstępie było powiedzianém, jest taż sama, co i w innych rodzajach oświetlania, bo wyrażając się językiem naukowym, właściwie nie ma innego oświetlania jak tylko gazowe. Biorąc na uwagę, że w palącym się knocie, wszystkie dopływające do niego oleje i tłuszcze przetwarzają się na gaz, który prawie natychmiast zostaje spalonym, to oświetlanie za pomocą oleju rzepakowego, solarowego i nafty, wosku, stearyny, lub parafiny od oświetlania gazem możnaby nawet uważać za pewnego rodzaju cofnięcie się w tył, a często cytowaną uwagę jednego z bardziéj znanych chemików: „gdyby oświetlanie gazem było piérwotném, albo gdyby przynajmniéj dopiéro po niém wynaleziono świéce, w których tak skomplikowany wyrób gazu do pewnego stopnia zawartym jest w takim samodzielnie działającym i regulującym się mikrokosmie, to wynalazek świéc z pewnością liczylibyśmy do największych naszego stulecia i oznaczali go jako tryumf intelligencyi“ możnaby nawet uważać za bardzo trafną. Zdanie powyższe szczególniéj

jednak byłoby usprawiedliwioném, gdyby chciano wyrabiać gaz z oleju, wosku, kwasu stearowego lub parafiny; lecz zupełnie jest co innego, gdy do wyrobu gazu używamy takich materyjałów jak węgiel kamienny, drzewo, torf, odpadki fabryczne i t. p. w ogólności ciała, których jako takich nigdy nie można byłoby używać do oświetlania. Nadto należy jeszcze i to uwzględnić, że w obecnym stanie rzeczy, fabryki gazu do oświetlania (tak z węgli kamiennych jak i z drzewa) są zarazem fabrykami koksu, które ze sprzedaży koksu, węgla i z produktów pobocznych (smoły, wody amoniakalnéj, siarki z mięszaniny Laminga) często miewają jeszcze znaczny dochód.

Materyjały surowe do oświetlania gazem. Materyjałami surowymi do wyrobu gazu są: węgiel kamienny, drzewo, żywica, tłuszcze, oleje, oléj skalny i woda i zależnie od użytego materyjału otrzymujemy gaz węglowy, drzewny, żywiczny, olejny, naftowy i wodny.

Gaz węglowy. I. Gaz węglowy [1]). Węgiel kamienny składa się głównie z węgla, wodoru, tlenu, małych ilości azotu, popiołu i mniejszéj lub większéj ilości siarku żelaza. Pod względem technicznym odróżniają węgiel tłusty (*Backkohle*), który przy ogrzéwaniu mięknieje i wzdyma się, węgiel piaskowy (*Sandkohle*), który przy ogrzewaniu zmniejsza tylko swoją objętość, i węgiel siąkliwy (*Sinterkohle*), który przy ogrzewaniu zsiąka się i kurczy. Węgle tłuste odznaczają się znaczną ilością zawartego wodoru i z tego powodu są najlepsze do wyrobu gazu. Według H. Flecka najlepsze tego rodzaju węgle zawiérają na 100 cz. węgla 2 cz. wodoru połączonego z nim, a 4 cz. niepołączonego. Z pomiędzy odmian węgla tłustego, często nazywanego jeszcze węglem gazowym, odznacza się szczególną dobrocią tak zwany węgiel kennelski (*Cännelkohle*), występujący tylko w niektórych miejscowościach Wielkiéj Brytanii, jak np. w Lancashire, w północnéj Anglii i w Szkocyi w bliskości Glasgowa. Nazwa tego węgla pochodzi od jasności płomienia, jakim się pali. Biédniejsze klasy ludu przy jego blasku odbywają swoje domowe prace, a ponieważ *candle* znaczy świéca, ztąd nazywają go węglem świecznym, t. j. Cännelkohle (*Kerzenkohle*). Do węgla świecznego czyli kennelskiego, bardzo zbliżają się węgle z Newcastle, Boghdeadkohle i czeskie Blattelkohle, o których daléj będzie mowa. We Francyi i w Belgii używają węgla z Mons i Commentry, w Niemczech—saskiego i szlązkiego, angielskiego i reńskiego, czyli westfalskiego, w Warszawie podobno kennelskiego z Anglii. Do wyrobu gazu można używać tylko węgli, zawiérających mało siarki, a po spaleniu, pozostawiających bardzo mało popiołu.

Rozmaite gatunki węgla, dają rozmaite ilości gazu, i tak:

100 kilogr. węgla	Górno-szląskiego . . .	daje	282—290	metrów sześcien. gazu.
„	z Heinitz i Saarbecken .	„	266—272	„ „ „
„	Westfalskiego	„	278—283	„ „ „
„	Zwickau'skiego i . . .	„	247—252	„ „ „
„	Kronacherskiego i Stockheimerskiego	daje	227	metr. sześc. gazu.
„	Deisterskiego	„	198	„ „ „

[1]) 1 metr kubiczny = 35,31 stóp kubicznych angielskich.
= 40,22 „ „ bawarskich.
= 32,34 „ „ reńskich.
= 31,65 „ „ wiedeńskich.
= 41,78 „ „ warszawskich.

1000 stóp kub. angielskich = 28,31 metrów kubicznych.
= 1138 stóp kubicznych bawarskich.
= 915 „ „ reńskich
= 896 „ „ wiedeńskich.
= 1182 „ „ warszawskich.

100 kilog. węgla Newcastel	Pelton main . .	daje	283—312	metr. sześc. gazu.
	Leverson wallsend	„	241—330	„ „ „
	Newcastle . . .	„	269—409	„ „ „
„ Cannel	Wigan	„	306	„ „ „
	Lesmahagow . .	„	274—326	„ „ „
	Boghead . . .	„	264—430	„ „ „

Rozkład węgla gazowego daje się wyrazić za pomocą następującego szematu:

100 cz. węgla kamiennego, składającego się z

węgla	78,0	dają	70—75	koksu.
wodoru	4,0		30—25	gazu, smoły, wody amonijakalnéj
azotu	1,5			
siarki	0,8			
wodoru chem. połącz.	5,7			
wody hygroskopowej	5,0			
popiołu	5,0			
	100,0		100,0	

Produkty suchéj destylacyi węgla kamiennego. Składowe części czterech głównych produktów suchéj destylacyi węgla kamiennego, są następujące:

I. Koks .	węgla	90—95	
	siarku żelaza (Fe_7S_8)	10—5	
	części ziemnych		
		100,0.	

II. Woda amonijakalna	części główne	węglan amonu		$3CO_2,2(NH_4)_2O$
		siarek amonu		$S(NH_4)_2$
	części podrzędne	chlorek amonu		NH_4Cl
		cyjanek amonu		NH_4CN
		siarkocyjanek amonu		NH_4CNS
III. Smoła .	węglowodory	płynne	benzol	C_6H_6
			toluol	C_7H_8
			metaksylol	C_8H_{10} [1]
			paraksylol	
			pseudokumol	C_9H_{12}
			cymol	$C_{10}H_{14}$
			heksan	C_6H_{14}
			oktan	C_8H_{18}
		stałe	naftalin	$C_{10}H_8$
			acenaften	$C_{12}H_{10}$
			fluoren	?
			antracen	$C_{14}H_{10}$ [2]
			fenatren	
			metyloantracen	$C_{15}H_{12}$
			reten	$C_{16}H_{12}$
			chryzen	$C_{18}H_{12}$
			pyren	$C_{16}H_{10}$

[1]) R. Fittig okazał, że ksylol, otrzymywany przy suchéj destylacyi węgli kamiennych, jest mięszaniną dwóch izomerycznych ze sobą ksyloli, t. j. metaksylolu i paraksylolu, prawie jednakowego punktu wrzenia.

[2]) Antracen stał się szczególniéj ważnym od czasu, jak C. Graebe i C. Liebermann zrobili sztucznie alizarynę z antracenu. Fenantren niedawno został odkryty przez C. Grabego i przez R. Fittiga i Ostermayera.

Smoła . .	fenole		fenol	C_6H_6O
			krezol	C_7H_8O
			florol	$C_8H_{10}O$
			pyrokatechina	$C_6H_6O_2$
		kreozol	gwajakol	$C_7H_8O_2$
			kreozol i jego homologi	$C_8H_{10}O_2$
	zasady		pirydyna	C_8H_5N
			anilina	C_6H_7N
			pikolina	C_6H_8N
			lutydyna	C_7H_9N
			kolidyna	$C_8H_{11}N$
			leukolina	C_9H_7N
			irydolina	$C_{10}H_9N$
			kryptydyna	$C_{11}H_{11}N$
			akrydyna	$C_{12}H_9N$
			korydyna	$C_{10}H_{15}N$
			rubidyna	$C_{11}H_{17}N$
			wirydyna	$C_{12}H_{19}N$
	składowe części asfaltu		antracen	
			żywice smołowe	
			węgiel	
IV. Gaz oświetlający.	*a*) części, dające płomień mocno świécący.	gazy	acetylen	C_2H_2
			etylen	C_2H_4
			propylen	C_3H_6
			butylen	C_4H_8
		pary	heksan	C_6H_{14}
			oktan	C_8H_{18}
			benzol	C_6H_6
			styrol	C_8H_8
			naftalin	$C_{10}H_8$
			acenaften	$C_{12}H_{10}$
	b) części, dające płomień słabo świécący.		wodór	H_2
			metan	CH_4
			tlenek węgla	CO
	c) zanieczyszczenia		kwas węglowy	CO_2
			amonijak	NH_3
			cyjan	$(CN)_2$
			siarkocyjan	$(CNS)_2$
			siarkowodór	SH_2
			siarkowane węglowodory	—
			siarek węgla	S_2C
			azot	N_2

Otrzymywanie gazu. Otrzymywanie gazu z węgli kamiennych (równie jak i z innych materyjałów, jak z drzewa, żywic, olejów i t. p. t. j. gazu węglowego, odbywa się przy pomocy trzech następujących sposobów, t. j.: *a*) otrzymanie surowego gazu przez destylacyją węgla w retortach; *b*) zagęszczenie większéj części lotnych wytworów suchéj destylacyi; *c*) oczyszczanie wytworów gazowych od zanieczyszczeń, szkodliwie wpływających na własności gazu do oświetlania.

a) Otrzymywanie surowego gazu do oświetlania. Destylowanie węgli kamiennych w celu otrzymania gazu do oświetlania musi się odbywać w retortach ogrzanych do czerwoności i przy możebnie dokładném zamknięciu przystępu powietrza do wnętrza retort. Pierwotnie retortami do suchéj destylacyi węgli kamiennych, czyli w ogóle retortami gazowemi były cylindry z żelaza lanego; lecz z powodu, że takie cylindry zazbyt łatwo się zużywały, a przytém i dosyć dużo kosztowały, wprowadzono retorty gliniane z polewą (jak retorty szarmotowe) i bez polewy porcelanowéj. Co się tyczy ich rozmiarów, to nadają im zwykle takie, aby 100 kilogram. węgla zajmowało mniéj więcéj 0,6 wewnętrznéj objętości retorty. Takie retorty zwykle miewają 54 centymetrów w małéj osi przecięcia i 2,5—3 metrów długości. Z tyłu retorta jest zamknięta mocną płaską ścianą, stojącą prostopadle do długości retorty, a rzadko tylko to zakończenie bywa sklepieniowatém.

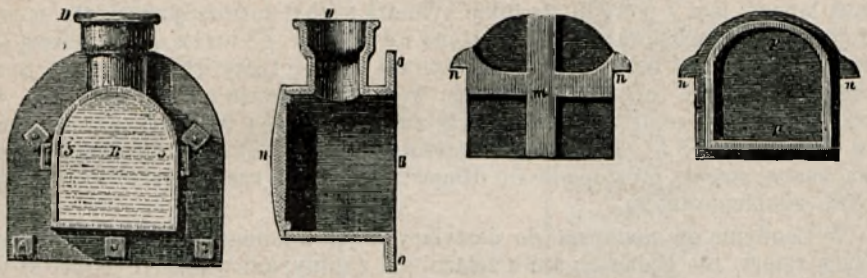
W Londynie od niedawna do destylacyi węgli kamiennych używają szczególniéjszych retort, nie będących ani z żelaza, ani z gliny, ani w ogóle z jednéj sztuki, lecz złożonych z pojedynczych kawałków, z właściwego materyjału ogniotrwałego t. j. z cegieł kwarcowych (*Dinastein*). Te kawałki, czyli pewnego rodzaju cegły robią się z ogniotrwałego piasku, t. j. piasku kwarcytowego, zarobionego z 1 proc. wapna, następnie prasują się, suszą i wypalają. Na spoiwo przy budowie tych retort, używa się żelazistéj gliny, która w ogniu pieców gazowych cokolwiek się zsiąka i mięknieje. Takie retorty składane, czyli kwarcytowe są znacznie tańsze i według doświadczeń inżynierów z *Chartered-Gas-Company*, mają wytrzymywać do 5 lat. Oprócz retort surowcowych, glinianych i kwarcytowych, robiono jeszcze retorty z nitowanéj blachy żelaznéj; zwykle miewają one formę płaskich szerokich pieców do pieczenia, najczęściéj w ognisku umieszczają się pojedyńczo, i spód miewają z tafli z żelaza lanego, uzbrojonéj cegłami.

Sposób zamykania retorty. Drzwiczki służące do zamykania i otwierania retorty osadzone są na pewnego rodzaju munsztuku, czyli tak zwanéj głowie z żelaza lanego, przymocowanéj do retorty za pomocą śrub. W retortach glinianych, przedni brzeg jest nieco zgrubiały i opatrzony 6—8 żelaznemi kolcami, które wystając na zewnątrz, posiadają szrubowate wycięcia, które przesadzone przez otwory w oprawie głowy, zakręcają się żelaznemi mutrami. Do uszczelniania fug między retortą i głową, służy breja zarobiona z gipsu, opiłek żelaznych i roztworu salmiaku. U góry głowy znajduje się rura, w którą osadzona jest druga, odprowadzająca gaz do zbiornika. Ponieważ głowa retorty znajduje się zawsze zewnątrz pieca, a ztąd nie tak łatwo ulega zniszczeniu, i przy zakładaniu retort znowu ją można używać, dla tego wszystkie retorty zawsze powinny być odlewane według tych samych modeli.

Fig. 293 przedstawia głowę jednéj z takich retort gazowych od zewnątrz, a fig. 294—w przecięciu bocznem. *B* jest to otwór służący do napełniania i wypróżniania retorty; ten otwór zamyka się drzwiczkami *u*, za pomocą rygla, do osadzenia którego znajdują się uszy *s s*; *o o* oznacza kołnierz głowy retorty z 4-ma mutrami, *D* rurę odpływową gazów, ulaną z jednéj sztuki razem z głową. Drzwiczki *n* są z żelaza lanego i mają formę otworu retorty (fig. 295 i 296). Na wewnętrznéj ich stronie w około brzegu, znajduje się zgrubienie pasujące w otwór *B*, a na zewnętrznéj stronie są opatrzone krzyżowatém wzmocnieniem *m*. Po napełnieniu retorty węglem, zakładają się drzwiczki tak, aby zamknięcie było zupełnie szczelném, tak, aby najmniejsze ilości gazów nie mogły się wydostać z retorty inną drogą jak tylko przez rurę *D*. Aby ten cel osiągnąć używa się dwojakiéj drogi. W piérwszym razie, jak to przedstawia figura 297, przez klamry z żelaza kutego, umocowane

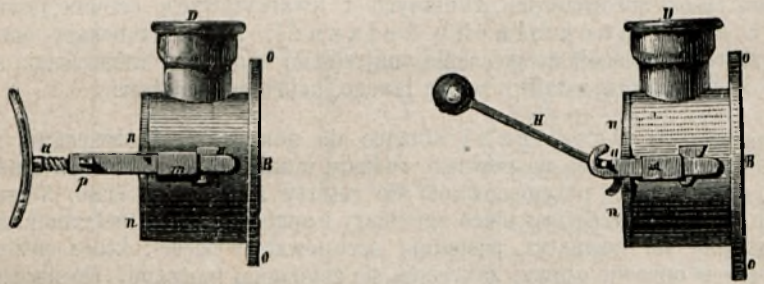
z boku głowy, przesuwają się żelazne sztaby, z tyłu silnie zabite klinami. Obie sztaby mają z przodu odpowiednie rury, przez które przesuwa się poprzeczną sztabę *p*, opatrzoną w środku otworem szrubowym, służącym do osadzenia szruby do przyci-

Fig. 293. Fig. 294. Fig. 295. Fig. 296.



skania drzwiczek *u* do głowy retorty. Przed założeniem drzwiczek, brzeg ich, jak również brzeg głowy, obmazują się kitem z gliny i piasku, lub też z wapna użytego już do czyszczenia gazu i t. p. Fig. 298 przedstawia z boku drugi rodzaj umocowania drzwiczek. Sztaby przesunięte przez uszy *m*, tworzą z przodu zakrzywione

Fig. 297. Fig. 298.



haki do przyjęcia poprzecznéj szyny *a*, która znowu w środku, prostopadle do swego kierunku obciążona jest żelaznym drągiem *H*, zakończonym z jednéj strony kulą, z drugiéj kolankowato zgiętym w ramie krótkie i zaokrąglone na sposób lewara kolanowatego *(Kniehebel)*. Tym sposobem nawet przy słabém naciśnięciu kuli ku dołowi, bardzo silnie przyciskamy drzwiczki do głowy retorty.

Piece retortowe. Piece retortowe. Retorty opatrzone głowami (uzbrojone) układają się poziomo w piecu retortowym czyli gazowym (fig. 299), i obmurowywują w ten sposób, że głowa retorty swobodnie wystaje na zewnątrz. Liczba retort w jednym piecu w większych fabrykach wynosi 5—7, jakkolwiek zdarzają się niekiedy i piece obejmujące po 12—13 retort.

Ładowanie retort i destylacyja węgli. Ładowanie retort najczęściéj odbywa się przy pomocy nieckowatych szufli z blachy żelaznéj, mających długość retorty i obejmujących naraz cały ładunek (*Charge*) węgli przeznaczonych do destylacyi w danéj retorcie. Szuflę naładowaną węglami wsuwa się w retortę, odwraca i próżną wyciąga. Węgle kamienne lub bogheadkohle, rozsypują się w retorcie na dosyć równą warstwę, dochodzącą najwyżéj do połowy retorty. Po zamknięciu retorty natychmiast następuje obfite wydzielanie się gazu, które jednak coraz bardziéj słabnie i nako-

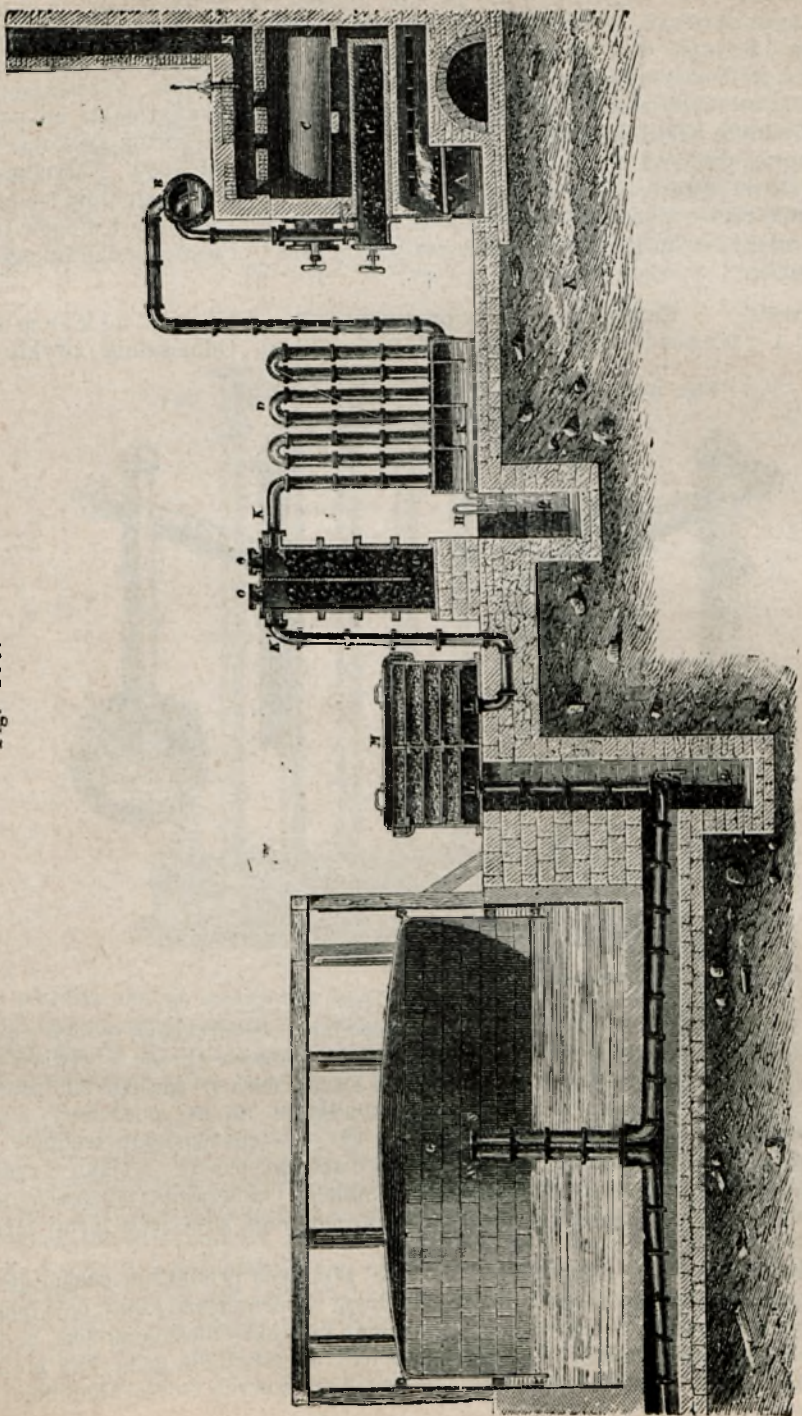


Fig. 299.

niec po upływie 4—5 godzin, staje się tak słabém, iż destylowanie się przerywa. W tym celu otwiérają się drzwiczki, zapala się gaz pozostały w retorcie, aby uniknąć mogącego nastąpić ztąd wybuchu, a pozostały koks (lub przy użyciu Bogheadkohle —popiół szyfrowy) wygarnia, lub natychmiast używa do palenia. Pozostający w retortach koks, bywa zwykle tak silnie sprażonym, że do wygarniania go potrzeba używać silnych żelaznych haków. Zwykle wprost z retort wygarnia się koks na żelazne wózki, którymi wywozi się go na podwórze i tam gasi wodą. Natychmiast po wypróżnieniu retortę napełnia się nanowo, lecz nigdy nie napełnia się od razu wszystkich retort w piecu. Do ogrzéwania zwykle używa się koksu i w ogóle uważają, że sama fabryka gazu spotrzebowywa w tym celu $^1/_3$ część produkowanego przez siebie koksu.

Odbieralniki. Każdy piec gazowy opatrzony jest odbieralnikiem łączącym go z rurami stojącemi (*Aufsteigröhren*). Odbieralnik zwykle znaj-

Fig. 300.

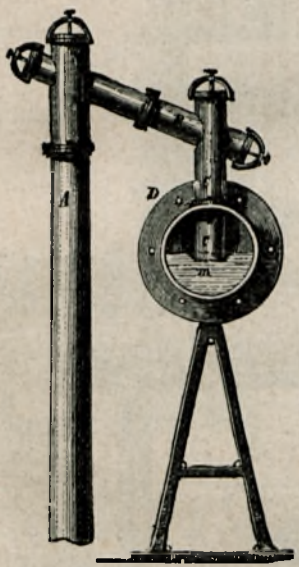
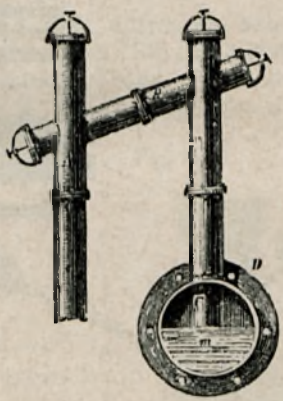


Fig. 301.

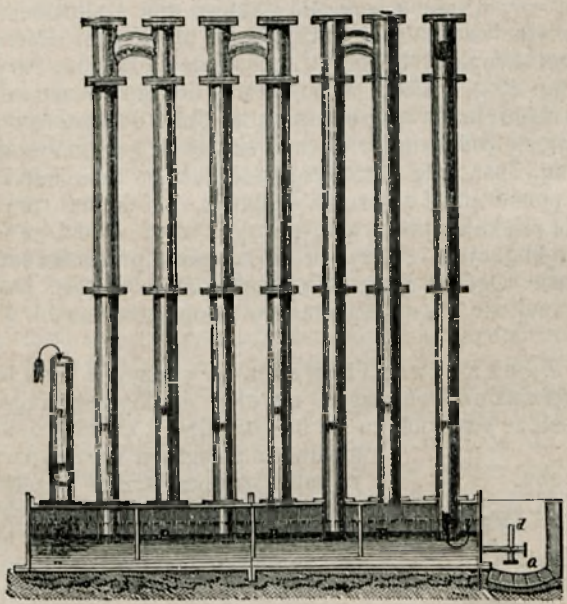


duje się na przedniéj części pieca. Rury przewodnie z retort czyli retortowe, mają 12—18 centymetrów średnicy, i wznoszą się pionowo wprost z otworu retorty, a sam odbieralnik jestto szeroka, poziomo leżąca rura *B* (na fig. 299 przedstawiona w przecięciu bocznem w kierunku prostopadłym do osi podłużnéj) z żelaza lanego lub nitowanéj blachy żelaznéj, mająca 30—60 centymetrów średnicy. Najczęściéj jeden taki odbieralnik służy dla całego szeregu pieców, a tylko w rzadkich razach opatrują każdy piec osobnym odbieralnikiem. Odbieralniki najczęściej są cylindryczne lub też podobnie jak retorty gazowe miewają przecięcie formy leżącego D, to jest ⊔.

Odbieralnik służy nietylko do zbierania płynnych produktów suchéj destylacyi, lecz zarazem tworzy także i pewnego rodzaju hydrauliczne klapy pojedynczych rur retortowych, tak iż dopływające niemi lotne produkty niezagęszczone w odbieralniku, mogą uchodzić daléj do przyrządów do zagęszczania gazu, lecz nie mogą się wracać napowrót do retorty. Połączenie rur retortowych z odbieralnikiem, zwy-

kle bywa w ten sposób, jakto przedstawia fig. 300, gdzie *A* jest rura doprowadzająca gaz z retorty, *B* rura łamana (*Sattelrohr*), łącząca rurę *A* z rurą *C*, zapuszczoną w system rur z lanego żelaza. Te ostatnie będąc dobrym przewodnikiem ciepła, z jednéj strony zabiérają takowe gazom, z drugiéj oddają powietrzu i tym sposobem para wodna i części smołowe dostatecznie się skraplają. Obecnie używane zgęszczalniki, jak to przedstawia fig. 302 (i fig. 299, gdzie taki zgęszczalnik oznaczony jest przez *D*), składają się z szeregu rur pionowo stojących, u góry połączonych ze sobą łukowatemi rurami. Fig. 301 przedstawia inny rodzaj łączenia odbieralnika z rurą retortową, lecz jakto widać z obydwu rysunków rury *C*, zanurzając się w cieczy *m*, zamykają tym sposobem swoje dolne otwory, podobnie jak rurki we flaszkach W u l f f a. Przy początku działania pieca w odbieralnik nalewa się wody,

Fig. 302.



lecz ta wkrótce zostaje zastąpiona smołą i wodą smołową. Aby jednak w odbieralniku nie nagromadzało się za zbyt wiele cieczy, znajduje się rura do odpływu cieczy w ten sposób osadzona, że ciecz w odbieralniku znajduje się na jednym i tym samym poziomie, a tylko nadmiar jéj wycieka w miarę skraplania się nowych par.

Zagęszczanie części lotnych.

b) Z a g ę s z c z a n i e c z ę ś c i l o t n y c h. Lotne produkty destylacyi, które nie zagęściły się w odbieralniku i wypływają z niego przez rurę odpływową (odbieralnikową), składają się z gazu, pary wodnéj i par smołowych; para zaś wodna unosi ze sobą sole amonijakalne (cyjanek amonu, węglan amonu, siarek amonu i t. p.). Ta mięszanina najpiérw dostaje się do z g ę s z c z a l n i k ó w czyli kondensatorów, dla skroplenia pary wodnéj i ciał smołowych. To skraplanie może się odbywać rozmaitym sposobem, i tak np. przez oziębianie, t. j. wprowadzając mięszaninę w zetknięcie z zimnemi ciałami stałemi, lub też przeprowadzając ją przez zimne ciecze; albo też nareszcie skraplania można dokonywać przez dłuższe przetrzymywanie mięszaniny w rurach od zewnątrz oziębianych.

Początkowo używano oziębiania za pomocą wody, przyczém postępowano sobie w ten sposób, jak np. przy zagęszczaniu par spirytusowych w zwyczajnych przyrządach gorzelniczych. Późniéj na miejsce oziębiania wodą zastosowano oziębianie powietrzem, które na tém polega, że zmuszają się gazy do zrobienia długiéj drogi przez system rur z lanego żelaza. To ostatnie, będąc dosyć dobrym przewodnikiem ciepła, z jednéj strony zabiéra go gazom, z drugiéj oddaje powietrzu, i tym sposobem para wodna i części smołowe dostatecznie się skraplają. Obecnie używane zgęszczalniki, jak to przedstawia fig. 302 i 299, (gdzie taki zgęszczalnik oznaczony jest przez *D*) z szeregu rur pionowo stojących, u góry połączonych ze sobą łukowatemi rurami, a u dołu stojących w czterograniastéj skrzyni *P* z żelaza lanego, i wzdłuż i wszerz podzielonéj poprzecznemi ścianami na pojedyncze oddziały. Do każdego z takich oddziałów wchodzi jedna rura doprowadzająca gaz *m* (dopływowa) i z każdego wychodzi rura odprowadzająca takowy (odpływowa) *u*, a nadto ściany poprzeczne *r*, *r*, *r*, nie sięgają do samego dna i skutkiem tego ciecz może się swobodnie poruszać wzdłuż całéj skrzyni. W téj skrzyni zbiéra się woda gazowa i smoła; poziom skroplonych cieczy reguluje się za pomocą rury *d* (lub lewarowatéj rury *H* na fig. 299); a ciecze wypuszczone do murowanego dołu *Q* (fig. 299), sprowadzają się z niego (przez rurę osadzoną na dnie) do cysterny smołowéj. Rury dopływowe nurzają się cokolwiek w cieczy i skutkiem tego zmuszają gaz do przechodzenia przez nią. Działanie takich zgęszczalników znakomicie wzrasta, jeżeli z umieszczonego ponad niemi zbiornika wodnego, puścić na rury słaby strumień wody, wtedy woda ściekając po rurach, paruje i ztąd studzi je. Liczba, długość i szerokość rur oziębiających, zależy od ilości gazu przeznaczonéj do ostudzenia w oznaczonym czasie. Ogólnie liczą, że potrzeba 50—90 stóp kwadratowych powierzchni zewnętrznéj rur dla ostudzenia 1000 stóp sześciennych gazu w ciągu godziny.

Zgęszczalnik koksowy. Skruber.

Zgęszczalnik koksowy czyli skruber często obok zgęszczalnika rurowego, używany dla lepszego zagęszczania, przedstawia tę osobliwość, że gaz spotyka się bezpośrednio z cieczą oziębiającą. Budowa skruberu polega na wprowadzeniu gazu w jak najmniejszéj przestrzeni w zetknięcie z jak największą powierzchnią ciał oziębiających. Skruber składa się z cylindrów z blachy nitowanéj (w angielskich fabrykach gazowych używają w tym celu beczek napełnionych kawałkami koksu, albo kamykami, grubemi wiórami, wiązkami cierniowemi, lub niekiedy rurami drenowemi) zwilgacanych strumieniem wody. Skruber niemcy nazywają jeszcze niekiedy płukaczem (Wascher), ponieważ w nim gaz jak gdyby się płucze i przemywa, służy on wszakże głównie do tego, aby zanim gaz wejdzie do właściwych przyrządów do oczyszczania, już przed tém był wolnym od siarkowodoru, siarku amonu i od na ostatku uniesionych mechanicznie cząstek smołowych.

Fig. 303.

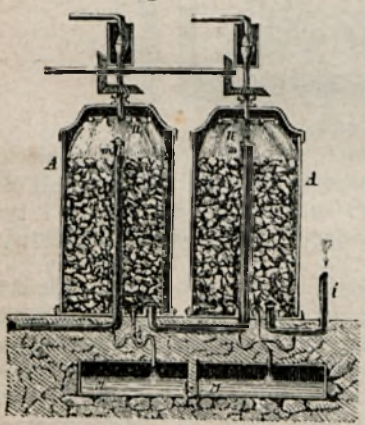


Fig. 303 przedstawia poprzeczne przecięcie skrubera (podobnież i fig. 299 pod literami *o o*), którego cylinder ma $1\frac{1}{3}$—$1\frac{1}{2}$ metra średnicy, 3—4 metrów wysokości i, jak wyżéj wzmiankowano, napełniony jest kawałkami koksu. Po nad tym koksem bardzo często znajduje się ruchomy pierścień rurowy (podobny do używanego w niektórych browarach angielskich do mo-

czenia jęczmienia przy wyrobie słodu), z którego bezustannie wytryskuje woda. Gaz dopływa przez rurę *i*, wznosi się do góry między kawałkami wilgotnego koksu, a następnie przez rurę *m* przechodzi do drugiego skrubera. Woda i skroplona smoła spływają z najniższych części skrubera i rur przewodnich do zbiorników *M M*. Przechodzenie gazu przez skruber wymaga bardzo słabego ciśnienia, prawie zaledwie dającego się ocenić, a tymczasem wprowadza się go w zetknięcie z tak wielką wilgotną powierzchnią, że przez zastosowanie skruberów bardzo znacznie zmniejsza się ilość wapna i innych ciał potrzebnych do czyszczenia gazu.

Aspirator czyli smoczek.

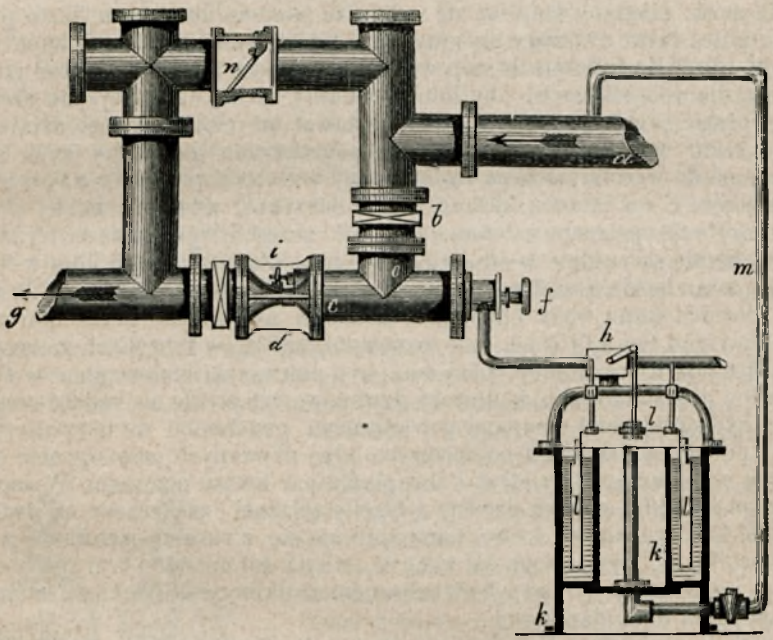
Aspirator czyli smoczek (*Exhaustor*), jest przyrządem wsuniętym między zgęszczalnik i przyrządy do oczyszczania, a służy do zmniejszenia ciśnienia gazów w retorcie i do przeszkadzania ulatnianiu się gazów przez pory i rysy w retortach. Rozkład gazu i osadzanie się węgla w retortach przypisują zbyt wielkiemu ciśnieniu w takowych; z drugiéj znowu strony, od czasu wprowadzenia retort glinianych, których massa sama przez się nie jest nieprzenikliwą dla gazu, mogłyby ulatniać się w bardzo znaczne ilości gazu, jużto przez pory, jużto przez łatwo tworzące się rysy, a to tém łatwiéj, gdyby ciśnienie w retortach mogło dojść do kilkunastu stóp wody. Gdy nadto poznano jeszcze, jak ważną jest rzeczą dla dobroci gazu, aby lotne produkty suchéj destylacyi jak można najprędzéj oddalać z retorty, i tym sposobem usuwać od rozkładającego działania rozpalonych ścian retorty, prawie wszędzie pourządzano aspiratory czyli smoczki, wprowadzone do wyrobu gazu po raz piérwszy w r. 1839 przez Graftona.

Smoczek Graftona składa się ze skrzynki, wewnątrz któréj obraca się koło (*Schöpfrad*), opatrzone czterema szuflami i przeszło w jednéj czwartéj zanurzone w wodzie. Szufle są wygięte w odpowiednią formę. Za obróceniem koła w kierunku szufli, gaz coraz bardziéj zniża się ku środkowi i wychodzi ztamtąd przez dwa boczne otwory. Różnica stanu wody odpowiada ciśnieniu, usuwanemu przez aparat, a jakkolwiek przyrząd Graftona nie rozpowszechnił się w fabrykach gazowych, mimo to zasługuje na wzmiankę, ponieważ był pierwszym budowanym w tym celu. Najpierw po nim zbudowano aspiratory dzwonowe, właściwie nie będące czém inném jak tylko hydraulicznemi pompami powietrznemi, podobnemi do używanych w papierniach do odwadniania roli papierowych, albo używanych przy wyrobie octu, do odciągania odtlenionego powietrza i skraplania par kwasu octowego. W aspiratorze dzwonowym znajdują się dwa dzwony z blachy żelaznéj, zawieszone na dwóch końcach jednéj belki ruchoméj, które kommunikują się z rurami gazowemi, a pływając w zbiorniku wodnym, mogą się wznosić, lub na dół opadać i tym sposobem tworzyć ssący i tłoczący przyrząd z hydraulicznem zamknięciem. Niekiedy wodne wentyle zastępują w nich klapowemi.

Smoczek tłokowy (*Kolben-Exhaustor*), zbudowany przez Andersona, działa w podobnyż sposób jak miechy cylindryczne, potrzeba jednak wprawiać go w ruch za pomocą maszyny parowéj. Toż samo się odnosi i do aspiratora Kuhn'a (w Bergu pod Stuttgardem), którego urządzenie jest podobném do pompy podwójnie działającéj, albowiem przez podnoszenie się i opadanie tłoka, gaz z odbieralnika w miarę wytwarzania się go w retortach, zostaje wyciąganym i wtłaczanym do skrzyni do oczyszczania. Działanie tego aspiratora jest tu więc prawie zupełnie takie samo jak zwyczajnéj pompy, z tym jednakże warunkiem, aby ilość pompowanego nim gazu, była, o ile możność ciągle równą ilości gazu wytwarzanego w retortach. Na przypadek gdyby, z powodu zbyt obfitego wytwarzania się gazu, aspirator nie mógł zdążyć z wypompowywaniem, klapy w tłokach są tak urządzone, że wtedy skutkiem ciśnienia gazu dobrowolnie się otwierają, bez względu na ruch tłoków, dopóki wytwarzanie się gazu i wielkość ciśnienia nie wrócą do normalnego stanu.

Smoczki parowe. Na szczególniejszą uwagę zasługują smoczki parowe (*Dampfstrahlexhaustoren*), wprowadzone ostatniemi czasy tytułem próby. Wiadomości o nich zawdzięczamy panu H. Tieftrunk z Berlina. Zdawna znanym już jest ten fakt, że szybki strumień pary wodnéj, przechodząc z wązkiego otworu do szerszego, może unosić ze sobą cząstki rozmaitych cieczy. Wodę można w ten sposób wprowadzić do kotła, w którym jest zwyżka ciśnienia, dochodząca do trzech atmosfer, ilość jednak zużytéj na to pary, jest znaczną, ponieważ zamienia się ona całkowicie na wodę. Daleko łatwiéj działa inżektor, gdy chodzi o wessanie płynu prężnego (gazu), wówczas bowiem oszczędza się znaczna ilość pary, a nadto całe działanie jest równomierniejszém, gdyż uderzenia pary o gaz, są daleko słabsze, aniżeli uderzenia pary o ciecz. Bracia Körting z Hanoweru do wysysania gazu oświe-

Fig. 304.



tlającego z retort urządzili aparaty, które ze względu na swą prostotę i taniość, będą mogły z łatwością z innemi tego rodzaju przyrządami wytrzymać konkurencyję. Gaz, który ma być wessany z rury *a*, przechodzi przez klapę *b* (fig. 304), i przy *C* wchodzi do smoczka parowego (*Dampfstrahl-Exhaustor*) *d d*. Przy *e* znajduje się wylot dla strumienia pary, która wchodzi przez klapę *f* i z otaczającéj rury wyciąga ze sobą gaz, przenosząc go do przyrządów oczyszczających. Przy *i* umieszczonym jest mały regulator, który, zależnie od pory roku, trzeba rozmaicie nastawiać. Regulowanie dopływu pary, uskutecznia się za pomocą klapy *h*, do któréj przymocowanym jest drąg, komunikujący w dolnym swym końcu z małym dzwonem szklanym *l*, wypełnionym gazem oświetlającym. Gaz w dzwonie *l* komunikuje się bezpośrednio z gazem w rurze *a*, skoro więc w téj ostatniéj zwiększy się ciśnienie—to zwiększa się ono również w dzwonie *l*, który skutkiem tego, podnosi się wyżéj, i rozszerza tém samém otwór, przez który wchodzi para do smoczka. Jeżeli

nie życzymy sobie wprowadzać smoczka w działanie, wówczas otwiera się boczny otwór *n*, i gaz nie przechodząc przez przyrząd, przechodzi boczną drogą do apparatów oczyszczających. Starano się początkowo umieszczać smoczki pomiędzy retortami i zgęszczalnikami, sądzono bowiem, że tą drogą uda się usunąć z gazu niezagęszczoną parę wodną; musiano jednak zaniechać téj myśli, gdyż w takich warunkach zgęszczalniki często się zatykały. Główna wyższość opisanego przyrządu nad ssącemi przyrządami tłokowemi (Beale'a) i nad aspiratorami młynkowemi (Schiele'go), polega: 1) na wielkiéj ich taniości, 2) na znacznéj trwałości i nie psuciu się, czemu ulegać musi koniecznie każdy przyrząd z ruchem mechanicznym, 3) i nakoniec na lekkości przyrządu, który z łatwością może być przenoszonym w rozmaite miejsca fabryki, i w téj chwili, po przystosowaniu go do rur, rozpoczynać swoje działanie. Z aparatu tego gaz wchodzi do przyrządów oczyszczających, bardzo ogrzany, bo ma temperaturę 20°—40° R. — o ile to jest korzystném dla fabrykacyi—należy jeszcze sprawdzić za pomocą oddzielnych badań.

Oczyszczanie gazu. Chemiczne oczyszczanie gazu. Ze zgęszczalnika i skrubera, gaz zapomocą aspiratora czyli smoczka, przechodzi do epuratora, t. j. przyrządu do oczyszczania gazu z rozmaitych zanieczyszczeń, a mianowicie siarkowodoru i kwasu węglanego, rozmaitych połączeń amonijakalnych (cyjanku amonu i siarku amonu) i różnych zasad amonijakalnych, jak anilina, irydolina i t. d. Wprawdzie już w zgęszczalniku i skruberze większa część tych ciał zostaje zatrzymaną sposobem czysto-mechanicznym, zupełne jednakże oczyszczanie gazu może się odbywać dopiero na drodze chemicznéj. a mianowicie w epuratorze.

Do chemicznego oczyszczania gazu, prawie od samego początku używają wapna, w części pod postacią mléka wapiennego, a w części w stanie stałym, pod postacią wilgotnego wapna świeżo gaszonego. Epurator wprowadzony w przemyśle gazowym przez Clegg'a, składał się z cylindrycznych naczyń żelaznych, napełnianych mlekiem wapienném, przez które przechodził gaz. Mléko wapienne było ciągle mięszane za pomocą właściwego przyrządu, a lewarowato zgięta rura, opatrzona kranem lub wentylem, służyła do wypuszczania przesyconego wapna i do napełniania nowém. Wapno zabierało kwas węglany, siarkowodór, a nawet i dający się zabrać amoniak, i takiego epuratora używano prawie wyłącznie przez pierwsze lat 10 po jego wynalezieniu. Jednakże po upływie tych dziesięciu lat, oczyszczanie mlékiem wapienném musiało ustąpić miejsca oczyszczaniu suchém lub wilgotném wapnem, ponieważ takowe przedstawia znacznie większe korzyści, bo nietylko, że nie zwiększa ciśnienia na gaz, lecz i oczyszcza daleko dokładniéj. Dla upulchnienia świeżo na proszek zgaszonego wapna, i ułatwienia tym sposobem przystępu gazom, mięsza się je z sieczką, trocinami, korą garbarską (już używaną), wiórami z drzew farbierskich (wyługowanemi), z mchem i t. p. Takie mięszaniny są tak pulchne, że można je rozgarniać na sitach na warstwy grubości 15—20 centymetrów, a gaz przechodząc przez pięć takich warstw, potrzebuje w tym celu zużywać zaledwie 1 cal ciśnienia wody. Dla oczyszczenia 1000 stóp kubiczn. (angielskich) gazu z węgla z Newcastle, potrzeba przecięciowo 2,6 kilogrm. wapna (niegaszonego). Wapno używane do czyszczenia gazu, czyli tak zwane gazowe, służy późniéj jako nawóz, lub do budowy dróg. Takie wapno, oprócz niezmienionego wodotlenku wapnia, zawiera jeszcze tak znaczne ilości wodosiarku wapnia, że w ostatnich czasach zaczęto go używać do odwłośniania skór, ku czemu przyczynia się także znajdujący się w wapnie gazowém cyjanek wapnia.

Wkrótce jednak doświadczenie okazało, że zastosowanie samego wapna nie wystarcza do zupełnego oczyszczenia gazu,—chociaż bowiem wapno zabiera siarkowodór i kwas węglowy, to jednak jeszcze pozostaje w nim amonijak, szkodliwie

działający między produktami spalenia. Wtedy ze spalenia amonijaku tworzy się kwas azotowy, który na różne przedmioty metalowe działa dosyć widocznie i niszcząco. Z tego zatém powodu trzeba było gaz w zupełności oczyszczać. Najprostszém do pochłaniania amonijaku było zastosowanie kwasów, lub soli metalicznych, jednakże od roku 1840 za mało uwzględniano to zastosowanie, a głównie z tego powodu, że zamało sobie ceniono sole amonijakalne, jakieby można było przy tém otrzymywać.

Usuwanie siarkowodoru. Dziś usuwają amonijak z gazu, przepuszczając takowy przez skrzynie, w których na pułkach są umieszczone trociny, zwilżone kwasem siarczanym. Trociny te, po pewnym przeciągu czasu ługuje się — a ług przy odparowywaniu, osadza kryształy siarczanu amonu. Wyługowany materyjał, po wysuszeniu i ponownem zwilżeniu kw. siarczanym, służy do pochłaniania nowych ilości amonijaku. Jakkolwiek już w roku 1835 proponowano i używano koperwasu żelaznego do pochłaniania z gazu siarku amonu, to jednakże dopiero Malet w r. 1840 wprowadził zastosowanie soli mineralnych, a szczególniéj chlorku manganu (powstającego w bardzo znacznych ilościach przy wyrobie chlorku wapna) chlorku żelaza i koperwasu żelaznego. Lecz nierównie ważniejszą od dotąd wymienionych, bo stanowiącą epokę na polu oczyszczania gazu jest mięszanina Laminga, wprowadzona przez tegoż w r. 1847. Pierwotny przepis obejmował mięszaninę chlorku żelaza z wapnem, albo kredą i trocinami (dla upulchnienia). Chlorek żelaza działaniem wapna lub kredy wydawał tlenek żelaza (lub węglan) i chlorek wapnia. Zamiast chlorku używają także siarczanu tlenku żelaza, który mięsza się najpierw ze świeżo zgaszoném i odsianém wapnem, a następnie $^1/_5$—$^1/_4$ objętości téj mięszaniny z trocinami. Następnie mięszaninę płasko się rozgarnia, moczy wodą i pozostawia w spokoju przez 24 godzin. Po upływie tego czasu, mięszanina jest gotową do użytku, a używa się jéj w suchych epuratorach. Jednakże od czasu, skoro poznano, że wapno z mięszaniny Laminga nie bierze żadnego udziału w oczyszczaniu gazu, zaczęto zamiast powyższéj mięszaniny, używać tylko tlenniku żelaza lub tlenniku manganu. W tym celu używają albo naturalnego tlenniku żelaza, albo i to z korzyścią odpadków pozostających przy redukowaniu nitrobenzolu opiłkami żelaznemi (przy wyrobie aniliny). Według poszukiwań A. Wagnera w Monachium (1867), w gruncie rzeczy zgodnych z wypadkami, otrzymanemi przez Gelis'a (1862), E. Brescius'a, Deicke'go i innych, tlennik żelaza w mięszaninie Laminga, działaniem siarkowodoru ma przechodzić na półtorosiarek żelaza (Fe_2S_3), a ten ostatni działaniem powietrza ma wydzielać całą swoją siarkę i przechodzić napowrót na tlennik żelaza. Cały przeto proces można wyrazić następującemi dwoma równaniami:

$$a)\ Fe_2(OH)_6 = 3H_2S = Fe_2S_3 + 6H_2O.$$
$$b)\ Fe_2S_3 + 3O + 3H_2O = Fe_2(OH)_6 + 3S.$$

Z tego możnaby sądzić, że mięszaniny Laminga tego rodzaju możnaby ciągle używać jednéj i téj saméj. To jednak tylko w znacznéj części daje się urzeczywistnić, bo po dłuższym przeciągu czasu, działanie jéj słabnie; a to pochodzi ztąd, że powoli, mimo odżywiania, nagromadza się w niéj do 40 proc. siarki, a pojedyńcze cząstki pokrywają się jakąś mazistą powłoczką, która odcina dalszy dostęp gazu. Z tak zużytéj mięszaniny, można wydzielić siarkę w stanie wolnym (według metody M. Szaffner'a), przez wytopienie z wodą pod znaczném ciśnieniem, lub przez wyciąganie olejem smołowym. Najpowszechniéj jednak zużytą mięszaninę Laminga, jak to szczegółowo już było opisane wyżéj, ługują wodą w celu zabrania soli amonijakalnych i żelazocyjanku wapnia, a następnie wyprażają w celu otrzymywa-

nia kwasu siarkawego (do wyrobu kw. siarczanego) i tlenniku żelaza, do nowego odsiarkowywania i oczyszczania gazu. Gauthier-Bouchard w Paryżu i E. Seybel w Lessing około Wiednia z mięszaniny Laminga otrzymują na wielką skalę błękit pruski, a Menier w Marsylii, przy oczyszczaniu gazu do oświetlania, wyrabia rocznie 12—15,000 kilogr. siarkocyjanku amonu.

W r. 1869 proponowano zabieranie benzolu z gazu do oświetlania przez pochłanianie go przez oleje ciężkie, z którychby benzol napowrót można było odpędzić za pomocą destylacyi cząstkowéj. Po zabraniu benzolu należało gaz przesycać parami ligroinowemi, aby mu tym sposobem powrócić siłę świecenia. Tak otrzymywany benzol miał służyć do wyrobu farb smołowych; zdaje się jednak, że projekt ten nie został jeszcze urzeczywistnionym.

Zbiorniki gazowe. Tak zwane gazometry są właściwie zbiornikami dla większych ilości gotowego i czystego gazu, służą one zarazem i do regulowania wypływu gazu, a ztąd regularném i spokojném swojém ciśnieniem na zawarty w nich gaz powodują spokojne i równe palenie się płomieni. Zbiorniki gazowe składają się z trzech części: 1) bassenu wodnego, ze ścianami murowanemi i nieprzenikliwemi dla wody; 2) dzwonu czyli kopuły, t. j. właściwego zbiornika, który przy pomocy odpowiedniego okucia może swobodnie w bassenie wznosić się i opadać; 3) dwóch rur gazowych, t. j. jednéj dopływowéj i drugiéj odpływowéj.

Zbiorniki czyli basseny dla wody, dawniéj robiono z płyt z żelaza lanego, z brzegami podziurawionemi dla śrub. Takie płyty wzajemnie się ze sobą zestawiały, a następnie, po zasmarowaniu brzegów kitem, silnie szrubami ściągały. Obecnie prawie powszechnie używają bassenów murowanych (z cegły palonéj lub piaskowca, spajanych cementem). Basseny miewają albo płaskie dno z ubitéj gliny, pokrytéj następnie zacementowanemi cegłami, albo też ku środkowi wznosi się stożek ziemi również pokryty gliną, lub zacementowanemi cegłami. To ostatnie urządzenie ma na celu zmniejszanie ilości wody w bassenie. Dzwony zawsze budują z nitowanéj blachy żelaznéj, fugi nitowe uszczelniają smołą, a i powierzchnię dzwonów także po większéj części pokrywają warstwą smoły. Ruch dzwonu początkowo starano się ułatwić tym sposobem, że w środku pokrywy zawieszano go na łańcuchu, który przechodząc po rowkowanych kółkach, na drugim swoim końcu był obciążony przeciwwagą, tak dobraną, aby zbiornik gazowy, wznosząc się lub opadając, wywierał dokładnie ani mniéj ani więcéj jak tylko ściśle oznaczone żądane ciśnienie. Obecnie zamiast pozwalać na swobodne bujanie wznoszącego się lub opadającego zbiornika, oddają pierwszeństwo regulowaniu jego ruchu przy pomocy kółek osadzonych po bokach i przechodzących w rowkach odpowiednich słupów. Aby uniknąć kopania i urządzania zbyt głębokich bassenów, używają obecnie tak zwanych zbiorników teleskopowych, zbudowanych w ten sposób, że ściany boczne gazometru są złożone z kilku wielkich pierścieni, wchodzących jeden w drugi, a dopiero w miarę dopływu gazu, takie pierścienie wysuwają się jeden z drugiego, podobnie jak np. części teleskopu.

Rury dopływowa i odpływowa, są obydwie z żelaza lanego i albo otwierają się nad poziomem wody (fig. 299 i 305), albo też są rurami członkowanemi i jak np. w zbiorniku zbudowanym przez Pauwels'a, otwierają się od wierzchu dzwonu (fig. 306). Przy tém ostatniém urządzeniu unikamy niebezpieczeństwa, aby rury dopływowa i odpływowa, zwykle otwierające się tuż nad poziomem wody (jak *a* i *b* na fig. 305), przy lada jakim wypadku nie zalały się wodą, co przerwałoby dopływ lub odpływ gazu i spowodowało nagłe zgaśnięcie wszystkich płomieni. Do zamykania tych rur używa się kranów hydraulicznych.

Każdy dzwon opatrzony jest skalą, która pokazuje stan gazozbioru, a ztąd ilość zawartego w nim gazu w danéj chwili. Objętość takich gazozbiorów bywa

bardzo rozmaitą i zmienia się od 1000—2000 stóp kub. aż do takich, które miewają po 45 metrów średnicy, a do 20 metrów wysokości i obejmują przeszło milijon stóp kubicznych. Według zasady postawionej przez Riedingera, objętość dzwonu powinna 2 – 2½ razy być większą od całodziennéj konsumpcyi, wziętéj z całorocznej przeciętnéj. Napełnianie gazozbiorów odbywa się następującym sposobem: Jeżeli zamkniemy rurę odpływową, to gaz dopływając rurą dopływową, nagromadza się po nad poziomem wody tuż pod samym wierzchem zbiornika i cisnąc na powierzchnią wody, wypycha wodę z gazozbioru na zewnątrz. Lecz skoro skutkiem tego, powierzchnia wody w bassenie wzniosła się do tego stopnia, iż ciśnienie zewnętrznéj wody w bassenie dorównywa ciężarowi gazozbioru (odpowiednio zrównoważonemu przeciwwagą), to takowy od téj chwili w miarę dopływu gazu ciągle będzie się wznosić, aż się całkowicie napełni. Dopuszczanie gazu odbywa się tak długo, dopóki dolny brzeg dzwonu nie wzniesie się do wysokości 20 centymetrów pod powierzchnią wody w bassenie. Jeżeli wtedy otworzyć rurę odpływową, to w miarę wypływu gazu opada téż i dzwon,

Fig. 305.

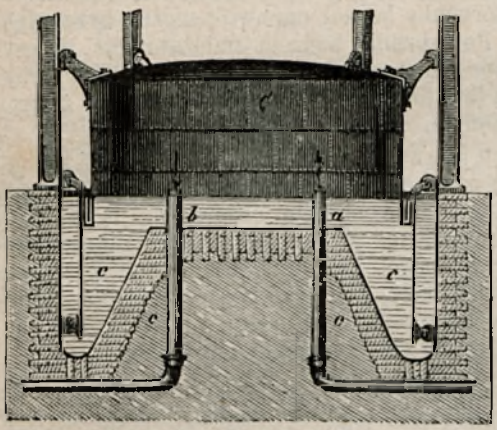
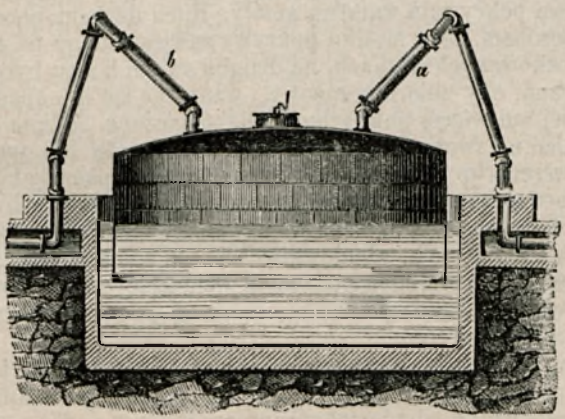


Fig. 306.



dopóki rura odpływowa nie dosięgnie jego wierzchu. Ciężar dzwonu oznacza nam ciśnienie, pod jakiém rozchodzi się gaz do rur i płomieni.

Do mierzenia ilości dziennie produkowanego gazu, używają w fabrykach tak zwanych fabrykacyjnych gazometrów czyli zégarów gazowych, które zresztą w gruncie rzeczy są téj saméj konstrukcyi co i zwyczajne wodne gazometry umieszczane u konsumentów.

Statyka wyrobu gazu.

Dla statyki wyrobu gazu, zajmującéj się badaniem gazu co do jego objętości i składu chemicznego, począwszy od chwili jego wyjścia z retorty, w chwili przechodzenia przez odbieralnik, zgęszczalnik, skruber i chemicznie działające epuratory, aż wreszcie zupełnie już oczyszczonego w dzwonie i przez rury rozesłanego konsumentom, do téj pory mamy jeszcze bardzo mało materyałów. Najcenniejsze pod tym względem są wypadki z doświadczeń Firlego, robionych w Wrocławiu (1860); lecz i w tym razie otrzymane liczby, odnoszą się tylko do specyjalnego wypadku, a w żadnym razie nie mają znaczenia ogólnego.

Firle do swoich doświadczeń używał gazu z węgli kamiennych i analizował, zbierając go: *a*) przy wychodzeniu ze zgęszczalnika rurowego; *b*) przy wychodzeniu ze skrubera; *c*) przy wychodzeniu z płuczki (*Waschmaschine*); *d*) przy wyjściu z epuratora, naładowanego mięszaniną Laminga; nakoniec *e*) przy wychodzeniu z epuratora wapiennego: ten ostatni gaz był już prawie zupełnie czystym.

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*
wodoru	37,97	37,97	37,97	37,97	37,97
metanu	39,78	38,81	38,48	40,29	39,37
tlenku węgla	7,21	7,15	7,11	3,93	3,97
ciężkich węglowodorów	4,19	4,66	4,46	4,66	4,29
azotu	4,81	4,99	6,89	7,86	9,99
tlenu	0,31	0,47	0,15	0,48	0,61
kwasu węglanego	3,72	3,87	3,39	3,33	0,41
siarkowodoru	1,06	1,47	0,56	0,36	—
amonijaku	0,95	0,54	—	—	—

Sprowadzając te liczby na absolutne ilości, przy jednostce miary objętości równéj jednéj stopie kubicznéj, i biorąc 1000 stóp kubicznych surowego gazu otrzymujemy:

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	
wodoru	380	380	380	380	380	
metanu	390	388	384	403	394	
tlenku węgla	72	71	71	39	30	
ciężkich węglowodorów	42	46	45	46	43	
azotu	48	50	69	79	100	
tlenu	3	5	2	5	6	
kwasu węglanego	40	39	34	33	4	
siarkowodoru	15	15	5	3	—	
amonijaku	10	5	—	—	—	
	1000	999	990	988	966	stóp kub.

Z przedstawionéj tabeli widzimy zmiany, jakim gaz ulega podczas swojego oczyszczania się, a ztąd i działanie rozmaitych przyrządów oczyszczających. Jeżeli np. 1000 stóp gazu, posiadającego skład podany pod *a*, wchodzą do przyrządów oczyszczających, to każdy z nich pochłania część zanieczyszczenia, a głównie kwas węglany, siarkowodór i amonijak, i to w następujących ilościach:

	w kondensatorze koksowym	w płuczce	w epuratorze Laminga	przez wapno
kwasu węglanego	1	5	1	29
siarkowodoru	—	10	2	3
amonijaku	5	5	—	—
tlenku węgla	—	—	32	—
tlenu	—	3	—	—

Pierwotna objętość gazu zmniejsza się ciągle i z 1000 stóp kubicznych surowego gazu pozostaje przy wyjściu

z kondensatora koksowego	994	stóp kubicz.
z płuczki	971	„
z epuratora Laminga	936	„
z epuratora wapiennego	914	„

naturalnie przyjmując z góry, że pozostałe części składowe nie ulegają żadnéj zmianie, co też, z wyjątkiem nieznacznych ilości metanu i ciężkich węglowodorów w istocie ma miejsce. Lecz choć przy oczyszczaniu gazu jego objętość ciągle się zmniejsza, to z drugiéj znowu strony w każdym z przyrządów do oczyszczania przybywa mu nieco tlenu i azotu pod postacią powietrza atmosferycznego.

Według analizy podanéj pod *a*, w tysiącu stóp kubicznych gazu surowego znajduje się razem 51 stóp. kub. tlenu i azotu. Ta ilość w miarę przechodzenia gazu przez resztę przyrządów zwiększa się w następującym stosunku:

w kondensatorze koksowym o	4	stopy	kubiczne
w płuczce	„ 20	„	„
w epuratorze Laminga	„ 33	„	„
w epuratorze wapiennym	„ 55	„	„

skutkiem tego cała objętość gazu w każdym z przyrządów napowrót się nieco zwiększa i mianowicie, jeżeli jeszcze zechcemy uwzględnić chwilowe zmiany w ilościach metanu i ciężkich węglowodorów, z 1000 stóp kubicznych surowego gazu wychodzi istotnie

ze zgęszczalnika koksowego	999	stóp kubicz.
z płuczki	990	„
z epuratora Laminga	988	„
z epuratora wapiennego	966	„

naturalnie przyjmując, że podczas przechodu gazu przez przyrządy oczyszczające, utrzymaną była taż sama temperatura i ciśnienie atmosferyczne.

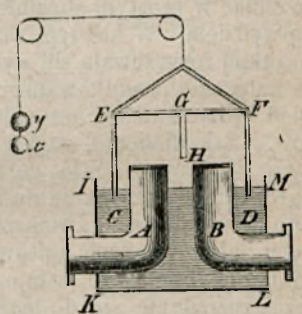
Rozprowadzanie gazu. Rozprowadzanie gazu. Gaz bywa dostarczany konsumentom dwojakim sposobem, t. j. albo przez doprowadzanie go za pomocą rur albo przez rozsyłanie na wozach w zamkniętych skrzyniach blaszanych. Rozprowadzanie gazu rurami jest najpowszechniéj przyjętém, a przewożenie w skrzynkach, odbywa się prawie wyłącznie do miejsc daléj odległych od fabryki gazowéj, dokąd doprowadzanie rur byłoby za zbyt kosztowném. Ciśnienie, od którego zależy przepływ gazu w rurach przewodnich, jest ciśnieniem pewnéj oznaczonéj wysokości słupa wody, odpowiedniém ciśnieniu ogólnego zbiornika gazu. Lecz aby gaz podczas swojego przepływu nie doznawał zbyt wielkiego tarcia o ściany rur, które mianowicie w miejscach daléj odległych od fabryki mogłoby do tego stopnia osłabiać ciśnienie gazu, że nawet powodowałoby zmniejszanie się wysokości płomieni, dla tego wielkość średnicy rur zależeć musi nietylko od ciśnienia i ilości gazu, jaką należy w danym przeciągu czasu doprowadzić na oznaczone miejsce, lecz także jeszcze i od ciężaru właściwego gazu i zmian w położeniu poziomém rur.

Rury gazowe główne czyli uliczne są z żelaza lanego i układają się w ziemi w głębokości 0,6—1,6 metrów; na mniejsze rozgałęzienia czyli na rury domowe używa się silnych rur z żelaza kutego. Rury lane składają się z dwóch części, t. j. rury i głowy czyli mufy. Ta ostatnia jest tylko pewném rozszerzeniem rury i służy do przyjmowania końca drugiéj rury. W miejscach, w których chcemy zrobić jakie odgałęzienie rur, zakładają się tak zwane rury szpuntowe, t. j. na ścianie bocznéj opatrzone otworem z mufowatą osadą. Na

krzyżowaniu się ulic zakładają po dwie rury szpuntowe. Rury wypróbowane co do swéj nieprzenikliwości dla gazu, pokrywają się smołą i łączą szczelnie ze sobą. Uszczelnianie odbywa się przy pomocy kitu, którym najstaranniej zatykają się szpary między końcem rury a rozszerzeniem mufy. Pomimo najstaranniejszego uszczelniania, niepodobna jednak uniknąć strat wypływających z ulatniania się gazu w miejscach łączenia się rur. W niektórych fabrykach pochodząca ztąd strata (*Leckage*) dosięga 15—20 proc., a nawet w najstaranniéj zakładanych rurach dochodzi 5—7 proc. rocznéj produkcyi. Główne rury muszą być o ile możności jak najszersze, aby przez zmniejszenie tarcia się gazów unikać osadzania się naftalinu i płynnych węglowodorów. Dla oddalania wody i skroplonych węglowodorów, które zagęszczając się podczas przepływu gazu mogłyby zatamować jego ruch, umieszczają się w najniższych miejscach niewielkie zbiorniki, tak zwane garnki lub syfony. Rury gazowe domowe, t. j. rozprowadzane wewnątrz zabudowań, bywają, jak już wspomniano z żelaza kutego, lub też co najczęściéj miewa miejsce w zachodniéj Europie z ołowiu. Rury ołowiane przedstawiają wygodę łatwego ich rozprowadzania, lecz za to mają tę wadę, iż są bardzo łatwo topliwe. Rury cynowe mosiężne i miedziane są za drogie, a prócz tego mosiężne mają jeszcze tę niedogodność, że przy zginaniu, zbyt łatwo pękają na swoim szwie, a miedziane łatwo się niszczą, a zwłaszcza jeżeli gaz nie był dostatecznie starannie oczyszczony z amonijaku, co prawdopodobnie musi pochodzić od tworzenia się kw. saletrowego. Prócz tego w rurach miedzianych tworzą się wybuchające mięszaniny, które, jak to okazał Crova, głównie składają się z acetylenku miedzi i mogą powodować niebezpieczne explozyje.

Wentyl hydrauliczny. Wentyl hydrauliczny. Jakto było wyżéj wzmiankowaném, w miejscu, w którém główna rura odpływowa wychodzi ze zbiornika gazowego, znajduje się kran do zamykania odpływu gazu. Zamiast zwykłego kranu, lepiéj jest używać tam tak zwanego wentylu hydraulicznego, który zresztą jest zupełnie w podobny sposób zbudowany, jak sam gazozbiór. Wentyl hydrauliczny składa się z żelaznego naczynia *I K L M* (fig. 307), napełnionego wodą. Rura *A* prowadzi z gazozbioru; rura *B* prowadzi do rury głównéj odchodowéj. Ponad obydwiema temi rurami znajduje się daszek *C E F D* zawieszony swobodnie i równoważony ciężarkami *x* i *y*. Za zdjęciem ciężarku *y*, daszek obniża się do tego stopnia, iż ściana poprzeczna *H* zanurza się w wodę i przerywa przepływ gazu z *A* do *B*.

Fig. 307.



Regulator ciśnienia. Regulator ciśnienia gazu służy do regulowania dopływu gazu z gazozbioru do rur gazowych. Składa się on z dzwonu gazometrowego, połączonego ze stożkowatym wentylem, samowolnie się otwierającym lub zamykającym, zależnie od tego, czy gazu zawiele lub zamało wypływa. Wyobraźmy sobie niewielki zbiornik dzwonowy, w którym rura dopływowa znajduje się w samym środku. Otwór tej rury jest pokryty tafelką, mającą w środku stożkowaty otwór, zwrócony podstawą ku dołowi. W tym stożkowatym otworze znajduje się ruchomy stożek, który, za pomocą pręta, jest ruchomo zawieszony w środku dzwonu, zatém w miarę wznoszenia się dzwonu, podnosi się także do góry i przymyka rurę dopływową, a w razie opadania dzwonu, także opada na dół i całkowicie otwiera rurę dopływową. Jeżeli więc dzwon jest obciążony stałym ciężarem, a skutkiem tego stoi na pewnéj oznaczonéj wysokości, to wtedy stożek

w otworze pozostawia otwarty pierścień, przez który gaz może swobodnie odpływać. Skoro jednak ciśnienie gazu wzrośnie, to dzwon wtedy musi podnieść się ku górze; lecz skutkiem tego i stożek podnosząc się, utrudni dalszy dostęp gazu, a zatém dzwon musi na nowo cokolwiek opaść do pierwotnego swojego położenia; lecz nie może niżéj się opuścić, bo wtedy i stożek opadając, ułatwiłby większy dostęp gazu i dzwon na nowo musiałby się podnieść. Nadawanie dzwonowi pewnego stałego ciężaru odbywa się albo przy pomocy zwyczajnéj przeciwwagi, albo też przez zawieszenie pływającéj skrzynki.

Próba gazu. P r ó b o w a n i e g a z u. Światło płomienia gazowego, podobnie jak światło płomieni z materyałów płynnych i stałych, pochodzi od wydzielania się niezmiernie drobnych cząstek węgla, rozżarzonych do najżywszéj białości. Wszystko co tylko albo przeszkadza tego rodzaju wydzielaniu się cząstek węgla, albo też swojém chemiczném działaniem je niszczy, natychmiast odbiera płomieniowi jego siłę świecenia. Do takich szkodliwych wpływów należą: 1) nadmierny dopływ powietrza lub tlenu; paląc płomień gazowy w tlenie, znajdujemy że światło jego zupełnie wtedy ginie: toż samo następuje jeżeli gaz podobnie jak w probierzu E r d m a n a lub palniku B u n s e n a przed spaleniem mięszać z powietrzem atmosferyczném; 2) kwas węglany wewnątrz płomienia; jeżeli bowiem kwas węglany spotyka się z węglem rozpalonym do żywéj czerwoności, to wtedy tworzy się tlenek węgla ($CO_2 + C = 2\ CO$), który jak wiadomo pali się płomieniem bardzo słabo świecącym. Ponieważ etylen (C_2H_4) przy temperaturze czerwoności rozkłada się na metan (CH_4) i węgiel ($C_2H_4 = CH_4 + C$), który równoważną mu ilość kwasu węglanego redukuje na tlenek węgla, to wypada ztąd, że kwas węglany zabiera możność świecenia objętości etylenu, równéj połowie jego objętości. Jeżeli przypuścimy zatém, że dany gaz zawiera 6 proc. etylenu i 6 proc. kwasu węglanego (co do objętości), to działaniem tego ostatniego, zniszczone zostanie światło z 3 proc. etylenu, co zatém nam okazuje, jak ważném jest dokładne oddzielanie kwasu węglanego za pomocą epuratorów wapiennych.

Pod względem stosunku, jaki zachodzi między ilością wydzielanych w płomieniu cząstek węgla a natężeniem światła danego płomienia gazowego, znajduje się niewiele poszukiwań; jednakże zdaje się to dosyć prawdopodobném, że te ilości są do siebie w prostym stosunku, t. j. że płomień świeci tym mocniéj, im więcéj węgla się wydziela. W każdym razie nie należy jednak o tém zapominać, że temperatura, do jakiéj rozgrzewają się wydzielone cząstki węgla, także wpływa bardzo stanowczo na natężenie produkowanego światła. Im wyższą jest temperatura, tém silniéj płomień będzie świecić, naturalnie przy zachowaniu tych samych pozostałych warunków. Jak wiadomo, gazy i pary zawierające zbyt wiele węgla, palą się czerwonawym, kopcącym i mało gorącym płomieniem, ponieważ jego temperatura nie wystarcza do rozgrzewania do białości wydzielanéj tak znacznéj massy węgla. Jeżeli jednak znowu przez zwiększenie dopływu powietrza (np. za pomocą szkieł ciągowych, jak w lampach naftowych i solarowych) temperaturę płomienia podniesiemy do tego stopnia, że ustaje wydzielanie się sadzy, a wydzielany chwilowo węgiel przez rozpalanie się do białości, podnosi natężenie światła płomienia, to jednak jest rzeczą więcéj niż prawdopodobną, że przez zwiększony dostęp powietrza, część węgla spala się za szybko i tym sposobem bezużytecznie. Przyjąwszy, że natężenie światła danego płomienia jest proporcyjonalném do ilości chwilowo wydzielonego w nim węgla, i biorąc pod uwagę rozmaite węglowodory znajdujące się w oczyszczonym gazie, a mianowicie, węglowodory z szeregu $Cn\ H_2n$, które przy temperaturze czerwoności rozkładają się na metan i węgiel, otrzymujemy, że:

2	Obj.	etylenu	rozpada	się	na	2	obj. metanu i 1	obj. pary węgla.
2	„	propylenu	„	„		3	„ „ 1½	„ „
2	„	butylenu	„	„		4	„ „ 2	„ „

albo, pomnożywszy liczby 1, 1½ i 2 przez 2, otrzymujemy 2, 3 i 4 t. j., że natężenie światła tych trzech gazów względem siebie wyrażałoby się stosunkiem 2 : 3 : 4. Oznaczając natężenie światła etylenu przez 100, w takim razie dla natężenia światła gazów i par, znajdujących się w oczyszczonym gazie, otrzymujemy następujące wartości (obliczając pary w idealnym stanie ich gęstości przy 0°).

C_2H_4	etylen	100	C_8H_{18}	oktan	350
C_3H_6	propylen	150	C_2H_2	acetylen	450
C_4H_2	butylen	200	C_6H_6	benzol } pary.	450
C_6H_{14}	heksan	250	$C_{10}H_8$	naftalin } pary.	800

Etylen w gazie do oświetlania (i w ogóle jakimkolwiek innym gazie palnym, jak np. metanie lub wodorze) możemy zastąpić przez napajanie gazu parami różnych innych węglowodorów. To napajanie może się odbywać przy 0°, lub przy wyższéj temperaturze np. 15°. Następująca tablica przedstawia nam porównanie, jakie ilości etylenu możemy zastępować przez napajanie gazu przy 0° lub 15° parami następujących ciał:

			0°	15°		
napojenie	heksanem	odpowiada	obecności	11,5	i 25,7	obj. etylenu.
„	parami benzolu	„	„	9,63	i 23,7	„ „
„	„ naftalinu	„	„	0,116	i 0,016	„ „

T. j. że jeźli np. 100 litrów gazu przesycić przy 0° (lub 15°) parami benzolu, to otrzymana mięszanina wydaje światło takiego samego natężenia, jak mięszanina otrzymana przez mięszanie 100 litrów wodoru z 9,6 (lub 23,5) litrami etylenu.

Dla nasycenia 100 stóp kubicz. (angielskich) wodoru lub metanu parami węglowodorów potrzeba:

	przy 0°	przy 15°	
pary heksanowéj C_6H_{14}	500	1128	grammów
„ oktanowéj C_8H_{18}	17	58	„
„ benzolowéj C_6H_6	214,5	522	„
„ naftalinowéj $C_{10}H_8$	0,32	0,32	„

ztąd, jak to ma miejsce przy karbonizowaniu t. j. nawęglaniu gazów, chcąc wodór zamienić na gaz do oświetlania przez przesycanie go parami benzolu, potrzebaby było użyć 214,5 gram. przy 0°, lub 5220 grm. przy 15° benzolu do nasycenia nim 100 stóp kubicznych gazu.

Metody próbowania gazu. Do próbowania gazu co do jego jakości i względnéj wartości, obecnie używają czterech następujących metod i przyrządów: 1) próby gazometrycznéj; 2) oceniania gazu z jego ciężaru właściwego; 3) próby fotometrycznéj; 4) probierza Erdmann'a.

1) Co się tyczy próby gazometrycznéj, to takowa do swego wykonania wymaga dokładnéj znajomości nowszych bunsenowskich metod analizowania gazów [1]).

---

[1]) Ogólne zasady technicznéj analizy gazu podaje A. Richter w Dingler's polyt. Journal, 1867, T. 186, 394; dalej Cl. Winkler w swojéj broszurze: Apparat zur technisch-chem. Gasanalyse, Leipzig 1872.

Dla naszych celów wystarcza przedewszystkiem o tém wiedzieć, że mięszanina prawie bezwodnego i zwyczajnego kw. siarczanego pochłania ciężkie węglowodory; a pochłanianie ich z gazu następuje najzupełniéj, jeżeli w eudiometer wprowadzić pewną objętość gazu, a następnie kulę koksową napojoną kw. siarczanym i przewiązaną drutem platynowym. Wkrótce węglowodory ciężkie zostają pochłonięte przez kwas siarczany, kulę koksową wyciąga się za pomocą drutu platynowego a do eudiometru wprowadza się nadmiar tlenu i pozostały gaz spala przez przepuszczenie iskry elektrycznéj. Wtedy z ilości otrzymanego kw. węglanego oznaczamy ilość węgla, jaką gaz uwolniony od węglowodorów ciężkich posiadał. Jeżeli następnie tak samo spalimy pewną objętość gazu bez zabierania mu węglowodorów ciężkich, kwasem siarczanym, to otrzymamy ilość węgla, większą od poprzedniéj. Z różnicy tych dwóch oznaczeń otrzymujemy ilość węgla, który się znajdował pod postacią węglowodorów ciężkich, ogólnéj formuły C_nH_{2n}. Cała ilość tych węglowodorów otrzymuje się przez pomnożenie znalezionéj ilości węgla przez 7+6, a ilość kwasu węglanego otrzymywanego ze spalenia węglowodorów oznacza się przez pochłanianie go potażem żrącym w eudiometrze. Niekiedy do pochłaniania używają chloru lub bromu, które z węglowodorami ciężkiemi łatwo dają płynne połączenia. Według metody pierwotnie podanéj przez O. L. Erdmann'a a następnie opisanéj przez C. O. Grasse'go [1]) gaz do oświetlania najpierw najstaranniéj uwalnia się od kwasu węglanego, jakiby mógł jeszcze zawierać, a następnie przez doprowadzenie tlenu w płomień całkowicie spala; otrzymany kwas węglany i woda zbierają się i ważą, a objętość spalonego gazu oznacza się przy pomocy gazometru z którego gaz wypływał. 2) Oceniania wartości gazu z jego ciężaru właściwego używa się w praktyce dosyć często i to nawet pod pewnym względem dosyć słusznie, bo doświadczenie w ogólności potwierdza ten fakt, że gazy cięższe wydają światło większego natężenia, jakkolwiek w żadnym razie nie upoważnia nas to do wyprowadzania odwrotnego wniosku, aby gazy lekkie koniecznie musiały być złemi. Gaz do oświetlania jest mięszaniną gazów i par różnego ciężaru właściwego a mianowicie:

etylen (elayl)	ma	ciężar wł.		0,976
metan (karbol)	„	„	„	0,555
wodór	„	„	„	0,069
tlenek węgla	„	„	„	0,967
kwas węglany	„	„	„	1,520

Widzimy więc, że ciężar właściwy par i gazów, składających gaz do oświetlania, jest dosyć rozmaity, zależnie od ich natury, a jednak właśnie od obecności tych par a mianowicie benzolu i etylenu zależy głównie natężenie światła gazowego. Lecz oznaczanie wartości gazu z jego ciężaru właściwego tylko wtedy może dać pewne i cenne wskazówki, skoro jesteśmy przekonani o analogicznym składzie porównywanych ze sobą gazów (jeżeli one np. są otrzymane z węgli analogicznego składu). Do oznaczania ciężaru wł. gazu do oświetlania, Schilling zbudował (według pierwotnych pomysłów Bunsena) właściwy przyrząd, polegający na tém prawie, że ciężary właściwe gazów mają się do siebie w stosunku kwadratów z czasów wypływu przez jednakowo wązkie otwory w cienkiéj tafelce i przy témże samém ciśnieniu atmosferycznem. 3) Próby fotometryczne Bunsena, Wighta i Desagi (próba Fr. Bothe'go z *Tangenten-Photometer*), często używane do oznaczania wartości gazu, są dosyć podobne do prób używanych przy innych materyjałach do oświetlania. Pomiary jednak fotometryczne pozostawiają jeszcze bardzo wiele do

[1]) Jurnal für prakt. Chemie 102, 257.

życzenia. Już sama ta okoliczność, że rodzaj i budowa brennera wywiera bardzo znaczny pływ na natężenie produkowanego światła, czyni bardzo wątpliwém fotometryczne oznaczenia wartości danego gazu [1]). 4) Probierz gazowy Erdmann'a w r. 1860 wprowadzony do techniki gazowéj do oznaczania wartości gazu jest w użyciu swém dosyć prosty i wydaje dostatecznie dokładne wypadki. W największéj liczbie razy, gdy chodzi głównie o porównanie natężenia światła różnych gazów (z węgli), lub też jednego i tegoż samego gazu w rozmaitych stadyach jego wyrobu, probierz Erdmanna już sam przez się daje pojęcie o wartości gazu, a z drugiéj znowu strony, lubo rzadziéj, jest wybornym środkiem do kontrolowania wypadków otrzymanych za pomocą fotometru. Ten probierz polega na oznaczeniu ilości powietrza atmosferycznego, potrzebnéj do całkowitego odebrania możności świecenia płomieniowi pewnéj oznaczonéj wielkości.

Zużywanie gazu. Zużywanie gazu. Pierwotnie każdy z konsumentów opłacał w stosunku palonych płomieni, bez względu na ilość spalonego gazu. Ponieważ jednak było to niesprawiedliwém, starano się zatém wynaleźć sposób oznaczania saméj ilości zużytkowywanego gazu, bez względu na liczbę płomieni i czasu ich palenia. Wypadkiem tych poszukiwań jest wynalezienie zegarów gazowych, nazywanych pospolicie gazometrami (*Gasmesser*, *Compteurs*) albo gazomierzami, które umieszczone u każdego z konsumentów pozwalają na dokładne oznaczenie (w stopach lub metrach kubicznych) ilości zużytkowanego przezeń gazu.

Gazomierze, albo inaczéj zegary gazowe, można podzielić na dwa działy, zależnie od tego, czy działają na sucho, czy też przy pomocy wody, lub innéj jakiéj cieczy. Pierwsze, tak zwane suche gazomierze, po większéj części budową swoją zbliżają się do zwyczajnych dmuchawkowych lub cylindrycznych albo kołowatych miechów; przez dłuższy czas nie miały prawie żadnego zastosowania, ponieważ eleastyczne ich ściany i ich zawiasy łatwo traciły pożądaną ruchliwość; lecz w r. 1867 budowę ich znacznie poprawiono i dziś we Francyi są już dosyć często używane. Co się tyczy mokrych czyli właściwie wodnych gazomierzy, to między niemi odróżniamy znowu takie, w których przyrząd do mierzenia składa się: *a*) z dwóch naprzemian do góry podnoszących się i opadających dzwonów, podobnie jak w wielkich gazozbiorach, gdzie woda służąca do zamykania dzwonów nie służy zarazem i do mierzenia gazu; tu należą gazomierze; pierwotnie w r. 1815 zbudowany przez Clegga gazomierz i opisany w r. 1861 przez Hanzena; *b*) przyrząd do mierzenia składa się głównie z wielkiego blaszanego bębna, podzielonego na kilka komór. Taki bęben jest zamknięty w blaszanéj skrzynce i obraca się około poziomeéj osi przechodzącéj przez jego środek, (system bębnów obrotowych).

Mokry gazomierz z obrotowym bębnem wynaleziony został przez Clegg'a w r. 1817, później zaś znakomicie go ulepszył Crosley. Jeden z takich gazomierzy, budowy najpowszechniéj obecnie używanéj, przedstawiają figury 308, 309, 310 i 311. Jestto cylindryczna skrzynka z blachy białéj, lub z żelaza lanego, w któréj na osi poziomeéj obraca się czterokomorowy bęben blaszany, przeszło do połowy nurzający się w wodzie. Obrót bębna odbywa się tym sposobem, że gaz do-

---

[1]) Na siódmém zebraniu fabrykantów gazu i wodociągów w Würzburgu (w maju 1872 r.) postanowiono, że za normalną świécę do porównywania natężenia światła płomieni gazowych przyjmuje się wiedeńską, przedstawioną na zgromadzeniu w Würzburgu. Ta ostatnia, zrobiona przez Hübnera w Halli, ma knot skręcony z 24 nitek i jest z parafiny p. t. 55°C. Taka świeca w powietrzu wolném od przewiewu, przy 16° C i wysokości płomienia 50 milimetrów, ma spalać 7 grammów parafiny w ciągu jednéj godziny.

staje się do wnętrza bębna prawie w samym jego środku i podchodzi właśnie pod ścianą promieniową komory całkowicie wodą zalanéj. Skutkiem dopływu gazu i wywołanego ztąd ciśnienia na wodę, komora podnosi się i powoli całkowicie wypełnia gazem; lecz skoro tylko to nastąpi, otwiera się szpara do téj chwili zakryta wodą, gaz uchodzi na zewnątrz bębna pod ściany gazometru, a rurę doprowadzającą gaz do wnętrza bębna w téjże saméj chwili pokrywa ściana promieniowa następnéj komory i t. d.. Jednocześnie z tym obrotem bębna obraca się téż i jego oś, która na przednim swoim końcu opatrzona śrubą bez końca zaczepia o zęby syste-

Fig. 308.

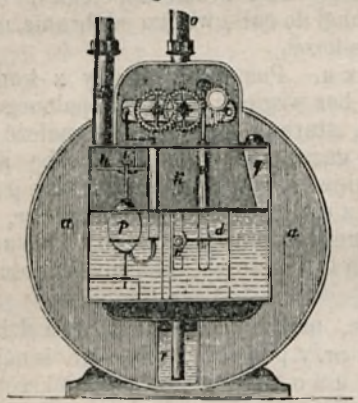
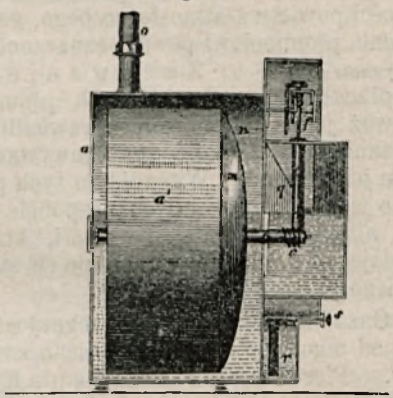


Fig. 309.



mu kół zębatych i tym sposobem pokazuje liczbę obrotów bębna, a ztąd i ilość przeprowadzonego gazu, wyrażoną w stopach kubicznych. Fig. 308 przedstawia gazozbiór tak, jakbyśmy go widzieli, gdyby przednia jego ściana była przezroczystą. W téj części przyrządu, widocznéj dla nas, znajduje się przyrząd do regulowania dopływu gazu. Fig. 309 przedstawia przecięcie pionowe gazomierza z jednego boku, a fig. 310 takież przecięcie z drugiego boku; nakoniec fig. 311 przedstawia nam poziome przecięcie gazomierza przez oś bębna, *a* oznacza skrzynkę zewnętrzną, *a'* bęben, *b* oś bębna; na końcu téj osi znajduje się śruba bez końca *e*, która zacze-

Fig. 310.

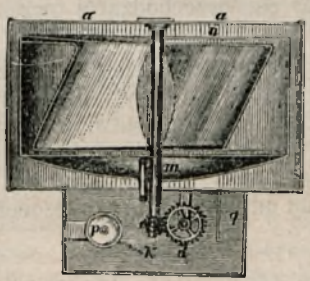
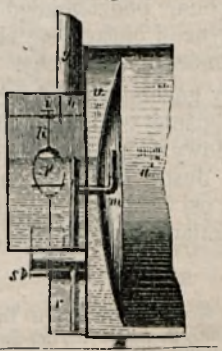


Fig. 311.



piając o koło *d*, liczbę obrotów osi i bębna przenosi za pomocą walca *e* na przyrząd zegarowy *f*. Przez *g* dopływa gaz do skrzynki *h*, ztamtąd przez wentyl *i* dostaje się do skrzynki *k*, następnie przez zgiętą rurę *l* do przedniéj części bębna t. j.

do *m*, a z téj ostatecznie do pojedynczych komór. Z tych ostatnich wychodząc dostaje się gaz do przestrzeni *n*, w któréj się zbiera i następnie rozchodzi do ostatecznych rur przez rurę *o*. Wentyl *i* jest pływakowym, otwieranym i zamykanym za pomocą pływaka *p*; *q* jestto rura służąca do napełniania gazomierza wodą, *r* skrzynka do nadmiaru wody, a *s* śruba do wypuszczania nadmiaru wody. Za otworzeniem kranu prywatnego, gaz strumieniem dopływa do gazomierza i wprawia go w ruch, jeżeli krany płomykowe pootwieramy; ruch bębna w gazomierzu natychmiast ustaje, skoro krany płomykowe pozamykamy. Przyrząd zegarowy ma układ dziesiętny w ten sposób, że gdy liczby na pierwszym cyferblacie oznaczają jednostki, na drugim dziesiątki, na trzecim setki i t. d. stóp kubicznych gazu, a ztąd dosyć jest wymówić kolejno pokazane na tarczach liczby, aby odrazu dać znać o całkowitéj ilości zużytego gazu. Jeżeli np. wskazówki pokazują liczby 5, 3, 5, 2 i 8, to liczba zużytych stóp gazu wynosi 53528. Wszystkie urządzenia, proponowane w celu utrzymania wody w gazomierzu zawsze na jednym poziomie, są mniéj lub więcéj zbyteczne, jeżeli zamiast wody użyjemy innéj jakiéj cieczy, jak np. gliceryny, która między innemi ma jeszcze tę zaletę, że przeszkadza zamarzaniu gazomierzy. Przy zwykłém ustawianiu gazomierzy jestto jedną z najważniejszych rzeczy, aby dla nich wybierać miejsca, w których nie można się obawiać zamarzania wody. Wielkość gazomierzy zależy od liczby płomieni jakie mają zasilać. Najmniejsze przeznaczone tylko dla trzech płomieni, mają bęben średnicy 27 centymetrów, dla 10 płomieni średnica bębna wynosi 45 a dla 20 płomieni 50 centymetrów.

Brenner. B r e n n e r y czyli p a l n i k i, któremi gaz wypływa i zapalony pali się płomieniem, bywają z żelaza (rzadziéj z mosiądzu), porcelany albo słonińca. Te ostatnie nazywają także p a l n i k a m i l a w o w y m i (*Lavabrenner*). Palniki porcelanowe lub słonińcowe mają tę wyższość nad żelaznemi, że otworki w nich nigdy się nie zatykają, jak to zwykle ma miejsce w palnikach metalowych z powodu utleniania się metalu. Forma, szerokość wycięcia i otworu palnika muszą być zastosowane do jakości gazu.

Zależnie od formy płomienia odróżniają p r o m i e n i o w e i p ł a s k i e. W palnikach promieniowych (*Strahlbrenner*), albo cylindrowych, gaz wypływa z jednego lub wielu pionowych drobniutkich otworków, tworząc słup światła o okrągłém przecięciu. Ta forma jest najniekorzystniejszą dla natężenia światła gazowego, ponieważ większa część wydzielanych cząstek węglowych, nie może być dostatecznie ogrzaną do białości z powodu braku tlenu. W palnikach płaskich gaz wypływa przez jedną szparę, lub téż przez dwa otworki, nachylone do siebie pod pewnym kątem (palniki dwuotworkowe czyli manchesterskie).

Najgłówniejsze rodzaje palników są następujące: 1) J e d n o o t w o r o w e, złożone z krótkiéj rurki u góry zamkniętéj dnem z delikatnym otworkiem, a u dołu stożkowato ściętéj lub opatrzonéj gwintem. 2) T r ó j o t w o r o w e są tak samo zbudowane jak jednootworowe z tą tylko różnicą, że w denku górném znajduje się nie jeden lecz trzy otworki. Te otworki bywają ułożone albo w trójkąt foremny, albo téż w jednéj linii prostéj obok siebie. 3) P a l n i k i s z p a r o w e (*Schnitt* albo *Schlitzbrenner*) są to niewielkie główki u dołu opatrzone gwintem, a u góry delikatną szparą zrobioną piłką. Płomienie takich palników mają większą szerokość niż wysokość i bardzo często są używane do oświetlania ulic. Ze względu na formę płomieni, palniki szparowe nazywają także palnikami płomieni jaskółczoogonowych (*Fledermausflügelbrenner*). Jeżeli dwa palniki szparowe w ten sposób pochylają się ku sobie, że obydwa płomienie łączą się ze sobą, tworząc jeden płomień, to taki palnik złożony nazywa się b l i ź n i a c z y m. Płomień z takiego bliźniaczego palnika daje więcéj światła, aniżeli są w stanie wydać pojedyńczo wzięte składające go palniki. 4) P a l n i k m a n c h e s t e r s k i (dwuotwo-

rowy albo rybiooogonowy) zamiast szpary ma dwa otwory, nachylone do siebie pod kątem 90°, tak iż strumienie gazu z obydwóch wzajemnie się ścierają i łączą na płaski płomień, którego płaszczyzna jest prostopadłą do linii na której leżą obydwa otwory. Palnik koguto-ostrogowy, obecnie prawie już nieużywany, miéwa na swéj główce 3—5 otworów tak od siebie oddalonych, iż wypływający gaz tworzy 3—5 oddzielnych płomieni promieniowych. 5) W palniku Argand'a, szczególniéj nadającym się do oświetlania pokoi, płomień składa się z kręgu z bardzo cienkich promieni, z których każdy wypływa oddzielnym otworkiem. Taki palnik jest pustym cylindrem o podwójnych ścianach, lub pustym wewnątrz pierścieniem, na wierzchu opatrzonym szeregiem delikatnych otworków. 6) Palnik Dumasa jest prawie taki sam jak Argand'a z tą tylko różnicą, że płomień tworzy jeden strumień gazu, który wypływa z okrągłego szparowatego otworu.

Lampy gazowe. Wydłużenia i zarazem ostatnie punkta rozgałęzień rur gazowych, zakończone palnikami, stanowią świeczniki i lampy gazowe, między któremi odróżniamy lampy ścienne, sufitowe (żyrandole, pająki) i przenośne stołowe, najczęściéj połączone z rurami głównemi za pośrednictwem rur kauczukowych.

Poboczne produkty wyrobu gazu do oświetlania. Poboczne produkty wyrobu gazu węglowego, przez których przeróbkę i sprzedaż znakomity postęp zrobiło całe prowadzenie fabrykacyi gazu, są następujące: 1) koks, 2) woda gazowa, 3) smoła, 4) wapno gazowe, 5) siarka z mięszaniny Laminga. Do nich niekiedy przybywa jeszcze wyrób błękitu pruskiego (z cyjanku wapnia) z mięszaniny Laminga i wydzielanie benzolu z gazu gotowego.

1) Co się tyczy koksu (gazowego), to o jego zastosowaniu będzie powiedzianém w oddziale o materyjałach opałowych, tu zaś tylko nadmienimy, że koks otrzymywany przy wyrobie gazu jest lżejszym i więcéj gębczastym, jak otrzymywany w zwyczajnych piecach koksowych i ztąd jest bardo poszukiwanym materyjałem do opalania pokojów. Osadzający się na wewnętrznych ścianach retort węgiel (grafit retortowy) bywa od czasu do czasu wyjmowany i używany do stosów elektrycznych.

2) Woda gazowa, inaczéj nazywana jeszcze wodą kondensacyjną, zawiera głównie wodny roztwór półtorowęglanu amonu, $(2[NH_4]_2CO_3+CO_2)$. W odbieralniku zbiera się około $^2/_3$ całéj ilości wody gazowéj, lecz z powodu znacznie wysokiéj w nim temperatury, zebrana tam woda zawiera niewiele soli amonowych (w pewnym obserwowanym przez A. Wagnera wypadku, tylko 0,19 proc.), a największa ich część zagęszcza się razem z resztą pary wodnéj w zgęszczalniku rurowym (którego woda gazowa według A. Wagnera zawierała 0,52—20 proc. amonijaku) i w skruberze (2,43 proc. amonijaku). Naturalnie jednak, iż ilość otrzymywanego amonijaku nie jest stałą i zależy od wilgotności węgla używanego do wyrobu gazu, od ilości zawartego w nim azotu i nakoniec od temperatury destylacyi. Im węgiel więcéj wody zawiera, tém woda amonijakalna zawiera mniéj soli amonowych; im więcéj węgiel zawiera azotu, tém więcéj zwykle otrzymuje się także i soli amonowych. Im wyższą jest temperatura destylacyi i im dłuższém jest jéj działanie, tém więcéj tworzy się amonijaku, a obok niego także i nieco aniliny, lepidyny, chinoliny i t. d. i cyjanu. W węglu kamiennym w takim stanie, w jakim go się zwykle używa w gazowniach, znajduje się około 5 proc. wody higroskopowéj, 0,75 proc. azotu. Zatém 100 kilogrm. takiego węgla przy sprzyjających warunkach powinny wydać tylko 910 grm.=0,91 proc. amonijaku. W przecięciu znaleziono, że 1 metr. kubiczny wody gazowéj wydaje 50 kilogrm. suchych soli amonowych (siarczanu amonu, $SO_4[NH_4]_2$), tak iż do otrzymania 100 klgrm. téj soli wystarcza już 20 hektoli-

trów wody gazowéj [1]). Przy tak nierównych ilościach soli amonowych, jakie się znajdują w odbieralniku, zgęszczalniku rurowym lub skruberze, jest bardzo niekorzystném przerabianie wody gazowéj z jednego ogólnego zbiornika; lecz nierównie racyjonalniejszém (według A. W a g n e r a), wodę ze skrubera i zgęszczalnika rurowego zbierać oddzielnie, a wodę z odbieralnika również oddzielnie i takowe oddzielnie przerabiać.

3) S m o ł a z w ę g l i k a m i e n n y c h przed ośmnastu laty była jeszcze źródłem wielu nieprzyjemności dla fabryk gazowych, od r. 1858 nabrała wielkiego znaczenia przemysłowego, stawszy się źródłem nowéj ważnéj gałęzi przemysłu [2]) t. j. przemysłu smołowego. Smoła jest mięszaniną płynnych węglowodorów [3]), (benzolu, toluolu, heksanu) ze stałymi (naftalinem, antracenem, fenantrenem, chryzenem i pyrenem), a daléj z różnymi zasadami (aniliną, chinoliną, lepidyną i t. d.); a nadto znajdują się w nim jeszcze nielotne ciała żywicowate i węgiel jako części wytwarzające asfalt. Ilość i własności smoły węglowéj zależą nietylko od rodzaju destylowanego węgla, lecz także i od temperatury destylacyi. Smoła z powodu zawartego w niéj fenolu jest ciałem w wysokim stopniu powstrzymującém gnicie. Używa się jéj do pociągania żelaza murowego i drzewa, daléj w dosyć znacznych ilościach do wyrobu tektury smołowcowéj, do pokrywania dachów, do wyrobu b r y k e t t y (t. j. cegieł z koksu, drobnego węgla i smoły), do farbowania naczyń szteingutowych, do konserwowania kamieni budowlanych i t. d. Jeszcze przed niewielu laty starano się smołę, tworzącą się że tak powiem wbrew woli fabrykantów, przez powtórne ogrzewanie zamieniać na gaz (tak zwany gaz smołowy), jednakże na tém polu nie osiągnięto żadnych szczególniejszych korzyści. Jeżeli chodzi o przerabianie smoły w celu otrzymywania jéj składowych części, to postępuje się następującym sposobem: najpierw uwalnia się smołę tyle, ile można od wody kondensacyjnéj. W tym celu ogrzewa się ją przez dłuższy przeciąg czasu do temperatury 80—100°. To ogrzewanie musi się odbywać w przyrządzie destylacyjnym, z silnéj blachy żelaznéj, opatrzonym wybornym oziębialnikiem dla jak najdokładniejszego zagęszczania lekkich węglowodorów, ulatniających się wraz z parą wodną. Po 36 godzinném ogrzewaniu uważa się smołę za odwodnioną i wtedy przystępuje się do destylowania. Ponieważ lotne produkty smołowe posiadają bardzo małe ciepło właściwe i bardzo łatwo się skraplają, ztąd kocioł destylacyjny musi być także bardzo nizkim, a hełm musi być starannie chronionym od wszelkiego oziębiania się. Kocioł destylacyjny u spodu opatrzony jest kranem do wypuszczania topliwéj pozostałości smołowéj (Pech). Jednakże w niektórych wypadkach bywa korzystniéj, pominąwszy otrzymywanie topliwych pozostałości smołowych i asfaltu, destylowanie prowadzić tak daleko, jak tylko można. Wtedy dno kotła ogrzewa się aż do ciemnéj czerwoności, a po skończonéj destylacyi pozostaje porowaty, błyszczący węgiel, z łatwością dający się z kotła oddalić. Jedno przedestylowanie 750—800 kilogrm. smoły, wymaga 12—15 godzin czasu. Z początku ogrzewać należy bardzo ostrożnie, aby smoła nie zaczęła się naraz zbyt żywo gotować. W niektórych fabrykach przepuszczają nawet przez nią w tym peryjodzie strumień

---

[1]) 1 Tonna węgli z Newcastle dostarcza około 45 litrów wody kondensacyjnéj, któréj 1 litr daje 74—81 gram. siarczanu amonu.

[2]) Porównaj G. L u n g e: Die Destillation des Steinkohlentheers, Braunschweig 1867.

[3]) Angielskie węgle dają 4—4,5 proc. smoły, szlązkie zaś 5—6 proc. Ze 100 części smoły angielskiéj zbiera się jéj

62,6	proc.	w płuczce
11,8	,,	w zgęszczalniku
25,6	,,	w skruberze
100	proc.	

przegrzanéj pary wodnéj (temp. 110—112°), aby tym sposobem ułatwić ulatnianie się lotniejszych węglowodorów. Te ostatnie otrzymują się wtedy pod postacią ruchliwych bezbarwnych cieczy, cięż. wł. 0,780, zwolna podnoszącego się do 0,830. Średni cięż. wł. tych produktów jest 0,830. One tworzą tak zwany lekki olej smołowy, gdy ciężki olej smołowy zaczyna przechodzić dopiero przy 200.

Lekki olej smołowy destyluje się powtórnie, a zebrany destylat wytrawia kwasem siarczanym, następnie sodą żrącą i po raz trzeci destyluje. Działaniem kwasu siarczanego mamy oddalić ciała zasadowe (jakiemi są amonijak, anilina i t. p.) i naftalin, a soda żrąca zabiera fenole. Ilość używanego kw. siarczanego wynosi 5 proc., a ługu sody żrącéj (cięż. wł. 1,382=40°B) 2 proc. względnie oleju smołowego. Tak oczyszczony olej jest cieczą bezbarwną i nie ciemniejącą pod działaniem powietrza. Jest to tak zwany handlowy benzol, albo benzyna smołowa, będąca mięszaniną różnych węglowodorów, w których benzol, toluol i ksylol stanowią główną część składową. Handlowy benzol głównie przerabia się na nitrobenzol (porówn. str. 838), źródłowe ciało do wyrobu farb smołowych. Benzyna smołowa (nazywana także naftą smołową), z któréj najczyściéj oddalono już właściwy benzol, często bywa w przemyśle używaną zamiast olejku terpentynowego do rozpuszczania żywic, tłuszczów, olejów, kauczuku, guttaperchy, do nawęglania gazu do oświetlania, do smarowania i t. d. W Anglii odróżniają nawet naftę smołową do nawęglania, rozpuszczania i do palenia, (*Carburirnaphta*, *Auflösungsnaphta*, *Brennnaphta*). Téj ostatniéj używają do palenia, podobnie jak nafty zwyczajnéj. Z surowego lekkiego oleju smołowego, a mianowicie z części najpierw przechodzącéj przy destylacyi smoły, za oziębieniem do 9—10° osadza się naftalin, który jak to było powiedzianém wyżéj, używa się do wyrobu czerwonych, niebieskich, fioletowych i żółtych farbników. Przed kilku laty próbowano z naftalinu wyrabiać kwas benzoesowy, a obecnie znaczne jego ilości przerabiają na kwas ftalowy, w celu otrzymywania farbników fenolowych i antracenowych.

Ciężki olej smołowy, podobnie jak i lekki traktuje się naprzemian kw. siarczanym i sodą żrącą, a następnie przez destylacyją i mięszaninę koperwasu żelaznego i wapna oczyszcza się od nieprzyjemnego zapachu siarkowych połączeń i nakoniec poddaje cząstkowéj destylacyi. Nie należy tu jednak o tém zapominać, że z ługów sodowych po traktowaniu niemi surowego oleju ciężkiego, wydzielają się następnie kw. siarczanym fenole, a kwas siarczany zabiera ciała zasadowe, które znowu wydzielają się sodą żrącą i tym sposobem rozdzielają się fenolowe i zasadowe części składowe olejów ciężkich. Tak rozdzielone główne części składowe, po oczyszczeniu ich powyżéj podanym sposobem, poddają się destylacyi całkiem oddzielnie. Jednakże tego rodzaju tak staranne rozdzielanie rzadko tylko ma miejsce. Najczęściéj ciężki olej smołowy wytrawia się tylko nieznacznemi ilościami kw. siarczanego i sody żrącej, oczyszcza koperwasem i wapnem, a przy cząstkowéj destylacyi zbiera oddzielnie części przechodzące między 150—200°, jako tak zwany olej kreozotowy (kreozot z węgla kamiennego). Olej kreozotowy jest mięszaniną fenolu, krezolu i florolu i używa się do wyrobu kwasu karbolowego, lub czystego fenolu, kw. pikrynowego, niebieskich i czerwonych farb, do konserwowania drzewa, preparatów anatomicznych, ekstraktów zawierających garbnik i t. d.

G. Lunge [1]) z jednéj tonny smoły (przeszło 1000 kilogrm.) otrzymał:

---

[1]) Ilość benzolu podana tutaj przez Lunge'go zdaje się być za małą, inni bowiem badacze znajdywali 3—5 razy więcéj.

benzolu (pięćdziesięciowo proc.) . . .	2,88	Gallon.	= 13 litrów.
najlepszéj nafty smołowéj	2,69	„	= 12 „
nafty smołowéj do palenia	3,51	„	= 15,8 „
oleju kreozotowego	83,25	„	= 3,74 hektolitr.
wody amonijakalnéj	3,00	„	= 13,5 litrów
mazistych pozostałości smołowych (Pech)	$11^3/_4$	Centr.	Celn. [1]).

Sztuczny asfalt (asfalt niemiecki, smołowiec) używa się w znacznych ilościach w fabrykach lakierów, a prócz tego do wykładania chodników, podłóg i t. p.. Od r. 1869 z pozostałości smołowych wydzielają znaczne ilości antracenu, używanego obecnie do wyrobu sztucznéj alizaryny (por. str. 855). W Niemczech odróżniają topliwe pozostałości smołowe jako *Pech* i *Asphalt*, piérwsze są miększe i więcéj maziste, drugie t. j. asfalt jest nieco twardszym i mniej mazistym. Obecnie używają topliwych pozostałości smołowych, a nawet i ciężkiego oleju smołowego do otrzymywania sadzy.

4) Wapno gazowe ma zastosowanie do nawapniania skór (w garbarstwie), z powodu zawartego w niém wodosiarku wapnia, do wyrobu błękitu pruskiego i siarkocyjanowych przetworów—z powodu zawartego w niém cyjanku i siarkocyjanku wapnia.

5) Siarka znajdująca się w mięszaninie Lamin'ga służy w wielu miejscach do wyrobu kw. siarczanego, który skutkiem tego także należy do produktów pobocznych wyrobu gazu do oświetlania. Może jednak byłoby korzystniéj otrzymywać z niéj wolną siarkę przez wytapianie jéj przegrzaną parą wodną (w 130°). Także wydzielanie siarki z mięszaniny Laminga przez wyciąganie jéj olejem smołowym również z korzyścią było zastosowaném. Cyjan znajdujący się w mięszaninie Laminga, Phipson, Gauthier-Bouchard i P. Spence próbowali także zużytkować do wyrobu błękitu pruskiego.

Skład gazu węglowego. Jako przykład składu różnych gazów węglowych (t. j. otrzymywanych przez suchą destylacyją węgli kamiennych) oczyszczonych, podajemy tu następującą tablicę. 100 objętości gazu zawierały:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
wodoru . . .	44,00	41,37	39,80	51,29	50,08	46,0	27,7
metanu . . .	38,40	38,30	43,12	36,45	35,92	39,5	50,0
tlenku węgla . .	5,73	5,56	4,66	4,45	5,02	7,5	6,8
etylenu . . .	4,13	5,00	4,75	4,91	5,33	3,8	13,0
heksanu . . .	3,14	4,34					
azotu	4,23	5,43	4,65	1,41	1,89	0,5	0,4
tlenu	—	—	—	0,41	0,54	—	—
kw. węglanego .	0,37	—	3,02	1,08	1,22	0,7	0,1
pary wodnéj . .	—	—	—	—	—	2,0	2,0

I i II gaz węglowy heidelbergski, III gaz z Bonn, analizowany przez Landolt'a, IV i V gaz z Chemnitz, anal. p. Wunder'a, VI gaz w. londyński (1867), VII londyński gaz z węgla świecznego (kenelskiego) z r. 1867.

---

[1]) Payen zaś podaje, iż jedna tonna smoły wydaje:

Benzolu i nafty	60 kil.	(punkt wrzenia 86°—186°)
Ciężkiego oleju fenolowego . .	200 „	(punkt wrzenia 187°—280°)
Pechu	660 „	
Wody amonijakalnéj	70 „	

Gaz drzewny. II. Gaz drzewny. Jak to było podaném wyżéj, już w r. 1799 inżynier francuzki Lebon zajmował się otrzymywaniem gazu z drzewa i zbudował tak zwaną termolampę. Jednakże jego przyrząd do wytwarzania ciepła i światła nigdzie się nie mógł utrzymać i wkrótce wszędzie został zarzuconym. Zdaje się, że głównie pochodziło to z tego powodu, że gaz otrzymywany tym sposobem palił się słabém światłem i niemógł konkurować wcale z gazem węglowym, który zaraz wkrótce po nim pojawił się na widok publiczny. Ani jednego wypadku nie ma znanego, aby gazu drzewnego Lebon'a gdziekolwiek stale używano do oświetlania. Dumas sądzi zupełnie słusznie, podnosząc tę okoliczność, że termolampa nie mogła miéć żadnego powodzenia, bądźto z powodu dosyć trudnego obchodzenia się z nią, bądźto z powodu zbyt słabego światła. Gazy, tworzące się przy téj destylacyi drzewa, są głównie złożone z metanu i tlenku węgla, które obydwa jak wiadomo wydają światło bardzo słabego natężenia. W roku 1849 M. Pettenkoffer w Monachium był zmuszony do przedsięwzięcia na nowo doświadczeń w celu wyrobu gazu do oświetlania z drzewa. Znalazł on przy tém zupełne potwierdzenie tego, co podaje Dumas, a mianowicie że przy temperaturze zwęglania drzewa powstają tylko takie gazy, które same przez się niemają żadnego zastosowania do oświetlania, ponieważ oprócz kwasu węglowego i tlenku węgla tworzy się tylko metan, a zresztą żadne węglowodory ciężkie. Jeżeli jednak tworzące się wtedy pary ogrzewać daléj, to powstaje większa ilość gazu, a skutkiem wywołanego tym sposobem rozkładu, wytwarzają się tak znaczne ilości węglowodorów ciężkich, iż otrzymany gaz już zawiera ich wtedy więcéj, jak gaz węglowy.

Przy ogrzewaniu drzewa, pary wytwarzają się już przy temp. 150°, gdy węgiel w téj temp. nie wydziela ani par ani gazu. Dla dokładnego zrozumienia tworzenia się gazu z drzewa, przedewszystkiem należy rozróżnić temperaturę, przy któréj drzewo rozkłada się na węgiel i pary, t. j. temperaturę zwęglania się od temperatury, przy któréj rozkładają się wytworzone pary, t. j. od temperatury właściwego tworzenia się gazu. Z węgli kamiennych (żywic i olejów) dlatego w zwyczajnych retortach gazowych odrazu otrzymuje się dobry gaz do oświetlania, ponieważ przy ich destylacyi pary wytwarzają się w temperaturze znacznie wyższéj, jak temperatura destylacyi drzewa; z tego powodu trzeba je mało co wyżéj ogrzewać dla zupełnéj ich zamiany na gaz do oświetlania, czyli innemi słowy przy destylacyi węgla kamiennego, temperatura jego zwęglania czyli koksowania i temperatura tworzenia się gazu leżą bliżéj siebie, jak przy destylacyi drzewa. Z tego powodu urządzenia dobre do destylowania węgli kamiennych są w wysokim stopniu niedostateczne do otrzymania gazu drzewnego. Niektóre z ciał, znajdowanych w smole drzewnéj, zawierają dosyć znaczne ilości wodoru, a przy tém mają punkt wrzenia (bez rozkładu) znacznie wyższy (200—250°), niżeli temperatura tworzenia się ich z drzewa. Lecz w nich to głównie ukrywa się całe natężenie światła gazowego i dlatego trzeba je ogrzewać do temperatury znacznie wyższéj, aby je rozłożyć na gaz dobry do oświetlania. Ztąd przy wyrobie gazu drzewnego używa się najpierw retorty do rozkładu drzewa, podobnéj do zwyczajnych retort gazowych, a następnie tak zwanego generatora do rozkładu tworzących się par. W tym celu pierwotnie retortę, w któréj odbywało się zwęglanie, otaczano rurami rozgrzewanemi do czerwoności, przez które musiały przechodzić pary, tworzące się przez destylacyją drzewa, obecnie zaś zamiast tych skomplikowanych rur używają poprostu wielkiéj retorty, mogącéj pomieścić przynajmniéj trzy razy tyle drzewa, co wynosi jéj zwykły ładunek (60 kilogrm.). Taka retorta przedstawia powierzchnią dostateczną do rozkładu tworzących się par.

Bez względu na to, jakiego używamy drzewa do destylacyi, różnica składu otrzymanych gazów nie bywa znaczną. Co się zaś tyczy ilości otrzymanych gazów, to według poszukiwań W. Reissig'a wypada, że:

50 klgr.	drzewa	osinowego	dają	592	stóp kub.	gazu	oczyszcz.	i	9,9	klgr. węgla
50 „	„	lipowego	„	620—640	„	„	„	„	9—11	„ „
50 „	„	modrzew.	„	550	„	„	„	„	12,5	„ „
50 „	„	wierzbow.	„	660	„	„	„	„	9,0	„ „
50 „	„	jodłowego	„	648	„	„	„	„	9,5	„ „
50 „	„	sosnowego	„	564	„	„	„	„	9,2	„ „

Nieoczyszczony gaz drzewny zawiera bardzo znaczne ilości kw. węglanego, jak to okazuje następująca analiza gazu drzewnego z drzewa sosnowego, możebnie wolnego od żywicy, robiona przez Pettenkofera:

ciężkich węglowodorów . .	6,91
metanu	11,06
wodoru	15,07
kw. węglanego	24,72
tlenku węgla	40,59

Ztąd na jedną objętość ciężkich węglowodorów przypadało mniéjwięcéj 2,82 obj. pary węglowéj. Kwas węglany z surowego gazu drzewnego starannie oddala się za pomocą wodotlenku wapnia. Oczyszczony gaz drzewny ma według Reissig'a następujący skład:

	1	2	3	4
węglowodorów ciężkich .	7,24	7,86	9,00	7,34
wodoru	31,84	48,67	29,76	29,60
metanu	35,30	21,17	20,96	24,02
tlenku węgla	25,62	22,30	40,28	39,04
	100,00	100,00	10000	100,00

Wyrób gazu drzewnego. Co się tyczy wyrobu gazu drzewnego, to ograniczymy się tylko do następujących uwag. Drzewo przeznaczone do destylacyi (najczęściéj sosnowe lub jodłowe) suszy się najpierw przez 24 godzin, w izbie umieszczonéj z tyłu retort i ogrzewanéj od spodu straconém ciepłem, uchodzącém z pod takowych. Ładunek retorty wynosi 50—60 klgrm. drzewa, a po półtorogodzinnéj destylacyi i po oddaleniu kwasu węglanego otrzymuje się około 16 metr. kubicz. gazu. W niektórych miejscowościach, gdzie wyrabiają gaz z drzewa, wolą obecnie, zamiast czystego drzewa destylować z niém razem i szkockie Bogdeadkohle lub czeski Blattelkohle.

Palniki do gazu drzewnego. Bardzo ważną dla gazu drzewnego jest wielkość otworu palnikowego, albowiem ciężar właściwy gazu drzewnego przecięciowo nie wynosi mniéj jak 0,7, gdy cięż. wł. gazu węglowego zwykle nie dosięga 0,5. Te warunki wywierają wpływ na formę i wielkość płomienia. Im gaz jest lżejszym, tém łatwiéj wypływa i rozchodzi się po powietrzu; im jest gęstszym, tém trudniéj wypływa i tém trudniéj wznosi się w powietrzu. Gaz lżejszy przy wypływie ani rozcina ani rozdziela powietrza tak silnie jak gaz cięższy, który musi się więcéj ścierać i mieszać z powietrzem. Aby więc to mieszanie się z powietrzem nie wywierało szkodliwego wpływu na natężenie światła, otwór palnikowy dla gazu drzewnego musi być znacznie szerszym jak dla gazu węglowego. Gaz drzewny palony w palnikach do gazu węglowego, dla których obliczono na godzinę 70—100 litr. gazu (3—4 kub. centim.),

przy dosyć mocném ciśnieniu, zwykle wydaje zaledwie świecący płomień, gdy tenże sam gaz palony w palnikach o szerokich otworach wydaje światło, którego natężenie przenosi natężenie światła ze zwyczajnego gazu węglowego. Z doświadczeń czynionych w r. 1855 przez Liebiga i Steinheilla okazało się, że w palnikach zużywających 4½ stóp ang. gazu na godzinę,

natężenie światła gazu węglowego = 10,84 świec woskowych normalnych
„ „ „ drzewnego = 12,92 „ „ „

ztąd stosunek natężenia światła gazu drzewnego, względnie do gazu węglowego przeciętnie jest jak 6 : 5. Korzyści z wyrobu gazu drzewnego są widoczne. Zwęglanie drzewa wciągnięte zostało tym sposobem w interes oświetlania gazem, a dalszemu warunkowi t. j. taniości czyni zadość tym sposobem, że połączone jest z wyrobem bardzo cennego i łatwo dającego się zbyć produktu, jakim jest właśnie węgiel drzewny. Drzewo wydaje nierównie więcéj gazu i w nierównie prędszym czasie, aniżeli równa mu ilość (co do wagi) węgla kamiennego, a nadto na korzyść gazu drzewnego przemawia jeszcze większe natężenie jego światła. Ważną zaletą gazu drzewnego jest jeszcze całkowity brak amonijaku i połączeń siarkowych, tak iż przy jego paleniu nigdy nie tworzy się kw. siarkowy. Przy porównaniu kosztów otrzymywania gazu drzewnego z kosztami otrzymywania gazu węglowego okazało się, że wszędzie gdzie tylko centnar drzewa iglastego taniéj kosztuje jak centnar węgla kamiennego dobrego do wyrobu gazu, tam oświetlanie gazem drzewnym jest korzystniejszém. Także kapitał zakładowy i jego procentowanie się przemawiają na korzyść gazu drzewnego. Przyrządy do wyrobu gazu drzewnego zabierają znacznie mniéj miejsca jak do gazu węglowego, a mianowicie potrzeba o wiele mniéj retort, bo destylacyja drzewa odbywa się nierównie prędzéj jak węgla kamiennego. Jedna retorta w ciągu 24 godzin dostarcza z drzewa 10,000 stóp kubicznych gazu a z węgla kamiennego tylko 4,000 stóp kub.. Jako strony ujemne wyrobu gazu drzewnego wypada wymienić znaczne zużywanie środków oczyszczających, wapna i znaczne koszta na ich przygotowywanie. Smoła drzewna (2 proc. względnie ciężaru wysuszonego drzewa), i ocet drzewny (100 cz. drzewa wydają 0,5—0,75 cz. suchego octanu wapnia), bywają zużytkowywane w rozmaity sposób, zależnie od warunków miejscowych. W fabrykach, w których brak odpowiednich urządzeń, smołę spalają pod retortami.

Gaz torfowy. III. Gaz torfowy. Poddając torf suchéj destylacyi otrzymujemy zupełnie takie same produkty, jak z węgla kamiennego, t. j. gaz, ciecz wodnistą, smołę i węgiel, (węgiel torfowy albo koks torfowy). I tak np. B. H. Vohl przy destylacyi torfu [1]) wysuszonego na wolném powietrzu otrzymał ze 100 cz. torfu:

gazu	17,625
smoły	5,375
cieczy wodnistéj	52,000
węgla	25,000
	100,000

Produkty suchéj destylacyi torfu są następujące:

płynne i stałe węglowodory. { oleje lekkie (Turfol cięż. wł. od 0,820)
oleje ciężkie (szmirowe) cięż. wł. od 0,885
parafina

[1]) Moortorf eines Hochmoores in Canton Zurich.

Zasady { amonijak, etylijak, pikolina, lutydyna, anilina, cespidyna }

kwasy { węglowy, siarkowodorowy, cyjanowodorowy, octowy, propionowy, masłowy, waleryjanowy, karbolowy }

ciała gazowe { węglowodory ciężkie, gaz błotny (metan), wodór, tlenek węgla }

Do wyrobu gazu torfowego używa się tego samego urządzenia, jak i do wyrobu gazu drzewnego. W. Reissig, który przez dłuższy czas zajmował się doświadczeniami nad wyrobem gazu torfowego używał torfu z okolic Monachium (Specktorf), który zawierał bardzo mało popiołów i 14—15 proc. wody. Przeciętnie 1 cntr. (bawarski) torfu wydawał 426 stóp kub. (baw.) gazu (co odpowiada 327 stóp kub. ang. z 50 kilogrm. torfu). Wydzielanie się gazu początkowo idzie równie szybko, jak przy destylacyi drzewa, jednakże zmniejsza się regularniéj i staléj jak przy drzewie. Z doświadczeń Reissiga wypada, iż z torfu można wyrabiać wyborny gaz do oświetlania. Oczyszczony gaz torfowy posiada skład następujący:

I. węglowodorów ciężkich	9,52
gazu błotnego (metanu)	42,65
wodoru	27,50
kwasu węglowego i siarkowodoru .	ślady
tlenku węglowego	20,33
	100,00

II. Rozbiór gazu otrzymanego z innego wybornego torfu wydał następujące liczby:

ciężkich węglowodorów	{ etylenu = 9,52, propylenu = 3,64 }	13,16
gazu błotnego (metanu)		33,00
wodoru		35,18
tlenku węglowego		18,34
kwasu węglowego i siarkowodoru . . .		0,00
azotu		0,32
		100,00

Gaz wodny. IV. Gaz wodny [1]). Wytwarzanie gazu wodnego polega na przepuszczaniu pary wodnéj przez żelazne lub gliniane retorty napełnione rozżarzonym węglem drzewnym, lub rozżarzonym koksem. Woda wtedy z węglem rozkłada się i wydaje mięszaninę gazów, złożoną z wodoru, tlenku węglowego kwasu węglowego i drobnych ilości gazu błotnego. Tak otrzymany gaz po oczyszczeniu od kwasu węglowego składa się głównie z wodoru i tlenku węglowego, i choć

[1]) Porównaj artykuł A. Oppenheima w „A. W. Hoffmann's Berichte über die chemische Industrie der Wiener Ausetellung, Braunschweig 1874, p. 29—35.

nie daje płomienia mocno świecącego, daje się jednak zastosować do oświetlania, a to mianowicie dwojakim sposobem: 1) albo nad otworkiem palnikowym umieszcza się małe cylinderki platynowe, które w płomieniu szybko rozgrzewają się do białości, udzielając mu tym sposobem jasność (metoda Gengembre i Gillard); 2) albo napaja się go parami płynnych węglowodorów. Téj ostatniéj metody częściéj używają, a za podstawę służy jéj pierwotny pomysł Jobard'a z Brukselli (1832). Wielką wadą gazu wodnego jest łatwość, z jaką przenika on przez pary i wązkie szczeliny, znajdujące się w sieci rur rozprowadzających. Okoliczność ta jest tém niebezpieczniejszą, że gaz wodny, jako nieposiadający zapachu, nie daje o sobie znać tak łatwo, jak gaz węglowy lub drzewny.

Dane o składzie gazu wodnego są bardzo rozmaite. I tak np. Jacquelain a także i Gillard podają, że otrzymany przez nich gaz był mięszaniną wodoru i kwasu węglanego a uwolniony od tego ostatniego, istotnie składał się tylko z wodoru. Inni znowu i to z większém prawdopodobieństwem podają, że gaz wodny składa się z wodoru, tlenku węgla i kwasu węglowego. Z tym ostatnim poglądem zgadzają się wypadki otrzymane przez Langlois. Dla utworzenia 1 cząstki tlenku węgla potrzeba na 1 atom węgla 1 cząstkę wody, przyczém wydziela się 1 cząstka wodoru t. j.

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

Skoro jednak tlenek węgla przy temperaturze wyższéj od temperatury ciemnéj czerwoności spotka się z nadmiarem pary wodnéj, wtedy jak to Verver udowodnił doświadczeniem, zabiera jéj znowu tlen i tworzy się kwas węglany i wydziela się nowa cząstka wodoru t. j.

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$

Jeżeli jednak utworzony kwas węglany nie dostatecznie szybko uchodzi z przyrządu, lecz jakiś czas styka się z rozżarzonymi węglami, w takim razie znowu z węglem rozkłada się na tlenek węglowy t. j.

$$C + CO_2 = 2CO.$$

Według postępowania Tessie du Motay'a i Marechal'a, używanego przez *New-York Oxygen-Company*, otrzymuje się gaz wodny przez ogrzewanie węgla z wapnem gaszoném w żelaznych retortach:

$$C_2 + 2Ca(OH)_2 = 2CO_3Ca + 2H_2.$$

Gaz wodny ma przed sobą wielką przyszłość, chociaż dokonywane do dziś dnia próby nie mogły się długo ostać.

Gaz platynowy. Gaz platynowy Gillard'a. W r. 1846 Gillard w Passy pod Paryżem założył fabrykę gazu, w któréj do oświetlania zastosowany był wodór otrzymany przez rozkład wody. Pierwotnie ta fabrykacyja polegała na rozkładzie pary wodnéj w retorcie napełnionéj drutem żelaznym i rozgrzanéj do czerwoności, jednakże zastosowano przytém tego rodzaju urządzenia, iż utlenione a ztąd i zużyte żelazo na nowo można było zamieniać na żelazo metaliczne. Wielkie wszakże trudności zmusiły Gillard'a do zarzucenia tego systemu i do zastosowania węgli zamiast żelaza. Tak otrzymany gaz oczyszcza się przepuszczając go po nad krystalicznym węglanem sodowym, który tym sposobem przechodzi na dwuwęglan sodu. Gaz wypływa z palnika Argandta, opatrzonego licznymi otworkami, a płomień otoczony jest siatką z dosyć delikatnego drutu platynowego, która szybko rozgrzewa się do białości i tym sposobem świeci. W Paryżu taki gaz nazywają platynowym (*gaz-platine*).

Jest on zupełnie czystym, bez zapachu i pali się naturalnie, bez kopcenia. I z tego głównie powodu wprowadzano go w warsztatach i magazynach Christofle i comp. w Paryżu. Światło jego jest silniejszém od światła z gazu węglowego (według Gillard'a w stosunku 130 : 127). Piękność płomienia nie pozostawia tu nic do życzenia, albowiem wielka stałość i nieruchomość płomienia czyni to światło najbardziéj przyjemném [1]). Według Verver'a w Narbonne, do wyrobu 1 metra kub. gazu zużywają 0,32 kilogrm. węgla drzewnego, a do opalania przy tém retorty 1,41 klgrm. węgla kamiennego.

Karburowany gaz wodny.

Karburowany czyli nawęglany gaz wodny. Faraday badając oleje otrzymane przez zagęszczanie gazu oświetlającego, otrzymanego z oleju (zwyczajnego) dowiódł, że gaz błotny, który sam daje płomień słabo świecący, jeżeli stykał się z takiemi olejami, pali się bardzo jasnym płomieniem. Löwe pochwycił to spostrzeżenie i zaraz w r. 1832 zaproponował, aby dla oświetlenia zwyczajnego gazu węglowego napajać ten ostatni parami olejów smołowych lub naftowych. Jednocześnie z tém Löwe rozkładał parę wodną za pomocą koksu i otrzymywał mięszaninę tlenku węglowego i wodoru, która za pomocą par wzmiankowanych węglowodorów, również przechodziła na gaz do oświetlania. Późniéj Jobart w Brukselli na nowo podjął ten przedmiot i zakomunikował wypadki inżynierowi francuzkiemu Selligue, który na dawniejszych doświadczeniach (od r. 1833) gruntownie przygotowany, tę sprawę z zapałem pochwycił i najpierwszy na wielką skalę zaczął wyrabiać nawęglany gaz wodny. Do nawęglania Selligue używał oleju szyfrowego (*Schieferöl*), otrzymywanego przez suchą destylacyją bitumicznych łupków marglowych, prowadzoną w ten sposób, jak to ma miejsce dziś jeszcze w niektórych miejscach, jak np. w Reutlingen. Aparat gazowy Selligue składa się z trzech retort bezustannie ogrzewanych do czerwoności. Dwie z nich są napełnione węglem. Para wodna wstępując do pierwszéj retorty wytwarza tlenek węglowy i wodór, w drugiéj retorcie rozkład uzupełnia się, a utworzony poprzednio kwas węglany redukuje się na tlenek węgla (całkowicie odwrotnie używanemu obecnie postępowaniu, w którém tlenek węglowy o ile możności starają się zamienić na kwas węglany). Rozżarzona mięszanina tlenku węglowego z wodorem wstępuje do trzeciéj retorty, gdzie spotyka rozkładający się olej szyfrowy. Ta ostatnia retorta aż do $^2/_3$ wysokości naładowana, jest łańcuchem żelaznym, aby tym sposobem zwiększyć powierzchnię ogrzewania. W téj retorcie od góry ścieka ciągły strumień oleju szyfrowego (na 10,000 litrów gazu liczą 5 kilogrm. oleju), który natychmiast rozkłada się i łączy się z mięszaniną tlenku węglowego i wodoru. Piec gazowy o 6 retortach (razem objętości 6 metrów) według Selligue, w ciągu 24 godzin wydaje 24,000—28,000 hektolitrów gazu oświetlającego, przyczem zużywa się 1231 kil. oleju szyfrowego, obok 400 kilgr. węgla drzewnego na wyrób gazu i 16 hektolitrów węgla kamiennego na paliwo.

Z pierwotnéj metody Selligue'go wyrobiły się późniéj następujące metody: 1) proces White'a albo proces wodowęglowy (*Hydrocarbonprocess*), według którego gaz otrzymany przez rozkład pary wodnéj węglem, przechodzi z nadmiarem nierozłożonéj pary wodnéj do retorty zawierającéj (dawniéj żywice a obecnie) węgiel kenelski, albo *Bogheadkohle* poddane suchéj destylacyi; 2) metoda Leprince, wydająca gaz zwany Gaz mixte de Leprince. Jestto nic innego jak tylko ulepszony proces White'a. Produkty rozkładu pary wodnéj z koksem, pomięszane z parą wodną przy odpowiedniéj temperaturze

[1]) O gazie wodnym i jego wielkiém znaczeniu, niedawno C. Schintz (Wagnera Jahresbericht d. chem. Technologie 1869, 731) ogłosił godną uwagi pracę.

przechodzą w téj saméj retorcie po nad węglem kamiennym; 3) metoda Isoarda, według któréj przegrzaną parę wodną łączy się ze smołą z węgla kamiennego; 4) według metody Baldamus Grüne'go, para wodna i płynne węglowodory rozkładają się współcześnie w téj saméj przestrzeni; 5) według metody Kirkham'a i innych, gaz wodny (otrzymany zwykłym sposobem) napaja się po prostu parami płynnych węglowodorów (jak np. benzol, fotogen, olej skalny, nafta) i tym sposobem uświetla; 6) jako dodatek do gazu wodnego wymienimy tu jeszcze gaz powietrzny złożony z powietrza atmosferycznego napojonego parami benzolu albo nafty (metoda Wiederholda).

Proces wodowęglany White'a.

1) Proces wodowęglany White'a. Myśl Selligue'go napajania gazu wodnego parami łatwopłynnych węglowodorów, aby mu tym sposobem nadać własność palenia się silnie świecącym płomieniem, White odmienił w ten sposób, iż gaz wodny zmięszany z nierozłożoną parą wodną przepuszczał przez retortę, w któréj poddawał suchéj destylacyi przy wysokiéj temperaturze węgiel Bogheadzki albo żywice. Proces White'a czyli tak zwany proces wodowęglowy, początkowo znalazł mało rozgłosu, lecz wkrótce, gdy doświadczenia Frankland a robione w fabryce gazu Clarke i comp. (*Ancoats, Manchester*), wydały przychylne rezultaty, stał się bardziéj znanym, jednakże nie został zastosowany w praktyce.

Analizy tak otrzymanego gazu, robione przez Frankland a, okazują iż znajduje się w nim 15 proc. tlenku węglowego a nie kwasu węglanego, gdy tymczasem gaz wodny może zawierać aż do 45 proc. kwasu węglanego. Ten przyrost wodoru bez równoważnikowego zwiększenia ilości tlenku węgla można objaśnić tylko działaniem pary wodnéj na gaz błotny w retorcie napełnionéj węglem kanelskim, może w następujący sposób:

$$\left.\begin{matrix}\text{gaz błotny } CH_4\\ \text{para wodna } H_2O\end{matrix}\right\} \text{daje} \left\{\begin{matrix}CO \text{ tlenek węgla}\\ 3H_2 \text{ wodór}\end{matrix}\right.$$

Skład gazu otrzymanego z węgla Rogheadzkiego przy pomocy gazu wodnego i bez pomocy gazu wodnego był następujący:

	bez gazu wodnym	z gazem wodnym
węglowodorów ciężkich .	24,50	14,12
gazu błotnego (metanu) .	58,38	22,25
wodoru	10,54	45,51
tlenku węgla.	6,58	14,34
tlenu i azotu.	—	—
kwasu węglanego . . .	—	3,78
	100,00	100,00

Korzyści metody White'a leżą nietylko w tém, że otrzymany gaz zawiera znacznie więcéj wodoru, a znacznie mniéj tlenku węgla i gazu błotnego, jak zwykły gaz węglany, lecz głównie w tém, iż istotniéj wypada ich szukać w mechanicznem działaniu produktów rozkładu wody. Te bowiem przechodząc przez retorty naładowane węglem kanelskim, szybko unoszą wytworzone w retortach gazy palące się silném światłem. Inaczéj zaś te gazy ulegałyby w retortach rozkładowi i obficie wydzielałyby węgiel, gdy tymczasem znajdując się rozproszone śród strumienia gazu wodnego, łatwiéj mogą dyffundować i stale przyłączać się do składników oświetlających. Doświadczenia Frankland a okazały następujące korzyści wodoronawęglania: *a*) proces ten można wprowadzić we wszystkich fabrykach gazowych bez szczególnych trudności i kosztów, *b*) wydajność gazu podnosi się o 46 do 290

proc. *c*) natężenie światła zwiększa się o 14—108 proc. *d*) wytwarzanie smoły zmniejsza się, ponieważ dobra jéj część przechodzi na gaz; *e*) gorąco i tworzenie się kwasu węglanego w płomieniach zmniejsza się, ponieważ gaz zawiera więcéj wodoru a mniéj węgla.

Gaz wodny Leprince'a 2) Postępowanie przy otrzymywaniu gazu wodnego Leprince'a jest niczém innem jak tylko mało zmienioną metodą W h i t e' a. Ta odmiana polega na tém, że używa się retort podzielonych dwoma poprzecznemi ścianami na trzy działy, w których odbywają się obiedwie fazy tego procesu, t. j. rozkład wody koksem i nawęglanie gazu wodnego lotnemi produktami z węgla kamiennego (*Backkohle*). Gaz mixte Leprince znalazł już zastosowanie, jak np. w fabryce sukna S i m o n i s' a w Verviers, w hutach cynkowych w Vieille-Montagne w Belgii, a szczególniéj do oświetlania Mastrichtu i niektórych miejscowości Liege.

Gaz Isoard'a. 3) Postępowanie I s o a r d' a wspomnimy tu tylko pobieżnie; polega ono głównie na tém, że rozkład wody odbywa się tu nie zapomocą węgli jak przy metodach W h i t e' a, S e l l i g u e i L e p r i n c e' a, lecz przy pomocy smoły.

Gaz Baldamus i Grüne'go. 4) Według metody B a l d a m u s a i G r ü n e g o patentowanéj w Niemczech na firmę S c h ö f f e r i W a l c k e r, rozkład wody i węglowodorów odbywa się współcześnie i w téj saméj przestrzeni tak, iż wodór pochodzący z wody nie wydziela się w stanie wolnym, lecz w połączeniu z węglem, jako węglowodor świecący. Materyjał (węgiel brunatny, torf, węgiel szyfrowy) zostaje tu całkowicie wyzyskanym, bez wytwarzania produktów pobocznych, a to tym sposobem, że te materyjały bezpośrednio przemieniają się w gazy, gdy produkty smołowe z jednocześnie wytworzonym gazem wodnym wytwarzają ten gaz w o d o w ę g l a n y (*Hydrocarbongas*, jak go chcą wynalazcy nazywać).

Gaz nawęglany. 5) G a z n a w ę g l a n y. Postępowanie K i r k h a m a i innych polega na tém, że zwykły gaz wodny po prostu przez napojenie parami płynnych węglowodorów (benzol, fotogen, nafta) przemienia się na gaz oświetlający. To ostatnie uskutecznia się albo w fabryce gazu albo co nierównie odpowiedniéj na miejscu jego konsumcyi. Z pomiędzy licznych przyrządów jakie projektowano do nawęglania (karburowania albo karbonizowania) gazu, żaden nie znalazł dalszego rozpowszechnienia pomimo świetnych rezultatów jakie w początkach pokazywać zwykły. Trudności w zaopatrywaniu się dokładnie odpowiedniemi materyjałami, nierównomierność wpływu ich na siłę świecenia i inne przeszkody na wielu miejscach, powstrzymały wprowadzenie nawęglania gazów samo przez się nie dających jasnych płomieni. Co się zaś tyczy ilości płynnych węglowodorów, jakie są potrzebne do nadania nie świecącym palnym gazom siły świecenia, to aby uniknąć śledzeń, podajemy tu, że gdyby do nawęglania chciano używać np. benzolu (C_6H_6), to na

$$1000 \text{ stóp kub. gazu potrzeba} \begin{cases} \text{przy } 0^0\text{—}2342 \text{ grm.} \\ \text{„ } 15^0\text{—}5694 \text{ „} \end{cases} \text{benzolu}$$

aby przez nasycenie jego parami nadać nieświecącemu gazowi, pożądaną siłę świecenia. Nawęglanie zaś zwyczajnego gazu oświetlającego t. j. właściwie polepszanie go za pomocą par lotnych olejów, zawierających wiele węgla (jak np. n a f t y d o n a w ę g l a n i a *Carburirungsnaphta* otrzymywanéj przy wyrobie olejów smołowych) zaprowadzono już w nieobliczonych miejscowościach w Anglii w domach prywatnych i fabrykach (według G. L u n g e' g o) i takowe ciągle coraz bardziéj się rozpowszechnia.

Gaz powietrzny. 6) Jako dodatek do poprzednio podanych metod zamiany gazu wodnego przez nasycanie parami płynnych węglowodorów na gaz oświetlający, wypada tu wspomnieć o metodzie L o n b o t t o m' a, która polega na wyrobie

gazu oświetlającego ze zwykłego powietrza atmosferycznego, uwolnionego od kwasu węglanego i pary wodnéj. Doświadczenie okazało, że zwyczajne powietrze przesycone parami benzynowemi, także można używać jako gaz oświetlający, tylko potrzeba żeby otwory palników były szerokie a wypływ gazu powolny. Ze zwyczajnych palników o wązkich otworkach płomień jest mały i bardzo słabo świecący i przy szybszym wypływie zaś, skutkiem chłodzącego działania powietrza wkrótce gaśnie. Aparaty do przygotowywania gazu powietrznego przygotowywali między innymi A. Marcus, Mille, Müller i Methei i t. d. [1]).

Gaz olejny, tłuszczowy i żywiczny.

V. Gaz olejny. Tłuszcze należą do ciał, z których można otrzymywać najlepszy i najczystszy gaz oświetlający. Skutkiem swojego składu wydają przy suchéj destylacyi głównie etylen (C_2H_4), albo co prawie na to samo wychodzi, mięszaninę wodoru i gazu błotnego z parami płynnych węglowodorów, któréj siła światła dorównywa sile światła etylenowego. Lefort znalazł dla

oleju rzepakowego	skład	$C_{10}H_{18}O_2$
„ oliwnego	„	$C_{16}H_{32}O_2$
„ makowego	„	
„ lnianego	„	$C_{15}H_{26}O_2$
„ konopnego	„	$C_{11}H_{22}O_2$

oleje te wytwarzają bardzo mało kwasu węglanego, a nie siarkowodoru i z tego powodu nie wymagają żadnego oczyszczania, a nakoniec nie pozostawiają tak dobrze jakby żadnéj pozostałości węglowéj. Ponieważ nadto gaz olejny posiada znacznie większą siłę świecenia, ztąd przyrząd do otrzymywania gazu olejnego jest znacznie prostszym; do tegoż samego oświetlania potrzeba mniejszych gazometrów i unika się tego tak uciążliwego i wymagającego nieprzerwanego doglądu oczyszczania wapnowego. Otrzymywanie tego gazu połączone też jest z wytwarzaniem nie tak nieprzyjemnego zapachu i ztąd można je przedsiębrać na każdém miejscu i dlatego nadaje się wybornie dla małych zakładów. Pomimo swoich niezaprzeczonych zalet, gaz olejny z powodu swéj drogości, wszędzie musiał ustąpić gazowi węglowemu. Ciężar wł. gazu olejnego wynosi średnio 0,76—0,90; lecz może podnosić się aż do 1,1. Według wiadomych danych, 1 funt celny oleju siemieniowego (lnianego) wydaje 22—26 stóp kubicznych gazu, co odpowiada 90—96 procentom ciężaru oleju. I. Pintsehr w Berlinie przygotowuje zgęszczany gaz olejowy, który wedle dokładnych doniesień D-ra Tieftrunka (w Berlinie) nadaje się wybornie do oświetlania wagonów kolejowych i znalazł już zastosowanie w salonowych wagonach cesarskich.

Suinter.

Suinter (*Suintergas*) ściśle łączy się co do natury swéj z gazem olejnym. Suinter otrzymuje się z mydlin przędzalnianych i otrzymywanych przy odtłuszczaniu jedwabiu. W przędzalniach Augsburgskich i Mühlhauzeńskich woda wypływająca z kadzi do mycia a zawierająca wypociny wełniane i zużyte mydło [2]) ścieka do cysterny i tam zmięszana mlékiem wapiennem pozostaje przez 12 godzin. Przez ten czas tworzy się osad, który po spuszczeniu stojącéj nad nim klarownéj cieczy przecedza się przez grube płótno. Zanieczyszczenia jak włosy, piasek i t. d. pozostają na płótnie a ciecz

[1]) Porównaj R. Wagnera Jahresbericht d. Chem. Technologie 1866, 701; 1868, 763 i 765.

[2]) W Rheims pierwszą wodę po wymyciu, niezawierającą jeszcze nic mydła a tylko pot wełniany *(suintate de potasse)* przerabiają na potasz i na gaz (porówn. Tom I), jakkolwiek świeżo (Havrez) proponowano przerabianie potu wełnianego nietylko na potasz lecz i na żółty cyjanek potasu, albowiem zawiera wiele azotu.

odcedzona dostaje się do piwnic i tam po 6—8 dniach gęstnieje na brejowatą masę, którą pokrajaną szpadlem na kawałki, wielkości połowy cegły, suszy się na trzonach odpowiednich pieców. Wysuszone kawałki poddają się suchéj destylacyi i tym sposobem otrzymuje się gaz, którego nie potrzeba już oczyszczać, a który trzy razy jaśniéj się pali, aniżeli otrzymywany z dobrych węgli kamiennych. Mydliny z jednéj przędzalni (*Kammgarnspinnerei*) o 20,000 wrzecion, traktowane sposobem powyżéj opisanym, wydają dziennie około 500 kilogrm. wysuszonéj massy (zwanéj suintrem), jeden zaś kilogram téj ostatniej wydaje 210 litrów gazu. Rocznie przecięciowo otrzymuje się 150,000 kilgrm. suintru, z którego przy regularném prowadzeniu można otrzymać 31,500,000 litrów gazu. Jeden płomień w ciągu godziny zużywa 35 litrów gazu, ztąd podaną powyżéj ilością możnaby zasilać 750 płomieni gazowych przez 1,200 godzin; ponieważ zaś przędzalnia o dwudziestu tysiącach wrzecion do swego oświetlenia potrzebuje tylko 500 płomieni, ztąd pozostaje jeszcze do zbycia 250 płomieni t. j. 50,000 kilgrm. suintru. W Augsburgu 1 centr.=50 kilgrm. téj massy płacą po $2^1/_2$—3 flr. połud. niem. w Mühlhausen po 9—10 fran.

Gaz szyfrowy i naftowy. VI. G a z s z y f r o w y i naftowy. Łupek liasowy (*Posidonienschiefer*) z okolic Reutlingen w Wirtembergskiém, poddany suchéj destylacyi wydaje około 3 proc. smoły, z któréj przez destylacyją otrzymują tak zwany olej s z y f r o w y albo ł u p k o w y; z powodu jednak iż taki olej zawiera niemałe ilości siarki, nie jest dobrym do lamp a przeciwnie jest wybornym materyjałem do wyrobu gazu. Według H a a s' a 1 centnar takiego oleju (*Schiefergasöl*) wartości 10 flr. wydaje około 1300 stóp kub. ang. gazu, tak iż 1000 stóp kub. tego gazu, włącznie z paliwem ($^1/_{12}$ sąga drzewa) i robotą wypada na 10 flr., co stosunkowo do wysokiéj siły jego światła jest bardzo tanio.

W. R e i s s i g przy rozbieraniu (1862 r.) gazu szyfrowego z Reutlingen znalazł [1]).

węglowodorów ciężkich . .	25,30
gazu błotnego (metanu). .	64,80
tlenku węgla	6,65
wodoru	3,05
kwasu węglanego	0,20
tlenu i azotu	ślady
	100,00

Z doświadczeń, które robiono w Stuttgardzie nad oznaczeniem natężenia światła gazu szyfrowego, okazało się, że takowe jest 2,5—3,5 razy silniejsze od natężenia światła zwyczajnego gazu węglowego.

Gaz naftowy. O l e j s k a l n y od kilkunastu lat również zastosowano do wyrobu gazu oświetlającego. Przygotowywanie gazu naftowego bywa dwojakie: albo tylko olej skalny zamienia się na gaz, albo téż ten ostatni mięsza się z gazem wodnym (to ostatnie postępowanie sprowadza się znowu do pewnego rodzaju nawęglania gazu wodnego).

Według metody T h o m p s o n' a i H i n d' a (1862), gaz otrzymany przez destylacyją oleju skalnego po nad rozpaloną blachą żelazną lub cegłą, mięsza się z gazem wodnym, otrzymanym działaniem pary wodnéj na węgiel rozżarzony. Taką mięszaninę gazów przemywa się kwasem solnym a następnie przepuszcza przez szereg oczyszczalników, tak iż do gazometru dostaje się gaz czysty i bez zapachu. Przyrząd do rozkładania oleju skalnego składa się z retorty żelaznej osa-

[1]) W Tübingen, idąc za radą D o r n' a poczęto używać gazu szyfrowego do ogrzewania.

dzonéj na odpowiednim ruszcie, a do przykrywy téj retorty przymocowany jest próżny cylinder, napełniony koksem lub węglem drzewnym. Między ścianami cylindra i retorty leżą spiralnie zwinięte blachy żelazne otaczające cylinder. Przez przykrywę retorty przechodzą dwie rury, z których jedna doprowadza do retorty surowy olej skalny, a druga parę wodną; pierwsza łączy się ze szparą zawierającą blaszaną spiralną; (ta szpara otwiera się do górnego końca cylindra), druga przechodzi przez tę szparę i otwiera się do dolnéj części cylindra. Tym sposobem olej skalny przechodząc przez rozpaloną wężownicę rozkłada się na gaz, a para wodna spotykając się z rozpalonemi węglami wydaje gaz wodny. Nakoniec trzecia rura, mięszaninę obu gazów prowadzi z górnéj części przyrządu do oczyszczalników. Jeżeli gazować sam olej skalny bez domięszywania gazu wodnego, to z 1 centr. oleju pensylwańskiego otrzymuje się 1590 stóp kub. gazu. Według B o l l e y' a skład gazu naftowego czystego jest następujący:

	I.	II.
ciężkich węglowodorów	31,6	33,4
gazu błotnego . . .	45,7	40,0
wodoru	32,7	26,0
	100,0	99,4

H. H i r z e l otrzymuje gaz z najtrudniéj płynnych części pozostałości otrzymywanych przy rafinowaniu oleju skalnego, lub téż z samego oleju skalnego. Przyrząd H i r z l a, który zresztą znalazł już obszerne zastosowanie w Niemczech, Austryi, Rossyi i innych krajach, i nadaje się szczególniéj do wyrabiania gazu dla fabryk, koszar, szpitali, dworców kolejowych, laboratoriów i t. p., wydaje gaz niepotrzebujący żadnego oczyszczenia i przechodzący wszystkie inne gatunki gazu pod względem swojego światła.

Ustawienie i prowadzenie przyrządu H i r z l a łatwo możemy zrozumieć przy pomocy fig 312. *D* oznacza zbiornik z kutego żelaza, napełniony olejem skalnym lub pozostałościami naftowemi. W tym zbiorniku znajduje się pompa ssąco-tłocząca *E*, któréj kolba napełnia się olejem skalnym przez nakręcanie przyrządu zegarowego. Skoro retorta rozgrzaną została do czerwoności, obciąża się kolbę ciężarami i puszcza w ruch wahadło przyrządu zegarowego; skutkiem tego odwija się sznur z walca zegarowego i powoli opuszcza obciążoną kolbę, która tym sposobem cisnąc na olej skalny, zawarty w zbiorniku, wytłacza go regularnym strumieniem przez rurę *i* do retorty. Tam olej skalny natychmiast się gazuje, a wytworzone gazy przez głowę retorty *a* wstępują do rury *d* a ztamtąd do odbieralnika *B*, zgęszczalnika *C* napełnionego cegłą paloną i wreszcie przez rurę *f* dostają się do gazozbioru. W odbieralniku *B* znajduje się olejna klapa hydrauliczna, która przeszkadza wracaniu się gazów z gazozbioru do retorty. Aby poziom zamknięcia olejnego był ciągle tym samym i aby ani odbieralnik ani kondensator nie przepełniły się olejem, jaki gaz osadza w miarę swego stygnięcia, u spodu zagęszczalnika znajduje się rurka *e* zgięta w *U*, przez którą odpływa nadmiar oleju i napowrót zostaje zużytym w zbiorniku. W środku rury *d* znajduje się rurka *b* średnicy zaledwie 1½ cent. komunikuiąca z zawieszonym na ścianie manometrem, przeznaczonym do mierzenia ciśnienia w retorcie podczas wyrobu gazu (takowe zwykle wynosi od 8—12 centimetrów ciśnienia wody). Górna część zgęszczalnika, zamknięta pokrywą o hydraulicznem wodném zamknięciu, napełnia się jakiém porowatém ciałem, jak np. kawałkami koksu lub cegły. Prowadzenie całego przyrządu jest w najwyższym stopniu prostém, zupełnie bezpiecznem i można je powierzyć każdemu pojętnemu robotnikowi. Przy regularném prowadzeniu zegar idzie około 1-éj godziny, a przez nakręcenie go i podniesienie tym sposobem tłoka, naciąga się do zbiornika tyle oleju skalnego lub odpadków naftowych, iż otrzymuje się z nich około

200 stóp kubicznych gazu. Jeżeli przyrząd czyścić przynajmniéj raz na 5—6 tygodni, to niepotrzeba się obawiać żadnego zatkania rur, które zresztą z łatwością można poznać na manometrze, po podnoszeniu się pokrywy zgęszczalnika, lub wreszcie po ustaniu regularnego biegu przyrządu zegarowego. Nadto po 12 razowém używaniu, dobrze jest otworzyć drzwi retorty i zapomocą ostrego haka żelaznego wygarnąć koks osadzony na jéj dnie. Gaz otrzymany przy pomocy tego przyrządu jest najczystszym, jaki w ogóle na większą skalę można otrzymywać, albowiem składa się z samych węglowodorów, które nie skraplają się nawet przy największym mrozie zimowym, ani też zagęszczają się choćby pod mocném ciśnieniém i przy bardzo wielkiém rozgałęzieniu rur i dają się przechowywać bez zmiany i utraty siły świecenia. Gaz naftowy nie osadza w rurach żadnych olejów, jest zupełnie wolny od kwasu węglanego, połączeń siarkowych i amonowych i z tego powodu bez dalszego oczyszczania można go odrazu zbierać w gazometrze.

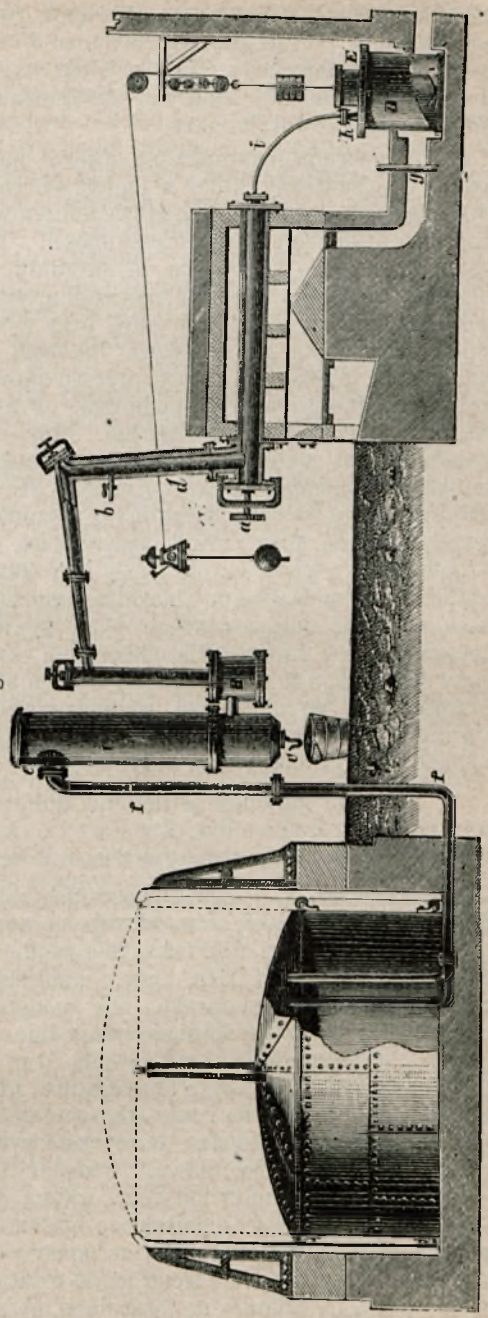


Fig. 312.

Gaz naftowy ma ciężar właś. 0,69 i składa się głównie z acetylenu (C_2H_2) i wodoru. Do palenia gazu naftowego można używać tylko palników, które zużywają $^1/_4$, $^1/_2$, $^3/_4$—1 a najwyżéj do 2 stóp kub. gazu na godzinę. Za pomocą powyżéj opisanego przyrządu Hirzla otrzymuje się w ciągu godziny około 200 stóp kub. gazu równoważnych z 1000 stóp kub. gazu węglowego.

Niektóre fabryki za radą L. Ramdhora (1866) wyrabiają tak zwany gaz kreozotowy z fenylatu sodowego (*Kreosot-Natron*), pozostającego w znacznych ilościach jako odpadki przy wyrobie parafiny i olejów mineralnych.

Gaz żywiczny.

VII. Gaz żywiczny. Jeżeli mięszaninę olejku terpentynowego i różnych żywic, znaną pod nazwą terpentyny, poddać destylacyi, to pozo-

staje kalafonia składająca się głównie z dwóch kwasów jednakowego składu procentowego, t. j. $C_{20}H_{30}O_2$, a różnych co do natury, t. j. kwasu sylwinowego i pininowego. Kalafonię tedy jako produkt tani i przychodzący do Europy w wielkich ilościach z Północnéj Ameryki, zastosowano chwilowo w Anglii i innych krajach kontynentu, do wyrobu gazu.

Przy swoim rozkładzie na gorąco, kalafonia przechodzi na ciecz oleistą, tak zwany olej żywiczny, który w temperaturze czerwoności przechodzi na gaz. Olej żywiczny jest ciałem bardzo złożoném i zawiera składniki, które ulatniają się już znacznie niżéj temperatury czerwoności. To jest bardzo niekorzystném dla wyrobu gazu żywicznego, albowiem te składniki po swojém wydzieleniu się, natychmiast ulatniają się i to znacznie pierwéj zanim ogrzeją się do temperatury potrzebnéj do ich przemiany na gaz. Ztąd jeżeli przy wyrobie gazu żywicznego, olej żywiczny ma się tworzyć w jak największych ilościach, to potrzeba produkty rozkładu żywic przepędzać przez kilka retort, przezco znowu koszta ogrzewania i urządzenia całego przyrządu ogromnie się podnoszą. Przy używaniu zaś jednéj retorty otrzymuje się znaczne ilości oleju żywicznego. Inna niedogodność téj metody leży w tém, że kalafonia jest ciałem stałém i dla pewnego i regularnego napełniania retorty potrzeba go zamieniać na ciało płynne. Przy niektórych przyrządach do wyrobu gazu żywicznego odbywa się to przez rozpuszczanie żywicy w oleju żywicznym lub terpentynowym, przy innych przyrządach poprostu stopioną żywicę dopuszczają kroplami do retorty zawierającéj kawałki koksu. Wytworzone lotne produkty najpierw prowadzą się do zbiornika studzonego zimną wodą, w którym strąca się większa część nierozłożonego oleju żywicznego. Następnie gaz przechodzi do zgęszczalnika a ztamtąd dla oddzielenia kwasu węglanego do płuczki z roztworem sody żrącéj; 100 funtów kalafonii wydaje około 1300 stóp kub. (ang.) gazu. Przez zastosowanie wyrobu gazu wodnego, według metody W h i t e'a i F r a n k l a n d a do żywic, otrzymuje się wydatek daleko większy. Pomimo tego już nigdzie nie wyrabiają gazu żywicznego.

VIII. Do sposobów oświetlania dołączają się jeszcze: ś w i a t ł o w a p i e n n e czyli D r u m o n d a, ś w i a t ł o k a r b o x y g e n o w e czyli t l e n o w ę g l o w e, m a g n e z y o w e i e l e k t r y c z n e.

Światło Drumonda. Jeżeli mięszaninę złożoną z dwóch objętości wodoru i jednéj objętości tlenu zapalić, to wywiązuje się ogromnie wysoka temteratura, następuje gwałtowny wybuch i ztąd taką mięszaninę nazywają gazem piorunującym. Jeżeli zaś tak wodór jak i tlen mamy zamknięte w oddzielnych naczyniach, z których wypuszczamy je w ten sposób, aby wodór z tlenem mięszając się i spalając się zawsze znajdował się do niego względnie objętości jak dwa do jednego, to otrzymujemy tym sposobem tak zwaną d m u c h a w k ę t l e n o - w o d o r n ą (*Hydro-Oxygen-Gebläse*), a temperatura płomienia téj dmuchawki ma sięgać do 8000° i dlatego platyna i wszystkie metale z łatwością się topią przed nią. Zamiast wodoru, z korzyścią można tu używać zwykle gazu do oświetlania, jednakże temperatura jest wtedy nieco niższą. Płomień tlenowodorny świeci bardzo słabo, jeżeli, jednak puścić go na cylinderek z wapna świeżo wypalonego, to wapno rozgrzewa się tak silnie, iż świeci niebieskawo białém światłem, którego blasku oko znieść nie może. Myśl oświetlania miast za pomocą takiego światła okazała się niewykonalną, również wysoka cena tlenu aż do ostatnich czasów przeszkadzała zastosowania tego światła na sygnały na latarniach morskich; przeciwnie zaś, często używają go do publicznego pokazywania obrazów niknących, preparatów mikroskopijnych, do chromatropów, latarni magicznych i t. d.. Podczas ostatniéj wojny Amerykańskiéj odgrywało to światło wielką rolę przy obleganiu niektórych fortów. Światło

wodorotlenowe czyli D r u m o n d a, albo wapienne nazywają jeszcze światłem syderowém (*Sidera-Licht*) [1]).

Oświetlanie Tessie du Motay. Od kilku lat wiele narobiło hałasu oświetlanie za pomocą mięszaniny wodoru z tlenem, podane przez T e s s i é d u M o t a y z Metz. Jednakże pomimo wszystkich reklam, nigdzie nie udało się temu światłu na dłużéj utrzymać. T e s s i e używa albo gazu wodnego (mięszaniny wodoru z tlenkiem węgla), albo wodoru, albo wreszcie zwykłego gazu oświetlającego, które w chwili swego palenia się mięszają się z odpowiednio regulowanym strumieniem tlenu. Płomień z téj mięszaniny puszcza się na cylinderek z magnezyi (światło magnezyjowe) lub ziemi cyrkonowéj (światło cyrkonowe) i tym sposobem podobnie jak przy świetle D r u m o n d a otrzymuje się pożądane światło. Potrzebny do tego tlen na większą skalę otrzymuje się albo przez rozkład par kwasu siarczanego, albo przez rozkład manganianu sodu parą wodną, albo wreszcie z tlenochlorku miedzi. W nowszych czasach (1870) T e s s i e odmienił swoją metodę w ten sposób że tlen przeprowadza przez ciecz (np. roztwór naftalinu w ligroinie lub naftcie z węgla kamiennego), która przy swojém spaleniu się wydziela ciało silnie świecące.

Światło karboxygenowe. Ś w i a t ł e m k a r b o x y g e n o w é m albo t l e n o w ę g l o w é m nazywają takie, które powstaje przez palenie właściwego oleju (zwanego karbolinem), w lampie w ten sposób zbudowanéj (P h i l i p p's *Carboxygen-Lampe*), że karbolin dostaje się do płomienia za pomocą knota, a tlen wchodzi w płomień w kierunku poziomym. To światło szczególniéj ma być odpowiedniém do oświetlania z wysokości przy użyciu reflektora.

Światło magnezowe. Silne światło jakie występuje przy paleniu się magnezu i znane jest pod nazwą ś w i a t ł a m a g n o w e g o albo m a g n e z o w e g o, znalazło ważne zastosowanie do fotografii. Lampy magnowe przedstawione na wystawie paryzkiéj r. 1867 w ogólności dzielą się na dwie gruppy, t. j. do pierwszéj należą lampy urządzone do palenia drutu magnowego, do drugiéj—do pyłu magnowego. W obu jednak razach dopiero płomień spirytusowy zabezpiecza od przed-

---

[1]) Według „*Journal of Gaslighting*“ (1869 r.), angielskie ministeryjum wojny zadecydowało używać światła wapiennego zamiast światła gazowego w stajniach i koszarach wojskowych, skoro z doświadczeń nabrano pewności, że takowe tyle przynosi pożytku co i światło gazowe a mniéj kosztuje. Doświadczenia robiono w części nad zatoką „*The Queen's Barrack*“ w części w rogu jednego skrzydła koszarowego, w części w salach koszarowych. Na postumencie wysokim na 6 metrów znajdował się przyrząd do świecenia i zwierciadło wklęsłe. Po zapaleniu lampy D r u m o n d a i zwróceniu zwierciadła na dziedziniec, ten ostatni był tak silnie oświeconym, jak gdyby słońcem w południe, a na odległości 100 yardów od lampy można było czytać najdelikatniejsze pismo. Na końcu rogu koszar założono mniejsze światło, które otoczone kulą szklanną, było tak silném, iż w odległości 30 yardów można było znaleźć na ziemi śpilkę. Przyrząd ustawiony w sali był jeszcze mniejszy a oświetlał salę jaśniéj jak to zwykle miało miejsce przy pomocy gazu. Według H. V o g e l'a (1871), światło wapienne w Stanach Zjednoczonych odgrywa wielką rolę przy latarni czarnoksięzkiéj. Ten przyrząd który w Niemczech i u nas co najwyżéj bywa uważany jak zabawka optyczna, w Ameryce jest ważnym środkiem pomocniczym przy wykładach. A mianowicie naukowe lub techniczne rysunki, małych rozmiarów, odciskają się na przezroczystych tabliczkach gelatynowych albo według nich przygotowują fotografie na szkle, które następnie 100 razy powiększone latarką czarnoksięzką, dają nierównie lepszy obraz aniżeli wszystkie nasze rysunki ścienne, często bardzo niedokładnie przygotowywane. Małe szkice doręcznie narysowane na gelatynie lub drzeworyty wyjęte z dzieł naukowych i t. p., tym sposobem z łatwością można pokazywać większemu kołu słuchaczy. Tego urządzenia można także używać i we dnie, skoro tylko światło dzienne za pomocą zasłon zostanie przyćmioném. Téj metody amerykańskiéj z największém powodzeniem używałem podczas szeregu tegorocznych moich wykładów publicznych w sali ratuszowéj we Lwowie i mówiąc o analizie spektralnéj pokazałem całą massę najrozmaitszych rysunków i tablic, jakich zresztą żadną inną drogą nie mógłbym równie dobrze uprzystępnić licznym moim słuchaczom. *I. Gr.*

wczesnego gaśnięcia lampy. W pierwszych lampach wstęgowaty drut (rzadko okrągły) zostaje wpychany w płomień za pomocą przyrządu zegarowego, regulowanego wiatraczkiem. W drugiego rodzaju lampach magnowych, proszek magnowy ze zbiornika umieszczonego po nad płomieniem spirytusowym po otworzeniu kruczka spada w ten płomień. Używany do tego proszek magnowy mięsza się z dwoma częściami delikatnego piasku, aby przez to umożebnić całkowite spalanie się magnu.

Zdaje się że podczas wojny Anglii z Abisyniją (1868), światło magnowe miało obszerne zastosowanie, a przynajmniéj u Mr. Mellor'a dyrektora *Magnesium-Metal-Company* w Manchester obstalowano kilka centnarów magnu.

Światło Chatam'a. Światłem Chatama nazywają w Anglii jakiekolwiek światło wzmocnione przez wdmuchiwanie żywic albo mięszaniny żywic i sproszkowanego magnu. Tego światła z korzyścią można używać do celów telegraficznych i na sygnały nocne.

Światło elektryczne. Światło elektryczne wprawdzie nie znalazło jeszcze ogólniejszego zastosowania, jednakże pod każdym względem zasługuje na uwagę. Wiadomo że pojawia się silne wywiązywanie się światła i ciepła przy wyładowywaniu bateryi galwanicznéj, albo jeżeli strumienie elektryczne wzbudzone za pomocą magnetoelektrycznéj maszyny Siemensa, przepuszczać przez naprzeciw siebie ustawione kawałki węgla. Wtedy końce ich rozgrzewają się do białości i świecą olśniewającém białém światłem. Skoro strumień jest już w biegu, można kawałki węgla od siebie oddalić a wtedy skutkiem przeskakiwania cząsteczek węgla z jednego pręcika węglowego na drugi, otrzymujemy pyszne zjawisko łuku elektrycznego. Przed niedawnym czasem Jacobi w Petersburgu z Argeraud z Paryża robił interesujące doświadczenia nad oświetlaniem ulic za pomocą światła elektrycznego. Z wieży admiralicyi oświetlano od 7—10 godziny wieczorem 3 największe ulice Petersburga t. j. Newskij Prospekt, Grochową ulicę i Woznesenskij Prospekt. Samo światło było tak jasném, że oko nie mogło go znosić nawet przez kilka sekund a pomimo że powietrze było zupełnie czyste a noc była jasna gwiaździsta, stojąc z boku światła widziano rozchodzące się z niego promienie tak jak gdyby światło słoneczne przez mały otworek wpadało do ciemnego pokoju. Światło latarni gazowych wyglądało czerwono i kopcąco. Bateryja do tego światła składała się ze 185 elementów Bunzena. Takie światło z bateryi Bunzenowskiéj, zwane także elektrycznem światłem węglowém coraz częściéj bywa używaném i to na bardzo wielką skalę. I tak np. w r. 1854 w Rouen przy budowie Napoleon-Dock, całemi miesiącami pracowało 800 robotników przy oświetleniu elektryczném przez 3—4 godzin wieczorem. Robotnicy oddaleni byli przeszło na 100 metrów od lampy; bateryja do tego składała się ze 100 większych elementów Bunzena, a koszt wynosił 38,08 frnc. na wieczór, t. j. po $4^3/_4$ centimów na jednego robotnika. Światło zatém wypadało bardzo tanio, gdy z drugiéj strony praca odbywała się bez żadnego niebezpieczeństwa i z taką regularnością, jak tego nie możnaby było osiągnąć przy żadném innem oświetlaniu. U nas przy budowie mostu żelaznego na Wiśle pod Warszawą, również używano tego światła. W roku 1871 budowę parlamentu niemieckiego przy ulicy Lipskiéj w Berlinie prowadzono nocną porą, głównie przy pomocy światła elektrycznego z dwóch bateryj, z których jedna składała się z 200 elementów a druga z 80. W nowszych czasach używają światła elektrycznego do oświetlania latarni morskich, jak np. na Cap La Heve pod Havrem, przy iluminacyach, w teatrach, do przedstawień optycznych (Chromatropy, *Dissolving views*, pokazywanie przedmiotów mikroskopowych, megaskop i. t. p.) do oświetlania publicznych ogrodów w Berlinie, Wiedniu, Paryżu, Londynie i innych wielkich miastach, do oświetlania zakładów przemysłowych jak np. w łomach szyf-

ru w Augers. Także nie bez rezultatów próbowano zastosowania światła elektrycznego do fotografii (np. w zakładzie Reliefdruck Goupil i comp. w Asnières pod Paryżem). Daléj używano światła elektrycznego pod wodą do łapania ryb, zbierania korali, gąbek i pereł. Za pomocą przyrządu wynalezionego przez rossyjskiego podpułkownika Weyde'go, można oświetlać morze aż do jego ostatnich głębin, co jest bardzo ważném dla celów militarnych, jak to już okazała wojna Francuzko-Niemiecka, w któréj okręty francuzkie przeznaczone do operowania na brzegach morza Niemieckiego i Baltyckiego opatrzone były takiemi przyrządami. Daléj przyrząd Weydego okazał się bardzo użytecznym przy wydobywaniu zatopionych okrętów i towarów. Przy oblężeniu Paryża (1870—1871) często w fortach używano światła elektrycznego do rekognoskowania wojsk niemieckich. W północnéj Hiszpanii z korzyścią zastosowano oświetlania elektrycznego do budowy dróg żelaznych, kiedy z powodu zbyt wielkich upałów musiano takowe prowadzić nocną porą (1862 i 1863 r.) [1]).

Porównawcze zestawienie natężenia światła z używańszych materyjałów do oświetlania.

Rodzaj materyjałów	zużywanie się materyjału w ciągu 1 godziny, wyrażone w gramach	ilość światła (świeca woskowa=100)	Jasność 10 grm. materyjału	Natężenie światła, jeżeli natężenie świécy woskowéj oznacza 100
wosk	9,02	102,0	111,02	100
kw. stearynowy . . .	9,94	95,5	96,03	84
olbrot	8,87	108,3	123,16	108
łój	8,87	90,25	101,70	90
parafina nr. 1. . . .	8,83	—	189,87	83
parafina nr. 2. . . .	8,49	—	94,65	123
olej rzepakowy (w lampie sprężynowéj) . .	40,69	69,4	170,07	159
olej rzepakowy w lampie kuchennéj . . .	7,33	45,67	62,30	55
olej rzepakowy w lampie flaszeczkowéj bez szkła ciągowego . .	9,86	114,1	115,80	102
fotogen	20,02	—	149,03	131
olej solarowy	26,82	—	225,64	199
nafta	15,60	—	174,40	180
nafta	8,90	—	186,1	195

[1]) Elektromagnetyczna maszyna Siemens'a (1867), prawdopodobnie odegra ważną rolę na polu oświetlania elektrycznością, albowiem w niéj praca mechaniczna przemienia się na elektryczność. Tym sposobem za pomocą téj maszyny można wszędzie z łatwością i tanim i wygodnym sposobem otrzymywać strumienie elektryczne nieograniczonéj siły, skoro tylko mamy do rozporządzenia odpowiednią pracę mechaniczną. Mówią że polecono już nawet Siemensowi oświetlać elektrycznością daléj leżące niebezpieczne miejsca, rozprószone na około brzegów szkockich. Do przyrządów umieszczonych na tych punktach, elektryczność można doprowadzać za pomocą lin podwodnych. Wypadki otrzymane z doświadczeń robionych d. 2 marca 1867 r. w Burlington-House z maszyną Siemens'a (wprawioną w ruch maszyną parową o sile 8 koni) dały pole do wielkich nadziei względem zastosowania téj maszyny do oświetlania, do galwanotechniki, rozkładu wody, otrzymywania ozonu, do prowadzenia wielkich blicharni i t. d.

Według doświadczeń Frankland a i innych (1868), następujące ilości materyjałów wydają światło jednakowego natężenia (naturalnie w jednakowych warunkach).

Olej parafinowy t. j. solarowy z Bogheadkohle .	4,53 litr.
Nafta amerykańska nr. 1	5,70 „
Nafta amerykańska nr. 2	5,88 „
Olej solarowy (od B. Hübnera z Zeitz) . .	5,23 „
Świece parafinowe (z parafiny naftowéj) . . .	8,42 kilogr.
„ „ (z parafiny z węgli brunatn).	9,35 „
„ olbrotowe	10,37 „
„ woskowe.	11,95 „
„ stearynowe	12,50 „
„ łojowe	16,30 „

Parafina i olej solarowy.

Parafinę odkrył Karol baron v. Reichenbach (w Blansku na Morawach, zmarły w Lipsku dnia 19 stycznia 1869 r.) w r. 1830 zajmując się poszukiwaniem produktów suchéj destylacyi drzewa a mianowicie smoły z drzewa bukowego.

Nazwa parafiny pochodzi od *parum* mało i *affinis* powinowaty, dla oznaczenia że z innemi ciałami nie łączy się. Parafina nie rozkłada się działaniem kwasów ani alkaliów a częściowo tylko pod działaniem wyższéj temperatury. Następnie znaleziono, że parafina tworzy się także przez destylacyją torfu, węgla brunatnego, *Bogheadkohle* (lecz nie z właściwego węgla kamiennego) i t. d. A. Reese w r. 1849 był pierwszym. który otrzymywał parafinę przez suchą destylacyją torfu.

Parafina występuje także w naturze w bardzo wielkich ilościach a mianowicie: 1) w oleju skalnym w ilościach od 6—40 proc., 2) w wosku ziemnym (*Neftgil* albo *Nefte-degil*) czyli ozokerycie obficie występującym w Galicyi (mianowicie w Borysławiu), przeszło do 40 proc. parafiny; 3) w bitumach (w smole ziemnéj) znajdowanych w pokładach tak zwanych łupków bitumicznych (bituminöser Schiefer, Kerosenschiefer)

Wyrób parafiny. Metody wyrobu parafiny są różne, zależnie od tego czy takowa występuje jako edukt czy jako produkt. Jako edukt otrzymuje się ją przy przerabianiu oleju skalnego, ozokerytu i Neft-gil'u, jako produkt przy suchéj destylacyi węgla brunatnego, torfu i Bogheadkohle.

Otrzymywanie parafiny z nafty. I. Wydzielanie parafiny z oleju skalnego. Że parafina znajduje się w oleju skalnym, o tém wiedziano już od bardzo dawnego czcsu; i tak np. A. Buchner w r. 1820 w oleju ziemnym z Tegernsee w górnéj Bawaryi znalazł jakieś ciało tłuszczowe, które późniéj Kobell uznał jako parafinę (z tego powodu w kółkach uczonych w Monachium, niekiedy A. Buchnera uważają za istnego odkrywcę parafiny). Daléj poszukiwania oleju ziemnego z Baku (nad morzem Kaspijskiém) i z Amiano niedaleko Parmy wykazały, że takowy zawiera niemałe ilości parafiny; jednakże myśl przerabiania oleju skalnego na parafinę powstała dopiero wtedy, skoro pojawiły się w handlu wielkie ilości oleju skalnego a mianowicie zawierającego wiele parafiny. Amerykański olej skalny zawiera mało parafiny, większe zaś jéj ilości zawierają oleje pochodzące z Indyj, a mianowicie nafta Burmach albo Rangoontheer. Ten ostatni według Gregory'ego Warren'a de la Rue i H. Müllera ma zawierać 10 proc. parafiny; lecz

oléj skalny pochodzący z wyspy Jawy według Bleekrode może zawierać aż do 40 proc. parafiny. Galicyjski oléj skalny (zwany ropą albo kipiączką) zawiera także czasami dosyć wiele parafiny (od 8—10 proc.), jednakże w Galicyi tą drogą otrzymują stosunkowo mało parafiny (według Ciińskiego w r. 1866 z ropy miano otrzymać około 45,000 cntr. parafiny). Głównym zaś materyałem do jéj otrzymywania, jest w Galicyi wosk ziemny.

Według patentu udzielonego w Anglii Warrenowi de la Rue r. 1854 na wyrób parafiny i węglowodorów z oleju ziemnego, takowy odbywa się w następujący sposób. Rangoonther (pewien rodzaj ropy) otrzymany ze źródeł kopanych w bliskości rzeki Irawadi w Burmah, poddaje się destylacyi. Ta destylacyja odbywa się przez doprowadzanie pary wodnéj ogrzanéj na 100° do kotłów destylacyjnych ogrzewanych jeszcze od zewnątrz. Wtedy z parą wodną odchodzi około 25 proc. produktów, które następnie przez cząstkowe przepędzanie rozdzielają się na różne węglowodory. Ciężar wł. tych ostatnich zmienia się od 0,62—0,86, a punkt wrzenia od 26,7—200°. Najlotniejszy z tych węglowodorów używa się jako anesteticum (*Sherwood-Oil*), najcięższy zaś jako oléj solarowy. Pozostałość wynoszącą około 75 proc. surowéj ropy, przeprowadza się do żelaznéj retorty i tam w strumieniu przegrzanéj pary wodnéj (150°—300°) poddaje dalszemu przepędzaniu. Produkty różnéj lotności zbierają się oddzielnie. Części na końcu przechodzące zawierają głównie parafinę. Z tych ostatnich frakcyj odpowiednio ostudzonych, parafina po niejakim czasie krystalizuje i wtedy oddziela się ją od olejów płynnych. Ciężkie oleje lotne jakie się tu otrzymują obok parafiny, używają się jako smarowidła (oleje smarowe). Tak otrzymaną parafinę nazywają belmontinem. W Galicyi parafinę z oleju ziemnego t. j. ropy albo kipiączki, najpowszechniéj otrzymują wprost przez destylacyją kipiączki w retortach z lanege żelaza, ogrzewanych na wolnym ogniu. Głównémi produktami téj destylacyi są: benzyna naftowa, nafta (średnio około 50 proc.), oleje smarowidłowe (t. j. oléj niebieski i oléj zielony), parafina, maź i asfalt albo koks naftowy. W lepiéj prowadzonych destylarniach naftowych zwykle destylują tylko do oleju zielonego, następnie zaś pozostałości asfaltowe, tak zwany zac (*zatz*), z wielu kotłów sprowadzają się do jednego większego kotła i tam dopiéro daléj destylują. Koszta przekraplania surowéj ropy od centnara wynoszą w Borysławiu od 60 centów do 1 złr., gdy w Ameryce przy racyjonalném prowadzeniu destylacyi sięgają zaledwie 10—20 centów. Cena zaś jednego cntr. ropy surowéj wynosi średnio od $2^1/_2-4$ złr.

Otrzymywanie parafiny z ozokerytu i neftgilu.

b) Z ozokerytu otrzymują znaczniejsze ilości parafiny a mianowicie z ozokerytu galicyjskiego i kaukazkiego. Na Kaukazie znajduje się ozokeryt zwany tam neft-gil, głównie w Truchmenii, i ztamtąd na okrętach przewożą go na wyspę Światoi Ostrow na morzu Kaspijskiém, zaledwie wiorstę oddaloną od półwyspu Apszerońskiego, i tam dopiéro przerabiają go na parafinę. W Galicyi wosk ziemny znajduje się głównie w Borysławiu pod Drohobyczem i w Dźwiniaczu, daléj zaś w różnych miejscach na północno-wschodnich stokach Karpat i gór siedmiogrodzkich aż do niziny Dunaju na Mołdawii. Ozokeryt najpowszechniéj występuje w pokładach piasku, marglu i gliny, należących do formacyj cocenowéj i miocenowéj. Już w okolicach Borysławia a mianowicie fabryki Gartenberg, Goldhammer i comp. Altmann i inni przerabiają bardzo znaczne ilości ozokerytu na parafinę, jednakże największa jego ilość idzie do dalszych fabryk austryjackich i zagranicznych, a mianowicie do Aussig, Florisdorfu, Ostrowy morawskiéj, do Wieduia, Nowego Pesztu, Temesvaru, Stockerau, Hermanstadu, a wreszcie do Battersea (fabryka G. Siemssen) pod Londynem. Także w Texas w Stanach Zjednoczonych znaleziono znaczniejsze ilości wosku ziemnego.

Fr. Rossmässler w powyżéj podanéj fabryce kaukazkiéj przerabiał neft-gil w następujący sposób. W kotłach żelaznych poddał cząstkowéj destylacyi naraz około 15 cntr. surowego produktu. Odchodzące lotne produkty przechodziły przez wężownicę ołowianą umieszczoną w beczce i oziębianą wodą i tym sposobem się skraplały. Tą drogą otrzymuje się około 68 proc. destylatu złożonego z 8 proc. olejów i 60 proc. parafiny. Oléj służył do wyrobu fotogenu; był żółtym, opalizował i posiadał słaby, dosyć przyjemny zapach eteryczny, a ciężar wł. od 0,75 do 0,81. Z każdego kotła piérwsze 4 do 5 wiader zbierano oddzielnie aby tych lekkich olei tym sposobem zebranych a prawie bez zapachu i wrących poniżéj 100 używać do czyszczenia surowéj parafiny. Parafina otrzymana tu przy piérwszéj destylacyi surowego materyjału była odmienną od wydzielanéj ze smoły węgla brunatnego, albowiem miała barwę woskowo-żółtą i już podczas destylacyi krzepła na ścianach wiadra. Większą część stwardniałéj surowéj parafiny natychmiast prasowano w prassie hydraulicznéj. Z oleju wyciekającego z centryfug i prass, wydzielano parafinę przez powtórną cząsteczkową destylacyją i dopiéro następnie traktowano ją jak wyżéj. Wyprasowaną parafinę topią i wytrawiają kwasem siarkowym stężonym (5 proc.) dopóki takowy działa, co ostatecznie ma miejsce w temperaturze 170—180° C. Kwas zobojętnia się wapnem a parafinę spuszcza do kotłów i destyluje, jak można najprędzéj. Tak otrzymaną parafinę odléwa się w tablicę odpowiedniéj wielkości worków poziomój prassy hydraulicznéj i prasuje. Wyprasowaną parafinę przetapia się z 25 proc. wyżéj wzmiankowanych lekkich olejów i powtórnie wyléwa w tablice i prasuje, a otrzymaną w ten sposób już białą i twardą, traktuje się jeszcze parą wodną dla oddalenia z niéj nieprzyjemnego zapachu. Tak otrzymana z ozokerytu jest zupełnie bezbarwną, bez zapachu, wpółprzeświecającą, w większych taflach posiada dźwięk prawie metaliczny i topi się w 63° C. O ogromném bogactwie i wydajności tego surowego materyjału mogą zaświadczyć następujące liczby. Rossmässler zanim przystąpił do czyszczenia parafiny, poprzednio przez 2 miesiące tylko destylował ozokeryt i w tym czasie przygotował sobie tak znaczne ilości surowéj parafiny, że następnie w ciągu siedmiu dni otrzymał 3690 pudów (148½ centr. cłowych) raz prasowanéj parafiny do wytrawiania kwasem. Z galicyjskiego wosku ziemnego przez destylacyją otrzymuje się 24 proc. parafiny i 45 proc. olejów.

W Borysławiu (fabryka Gartenberg, Goldhammer i comp.), w Stockerau pod Wiedniem (Ceresin-Fabrik), daléj u I. C. i J. Fieda w Lambeth pod Londynem i u Gustawa Wagenmanna w Wiedniu oprócz parafiny otrzymywanéj przez destylacyją, otrzymują z ozokerytu jeszcze oczyszczony wosk ziemny czyli cerezyn, lecz już nie przez destylacyą. Ten ostatni własnościami swemi zupełnie zbliża się do wosku pszczolego, topi się w 50—80° C. i można go wyrabiać we wszelkich barwach poczynając od woskowo żółtéj aż do zupełnie białéj. Wyrób cerezynu polega głównie na wytrawieniu surowego wytopionego wosku ziemnego stężonym kwasem siarkowym i odbarwieniu go węglem zwierzęcym. Do tego ostatniego celu najlepiéj nadaje się bardzo rozdrobniony węgiel, który otrzymuje się jako odpadek przy wyrobie żółtego cyjanku potasowego. Tego samego węgla używają także w Galicyi do ostatecznego odbarwiania parafiny, gdy w Kanadzie i Pensylwanii do tego samego celu dochodzą za pomocą węgla z kości. Podobny cerezyn jako wosk mineralny albo naśladowany wosk pszczoli (porównaj str. 914), wyrabiają także we Frankfurcie nad Odrą.

Parafina z bitumów. c) Z bitumów występujących pod nazwą asfaltu albo smoły ziemnéj, również otrzymują w Anglii parafinę. Łupkami bitumicznemi nazywają się np. łupki gliniaste lub marglowe przesiąknięte bitumami.

Bitumy znajdujące się na wyspie Trynidad na Kubie, w Kalifornii, Nikaragua w Peru i Kanadzie, są obfitém źródłem do otrzymywania parafiny i płynnych olejów. Asfalty z Kuby i Trynidad wydają 1,75 proc. parafiny. Łupek bitumiczny występujący w znacznych ilościach w Banacie i na Węgrzech przerabiają w Orawiczy. Z tego łupku (według W ü n s c h m a n a) przez wytlewanie (*Schwelen*) i destylacyją smoły otrzymuje się 5—6 proc. parafiny, 49 proc. oleju do lamp i 6 proc. olejów smarowidłowych. Łupek bitumiczny z Siedmiogrodu dawniéj przerabiano na parafinę w fabryce Wiesmann i comp. w Beul pod Bonn.

Otrzymywanie parafiny przez suchą destylacyją torfu.

II. Otrzymywanie parafiny przez suchą destylacyą torfu, węgla brunatnego, *Bogheadkohle*, *coal shale*, różnych łupków parafinowych (*Blätter* albo *Kerosenschiefer*), rozpada się na dwie główne roboty: 1) na wyrób smoły i 2) na przerabianie jéj na fotogen, oléj solarowy i parafinę. Na szczególniejszą uwagę zasługuje ten fakt, że smoła z węgli kamiennych nie zawiera parafiny lecz naftalin i antracen.

Najważniejszym materyjałem do otrzymywania parafiny w Niemczech jest węgiel brunatny, jednakże tylko niektóre jego gatunki nadają się do tego. Najlepsze zaś do tego celu węgle brunatne znajdują się w okolicach Halli, Weissenfels i Zeitz i w Saxonii pod Borna. Dla Saxonii wyrób parafiny i olejów mineralnych jest sprawą bardzo wielkiéj wagi.

Otrzymywanie smoły.

1) Co się tyczy o t r z y m y w a n i a s m o ł y, to takowe należy do najważniejszych i najtrudniejszych zadań przemysłu parafinowego i solarowego. Przyczyna niepowodzenia się licznych przedsiębierstw opartych na przerabianiu mineralnego paliwa na materyjały do oświetlania, które w ostatnich 50 latach równie szybko upadały jak powstawały, leżała wyłącznie w niekorzystném wytwarzaniu smoły.

Wytwarzanie smoły odbywa się w piecach do wytlewania (*Theerschwelöfen*) albo w retortach, albo z pomocą, albo bez pomocy przegrzanéj pary wodnéj. Zasada budowy pieca do wytlewania jest prostą, bo mianowicie wytlewanie odbywa się w ten sposób, że skutkiem spalenia się dolnéj warstwy paliwa, górne jego warstwy ulegają suchéj destylacyi i zwęglając się wytwarzają smołę i gazowe produkty. Smoła spływająca na dół i po osłonie gliniastéj, którą otoczone jest paliwo, zbiera się w umyślnéj do tego rynnie, gdy produkty gazowe uchodzą stracone. Jakkolwiek jednak piece do wytlewania przedstawiają tę korzyść, że robotę można jednym ciągiem bez przerwy prowadzić, to z drugiéj znowu strony doświadczenie ubiegłych lat dziesięciu okazało, że wytlewanie smoły z ciał bitumicznych połączone jest z licznémi trudnościami i że jest nieodpowiedniém do jéj wyrobu, jako surowego materyjału na parafinę i fotogen i to nawet wtedy, kiedy takie piece budowane są w formie małych pieców szybowych i są opatrzone wentylatorami do wziewania lotnych produktów suchéj destylacyi. Jednakże piec do wytlewania zbudowany w r. 1859 przez L. U n g e r a (dyrygenta jednéj z fabryk parafinowych w Döllnitz pod Hallą) ma nietylko, że zapobiegać tym wszystkim niedogodnościom, jakie są połączone z wytlenianiem bitumów sposobem zwyczajnym, lecz nadto ma łączyć w sobie korzyści taniego urządzenia z większą produkcyjnością, ze zmniejszeniem pracy i paliwa, a wreszcie prowadzenie roboty ma być tak uproszczoném, że osiągnięcie dobrego i pewnego wypadku jest mniéj zależném od doglądu i staranności robotnika.

R e t o r t a mianowicie p o z i o m y c h również często używają do wyrobu smoły. Doświadczenie okazało, że piece retortowe, w których podobnie jak przy wyrobie gazu (ten wyrób polega na prost odwrotnych zasadach) znajduje się po kilka retort w jedném ognisku (np. 4 lub 8), nie wydają pożądanych wypadków,

nawet przy starannie prowadzonéj robocie. Zdaje się, że najodpowiedniejszém jest, aby każda retorta miała swoje oddzielne ognisko a szczególniéj wtedy, jeżeli używa się wielkich żelaznych retort długości 3,3 metrów, szerokości 90 centimetrów i wysokości 45 centimetrów. Takie retorty powinny mieć przecięcie owalne, ponieważ w téj formie najlepiéj opierają się wpływom nierównéj prężności. W nowszych czasach najpiérw w Czechach, a następnie i gdzieindziéj używano z pewną korzyścią pieca podobnego do płasko sklepionego pieca piekarskiego a zbudowanego z cegieł charmotowych albo przynajmniéj z dobrze wypalonych cegieł zwyczajnych. Jednakże w tym piecu robotę trzeba prowadzić bez przerwy, ponieważ w razie przeciwnym bez poprzedniego przebudowania niepodobna go znowu wbieg puścić, gdyż reparacyja jest tu bardzo trudną. Z drugiéj zato strony taki piec przedstawia tę korzyść, że budowa jego jest bardzo tania. Spostrzeżenie V o h l'a, że znajdowanie się 20—25% wody w materyjałach przerabianych na smołę, znacznie zwiększa wytwarzanie się téj ostatniéj, dało powód do zbudowania przyrządu L a v e n d e r'a, który zresztą opiéra się mniéj więcéj na téj saméj zasadzie, co i przyrząd V i o l e t t e'a do zwęglania drzewa. Przyrząd L a v e n d e r a składa się z poziomego cylindra żelaznego, w którym na jednym końcu u dołu znajduje się otwór opatrzony rurą doprowadzającą przegrzaną parę wodną, a z drugiéj, na drugim końcu u góry otwór przez który odchodzą pary smołowe. Jak się zdaje, przegrzana para wodna chroni tu materyjał od przepalania się, przez co smoła w części mogłaby się rozkładać na ciała gazowe, a nadto szybko unosi produkty destylacyi z wnętrza retorty, gdzieby się jeszcze mogły rozkładać. Jeszcze odpowiedniejszym do otrzymywania smoły z węgla brunatnego za pomocą pary wodnéj ma być aparat L. R a m d o h r' a, przy pomocy którego otrzymuje się tak zwaną s m o ł ę p a r o w ą, zawierającą 22 do 24 proc. parafiny i 36 do 38 proc. oleju.

Zagęszczanie par smołowych. Ilość otrzymywanéj smoły bardzo wiele zależy od dobrego chłodzenia, albo zagęszczania produktów destylacyi. V o h l okazał, że nawet przy wadliwém urządzeniu retort można otrzymywać pomyślne wydatki, byle tylko chłodzenie było odpowiednie.

Dokładne i zupełne zagęszczanie par smołowych jest jedném z najtrudniejszych zadań przemysłu parafinowego i olejów mineralnych, a środki zwykle używane, jak silne chłodzenie, zwiększanie powierzchni chłodzącéj, chłodzenie powietrzem lub ziemią, wpryskiwanie zimnéj wody i t. d., w ogólności okazały się niedostatecznémi i nie są w stanie do ochronienia od znacznych strat. Jeżeli jednak zastanowimy się dokładniéj z jednéj strony nad destylacyją cieczy, z drugiéj nad suchą destylacyją, to widzimy, że między obydwiema znajduje się stanowcza różnica. Podczas wrzenia cieczy, jak np. przy destylacyi alkoholu, z przefermentowanéj brzeczki (porównaj str. 673) tworzące się pary, stopniowo wypychają powietrze z kotła i chłodnicy i zajmują jego miejsce. Skoro jednak zetkną się z oziębioną powierzchnią chłodnicy, skraplają się i skutkiem powstałéj ztąd próżni oddziaływają wsysająco i robią miejsce nowym parom, które podobnież natychmiast się skraplają. Jeżeli zatém chłodzenie jest dostatecznie prowadzoném, to strata schodzi do minimum, jak to zwłaszcza uczą nas destylarnie spirytusu i nawet ostatni pęcherzyk pary nie może ujść skroplenia. Przy suchéj zaś destylacyi przebieg jest zupełnie odmienny. Z parami współcześnie tworzą się i znaczne ilości gazów. Jeżeli zaś taka mięszanina par i gazów dostaje się do chłodnicy, to pary stykając się z powierzchnią zimną skraplają się, na ich miejsce nie tworzy się próżnia lecz przychodzą gazy, które oddzielając od powierzchni chłodzącéj inne cząstki pary, a będąc przytém złémi przewodnikami ciepła w wysokim stopniu, utrudniają skraplanie się par smołowych. Tym sposobem w środku chłodnicy może najspokojniéj

przechodzić strumień par smołowych zmięszanych z gazami, pomimo silnego chłodzenia. To zarazem może objaśnić, jakim sposobem z kondensatora, silnie nawet chłodzonego, mogą wychodzić pary olejów i parafiny, które tworząc na zewnątrz gęste mgły, skraplają się na trzymanym po nad niémi kłębku przędzy, jako żółta mazista massa. Do należytego skraplania par smołowych potrzeba przedewszystkiem, aby każda ich cząstka mogła zetknąć się z powierzchnią chłodzącą, a ta ostatnia nie potrzebuje być ani zbyt wielką, ani chłodzenie potrzebuje być zbyt silném. Ciepło utajone par smołowych jest bardzo nieznaczném i już nawet nieznaczne obniżenie temperatury wystarcza do ich skroplenia, jeżeli tylko niéma gazów. Mięszaninę par i gazów można porównać z emulsyją i podobnie, jak z mléka przez uderzanie się o siebie cząstki tłuszczowe wydzielają się od serwatki, tak i tu skraplanie się par smołowych można znacznie zwiększyć za pomocą exhaustorów w formie skrzydłowych wentylatorów. Przy skraplaniu par smołowych trzeba głównie na to uważać, aby ich cząstki bezustannie zmieniały swoje położenie i ze ścianami chłodnicy bezpośrednio się stykały. Chłodnic zatém prostych, w których pary przechodzą ciągle w jednym kierunku, należy unikać.

Ilość otrzymywanéj smoły i ilość zawartéj w niéj parafiny i olejów mineralnych w wysokim stopniu zależą od temperatury destylacyi, a daléj od tego jak za pomocą odpowiednich przyrządów chłodzących ułatwionym jest szybki odpływ utworzonych gazów i par. Jaki zaś wpływ wywiera forma naczynia i rodzaj destylacyi na ilość tworzącéj się smoły, to okazał V o h l przez porównawcze destylowanie torfu w poziomych (1) i pionowych (2) retortach i w piecach do wytlewania (3). 100 części torfu wydały smoły:

	1.	2.	3.
torf francuzki	5,59	4,67	2,69
„ szkocki	9,08	6,39	4,16

która to smoła posiadała następujący ciężar właściwy:

	1.	2.	3.
z torfu francuzkiego	0,920	0,970	1,006
„ szkockiego	0,935	0,970	1,037

Z tych wypadków okazuje się, że poziome retorty wydają najwięcéj smoły, a piece do wytlewania –najmniéj. Nadto w retortach poziomych destylacyja trwa najkrócéj, i gazów wydziela się najmniéj. W piecach do wytlewania część smoły spala się wraz z pozostałością, z powodu zawielkiego dostępu tlenu.

Własności smoły. Smoła otrzymana zarówno przez destylacyją torfu, jak węgla brunatnego (*Bogheädkohle*) i innych ciał tym podobnych jest kafowo brunatną (jako smoła retortowa), oddziaływa alkalicznie a tylko w rzadkich wypadkach cokolwiek kwaśno, a charakteryzuje się właściwym przenikliwym zapachem smołowym. Po dłuższém działaniu powietrza żółto-brunatna barwa smoły, skutkiem utleniania, przechodzi na ciemno-brunatną a niekiedy nawet czarno-brunatną. W 9°—6° krzepnie na masłowatą massę z powodu zawartéj w niéj parafiny. Pływa na wodzie i ma c. wł. 0,85—0,93. S m o ł a p a r o w a otrzymana z węgli brunatnych za pomocą przegrzanéj pary wodnéj zawsze jest kwaśną (według R a m d o h r' a 1869 r.) i za pomocą alkaliów daje się całkowicie zmydlać; krzepnie w 55—60° C. i można ją nawet latem transportować pod postacią tafli albo brył bez obawy rozmiękczenia; jéj ciężar wł. wynosi 0,875.

Co się tyczy ilości otrzymywanéj smoły z różnych materyjałów, to na 100 cz. surowego materyjału:

		daje smoły	c. wł.	a w tém parafiny
1.	Łupek siedmiogrodzki (*Blätterschiefer*)	20	0,880	0,75 proc.
2.	„ heski	25	0,880	1,00 „
3.	Węgiel brunatny z Saksonii Pruskiéj	7	0,910	0,50 „
4.	„ „ „ „	10	0,920	0,75 „
5.	„ „ „ „	6	0,915	0,50 „
6.	„ „ „ „	5	0,910	0,25 „
7.	„ „ czeski	11	0,860	— „
8.	„ „ z Westerwaldu	5,5	0,910	— „
9.	„ „ „	3,5	0,910	— „
10.	„ „ z Nassau	4	0,910	— „
11.	„ „ „	3	0,910	— „
12.	„ „ z Frankfurtu	9	0,890	— „
13.	Lignit szlązki	3	0,890	0,25 „
14.	Łupek liasowy z Vandei	14	0,870	1,00 „
15.	„ „ z Westfalii	5	0,910	0,05 „
16.	„ „ z Wirtem. (*Possidonienschiefer*)	9,63	0,975	0,124 „
17.	Torf z Neumarku	5	0,910	0,33 „
18.	„ z Hanoweru	9	0,920	0,33 „
19.	„ z Gór kruszcowych	5,7	0,902	0,35 „
20.	„ „	5,3	0,905	0,40 „
21.	„ rossyjski	5,86	—	— „
22.	„ „	7,00	—	— „
23.	Bogheadkohle ze Szkocyi	38,00	0,860	1,—1,4 „
24.	Węgiel kannelski	—	—	1,—1,3 „
25.	„ peltonmain	—	—	1, „
26.	„ grove	9,0	0,910	1,—1,25 „

Przerabianie smoły.

Przerabianie smoły zaczyna się od odwodnienia, i w tym celu pompuje się ją do przyrządów odwadniających (odwadniaczy u Niemców nazywanych naczyniami do dekantowania, *Dekantirständer*). Odwadniacze są to wielkie skrzynie z blachy kotłowéj, w odległości 10 centimetrów, otoczone takim samym płaszczem. Między temi dwiema ścianami znajduje się woda, którą za pomocą pary przez 10 godzin utrzymuje się w temperaturze 60°—80° C. Po upływie tego czasu osadza się woda amonijakalna wynosząca około $^1/_3$ całéj ilości smoły i opadają różne nieczystości, jak np. pył węglowy i t p., a pozostała nieznaczna ilość wody nie wywiera już szkodliwego wpływu na następującą potém destylacyą. Odwadniacze opatrzone są dwoma kranami, z których jeden otwiera się bezpośrednio ponad dnem, a drugi o jednę stopę wyżéj. Za pomocą dolnego krana spuszcza się wodę amonijakalną, za pomocą górnego, odwodnioną smołę.

Lekkie smoły o małym ciężarze właściwym można szybko i w krótkim czasie odwodnić, gdy ciężkie smoły, których ciężar właściwy prawie dorównywa ciężarowi właściwemu wody amonijakalnéj, są o wiele trudniejsze do odwodnienia. Według Vohla jeżeli idzie o odwodnienie bardzo ciężkich smoł, to różnicę ciężaru właściwego smoły i wody można tym sposobem zwiększyć, że w wodzie rozpuszcza się sól kuchenną, sól glauberską lub chlorek wapniowy i t. p. i tym przyspiesza się wydzielanie się smoły, a względnie i jéj odwodnienie. Według Dullo wszystkie te metody zupełnego odwodnienia nie mogły się utrzymać, jużto jako zbyt kosztowne, już téż jako zbyteczne. Na odwodnianie smoły należy jednak zwrócić pilną uwa-

gę, albowiem w razie przeciwnym destylacyja z łatwością może być przerwaną z powodu zbyt silnego burzenia się i przelatywania smoły do oziębialnika; a nadto takie przelatywanie często bywa przyczyną pożarów w fabrykach parafiny i olejów mineralnych.

Destylacyja smoły.

Odwodnioną smołę poddaje się destylacyi. To odbywa się w surowcowych alembikach, obejmujących średnio po 20 centnarów. Aby kotły zbyt szybko nie przepalały się, między ogniskiem a dnem kotła znajduje się łuk zbudowany z ogniotrwałych cegieł, niedopuszczający, aby płomień kończysto uderzał o dno kotła. Oprócz tego używają także kotłów złożonych z dwóch części, z których dolna tworząca dno dośrubowywa się do górnéj, a brzegi złączenia uszczelniają się gliną. Jeżeli więc dno się przepali, to potrzeba odnowić tylko dolną część. Kotły destylacyjne opatrzone są bardzo płaskiemi hełmami i szerokiemi otworami. Pary rozmaitych olejów sa bardzo ciężkie i z tego powodu tylko z trudnością wznoszą się do góry; nadto małe ciepło właściwe przyczynia się do łatwego ich skraplania się, co także jest szkodliwém i dlatego też chełmy kotłów destylacyjnych potrzeba nawet pokrywać jakim złym przewodnikiem ciepła np. piaskiem albo popiołem. Jeżeli smołę dobrze odwodniono, to destylacyja odbywa się spokojnie bez żadnych przerw, jeżeli zaś smoła zawiera mechanicznie rozprószone w niéj cząstki wody, to następuje silne burzenie się i przelatywanie massy smołowéj. Smoła pozornie zaczyna wrzéć już poniżéj 100° C., jednakże właściwie jest to tylko ulatnianie się siareczku amonowego i zasad pyrolowych. Gazy odchodzące na początku muszą być za pomocą odpowiedniego urządzenia oddalone z szopy destylacyjnéj. Właściwa destylacya zaczyna się w 100° C. Z początku otrzymuje się jeszcze cokolwiek bardzo silnéj wody amonijakalnéj, obok lotnych olejów. Wkrótce jednak przestaje już odchodzić woda, a oléj wypływa ciągłym nieprzerywanym strumieniem. Punkt wrzenia smoły nie jest stałym, lecz zmienia się co 5—10 minut; dopiéro skoro odejdzie już dosyć znaczna ilość oleju, a temperatura wzniesie się powyżéj 200° C., punkt wrzenia zatrzymuje się stale przez jakiś czas i wtedy wraz z olejem pokazuje się nowa ilość wody. Ta ostatnia nie pochodzi z jakiegoś ostatecznego rozkładu, lecz tylko wydziela się z pierwotnych swoich połączeń z kreozotem i fenolem. Skoro ustanie wydzielanie się wody, następuje przerwa w destylacyi i potrzeba ogień wzmocnić, aby takowa daléj mogła się odbywać. Oleje, jakie wtedy otrzymujemy, po oziębieniu twardnieją z powodu zawartéj w nich parafiny i dlatego zbierają się oddzielnie. Destylacyją można prowadzić albo do suchości, pomijając otrzymywanie asfaltu, a wtedy po czwartéj lub piątéj destylacyi potrzeba pozostałość wyłupywać z kotła, albo też od czasu do czasu wyjmują się próby za pomocą żelaznéj łyżki i patrzy się czy pozostający w kotle asfalt nie twardnieje już dostatecznie. Skoro to nastąpi przerywa się dalsze ogrzewanie i po kilku godzinach, za pomocą odpowiedniego krana lub zwyczajnie zatykanego otworu, umieszczonego po nad dnem kotła wypuszcza się asfalt jeszcze płynny, lecz już odpowiednio ostudzony. Jeżeli destylacyja odbywa się aż do suchości, to w końcu znowu otrzymuje się wodę, która jednak pochodzi już z rozkładu a względnie z utleniania. Destylacyja prowadzona do suchości wymaga 12—14 godzin czasu a prowadzona na asfalt, t. j. w celu otrzymywania i asfaltu 8—10 godzin. Pomiędzy kotłami i oziębialnikami znajduje się massywna ściana, przez którą przechodzą hełmy kotłów. Oziębialniki składają się z wężownic ołowianych, umieszczonych w wielkich drewnianych beczkach, przez które przepływa zimna woda. Skoro parafina zaczyna przechodzić, przerywa się dopływ wody zimnéj; skutkiem tego woda w oziębialniku rozgrzewa się i parafina nie zatyka wężownicy. Jak już powyżéj powiedziano, destylacyją prowadzi się dotąd, aż w retorcie pozostaje czysty węgiel i aby gazy

wytwarzające się przy końcu destylacyi (skutkiem wysokiéj temperatury) nie dostawały się do chaty destylacyjnéj, znajduje się bardzo dowcipne urządzenie, które nie przeszkadza na wypływ cieczy z wężownicy, a gazy wyprowadza po nad dach.

Traktowanie produktów destylacyi. Mięszanina produktów destylacyi przechodzi do zamkniętego cylindra lanego i tam traktuje się ją sodą żrącą w ten sposób, aby ług jak najdokładniéj stykał się ze wszystkiemi cząstkami oleju. To wytrawianie ma na celu zabranie z olejów kwasów i fenolów (nazywanych wogóle w fabrykach kreozotem), które olejom nadają nieprzyjemny zapach i ciemną barwę. Osiągnąwszy ten cel, należy mięszaninę spuścić do właściwego kotła żelaznego, w którym osiada karbolan sodowy (*Kreosot-Natrium*) i inne połączenia sodowe. Tak oddzielone te roztwory wodne spuszczają się od olejów i te ostatnie tak długo wymywają się wodą, dopóki nie przestaną zachowywać się alkalicznie. Wtedy oléj znowu przechodzi do cylindra podobnego do piérwszego i tam traktuje się kwasem siarkowym stężonym, jak przedtém sodą żrącą. Kwas siarkowy ma zabrać połączenia zasadowe, które także mogą olejowi nadawać ciemną barwę i nieprzyjemny zapach. Czas działania kwasu, jego stężenie, ilość i to, czy przy tém działaniu potrzeba lub nie ogrzewać oleje, zależą całkowicie od natury surowych olejów. Niekiedy wystarcza działanie 5 proc. kwasu siarkowego przez 1 minutę, a niekiedy potrzeba aż 25 proc. kwasu i 3 godzin czasu. To wytrawianie wywiera wielki wpływ zarówno na jakość, jak i na ilość otrzymywanych olejów. Przy dłuższém działaniu kwasu siarkowego zawsze wytwarzają się znaczniejsze ilości bezwodnika siarkowego, z czém łączy się zwiększanie się ciężaru właściwego oczyszczanych olejów. Albowiem w miarę jak wydziela się bezwodnik siarkowy, z drugiéj strony tworzy się woda i skutkiem tego z olejów lżejszych powstają oleje gęstsze. Ten odczyn możnaby wyrazić ogólném równaniem:

$$2CnH_{2n} + {}_2 + SO_4H_2 = Cn'H_{2n'} + {}_2 + SO_2 + 2H_2O,$$

w którym n'=2n, a w szczególnym wypadku np.:

$$2C_8H_{18} + SO_4H_2 = C_{16}H_{34} + SO_2 + 2H_2O.$$

Po skończoném działaniu kwasu siarkowego mięszaninę spuszcza się do żelaznych kotłów i po osadzeniu się w nich kwaśnych połączeń, te ostatnie spuszczają, a oleje mięszają ze znaczną ilością wody, a ostatecznie ze słabym ługiem sodowym i po oddzieleniu od ługu poddają rektyfikacyi w wielkich kotłach. Poprzednio otrzymany roztwór karbolanu sodowego zobojętnia się oddzielnym kwasem siarkowym i tym sposobem otrzymuje się kwas karbolowy surowy (kreozot) i siarkan sodowy. Kwas karbolowy używa się albo do dezinfektowania, albo do otrzymywania niektórych farb smołowych (porówn. str. 847), a siarkan sodowy przechodzi do fabryk sody. Od niedawna używają karbolanu sodowego (za staraniem Ramdohra) do wyrobu gazu (tak zwanego kreozotowego), przyczém pozostaje koks zawierający sodę żrącą, którą prawie całkowicie można na nowo otrzymać.

Rektyfikacyja olejów. Przy rektyfikacyi olejów postępuje się dokładnie tak samo, jak przy destylacyi smoły. Odpędzone oleje rozdzielają się stosownie do swego c. wł. na fotożen i oléj solarowy, albo téż zmięszane w takim stosunku, aby posiadały c. wł. 0,833 rozchodzą się w handlu, jako tak zwana nafta niemiecka (*deutsches Petroleum*), czyli oléj solarowy. Skoro przechodzące oleje po ostudzeniu zaczynają krzepnąć albo téż dosięgają c. wł. 0,880 do 0,900 zbierają się oddzielnie i następnie przeniesione do piwnicy, pozostawiają do wykrystalizowania z nich parafiny.

Używane w tym celu naczynia, są albo wielkiemi czterograniastemi skrzyniami żelaznemi opatrzonemi u dołu kranem, albo téż naczyniami, ku dołowi zwę-

żającemi się, zrobionemi z blachy żelaznéj albo z drzewa. Te ostatnie miewają od 1,6—2 metr. wysokości, 1 metr szerokości (u góry), a u dołu są zatykane szpontem drewnianym. Po skończonéj krystalizacyi, a więc mniéj więcéj po 2— 4 tygodniach pozostały w stanie płynnym, gęsty oléj zwolna się wypuszcza, a w naczyniach pozostają błyszczące listkowate kryształki parafinowe. Zebrany gęsty oléj zachowuje się i wystawia na działanie zimna zimowego, skutkiem czego, krystalizują z niego jeszcze w znacznéj ilości różne stałe węglowodory, które wprawdzie nie są parafiną, jednakże w fabrykach parafiny znajdują wyborne zastosowanie i dlatego z korzyścią są zbierane. Oléj pozostały po téj drugiéj krystalizacyi ma różne zastosowanie. Jeżeli posiada dostatecznie nizki ciężar właściwy, to przez przekraplanie otrzymuje się z niego jeszcze oléj solarowy, jeżeli zaś ma c. wł. większy np. 0,925—0,940, to przez destylacyą nie wydaje już oleju solarowego, lecz idzie w handel jako oléj do smarowania maszyn, powozów lub téż na wyrób gazu i wtedy specyjalnie nazywają go także o l e j e m p a r a f i n o w y m. Zależnie od natury materyjałów surowych otrzymuje się mniéj lub więcéj tych gęstych olejów parafinowych. Tak zwane b e l g i j s k i e s m a r o w i d ł o d o w o z ó w, otrzymuje się właśnie z tych olejów.

Oczyszczanie surowéj parafiny. Otrzymane kryształy parafinowe (p a r a f i n a s u r o w a) w Anglii przechodzą do właściwych fabryk, gdy w Niemczech i w Galicyi każdy fabrykant parafiny, nietylko że ją sam oczyszcza, lecz najczęściéj sam nawet świéce z niéj wyrabia. Zdaje się, że piérwsze postępowanie jest jednak racyjonalniejszém, albowiem rzec można, że we wszystkich gałęziach przemysłu okazało się, że przy lepiéj rozwiniętéj fabrykacyi, nawet bardzo daleko posunięty podział pracy wypada na korzyść zarówno dla fabrykantów, jak i dla konsumentów.

W fabrykach niemieckich, surową parafinę czyli także tak zwane m a s ł o p a r a f i n o w e, albo odrazu przenoszą do zimnych izb i tam pozostawiają do krystalizacyi, albo téż poprzednio ją oczyszczają sodą żrącą, kwasem siarczanym, a następnie destylują i dopiéro potém odstawiają do krystalizacyi, albo téż powtórne destylowanie pomijają. Piérwsza metoda jakkolwiek wydaje się najprostszą i najtańszą, ma jednakże tę wadę, że w parafinie pozostawia się znaczną część ciężkich olejów, a skutkiem tego parafiny wydziela się nierównie mniéj. Nadto oleje oddzielone od parafiny zwykla muszą być jeszcze oczyszczane, a zatem téj roboty nie pomijałoby się zupełnie, lecz tylkoby się opóźniało. A ponieważ nadto z oczyszczonego masła parafinowego otrzymane kryształy parafinowe są nierównie czystsze i nie mają żadnego zapachu, ztąd jest rzeczą nieracyjonalną opuszczanie oczyszczania masła parafinowego. Działaniem sody żrącéj zabiera się z parafiny wszystkie domieszki kwasowe, fenolowe, kreozotowe etc. A po osadzeniu się ługu i oddzieleniu go od parafiny, działaniem kwasu siarczanego zabiera się z niéj ciała zasadowe i żywiczne. Do téj roboty potrzeba 6—10 proc. kwasu siarczanego, a po tém działaniu objętość parafiny zmniejsza się blizko o 5 proc., tak iż po oczyszczeniu chemicznem, otrzymuje się znacznie silniejszy roztwór parafiny, z którego także stosunkowo więcéj parafiny krystalizuje. Tak oczyszczone masło parafinowe pozostawia się do krystalizacyi w zimnych izbach przynajmniéj przez 3—4 tygodni, a po upływie tego czasu, zebrane kryształy, oddzielają się od olejów za pomocą prostego filtrowania, wysysania, centryfugowania lub wreszcie innym jakim sposobem. W większych fabrykach, gdzie chodzi o szybkie przerabianie znaczniejszych ilości, maszyna centryfugowa do odzielania oleju jest niezbędną, ponieważ takowa nietylko najprędzéj lecz i najzupełniéj oddziela oleje. Otrzymane kryształy topią się i odlewają w tablice grubości jednego cala, gdy zebrane oleje daléj rozdzielają się przez destylacyją na wolnym ogniu na oléj solarowy i masło

parafinowe. W każdym jednak razie parafinę surową, najpierw uwalnia się od olejów przez prasowanie mechaniczne, do czego najczęściéj używają prass hydraulicznych. Wyprasowaną parafinę ogrzaną do 180° C. mięsza się z 10 proc. kwasu siarczanego i tak wytrawioną przez 2 godziny następnie spuszcza się z ponad kwasu, przemywa, odlewa w tafle i w prassie hydraulicznéj ponownie prasuje, a odprasowane ciasto po wytopieniu przemywa się roztworem sody żrącéj.

Ponieważ wytrawianie parafiny kwasem siarkowym ma na celu oddalenie ostatnich śladów olejów zanieczyszczających parafinę, jako ługi pokrystaliczne, ztąd naturalnym biegiem rzeczy wypadałoby obejrzeć się za wynalezieniem odczynników do przemywania parafiny, któreby jednak w żadnym razie nie niszczyły parafiny, jak to czyni kwas siarczany. Szczególnie do tego celu odpowiedniémi okazał się benzol i w ogólności lekkie białe oleje smołowe, nafta i siarek węglowy. Postępowanie przytém jest następującém. Surową parafinę najpierw poddaje się silnemu prasowaniu na gorąco, następnie przetapia z 5—6 proc. jednéj z powyżéj wymienionych cieczy i odlewa w tafle. Te ostatnie na nowo się prasują i w razie potrzeby jeszcze raz przetapiają z lekkiémi olejami. Parafina jest wtedy już zupełnie białą i czystą, lecz posiada jeszcze niemiły zapach, który oddala się dopiéro przy pomocy przegrzanéj pary wodnéj. Nakoniec parafinę po sklarowaniu filtruje się przez bibułę lub sita jedwabne i wylewa w tafle od 3—5 centm. grubości. Siarek węglowy, którego najpierw Alcan w r. 1858 proponował do oczyszczania parafiny, używa się w następujący sposób: parafinę topi się w temperaturze o ile możności jak najwyższéj, mięsza z 10—15 procentami siarku węgla, a otrzymaną mięszaninę, po ostudzeniu silnie prasuje. Najczęściéj potrzeba tę robotę powtarzać 2—3 razy. Odprasowaną ciecz poddaje się destylacyi dla otrzymania napowrót użytego siarku węglowego. Parafinę oczyszczoną za pomocą siarku węglowego, topi się, przez jakiś czas utrzymuje w tym stanie, a nakoniec filtruje przez węgiel zwierzęcy.

Metoda Hübnera. Do pewnego stopnia nową metodę otrzymywania parafiny podał Hübner (z Rehmsdorf pod Zeitz). Do téj pory otrzymywano parafinę w następujący sposób. Ze smoły otrzymywano 2 destylaty: płynny i krzepnący. Ten ostatni albo bez żadnego dalszego przerabiania odrazu odstawiano do krystalizacyi w możebnie chłodném miejscu, a po skończeniu takowéj stwardniałą massę oddzielaną za pomocą odśrodkowców i prass od olejów parafinowych, wytrawiano kwasem siarczanym i sodą żrącą, powtórnie destylowano a stwardniały destylat odbarwiano, a względnie oddzielano od towarzyszących mu olejów przez wytapianie i prasowanie z bezbarwnemi olejami łatwolotnemi, otrzymywanemi ze smoły węgla brunatnego i t. p.; albo téż twardniejącą część z piérwszéj destylacyi bezpośrednio traktowano sodą żrącą i kwasem siarczanym, na nowo destylowano, a z destylatu po przekrystalizowaniu oddzielano oleje płynne, za pomocą odśrodkowców, pozostałą zaś parafinę ostatecznie oczyszczano przez topienie i prasowanie z powyżéj wymienionemi olejami lotnemi. W obydwu razach otrzymywanie parafiny poprzedzała tu podwójna destylacyja, gdy z drugiéj strony objawy wskazują na to, że takowa wywierała szkodliwy wpływ na parafinę, albowiem bardzo znaczna jéj część przy wysokiéj temperaturze destylacyi rozkładała się na mniéj cenne płynne węglowodory i na ciała wprawdzie stałe lecz mające niższy punkt topliwości, a ztąd także mniejszéj wartości.

Aby tę przemianę i rozkład chociaż w części usunąć, Hübner zamiast wydzielonéj ze smoły massy parafinowéj, traktuje smołę kwasem siarczanym i następnie, po oddzieleniu od kwasu, destyluje ją z kilkoma procentami wapna gaszonego. Otrzymaną wtedy massę parafinową odstawia się do krystalizacyi, a wykrystalizowaną parafinę oddziela się od olejów przez prasowanie natychmiast z lekkiémi ole-

jami ze smoły węgla brunatnego. Przy tém postępowaniu omija się zatém potrzebę jednéj destylacyi parafiny i wynikającego ztąd rozkładu. Nadto korzyści są tu jeszcze następujące: *a*) większa wydajność parafiny i *b*) otrzymana parafina jest o wiele twardszą.

Obok parafiny i współcześnie z nią otrzymują się ze smoły jeszcze oleje mineralne, które używają się głównie do oświetlania. Dawniéj stanowiły one nawet główny produkt téj fabrykacyi, lecz w ostatnich czasach z powodu olbrzymiéj produkcyi nafty amerykańskiéj tak dalece straciły na swéj wartości, że ten rodzaj przemysłu prawie zupełnie upada i fabrykanci olejów mineralnych z węgla brunatnego, muszą się ratować wynajdywaniem środków, któreby im pozwalały na wyrównanie strat sprowadzonych tą konkurencyją. Z tego téż powodu zwiększenie wydajności i dobroci parafiny, jak również i jéj zastosowanie jest tu bardzo ważną rzeczą. Przez powyżéj wzmiankowaną destylacyją z wapnem oddalają się ze smoły 40—50 procentów różnych zanieczyszczeń (głównie ciała żywicowate i kreozot), które dawniéj oddalano dopiéro z destylatów i to drogą o wiele kosztowniejszą, bo zapomocą sody żrącéj.

Wydajność parafiny. O wydajności t. j. o względnych ilościach parafiny otrzymywanéj ze smoły z różnych surowych materyjałów, otrzymujemy następujące średnie dane:

T o r f. W fabryce w Bernuthsfelde pod Aurich otrzymują z tamtejszego wyborowego torfu 6—8 proc. smoły, a z téj ostatniéj 20 proc. oleju solarowego c. wł. 0,830 i 0,75 proc. parafiny. H. V o h l otrzymał:

ze 100 cz. smoły	oleju solarowego c. wł. 0,82	ol. smarowidłowego c. wł. 0,860	parafiny
z torfu z Rossyi	20,39	20,39	3,36
„ Westfalii	11,00	19,48	2,25
„ Celle	34,60	36,00	8,01
„ Koburga	20,62	26,57	3,12
„ Damme	19,45	19,54	3,31
„ Zurychu	14,40	8,66	0,42

W ę g i e l b r u n a t n y. W fabrykach okolicy Weissenfels koło Halli, 1 beczka (275—300 funtów cłowych czyli do 150 kilgrm.) dobrego jasnego węgla brunatnego, wydaje 35—50 funtów smoły. 100 kilgrm. takiéj smoły wydaje 8—10 kilgrm. twardéj parafiny na świéce; 8—10 kilgrm. miękkiéj parafiny, któréj przy wyrobie świéc stearynowych używa się do rozcieńczania kwasu stearynowego; 20 kilgrm. fotogenu i 23 kilgrm. oleju solarowego.

W fabryce B. H ü b n e r a w Rhemsdorf pod Zeitz rocznie przerabiają około 360,000 cntr. cłowych (1,800,000 kilgrm.) węgla brunatnego na 40,000 cntr. (200,000 kilgrm.) smoły, z któréj znowu otrzymują 18,000 cntr. (90,000 kilgrm.) olei mineralnych, 4,000 cntr. (20,000 kilgrm.) olei parafinowych i 6,000 cntr. (30,000 kilgrm.) parafiny.

Ze 100 części smoły otrzymywanéj przez destylacyję w retortach różnych gatunków węgla brunatnego, H. V o h l i C. M ü l l e r otrzymali następujące ilości olejów mineralnych c. wł. 0,820, olejów smarowidłowych c. wł. 0,860 i parafiny:

z węgla brunatnego	ol. mineraln.	ol. smarow.	parafiny	
z Aschersleben	35,50	40,00	3,3	
„ Frankenhausen	33,41	40,06	6,7	
„ Münden	17,50	26,21	5,0	
„ Oldisleben	17,72	26,60	4,4	
„ Kassel	16,42	27,14	4,2	H. Vohl.
„ Rhön (w Bawaryi). . . .	10,62	19,37	1,2	
„ Tilleda	16,66	18,05	4,4	
„ Stockheim (pod Dürren) . .	17,50	26,63	3,2	
„ Bensberg (pod Kolonią) . .	16,36	19,53	3,4	
„ Tscheitsch (na Morawii) . .	9,04	28,86	3,2	
„ Eger	9,14	54,00	5,2	C. Müller.
„ Herwitz (w Czechach)	22,00	48,32	5,2	
„ Schobritz	21,68	46,33	4,3	

Ze smoły otrzymywanéj z węgla brunatnego w retortach za pomocą pary (*Dampftheer*, smoła parowa), R h a m d o r otrzymał (1869 r.) średnio:

22—24 proc. parafiny t. j. { 15 proc. punktu topl. 56—58°
7—9 „ „ „ 38—47°
36—38 proc. olei mineralnych.

Przy ostrożnéj robocie podobno ze smoły parowéj możnaby otrzymywać 28—30 procentów parafiny.

Daty o wydajności parafiny z węgla kannelskiego i boghead bardzo się różnią między sobą, a ze 100 cz. smoły z ł u p k u b i t u m i c z n e g o otrzymano:

	ol. mineraln.	ol. smarowidł.	parafiny
z łupku angielskiego . . .	24,28	40,00	0,12
„ z Romerickberge . .	25,68	43,00	0,11
„ z Westfalii	27,50	13,67	1,11
„ z Oedingen n. Renem.	18,33	38,33	5,00

Własności parafiny. Parafina w oczyszczonym stanie ma następujące własności. Jest ciałem białém, przeświecającém, konsystencyi podobnéj do wosku, bez zapachu i smaku, cokolwiek tłusta w dotknięciu, c. wł. 0,877, jest twardszą jak łój, lecz miękkszą od wosku; ciepło wł. = 0.683, dłużéj ogrzewana w przystępie powietrza przybiera tlen i brunatnieje. Nadto parafina względnie do swojego pochodzenia może posiadać niektóre nieco odmienne własności, a mianowicie może się zmieniać jéj punkt topliwości. Parafina z węgla boghead po wytopieniu raz była krystaliczną i topiła się w 45,5°, drugą razą była ziarnistą jak wosk bielony i topiła się w 52°. Parafina ze smoły rangoon topiła się w 61°, a z torfu w 46,7°, zaś punkt topliwości odmian parafinowych otrzymywanych ze smoły z brunatnego węgla saskiego jest 56° dla tak zwanéj s m o ł o w é j p a r a f i n y, a 43° dla p a r a f i n y o l e j o w é j (*Oel-Paraffin*). Parafina galicyjska topi się w 60°, lecz niektóre jéj gatunki topią się już nawet w 45°, gdy znowu parafina otrzymana z ozokerytu, czyli jak ją nazywają, n a t u r a l n a p a r a f i n a topi się dopiéro w 65,5°.

Skład różnych odmian parafiny znaleziono następujący:

	węgla	wodoru
ze saskiego węgla brunatnego	85,02	14,98
z ozokerytu	85,26	14,74
z Bogheadwęgla	85,00	15,36
z torfu	84,95	15,05
	85,23	15,16
z nafty (ze smoły naftowéj)	85,15	15,29

Z tych wszystkich oznaczeń okazuje się iż dawniejsze zapatrywania, jakoby skład parafiny wypadało wyrażać formułą CnH_n były fałszywe i że takowa jest mięszaniną węglowodorów nasyconych ogólnego wzoru CnH_{2n+2} zawierających więcéj jak po 16 atomów węgla. Niższe węglowodory z tego szeregu występują w olejach naftowych (mianowicie heptan, oktan, nonan, dekan i t. d.), miękkie odmiany parafiny zdaje się, że posiadają skład $C_{18}H_{38}$, gdy twarde i trudniéj topliwe $C_{21}H_{44}$ lub $C_{22}H_{46}$. Parafina jest nierozpuszczalną w wodzie, lecz rozpuszcza się w alkoholu, eterze, olejku terpentynowym, w oliwie, benzolu, chloroformie, siarku węglowym i t. d. 100 części wrzącego alkoholu rozpuszczają tylko 3 cz. parafiny. Wrze powyżéj 300° i przy ostrożném ogrzewaniu można ją destylować bez rozkładu; kwasy, alkalia i chlor w zwyczajnéj temperaturze nie działają na parafinę, jednakże po dłuższém działaniu chloru na stopioną parafinę tworzą się uchlorowane produkty i wywiązuje się kwas solny. Ogrzewana z bromem obficie wydziela kwas bromowodorowy, a z siarką siarkowodór. Z woskiem, stearyną, kwasem palmitowym i z żywicami można stapiać stearynę we wszystkich stosunkach.

Jak wiadomo główne zastosowanie parafiny jest do wyrobu świec, o których była już mowa na str. 911. Oprócz tego proponowano używanie jéj na smarowidła, do konserwowania drzewa jako środek przenoszenia (enflenrage, porówn. str. 730) niektórych zapachów jak np. rezedowego, fiołkowego, kwiatu pomarańczowego, kwiatu różanego, jaśminu; do uszczelnienia beczek piwnych i winnych; do ochrony od pienienia się i przelatywania soku cukrowego przy gotowaniu w aparatach próżniowych (*Vacuumapparat*), do natłuszczania skór, do nadawania nieprzesiąkliwości różnym tkaninom, do satynowania i polerowania papieru glansowanego; zamiast wosku przy wyrobie papieru woskowego, zamiast stearyny do napajania odlewów gipsowych; do napajania drewienek przy wyrobie lepszych gatunków zapałek [1]), przy wyrobie zabawek a mianowicie, do robienia woskowatéj powłoki na główkach lalek, przy wyrobie patronów, a wreszcie z powodu swéj wytrzymałości na działanie odczynników używa się jéj jeszcze przy różnych robotach chemicznych i t. d.

Ole, solarowy. Wyrób oleju solarowego. Przy suchéj destylacyi węgla boghead, łupku bitumicznego listkowego albo kerosenowego (*Blätter- oder Kerosenschiefer*), węgla brunatnego i torfu, jak już powyżéj było opisaném wytwarza się smoła, któréj ilości zmieniają się zależnie od natury surowego materyału. O składzie téj smoły aż do ostatnich czasów prawie że nic nie wiedziano, a i dziś nie mamy jeszcze prawa utrzymywać, że to całkowicie wyjaśnioném już zostało. Aż do roku 1830 skład smoły bardzo lekko sobie traktowano, przypuszczając, że smoła jest po prostu roztworem właściwego żywicowatego ciała, zawierającego bardzo wiele węgla i rozpuszczonego we właściwego rodzaju oleju. Było wprawdzie wiadomém, że takie oleje smołowe mogą posiadać bardzo różne własności, jednakże

[1]) Zastosowanie parafiny do wyrobu zapałek bywa niekiedy tak znaczném, że np. jedna szwedzka fabryka w Lidköping w r. 1872 zużyła w tym celu przeszło 150 ctr. parafiny.

pytanie to było prawie nie tykaném. Piérwsze poważniejsze badania smoły przedsięwziął Reichenbach, i takowe doprowadziły go do odkrycia parafiny i jéj stałego towarzysza w smole eupionu, pewnéj ruchliwéj i lekkiéj cieczy, łatwo zapalnéj i płonącéj silnie świecącym płomieniem. Punkt wrzenia eupionu znajdował się między 47 a 169°. Jest więc jasném że ciecz o tak niestałym punkcie wrzenia może być tylko mięszaniną. Praca Reichenbacha jakkolwiek była użyteczną, nie wyjaśniała jednak bynajmniéj natury składników smołowych, a i późniejszym badaczom również nie udało się w zupełności rozwiązać tego pytania. Przeciwnie zato dla empirycznéj techniki smoła stała jest cennym materyałem, skoro znaleziono, że takowa może być bogatém źródłem materyałów do oświetlania, zdolnych zastąpić oleje i tłuszcze otrzymywane z ciał roślinnych i zwierzęcych. Smoła poddana rektyfikacyi, wydaje tak zwany olej smołowy, z którego przez dalszą rektyfikacyją można wydzielić parafinę, a następnie, (po oddzieleniu ciężkich ciał kwasowych zasadowych, kwasu karbolowego czyli fenylowego) różne ciała występujące w handlu jako fotogen, olej mineralny hydrocarbür, ligroina, olej solarowy i olej parafinowy (pod tą nazwą rozumieją jednak w Anglii jeszcze olej otrzymany z węgla bogheadowego) i t. p. Te oleje są pokrewne z naftą t. j. olejem ziemnym, który zarówno jak i one składa się tylko z węgla i wodoru. Najbardziéj oczyszczone są prawie bezbarwne i posiadają tylko bardzo słaby zapach.

Oleje mineralne tak jak one obecnie napotykają się w handlu, wypada je rozróżniać w następujący sposób: Fotogen otrzymywany w Saksonii Pruskiéj, z węgla brunatnego jest mięszaniną węglowodorów formuły Cn H_{2n+2} a głównie zawierających od 7 do 15 atomów węgla t. j. od heptanu (C_7H_{16}) do pentadekanu t. j. benylowodoru $C_{15}H_{32}$ wrze między 100—262°; jest cieczą bezbarwną, klarowną, bardzo łatwo płynną, posiada charakterystyczny eteryczny zapach i c. wł. 0,800—0,810, gdy składające go węglowodory mają c. wł. od 0,760 do 0,865. Napotykany dawniéj w handlu lekki fotogen c. wł. 0,780 zawierał głównie węglowodory c. wł. 0,720, które zaczynały wrzeć już nawet poniżéj 60° i dlatego z powodu zbyt łatwéj swéj zapalności, jako materyał do oświetlania dawno już został zarzuconym. Znalazł się jednak na nowo w handlu lecz pod innemi nazwami t. j. jako benzol albo benzyna (Benzolin, Naphta, Ligroina) jako woda do plam (Fleckwasser), do odtłuszczania wełny, jako surrogat olejku terpentynowego, do nawęglania gazu do oświetlania i t. d. Olej solarowy czyli niemiecka nafta (deutsches Petroleum), który fotogen i oleje tłuste tak dalece z używania wyrugował, że dziś w połączeniu z naftą dominuje nad materyałami do oświetlania, jest olejem klarownym, bezbarwnym albo słabo żółtawo zabarwionym, konsystencyi niekiedy mało tylko ustępującéj konsystencyi oleju rzepakowego, c. wł. ma 0,830 do 0,835; wrze między 160—196° a głównie około 178°; w 10° jeszcze nie powinien nie osadzać parafiny, a po skłóceniu go we flaszce, pęcherzyki powietrza nie powinny się w nim prędzéj wznosić jak w oleju rzepakowym. Zapalność oleju solarowego leży zwykle dopiero powyżéj 100°. Przez destylacyję nie wydzielają się z niego oleje, którychby punkt zapalności leżał poniżéj 70°. Składa się podobnie jak nafta i fotogen ze średnich ogniw szeregu węglowodorów metanowych t. j. wzoru Cn H_{2n+2}. Do oleju solarowego przybywa jeszcze i otrzymany przez Breitenlohnera tak zwany Pyrogen, który o tyle zasługuje na szczególniejszą uwagę, że, składając się z odpadkowych olejów, z kwasu karbolowego, parafiny i innych ciał c. wł. 0,895 do 0,977, prawie bez żadnego zastosowania nagromadzających się w fabrykach smołowych, otrzymuje się prostym, poniżéj opisanym sposobem. Pyrogen należycie oczyszczony jest olejem barwy jasno winnéj i cięż. wł. 0,825 do 0,845.

Olej smarowidłowy do maszyn (*lubricating oil*, *Maschinenschmieröl*) przychodzący z Ameryki w ostatnich czasach w ogromnych ilościach jako tak zwany olej wulkanowy (*Vulköl*), jest olejem gęstym, c. wł. 0,840—0,977, na zimno osadza wiele kryształów parafinowych, a otrzymuje się w bardzo znacznych ilościach jako produkt uboczny w fabrykach parafiny, oleju solarowego (jako olej parafinowy) i w rafineryach naftowych. Według Ad. Otta amerykański olej wulkanowy nie jest destylowanym, lecz po prostu surowym ciężkim olejem ziemnym (ropą) odbarwionym, tylko węglem zwierzęcym i niekiedy zaprawionym jakim zwierzęcym albo roślinnym tłuszczem (w ilości od 1 do kilku procentów). W Ameryce do wyrobu oleju wulkanowego szczególniéj nadają się oleje ziemne z okolicy Franklinu (w Pensylwanii po nad Oil Creek) i Titusville. Są to oleje cięż. wł. mniéj więcéj 24°B. a po wypaleniu z nich benzyny i łatwiéj lotnych węglowodorów dodaje się łoju i niekiedy kilka proc. kalafonii. Olej z temi domieszkami musi być przez jakiś czas ogrzewany blisko swego punktu wrzenia i wtedy nabiera pożądanéj konsystencyi i własności. Znajdujący się obecnie w chwili swego rozwoju wyrób smarowideł powozowych, maszynowych i innych tym podobnych, wprawdzie spożytkowywa nie małą część tych olei, a mianowicie w Anglii, gdzie odmian nie stających się żywicowatemi ani téż nie twardniejących w zimie, używają z korzyścią do smarowania przędzalni i innych tym podobnych fabryk. Jednakże ich odbyt jest więcéj przymusowym z powodu braku innego ich zastosowania, aniżeli żeby to miało być dla fabryk istotnie korzystném. Z tego zatém powodu przerabianie tych olei parafinowych albo smarowidłowych na pyrogen podobny do oleju solarowego, pod wielu względami zasługuje na uwagę. Olej parafinowy zastosowano także i do wyrobu gazu do oświetlania, 50 kilgr. tego oleju wydaje 30 metrów kubicznych gazu świecącego 3—4 razy silniéj niż gaz otrzymywany z węgli kamiennych.

Wyrób olei mineralnych. Wyrób olei mineralnych idzie z wyrobem parafiny ręka w rękę. Produkty destylacyi smoły we właściwych przyrządach do mięszania (w tak zwanych agitatorach *Mischapparatte*), jak najdokładniéj mięszają się roztworem sody żrącéj. To mięszanie ma na celu zabranie z oleju kwasu karbolowego i różnych ciał kwaśnych podobnych do octu drzewnego, a nadających olejom bardzo przykry zapach i ciemną farbę. Niekiedy wystarcza na to działanie 5—6 proc. sody żrącéj na zimno przez 2 minuty, kiedyindziéj znowu potrzeba mieszaninę zawierającą aż do 20 prc. sody żrącéj ogrzewać jeszcze przez 2 godziny. Po skończonym odczynie, mięszaninę spuszcza się do wielkiego naczynia żelaznego, w którém karbolan sodowy zwolna osadza się na dnie. Następnie ten ostatni się wypuszcza, a olej przemywa wodą aż przestanie oddziaływać alkalicznie; skoro to nastąpi traktuje się go kwasem siarczanym c. wł. 1,700. I tu podobnież jak przy sodzie czasem wystarcza nie więcéj jak 5 prc. kwasu i działanie trwać nie potrzebuje więcéj jak jednę minutę, inną razą potrzeba 25 prc. kwasu a działanie potrzebuje trwać przez 3 godziny. Wytrawianie kwasem siarczanym wywiera wielki wpływ na dobroć oleju i różne jego własności, albowiem może się zdarzyć, że oleje niezawierające pierwotnie siarki, po traktowaniu ich kwasem zawierają siarkę. Ten ostatni wypadek może ztąd pochodzić, że lotniejsze części olejów mineralnych mogą zawierać aldehydowe i ketonowe ciała, jak wiadomo łatwo łączące się z kwasem siarkawym. Po skończoném działaniu mięszaninę spuszcza się do skrzyni żelaznéj, w któréj kwaśne ciała osadzają się na dnie, a spływający do góry olej zbiera się, przemywa wodą, a w końcu słabym ługiem sodowym i poddaje destylacyi. Według H. Vohla oleje parafinowe możnaby odbarwiać za pomocą kwasu fluowodorowego, jednakże to ma tę wadę, że fluor może wchodzić w połączenia

ze składnikami oleju, a przy paleniu mogą wytwarzać się fluorowe połączenia szkodliwe zdrowiu.

Alkalia i kwasy jak i inne ciała, które się z niemi połączyły podczas oczyszczania olejów, zużytkowywują się w następujący sposób. Nieczysty roztwór karbolanu sodowego w sodzie żrącéj albo zobojętnia się kwasem używanym już do czyszczenia, przez co wydziela się kwas karbolowy, który można używać do konserwowania drzewa, przyborów okrętowych, do dezinfekcyi, do wyrobu farb smołowych etc. albo téż, odciągnąwszy mu odpowiednim sposobem tlen, przerabia się go na pyrogen. W celu otrzymania tego ostatniego, tylko co wymienione oleje surowe, przy gwałtowéj destylacyi, pod postacią pary przepuszczają się przez rurę rozpaloną do żywéj czerwoności, a wtedy po zgęszczeniu takich par otrzymane oleje, po oczyszczeniu ich roztworem sody żrącéj i kwasem siarczanym w zupełności się nadają do palenia w lampach. Według P e r u t z'a należy alkaliczną ciecz, zawierającą karbolan sodowy, destylować w retorcie z lanego żelaza aż do suchości. Wtedy jako destylat otrzymują się płynne i lekkie węglowodory. Chcąc zaś otrzymać czysty kwas karbolowy, to zbierają się tylko produkty przechodzące między 140—240° i takowe oczyszczają się zwykłym sposobem. Koks pozostający w retortach a zawierający alkalia, przepala się (kalcynuje) aż do zupełnego spalenia węgla, pozostały popiół ługuje się wodą, a otrzymany roztwór zawierający cały sód pod postacią węglanu sodowego, rozkłada się mlekiem wapiennem. Po osadzeniu się węglanu wapniowego pozostały roztwór odparowywa się do odpowiedniéj gęstości i znowu używa do dalszego oczyszczania olejów mineralnych. Zużytkowanie zaś pozostałości kwasu siarczanego odbywa się w ten sposób, że takowe używają się do wyrobu siarczanu żelaza. Dalsze oczyszczanie olejów mineralnych jest dokładnie takie same jak oczyszczanie innych olejów smołowych.

100 części smoły z torfu wydały:

oczyszczonego oleju solarowego c. wł. 0,865	26,4 cz.
„ fotogenu c. wł. 0,830.	20,7 „
oczyszczonéj massy parafinowéj	23,3 „
surowego kwasu karbolowego (kreozotu torfowego)	11,0 „
razem .	81,4 cz.

100 części smoły ze saskiego węgla brunatnego wydają przecięciowo:

parafiny	10—15 cz.
fotogenu	16 27 „
ol. solarowego	34—38 „
kreozotu	5—10 „
koksu	15 „

Wartość handlowa za 50 klgrm. (=1 centnar cłowy) fotogenu 10—12 talarów, oleju solarowego 8—10 tal., parafiny (względnie do jéj twardości) 20—30 tal., świéc parafinowych 28– 32 tal.

W Niemczech a mianowicie w Saksonii Pruskiéj w r. 1875 z 5½ milionów centnarów cłowych węgla brunatnego otrzymano, w 50 tlewarniach (*Schwelerei*) i 17 fabrykach:

120,000 centnarów parafiny
350,000 „ olejów mineralnych
90,000 „ oleju parafinowego do wyrobu smarowideł i gazu, za cenę ogólną powyżej 12 milionów marek.

Olej ziemny albo skalny.

Znajdowanie się. W r. 1859 nafta (olej skalny albo olej ziemny) stała się jednym z najbardziej pierwszorzędnych przedmiotów handlu jako materyał do oświetlania, a od téj pory ciągle zdobywa sobie coraz to większe znaczenie, którego doniosłości tak pod względem kultury jak wojny, nawet w przybliżeniu jeszcze ocenić nie można. W historyi przemysłu zaledwie wyszukać jesteśmy w stanie coś takiego, coby w tak krótkim czasie rozejść się mogło we wszystkie warstwy społeczeństwa jak nafta, która od kilku lat stała się trzecim najważniejszym materyałem wywozowym ze Stanów Zjednoczonych Ameryki Północéj.

Oleju skalnego już w starożytności używano do różnych celów. Używany w Grecyi pochodził z wyspy Zante, a tak zwany olej sycylijski pochodzący z Agrigent'u palono już nawet w lampach; zgęstniały olej ziemny jako smoła ziemna albo asfalt, używany do spajania cegieł przy budowie Babilonu pochodził ze źródeł z okolic Eufratu. Smoły ziemnéj używano także do balsamowania (mumii) i do różnych innych celów, jak np. zdaje się, że starożytni do robienia zaprawy niektórych słabo wypalanych a ciemno zabarwionych glin używali także smoły ziemnéj. Syria, Mezopotamia i inne kraje środkowéj Azyi zawierają znaczne ilości zgęstniałego oleju ziemnego; tu należy też morze Martwe, które dawniéj nawet nazywało się morzem Asfaltowém (*lacus asphalticus*). Rzadko jednak smoła ziemna występuje w tak znacznych ilościach, aby aż jeziora tworzyła, jak to ma miejsce np. na wyspie Trynidad, gdzie Pitch-Lake jest ze smoły ziemnéj, która względnie do temperatury, bywa rzadszą lub gęstszą.

W wielu miejscach olej ziemny wysiąka aż na powierzchnię ziemi, jak np. w Amiano niedaleko Parmy, a otrzymany w ten sposób, już w zeszłém stuleciu używanym był do oświetlania niektórych miast, mianowicie Genui; u nas w Galicyi w ten sposób jeszcze przed kilkunastu laty olej ziemny wysiąkał na powierzchnią ziemi w Borysławiu i jego okolicach. Niekiedy wystarczało tam wykopać tylko dół na kilka stóp głęboki, aby ten po niejakim czasie zapełnił się gęstym czarnym olejem ziemnym czyli tak zwaną ropą naftową. Pod postacią źródeł olej ziemny występuje nad Tegernsee w Bawaryi [1]), pod Neufchatel'em w Szwajcaryi, w Sehnde pod Hanowerem, w Kleinschöppenstedt w Brunświckiem, w Bechelbrunn w Alzacyi, pod Coalbrookdale w Anglii, w Pireneach, na Węgrzech, w Siedmiogrodzie, w Kroacyi, Rumunii i na Wołoszczyznie. W Galicyi występuje olej ziemny na całém podnożu Karpat poczynając od okolicy Nowego Sącza, aż po za Kołomyję, pasem mniéj więcéj 50 mil długim a 3—5 mil szerokim. Największe ilości oleju ziemnego w Galicyi znajdowano w okolicach Borysławia, Krosna, Gorlic, Dukli i Dźwiniacza (pod Stanisławowem). W samym Borysławiu znajduje się powyżéj 12 tysięcy szybów naftowych [2]), a w niektórych latach roczna produkcyja

[1]) Źródło nad Tegernsee znane już od r. 1430 dostarcza rocznie tylko 42 litry oleju ziemnego.

[2]) Podobno nawet do 18 tysięcy.

surowego oleju ziemnego w Galicyi przechodziła summę 400,000 ctr. cłowych (=20,000,000 klgrm.). Oprócz tego na półwyspie Apszerońskim (na zachodnich brzegach morza Kaspijskiego) i na wyspie Czelekan (na wschodnich brzegach morza Kaspijskiego, pod 39,5° szer. półn.) znajduje się powyżéj 3400 szybów naftowych, dostarczających rocznie powyżéj 80,000 ctr. cł. różnego rodzaju olejów ziemnych. Podobnież w Rangoon w Birma albo Burmach w Indyjach zagangesowych nad brzegami Irawaddyi występuje olej ziemny w tak znacznych ilościach (olej rangunowy) że ztamtąd sprowadzają go rocznie do 400,000 beczek po 300 klgrm. Jednakże w największéj ilości olej ziemny znajduje się w Stanach Zjednoczonych Ameryki północnéj. Główne źródła znajdują się tam rozłożone pasem równoległym do Alleghanów poczynając od jeziora Ontario, aż do doliny małéj Kanawh'y w Wirginii. Ten pas przechodzi przez wschodnie Stany a mianowicie NowyYork (stan), Pensylwanią i Ohio (stan) aż do Wirginii. Główne źródła naftowe znajdują się w Pensylwanii w okolicach rzeczki Oil Creek a mianowicie pod Carens-City, Titusville, Oil-City, Petroleum-Centre, Franklin, Rouseville, Pithole-City, M'Clintockville a obecnie szczególniéj pod Bradfordt w ogóle w hrabstwach (County) Venango Co. i Warren Co. a w stanie Ohio w okolicy Mecca (Trumhall Co.). Otwory świdrowe są średnio coraz głębsze postępując z północy ku południowi. W północnéj Pensylwanii sięgają średnio 800—1200 stóp, gdy w Ohio dochodzą już do 2500 stóp głębokości. Niekiedy natrafia się tam tak bogate źródła oleju ziemnego, że takowy sam wypływa z otworu świdrowego na powierzchnią ziemi. Wtedy takie otwory świdrowe nazywają f l o w i n g w e l l. Zwykle jednak potrzeba z otworu świdrowego olej pompować na powierzchnią ziemi a wtedy takie otwory nazywają p u m p i n g w e l l. Dziś już rzadko zdarzają się otwory o samowolnym wypływie oleju ziemnego a ze zwyczajnych otrzymują średnio od 5—15 beczek (po 125 klgrm.) oleju dziennie. Podobne otwory świdrowe urządzone zupełnie na sposób amerykański znajdują się także i w Galicyi a mianowicie w Bóbrce pod Krosnem, jednakże najgłębsze z nich sięgają zaledwie powyżéj 900 stóp. W Kanadzie olej ziemny występuje głównie w okolicy miast Petrolia i Oil City niedaleko od Londynu Kanadyjskiego na półwyspie między jeziorami Hurońskiem, Erie i Ontario w dystrykcie Enneskillen. Podobnież znaczne źródła oleju ziemnego mają się znajdować w Kalifornii, w Peru, Boliwii i rzeczypospolitéj Argentyńskiéj, a wreszcie w Japonii i na Przylądku Dobréj nadziei.

Tworzenie się oleju ziemnego. Co się tyczy powstawania oleju ziemnego, to pod tym względem są różne hypotezy. Według jednych znajdowanie się źródeł oleju ziemnego stoi w ścisłym związku ze znajdowaniem się źródeł solankowych i gazów palnych, a to z tego względu, że w znacznych głębokościach natrafiamy na pokłady soli, które jak wiadomo z badań D u m a s'a, R o s c'g o i B u n s e n a zawierają zgęszczone węglowodory, że więc skutkiem wyługowania tych pokładów solnych działaniem wody podziemnéj, uwolnione zostały te węglowodory gazowe i takowe w części jako gaz, a w części zgęszczone jako płynne oleje ziemne wydostają się na zewnątrz. Gaz wydzielający się z tak zwanéj soli trzaskającéj z Wieliczki, według analiz Bunsena ma być istotnie gazem błotnym t. j. metanem (CH_4). Z tego zaś gazu można wyobrazić sobie powstawanie wszystkich innych węglowodorów z szeregu metanu ($Cn\ H_{2n+2}$) znajdowanych w olejach ziemnych, i tak np.

$5\ CH_4 - 4\ H_2 = C_5H_{12}$ (pentan)
$6\ CH_4 - 5\ H_2 = C_6H_{14}$ (heksan)
$7\ CH_4 - 6\ H_2 = C_7H_{16}$ (heptan)
$18\ CH_4 - 17\ H_2 = C_{18}H_{38}$ (parafina)

Ten związek między solą, olejem ziemnym i gazami palnemi spotykamy nietylko w bawarskich Alpach, w Toskanii, w okolicach Parmy i Modeny, w Alzacyi, u podnóża Karpat (zarówno w Wieliczce jak i na węgierskiéj stronie w Szlatynie), lecz także i we wszystkich innych miejscach, gdzie olej ziemny występuje w znacznych ilościach a mianowicie na półwyspie Apszerońskim nad morzem Kaspijskiem, w Mezopotamii, w Kurdystanie, w Indyach przed i zagangesowych, a szczególniéj w Burmah i na licznych punktach obszaru północno-amerykańskich formacyi solnych, gdzie największa liczba otworów świdrowych, jak to już wyżéj było wzmiankowaném, obok solanek wydaje w obfitéj ilości gazy węglowodorne i oleje ziemne. Podobnież i w Galicyi i Kanadzie prawie każdéj studni naftowéj lub otworowi świdrowemu naftowemu towarzyszą gazy zapalne i różnego rodzaju solanki. Powyższa teorya nie dotyka jednak pierwotnego źródła z którego mogły się wytwarzać oleje ziemne, bo nie mówi z czego miał powstać gaz błotny CH_4. Dalej sięgającą jest następująca teoryja, według któréj olej ziemny ma być produktem powolnego rozkładu ciał roślinnych i zwierzęcych. Północno amerykańscy geologowie sądzą, że pierwotnym materyjałem, z którego powstały oleje ziemne, były wodorosty morskie (fukusy) i dawniejsi mieszkańcy morza, mianowicie ryby (według Harper'a). Według G. A. Bertelsa, który z polecenia rządu rossyjskiego około r. 1874 objeżdżał naftowe okolice Kaukazu, tamtejszy olej ziemny miałby powstawać z rozkładu mięczaków. (Corresp. Bl. d. Natur. Vereins. 1874 XXI i 11). Olej wytworzony tym sposobem ma się znajdować nagromadzony w szczelinach skalnych, na które należy dopiero natrafić za pomocą otworów świdrowych. Z pierwotnych warstw w których się wytworzył olej ziemny przy nadzwyczaj powolnéj destylacyi przy niskiéj temperaturze przechodzi do tych szczelin a następnie do otworów świdrowych i niekiedy aż na powierzchnią ziemi, zależnie od ciśnienia hydrostatycznego wody podziemnéj, lub też gazów naftowych. Ztąd, że oleje ziemne zawierają parafinę i różne płynne węglowodory podobne do otrzymywanych przez suchą destylacyją różnych ciał roślinnego pochodzenia, sądzono także, iż oleje ziemne są również produktami suchéj destylacyi przy wyższéj temperaturze. Jednakże, według dotychczasowych postrzeżeń, aby oleje ziemne mogły wytwarzać się z warstw ogrzanych tylko na 100° C., to te ostatnie musiałyby się znajdować, względnie do przyrostu temperatury, ku środkowi ziemi, w głębokości już około 2800 metrów. Tymczasem do wytworzenia się oleju ziemnego za pomocą suchéj destylacyi potrzeba nierównie wyższéj temperatury, wymagającéj też o wiele głębszych warstw, co właśnie nie wydaje się prawdopodobném.

Według Bertheloť'a wewnątrz ziemi, z kwasu węglowego i metali alkalicznych mają się wytwarzać metalo-acetylenki, z których działaniem pary wodnéj ma powstawać acetylen C_2H_2 a ten ostatni dopiero ma przechodzić na oleje ziemne i ciała smołowate.

Według Mendelejewa gazy naftowe i oleje ziemne miałyby powstawać z pary wodnéj i węgla rozpuszczonego w żelazie w głębokościach bardzo znacznych.

Oczyszczanie oleju ziemnego. Oleje ziemne prawie zawsze przed zastosowaniem do oświetlania potrzeba oczyszczać, a to oczyszczanie zależném jest od natury i gęstości oleju. Oleje pochodzące z półwyspu Apszerońskiego w okolicach Baku bywają niekiedy prawie bezbarwne i mogą być używane wprost do palenia w lampach. Dla nich do zupełnego oczyszczenia ma wystarczać proste przepędzenie. Podobne oleje lubo bardzo rzadko natrafiają się także w Galicyi, Mołdawii i w Ameryce (Ohio). Olej ziemny z Rangoon (Birma), z powodu że zawiera znaczne ilości parafiny (belmontinu) w zwyczajnéj temperaturze jest prawie masłowatym i z tego powodu bywa głównie przerabianym na parafinę. Oleje z wysp wschodnio indyj-

skich i z Kanady, z powodu że zawierają siarkę, posiadają bardzo nieprzyjemny zapach, wymagają silnego oczyszczania, za pomocą sody żrącéj, kwasu siarczanego i tlenku ołowiowego. Ciężar wł. olejów północno-amerykańskich zmieniać się może mniéj więcéj od 0,800 do 0,900 a i czystość ich może być również bardzo rozmaitą. Na szczególniejszą uwagę zasługują tu jednakże oleje naftowe galicyjskie, które otrzymywane w licznych fabrykach w okolicach Drohobycza, Borysławia, Krosna, Dukli, Gorlic i Dźwiniacza pochodzą w części z destylacyi surowych olejów ziemnych czyli ropy naftowéj, a w części jako produkta poboczne przy otrzymywaniu parafiny z wosku ziemnego. Lekkie oleje ziemne mogą wydawać do 90 proc. oleju naftowego i solarowego, gdyż ciężkie smołowate wydają wiele smoły a tylko 40—50 prc. olejów dobrych do oświetlania. Galicyjskie oleje ziemne prawie nigdy nie zawierają siarki, a oczyszczają się tylko przez cząstkową destylacyją i za pomocą sody żrącéj i kwasu siarczanego. Niekiedy oleje ziemne oczyszczają tylko za pomocą alkaliów i pary wodnéj różnéj temperatury i przez cząstkową destylacyją.

Skład chemiczny olejów ziemnych. Co się tyczy chemicznego składu olejów ziemnych, to takowe bez względu na to czy pochodzą z Pensylwanii czy z Baku, z Galicyi czy Kanady czy z Indyi, czy są rzadkie lub masłowatéj konsystencyi, są głównie mięszaniną węglowodorów nasyconych z szeregu C_nH_{2n+2}. Dotąd z olejów ziemnych wydzielono następujące węglowodory:

metan (gaz błotny)	CH_4	Gazy
etan (etylowodór)	C_2H_6	
propan (propylowodór)	C_3H_8	
butan (butylowodór)	C_4H_{10}	
pentany (różne awylowodory)	C_5H_{12}	

t. j. izopentan p. w. 30° C. i normalny pentan p. w 38° C.

heksan (C_6H_{14})	p. w.	70° C.
heptan (C_7H_{16})	„	97,5°
oktan (C_8H_{18})	„	125°
nonan (C_9H_{20}) [1])	„	132°
dekan ($C_{10}H_{22}$)	„	158°
dodekan ($C_{12}H_{26}$)	„	200°
tridekan ($C_{13}H_{28}$, kokcynylowodór)	„	220°
tetradekan ($C_{14}H_{30}$, mirystylowodór)	„	240°
pentadekan ($C_{15}H_{32}$, benylowodór)	„	262°
heksadekan ($C_{16}H_{34}$, palmitylowodór)	„	280°

Węglowodory gazowe, wydzielające się ze surowego oleju ziemnego, składają się głównie z metanu, etanu i propanu. Najlotniejsze płynne części olejów ziemnych składają się z butanów i pentanów, które podobnie jak metan palą się słabo świecącym płomieniem. Nafty zaś używane do palenia w lampach składają się głównie z węglowodorów nasyconych, formuły C_nH_{2n+2} zawierających od 7 do 15 atomów węgla. Następnie przychodzą węglowodory składające olej solarowy p. w. od 250—360°, późniéj oleje smarowe zawierające parafinę i posiadające już ma-

[1]) J. Grabowski i B. Leszko z ropy galicyjskiéj otrzymali nonan, który miał p. w. 137° C.

słowatą konsystencyją. Oprócz węglowodorów nasyconych w niektórych odmianach oleju ziemnego amerykańskiego, mają się znajdować węglowodory nienasycone formuły CnH_{2n} a mianowicie: amylen (C_5H_{10}), heksylen (C_6H_{12}), heptylen (C_7H_{14}), oktylen (C_8H_{16}) i t. d. W galicyjskim oleju ziemnym F r e y n d i P e b a l znaleźli benzol, a J. G r a b o w s k i chryzen i kilka innych stałych węglowodorów aromatycznych.

Przemysł naftowy. Surowego oleju ziemnego z powodu nadzwyczaj łatwéj jego zapalności nie wolno przesyłać z Ameryki [1]). W Ameryce jest prawo, że każda beczka oleju ziemnego musi być zbadaną zanim dostanie się w handel i że nie wolno wywozić olejów wydzielających gazy zapalne poniżéj 100° Farenheita t. j. 38° C. Podobne prawo wydano także i w Anglii w r. 1868 (*Petroleum-Bill*). W ogólności jednak (według doświadczeń K. L i s t'a, A l l e n'a, C h a n d l e r'a i innych) pożądanémby było, aby nafta używana do oświetlania zapalała się dopiero w 51,5°C (125° F.). Do oznaczenia punktu zapalności nafty używa się właściwego przyrządu t. j. probierza naftowego np. E r n e c k e'g o i H a n n e h m a n'a z Berlina. Chcąc zatém ze surowego oleju ziemnego otrzymać naftę dostatecznie trudno zapalną, to należy z niego przez cząstkową destylacyją odpędzić oleje łatwo lotne, zaczynające wrzeć już poniżéj 60° a nazywane benzyną, gazoliną lub nawet naftą (szczególniéj w Ameryce). W i d e r h o l d znalazł, że taki łatwo lotny olej otrzymany przy pierwszéj cząstkowéj destylacyi zawierał:

48,6 proc.	oleju c. wł.	0,70	p. wrzenia	do	100° C. (a)
45,7 „	„ „	0,73	„	„	200° (b)
5,7 „	„ „	0,80	„	wyżéj	200° (c)

Olej pierwszy (a) z powodu swéj łatwéj zapalności, naturalnie że nie kwalifikuje się na materyał do palenia w lampach. Olej drugi (b), który możnaby nazywać fotogenem ziemnym, można też z korzyścią używać do palenia szczególniéj we właściwie skonstruowanych tak zwanych lampach ligroinowych. Co się zaś tyczy oleju trzeciego (c), to ten własnościami swemi najbardziéj zbliża się do rafinowanéj nafty wyborowéj. Oleje łatwo lotne nazywane w Ameryce n a f t ą według H. V o h l a nazywają się k a n a d o l e m (*Canadol*) i można ich używać do nawęglania gazu do oświetlania (porówn. str. 902) albo też do wyrobu tego gazu (np. według metody H i r z l a); zamiast olejku terpentynowego (rozpuszczają kauczuk, asfalt i terpentynę, trudniéj kalafonią, mastyks i dammarę, prawie wcale nierozpuszczają bursztynu, kopalu i szerlaku); zamiast dwusiarku węglowego do extrahowania olejów tłustych, zamiast benzolu do wywabiania plam, do konserwowania anatomicznych i innych preparatów i t. d. Tak zwany *Scherwood-Oil*, e t e r k e r o s e l e n o w y, e t e r n a f t o w y albo *Rhigolen* są to najbardziéj lotne węglowodory naftowe c. wł. 0,65, wrzące między 40—50° C., a używają się jako *anästheticum* i na zewnątrz do uśmierzania cierpień przez nacieranie.

Gęstsze oleje ziemne używają się na smarowidła, jako tak zwany olej w u l k a n o w y (*Vulcan-Oil*, *Glabe-Oil*, *Phoenix-Oil*). W Ameryce Północnéj od czasu do czasu pojawiają się próby zastosowania olejów naftowych jako paliwa na statkach wojennych. Zastosowanie olejów ziemnych do fajerwerków wojennych lub do obrony lub zniszczenia za pomocą pożarów (pomijając opowiadania Pliniusza o śmierci Medei, o dębie Marka Greka i o ogniach wojennych do palenia nie-

[1]) Na uwagę zasługuje spostrzeżenie M. C. O m m e g a n c k'a w Antwerpii, według którego płomień naftowy natychmiast gasi się chloroformem.

przyjaciół) należy do ostatnich czasów i dosyć jest pod tym względem przypomnieć sobie tylko okropne zniszczenia dokonane za pomocą nafty przez komunistów paryzkich w maju 1871 r.

Rafinowany olej ziemny (*Leuchtöl*) jest cieczą cokolwiek żółtawą, prawie bezbarwną, cokolwiek niebiesko fluoryzującą; ma c. wł. 0,81 a zaczyna wrzeć około 150° C.; nie miesza się z wodą, wyskokiem drzewnym ani etylowym, przeciwnie łatwo z dwusiarkiem węglowym, eterem i olejkiem terpentynowym; z ciał żywicowatych na gorąco łatwiéj rozpuszcza tylko asfalt, elemi i terpentynę; kauczuk zaś z początku mięknie, następnie nabrzmiewa i w końcu za ogrzaniem rozpuszcza się w nim w zupełności. Jako materyał do oświetlania używa się w bardzo znacznych ilościach; zachowuje się zupełnie analogicznie z olejem solarowym otrzymywanym z węgla brunatnego, a dla odróżnienia go od tego ostatniego powinienby się nawet nazywać olejem petrosolarowym (*Petrosolaröl*). Tak zwany kerosin v. kerosen jest również produktem otrzymywanym przez destylacyją oleju ziemnego a mianowicie amerykańskiego, ma c. wł. 0,87 do 0,825. Zdaje się, że identyczny z kerosenem jest Pitt-Oil.

W ogromnym chaosie jaki dotąd panuje w nazwach rozmaitych produktów destylacyjnych otrzymywanych z oleju ziemnego, na szczególniéjszą uwagę zasługują nazwy wprowadzone (przez Kleinschmidt'a, Chandler'a, Ad. Ott'a i innych) w Północnéj Ameryce, w Anglii a w części już i w Niemczech, a które są następujące:

Eter naftowy (*Keroselen*, *Rhigolen*, *Scheerwood-Oil*) c. wł. 0,65—0,66 a p. wrz. 40—70° C.
Gazolina albo Kanadol ma c. wł. 0,66—0,69° C. a wrze między 70—90° C.
Benzyna (*Fleckwasser*) c. wł. 0,69—0,70 a wrze w 80—100° C.
Ligroina c. wł. 0,70—0,73 a p. wrz. 80—120° C.
Olej do czyszczenia maszyn (*Putzöl*), do rozcieńczania farb olejnych, lakierów i t. d. c. wł. 0,73—0,75 a p. wrz. 120—170° C.

Następnie idzie kerosen czyli nafta rafinowana, oleje parafinowe i smarowidłowe. U nas i w Niemczech najpowszechniéj pod nazwą benzyny naftowéj rozumieją mięszaninę wszystkich destylatów oleju ziemnego wrzących poniżéj 125° C. a posiadających c. wł. mniéj niż 0,75.

Surowy olej ziemny amerykański przy destylacyi wydaje średnio:

benzyny (gazolina, ligroina, benzyna)	15,5 proc.	c. wł.	0,75
nafty do lamp	55,	„	0,80
olejów smarowidłowych i parafiny. .	19,5	„	0,90
koksu i straty	do 10,	„	—
	100		

Fabrycznie jednak ze 100 cz. oleju ziemnego, średnio otrzymują:

benzyny	12 cz.
nafty	75 „
smoły naftowéj (residuum) .	8 „

J. Grabowski oznaczał wartości różnych olejów ziemnych galicyjskich, a z otrzymanych wypadków podane są tu ważniejsze.

wydaje	Olej ziemny z Borysławia c. w. 38° B.	z Bobrki 32° B.	z Ropy 41° B.	z Męciny górnéj 40° B.	z Harklowéj 25° B.
benzyny. . . .	8,0 proc.	6,1	10,5	21,6	6,4
nafty.	37,2 „	41,2	56,9	49,4	31,6
olejów smarowidłowych . . .	49,0 „	40,7	31,0	26,4	54,8
koksu	5,6 „	10,9	1,0	2,0	7,3

O gwałtownym rozwoju przemysłu naftowego w Ameryce Północnéj a mianowicie w Pensylwanii mogą dać pojęcie następujące liczby:

w r. 1859	całoroczna	produkcyja	wynosiła	około	3,000	beczek
„ 1860	„	„	„	„	600,000	„
„ 1861	„	„	„	„	2,100,000	„
„ 1866	„	„	„	„	3,600,000	„
„ 1870	„	„	„	„	5,500,000	„
„ 1874	„	„	„	„	10,950,000	„
„ 1875	„	„	„	„	9,000,000	„

DZIAŁ VIII.

MATERYJAŁY OPAŁOWE I PRZYRZĄDY DO OPALANIA.

A. Materyjały opałowe.

Materyjały opałowe w ogólności. Materyjałami opałowemi (paliwa) zowiemy ciała palne używane w celach przemysłowych i ekonomicznych do wywołania ciepła lub siły. Do takich należą: drzewo, torf, węgiel brunatny, węgiel kamienny, antracyt, węgiel Boghead, łupek bitumiczny (formacyi liasowéj), węgiel drewniany, węgiel torfowy, zwęglony węgiel brunatny, koks, olej ziemny i palące się gazy (tlenek węgla, węglowodory). Wszystkie materyjały opałowe z wyjątkiem palących się gazów, są co do pochodzenia swego blisko z sobą spokrewnione, częścią bowiem składają się z błonnika (*cellulosy*) częścią zaś powstały z niego. Rodzime albo surowe, t. j. niezwęglone paliwa (drzewo, torf, węgiel brunatny i kamienny jak również i antracyt) składają się właściwie z węgla, wodoru i tlenu, w skład węgla kamiennego wchodzą nadto małe ilości: azotu i niektórych mineralnych składników (siarki, fosforu, krzemionki, glinki, tlenku żelaza, ziem alkalicznych i alkalij); przy spalaniu się paliwa ciała te z wyjątkiem siarki i azotu, pozostają jako popiół. Z pomiędzy powyżéj wyliczonych ciał tylko dwa, mianowicie węgiel i wodór spalają się i tym sposobem wytwarzają ciepło i z tego powodu od tych ciał zależy głównie wartość materyjału opałowego. Przy dokładném spaleniu dostarczają wszystkie materyjały opałowe tylko wodę i kwas węglowy, pozostawiając równocześnie nieorganiczne składniki. W popiele roślinnych materyjałów opałowych przeważa w ogólności węglan potasowy i wapniowy, w mineralnych zaś glina.

Przy spalania się paliwa rozróżniamy:

a) palność,
b) wytwarzanie się płomienia czyli płomienność, i
c) skutek ciepła.

Palność. P a l n o ś c i ą zowiemy większą lub mniejszą łatwość z jaką materyjały opałowe tak zapalać się dają, aby się następnie palić mogły. Zależy ona od budowy i składu paliwa. Dziurkowate i mniéj zbite paliwo, pali się ła-

twiéj, aniżeli mniéj dziurkowate. Palność ciał zależną jest od ich składu a mianowicie: ciała tém łatwiéj się palą, im więcéj zawierają wodoru.

Płomienność. Nazwa płomienność oznacza własność pewnych ciał palnych objawiającą się w ten sposób, że ciała te paląc się wydają płomień. Ponieważ płomień powstaje tylko skutkiem palenia się gazów, przeto palące się ciała dają tém więcéj płomienia, im więcéj zawierają wodoru w swym składzie. Dlatego paliwa powstałe skutkiem zwęglenia, jak np. węgiel drzewny i koks, paląc się nie mogą już innego płomienia utworzyć; jedynie przez niedokładne spalenie się, powstać może płomień tlenku węgla, a takiego palenia nie można tu uwzględniać.

Skutek ciepła. Ciepło wywiązane przy dokładném paleniu się ciała palnego możemy mierzyć dwojako, a mianowicie:

1) ze względu na ilość ciepła,

2) ze względu na stopień ciepła t. j. natężenie ciepła.

Mierząc tylko ilość ciepła, otrzymamy siłę spalenia (*Brennkraft*, gatunkowy i bezwzględny skutek ciepła); oznaczając stopień ciepła, otrzymujemy siłę opałową (*Heizkraft*, pyrometryczny skutek ciepła). Siła spalenia i siła opałowa razem uważane, oznaczają bezwzględną wartość paliwa; porównując tę ostatnią z ceną paliwa, otrzymamy względną wartość paliwa (*Brennwerth*), która tylko na miejscu zużycia znaczenie mieć może.

Oznaczanie ilości ciepła. Oznaczanie siły spalenia czyli ilości ciepła paliwa. Nie mając bezwzględnéj miary do mierzenia ciepła musimy dlatego zadowolnić się wyszukaniem względnych ilości ciepła, t. j. wyrazić o ile ilość ciepła wywiązana z danego paliwa przewyższa drugą wywiązaną z innego ciała opałowego. Odnosząc otrzymane (wartości) wypadki do oznaczonéj objętości paliwa, wynajdziemy gatunkowy skutek ciepła, odnosząc je zaś do oznaczonego ciężaru, otrzymamy bezwzględny skutek ciepła.

Oba skutki zależne są od: 1) chemicznego składu paliwa; 2) ciepła gatunkowego wytworów spalenia i ciał im towarzyszących, 3) wilgoci, ilości popiołu i zewnętrznego stanu paliwa.

Bezpośredniém mierzeniem wykazano że:

1 jednostka ciężarowa węgla ogrzać może 8080 jedn. cięż. wody,
zaś 1 „ „ wodoru „ „ 34,462 „ „ „

z 0° na + 1° C., czyli że dają bezwzględny skutek ciepła 8080, 34462 i t. d. W ten sposób otrzymane liczby stosunkowe, zowiemy jednostkami ciepła (ciepłostkami, cieplinami, kalorami, przez skrócenie J. C.). Ilości ciepła otrzymane przy paleniu najważniejszych materyjałów opałowych są następujące:

wodór	daje	34,462 jedn. ciepła
węgiel (spalający się na kwas węglowy)	„	8080 „ „
„ („ „ „ tlenek węgla) .	„	2474 „ „
tlenek węgla	„	2403 „ „
gaz błotny	„	13,063 „ „
etylen	„	11,857 „ „
olej ziemny surowy	„	11,773 „ „
eter	„	9027 „ „
alkohol etylowy (spirytus bezwodny) .	„	7183 „ „
„ metylowy (spirytus drzewny) .	„	5307 „ „
olejek terpentynowy	„	10,852 „ „
wosk	„	10,496 „ „

drzewo	daje	3600	jedn. ciepła
węgiel drzewny	„	7640	„ „
torf	„	3000	„ „
torf prasowany	„	4300	„ „
węgiel kamienny	„	6000	„ „
tłuszcz	„	9000	„ „
siarka	„	2601	„ „
krzem	„	7830 [1]	„ „
piryt żelazny ($Fe S_2$)	„	2253	„ „
blenda cynkowa (Zn S)	„	1729	„ „

Bezwzględny skutek ciepła oznaczamy sposobem Karmarscha, Berthiera, albo też za pomocą analizy elementarnéj.

Próba według Karmarscha przez parowanie. Sposobem Karmarscha, (którego później używał Playfair do badania angielskich węgli, Brix pruskich, a Hartig i Stein saskich węgli) oznacza się tę ilość wody, jaką jeden funt jakiegoś materyału opałowego zamienia w parę. Według wzoru Regnault'a potrzeba 652 J. C. (= jednostek ciepła), aby 1 kilogr. wody o 0°, zamienić w parę o 150° [2]). Zatém odparuje:

1 kilgr. węgla $\left(\frac{8080}{652}\right)$ = 12,4 kilgr. (albo litrów) wody

1 „ wodoru $\left(\frac{34462}{652}\right)$ = 52,9 „ „ „

Z doświadczeń R. Wagnera i innych okazało się, że

czerwony buk dał		3,78	kilgr. pary
smolny węgiel z Zwickau . .	(6 proc. popiołu)	6,45	„ „
czeski węgiel z Nierschau . .	(19 „ „)	5,58	„ „
węgiel kowalski z Saarbrücken	(21,5 „ „)	6,06	„ „
węgiel z Ruhr	(5,5 „ „)	6,90	„ „
węgiel Cannel	(4,0 „ „)	7,74	„ „

Próba Berthiera przez odtlenienie. Sposób Berthiera. Prawo Weltera mówi: ilości ciepła wywiązane z różnych materyałów opałowych, stoją między sobą w tym samym stosunku, w jakim ilości tlenu potrzebnego do ich spalenia. Atoli doświadczenia nie potwierdzają tego prawa, bo nowsze badania dowodzą wielkich różnic, mianowicie ze względu na wodór. Przyjmując jednak rzetelność tego prawa, możemy z łatwością obliczyć bezwzględny skutek ciepła materyału opałowego, skoro tylko znamy skład jego. Oznaczamy bowiem ile przyjmie tlenu (przyczém uwzględnić należy tlen w nim zawarty), aby swój węgiel mógł dokładnie zamienić na kwas węglowy a wodór swój na wodę. Następnie porównujemy tę ilość z tą, jaką potrzebuje inny materyał opałowy, którego siłę ogrzewania znamy, np. węgiel. Wychodząc z téj zasady, widzimy że nie znając nawet składu paliwa, łatwo oznaczyć możemy jego siłę palną, skoro tylko oznaczymy ciężar tlenu pochło-

[1]) Podług Trosta i Hautefenilla.
[2]) Jeżeli ciepłota pary ma dochodzić do 100°, to wystarcza 640 J. C.

niętego przy spaleniu. Praktyczne doświadczenia i obliczenia okazały, że postępowanie Berthier'a skutkiem stałego błędu różni się mniéj więcéj o $^1/_9$ od prawdziwego wypadku. Sposób ten przeprowadzamy następująco: Proszkujemy jak najdrobniéj badane paliwo, odważamy tego proszku dokładnie jeden gram i mięszamy go z czystą glejtą ołowianą, używając takowéj nieco więcéj, aniżeli jéj potrzeba do zupełnego odtlenienia materyału opałowego, a zatém najmniéj 20 a najwięcéj 40 gram. Mięszaninę tę wsypujemy do glinianego tygla i przykrywamy ją znowu 20—40 gram. glejty. Tygiel nakrywamy przykrywą i ogrzewamy go wolno na węglach. Mięszanina miękuie, gotuje się, czasami wzdyma się nawet. Skoro zupełnie się stopi, ogrzewamy ją silnie przez jakie 10 minut, aby ołów mógł w jedną masę spłynąć. Następnie wyjmujemy tygiel z ognia, skoro oziębnie rozbijamy go, a „regulus ołowiu" ważymy. Przed ważeniem oczyszczamy regulus sklepując go młotkiem na kowadełku, w ten sposób oddzielamy kawałeczki tygla lub żużlu, które bardzo często są przyczepione. Doświadczenie to powtarzamy 2—3 razy a wypadki nie powinny się między sobą różnić o więcéj jak o 0,1—0,2 gram. G. Forchhammer używa zamiast czystego tlenku ołowiu mięszaniny składającéj się z 3 cz. glejty i 1 cz. chlorku ołowiu (zatém tleno-chlorku ołowiu), mięszaninę tę stapia przedtém w glinianym tyglu i proszkuje po oziębieniu. Ogrzewając 1 jedn. cięż. czystego węgla drzewnianego z glejtą ołowianą lub z tlenochlorkiem ołowiu, otrzymamy 34 jedn. cięż. metalicznego ołowiu, używając zaś zamiast węgla wodoru, otrzymamy 103,7 jedn. cięż. ołowiu: a zatém wodór wydziela ołowiu przeszło 3 razy więcéj jak węgiel. Z pomocą tych danych wartości można wynaleźć bezwzględny skutek ciepła paliwa. Ponieważ obecnie przyjmujemy, że 1 cz. węgla 8080 części wody o 1° ogrzać może, ponieważ daléj czysty węgiel według doświadczeń Berthiera 34 cz. ołowiu wydziela, przeto każda paliwem odtleniona jednostka ciężarowa odpowiada $\left(\frac{8080}{34}\right) = 237{,}6$ jedn. ciepła. Postępowanie Berthiera skutkiem udowodnionéj (niepewności) niedokładności prawa Weltera może być zastosowane jedynie do takich materyałów opałowych, które tylko bardzo małą ilość wodoru zawierają. Sposobu tego nie można jednak zupełnie użyć tam, gdzie badany materyał opałowy zawiera tyle wodoru, że już niżéj ciepłoty czerwonego żaru zaczyna się rozkładać, bo część odtleniających gazów mogłaby ujść, nie wydzieliwszy odpowiedniéj ilości ołowiu.

Przykład: 1 grm. prasowanego torfu dał mi 17,76 grm. ołowiu, to odpowiada 4124,5 J. C. (bo $237{,}6 \times 17{,}76 = 4124{,}5$) czyli innemi słowy, 1 kilgr. prasowanego torfu dostarcza 6,3 kilgr. pary wodnéj o 150°, bo $\frac{4124{,}5}{652} = 6{,}3$.

Rozbiór pierwiastkowy. Rozbiór pierwiastkowy czyli analiza elementarna. Lubo nowsze dokładne badania dowiodły, że przy spaleniu jednako złożonych (lub izomerycznych) organicznych ciał [1]) wywiązane ciepło nie tak się zachowuje jak ilość tlenu potrzebna do spalenia, że równa ilość tlenu w różnych warunkach różne ilości ciepła wytworzyć może; to przecież można przyjąć tymczasowo, że przy podobnych paliwach z ich składu wyprowadzić można rezultat, który chociaż niezupełnie dokładne, to przecież dla praktyki dostateczne punkta oparcia wydaje. Jeżeli zatém rozchodzi się o zbadanie względnych wartości jednakich materyałów

[1]) Kwas masłowy i eter octowy mają jednaki skład i wyrażamy je wzorem $C_4 H_8 O_2$, a mimo tego pierwszy przy spaleniu daje 5647 J. C., podczas gdy drugi 6292 J. C.

opałowych, wówczas używamy z korzyścią rozbioru pierwiastkowego, przedtém atoli należy oznaczyć ilość popiołu tego paliwa.

Przykład: 1 grm. prasowanego torfu dał mi przy rozbiorze pierwiastkowym 0,4698 grm. węgla i 0,0143 grm. wodoru, zatém 4288,7 J. C., bo

węgiel 0,4698 × 8080 = 3795,9
wodór 0,0143 × 34462 = 492,8
4288,7 J. C.

W prasowanym torfie było nadto:

15,5 proc. pochłoniętéj wody
31,84 „ chemicznie połączonéj wody } = 47,34 proc. wody

do odparowania któréj 255,3 J. C. potrzeba, zatém 4288,7—255,3 = 4033,4 J. C.

Siła parowania prasowanego torfu będzie zatém

$$\frac{4635,4}{653} = 6,19 \text{ kilgr. albo litrów wody.}$$

Próba według Stromeyera. Oznaczając siłę palną paliwa według A. Stromeyera (1861) spalamy paliwo tlenkiem miedzianym, pozostałość wytrawiamy kwasem solnym i chlorkiem żelazawym, przyczém ten ostatni zamieni się częściowo na chlorek żelazawy, a to skutkiem utworzenia się (podobnie jak przy Fuchsa żelaznéj próbie) metalicznéj miedzi; ilość utworzonego chlorku żelazawego oznaczamy: miarkując go mianowanym rozczynem kameleonu. Postępowanie to jest dokładne ale uciążliwe.

Gatunkowy skutek ciepła. Gatunkowym skutkiem ciepła zowiemy względne ilości ciepła wytwarzające się z równych objętości różnych paliw. Skutek ten wynajdujemy z bezwzględnego skutku ciepła, mnożąc takowy ciężarem gatunkowym paliwa.

Pyrometryczny skutek ciepła. Pyrometryczny skutek ciepła materyału opałowego czyli jego siłę opałową (obacz str. 1001) wyrażamy temperaturą występującą podczas jego dokładnego spalenia się. Ponieważ żaden z znanych pyrometrów nie daje dostatecznie dokładnych rezultatów, aby natężenie ciepła, w celu oznaczenia siły opałowéj w stopniach ciepłomierzowych, wprost wyrazić było można, musimy przeto zadowolnić się tymczasowo przybliżoném oznaczeniem pyrometrycznego skutku ciepła, przez obliczenie. Pyrometryczny skutek ciepła materyała opałowego równa się jego bezwzględnemu skutkowi ciepła, podzielonemu przez sumę iloczynów otrzymanych ze względnych ilości ciężarowych wszystkich produktów spalenia przez odpowiednie ciepło właściwe każdego z tych produktów. Z pomiędzy wszystkich ciał palnych pyrometryczny skutek ciepła węgla jest największy, zaś wodoru najmniejszy. Zatém paliwa z gatunku drzew i węgli kamiennych, palące się płomieniem, muszą posiadać niższy pyrometryczny skutek ciepła aniżeli te, które już zwęglone zostały i żarzą się tylko nie wydając płomienia, a mianowicie o tyle niższy, im więcéj składem swoim oddalają się do czystego węgla; odnośnie zaś do bezwzględnego skutku ciepła ma się rzecz odwrotnie. Przyczyna tego polega na tém, że para wodna powstająca skutkiem spalenia się wodoru, aby do pewnéj ciepłoty ogrzaną być mogła, pochłania prawie cztery razy tyle ciepła co kwas węglowy. Materyały opałowe spalając się w czystym tlenie dają daleko większe różnice pomiędzy pyrometrycznemi skutkami ciepła, aniżeli gdy spalają się w powietrzu.

Aby do teoretycznie wynalezionego pyrometrycznego skutku ciepła w praktyce, jak najwięcéj zbliżyć się można, należy przedewszystkiém zwrócić na to uwagę, aby całą ilość węgla spalić na kwas węglowy, bo spalając w powietrzu atmosferycznym węgiel na tlenek węgla, otrzymamy tylko temperaturę 1427° C. (przy 2480 J. C.); spalając go zaś na kwas węglowy, otrzymujemy 2458° C. (przy 8080 J. C.). Osiągnąć to można przez odpowiednie przygotowanie paliwa (np. przechowując dłuższy czas węgle drzewne i koks, prasując torf dla powiększenia jego gęstości, wyrabiając w piecach więcéj zbity koks, ogrzewając poprzednio materyał opałowy i t. p.) przez poprzednie ogrzanie spalającego powietrza, przez palenie pod silniejszém ciśnieniem jak zwykłéj atmosfery.

Temperatura spalenia zależy nietylko od samego palenia się ciała, lecz i od składu powietrza, biorącego udział przy tém paleniu.

W materyale opałowym do zupełnego spalenia potrzeba:

na 1 kilgr. węgla 9,7 metr. sześć. powietrza przy 15° C.
„ 1 „ wodoru 28,0 „ „ „ „ „ „

Z tego wyprowadzamy następujące ilości powietrza dokładnie wystarczającego do zupełnego spalenia materyału opałowego:

1 kilgr.	drzewa (z 20 % hygroskop. H_2O)	= 5,2	metr. sześć.	powietrza
1 „	węgla drzewnego	= 9,0	„ „	„
1 „	„ kamiennego	= 9,0	„ „	„
1 „	koksu	= 9,0	„ „	„
1 „	węgla brunatnego	= 7,3	„ „	„
1 „	torfu	= 7,3	„ „	„

W praktyce bierze się przynajmniéj podwójne ilości potrzebnego powietrza, jeżeli spalenie ma się odbyć dokładnie.

Mechaniczny równoważnik ciepła. Prawo o utrzymaniu siły uczy, że ciepło w pracę a odwrotnie praca w ciepło zamieniane być mogą. Ile razy ciepło wykonywa pracę, tyle razy znika ono a mianowicie zawsze dla 424 jednostek pracy, jedna jednostka ciepła. Liczba 424 jest zatém mechanicznym równoważnikiem (*das mechanische Aequivalent der Wärme*), (czyli równoważnikiem pracy jednostki ciepła). Funtem stopowym zowiemy tę siłę (czyli pracę), jakiéj potrzeba do podniesienia jednego funta o jednę stopę. Obierając jako jednostkę pracy tę jéj ilość, jaka jest potrzebną do podniesienia jednego kilograma o 1 metr w górę, otrzymamy jednostkę zwaną kilogramometrem. 1 kilogramometr = 6,37 funt. stopow. (reńskich).

Angielski fizyk Joule był pierwszym, który nas dokładnie zaznajomił z mechanicznym równoważnikiem ciepła; on w latach (1846—1849) przeprowadził szereg doświadczeń, w których wywoływał ciepło przez tarcie a wywiązaną w ten sposób ilość ciepła porównywał z pracą użytą do jego wywiązania. Wypadek jaki ostatecznie z tych doświadczeń otrzymał, okazał, że 1 jedn. ciepła zrównoważa 423,5 kilgr. metr. mechanicznéj pracy. Później starał się Hirn w Kolmarze oznaczyć mechaniczny równoważnik ciepła, za pośrednictwem badań ilości pracy maszyn parowych i znalazł niezupełnie pewną liczbę 427.

Tymczasem liczbę mniéj więcéj 424 kilgr. metrów można także wyprowadzić z fizykalnych wartości liczebnych. Do ogrzania 1 metr. sześć. wody (= 1000 kilgr.) o 1° C. potrzeba 1000 J. C., aby zaś powietrze tak samo ogrzane być mogło, potrzeba tylko 0,309 J. C. (1 metr. sześć. powietrza waży $\frac{1000}{770} = 1{,}29$ kilgr.; cie-

pło gatunkowe powietrza = 0,237, zatém $1,29 \times 0,237 = 0,309$). Ta ilość ciepła służy częścią do ogrzania, częścią do rozszerzenia powietrza; do samego ogrzania 1,29 kilgrm. powietrza potrzeba 0,220 J. C. a reszta $(0,309 - 0.220) = 0,089$ J. C. zostaje zużytą na rozszerzenie, wynoszące 0,00366 pierwotnéj objętości. Chcąc onaczyć pracę wykonaną tém rozszerzeniem, przyjmujemy, że powietrze zamknięte jest w walcu, którego podstawa 1 metr kwadr. wynosi; pierwotna wysokość słupa powietrza będzie zatém wynosić 1 metr, a rozszerzenie 0,00366 metr. Jeżeli zatém ilość powietrza zamkniętą jest w ruchomym tłoku o przecięciu poprzeczném 1 met. kwadr., to powietrze atmosferyczne ciśnie na niego 10,330 kilogramami. Jeżeli więc tłok skutkiem rozszerzenia powietrza o 0,00366 metr. podniesionym zostanie, to będzie tosamo, jak gdyby ciężar 10,330 kilgr. do wysokości 0,00366 metr. wyniesionym został. Mechaniczna praca jaka przy tém wykonaną zostanie wynosi jednak $10,330 \times 0,00366 = 37,86$ kilgr. metrów. Zatém 0,089 J. C. zrównoważają 37,86 kilgr. metrów a 1 jedn. ciepła zrównoważa $\frac{37,86}{0,089} = 423,5$ kilgr. metr.

Mechaniczną teoryją ciepła wyprowadzono matematycznie z twierdzenia wypowiedzianego przez R. Claudiusa (w Bonn), że „w każdym wypadku, gdzie przez ciepło powstaje praca, ilość ciepła proporcyonalna do wykonanéj pracy znika lub zostaje zużytą, a że odwrotnie przez uskutecznienie tak samo wielkiéj pracy, znowu ta sama ilość ciepła wywołaną być może.

Materyjały opałowe w szczególności.

Drzewo.

Drzewo. Drzewo składa się z kilku części, które co do swéj budowy różnią się od siebie. Przecięcie poprzeczne drzewa przedstawia te części w sposób następujący: oś (rdzeń) składa się z pulchnéj, dość regularnie zbudowanéj tkanki komórek parenchymowych, które w wielu miejscach jako promienie rdzeniowe aż do kory promieniste rozchodzą się. Naokoło rdzenia leży drzewo, zbiór bokami zrośniętych wiązek naczyńkowych, złożonych z komórek drzewnych i naczyńkowych. Naokoło drzewa ułożone jest łyko, pomiędzy drzewem a łykiem leży pokład komórek o bardzo cienkich ścianach, wypełnionych mętnym płynem. Ten pokład komórek służy głównie do rozrostu drzewa, albowiem nowo powstałe komórki przechodzą od wewnątrz na komórki drzewne, częścią zaś od zewnątrz na łyko i korę. Nad łykiem leży na zewnątrz warstwa tkaniny komórkowéj o właściwéj budowie komórek, które połączone z łykiem—korę stanowią, a ta ostatnia w młodym stanie jeszcze wierzchnią czyli starą korą jest pokryta. Komórki rdzeniowe rozdzierają się zwykle podczas dalszego wzrostu rośliny i obumierają pozostawiając pusty kanał. Komórki drzewne grubieją w skutek zbierania się błonnika (cellulosy); ponieważ to rozrastanie się na grubość na wiosnę bardzo szybko rozpoczyna się, w lecie i jesieni coraz wolniéj postępuje, a w końcu zupełnie ustaje, przeto z łatwością wytłumaczyć sobie możemy tworzenie się rocznych pierścieni, które wyraźnie poznać można po twardszych i więcéj zbitych w jesieni wytworzonych warstwach odróżniających się ostro od téj, która w następnym roku powstanie. Ściany komórek drzewnych nie są nigdy tak zgrubiałe, aby w ich wnętrzu przynajmniéj zagłębienia zauważyć nie było można, a nigdy nie stykają się z sobą tak szczelnie, aby między niemi nic było można rozróżnić przestworów międzykomórkowych, które zwykle tylko powietrzem są

napełnione, czasami zaś są także zbiornikami właściwych soków, np. żywicy, gumy i t. d.

W komórkach drzewnych i naczyńkowych wydziela się podczas życia rośliny największa część błonnika, dlatego też komórki te mają najgrubsze ściany i tworzą właściwe drzewo. Im grubsze są ściany komórek drzewnych jakiegoś drzewa i im więcéj komórek w oznaczonéj przestrzeni nagromadziło się, tém więcéj zbitém i twardszém jest takie drzewo; wtedy zowiemy je twardém w przeciwstawieniu do takiego drzewa, którego komórki drzewne mają ściany cieńsze, a które w takiéj saméj objętości jak twarde drzewo mniéj tych komórek zawiera; takie drzewa zowiemy m i ę k k i e m i. Różne gatunki drzew, których drewno w środkowéj Europie, jako materyjał opałowy używany bywa, są:

d r z e w a l i ś c i o w e:

dąb (*Quercus pedunculata* i *Q. robur*) . . .	ścinane w	50— 60 roku
buk (*Fagus sylvatica*)	„	80—120 „
grab (*Carpinus betulus*)	„	110—120 „
wiąz (*Ulmus campestris* i *U. effusa*) . . .	„	20— 30 „
jesion (*Fraxinus excelsior*)	„	20— 30 „
olsza czarna i biała (*Alnus glutinosa* i *A. incana*)	„	20— 30 „
brzoza (*Betula alba* i *B. pubescens*) . . .	„	20— 25 „

d r z e w a i g l a s t e:

jodła (*Pinus abies*)	„	50— 60 „
świerk (*Pinus picea*)	„	70— 80 „
sosna (*Pinus sylvestris*)	„	80—100 „
modrzew' (*Pinus larix*)	„	50— 60 „

Do t w a r d y c h d r z e w zaliczamy: dąb, buk, grab, wiąz, brzozę, jesion; do p ó ł t w a r d y c h: klon, olszę, modrzew', sosnę; do m i ę k k i c h: świerk, jodłę, lipę, wierzbę i topolę.

Składniki drzewa. Drzewo, które nietylko jako paliwo i drzewo budulcowe, ale nadto jako bardzo ważny materyjał surowy znalazło zastosowanie do wyrobu papiéru, składa się głównie z właściwego włókna drzewnego, małych ilości składników soku i popiołu, a nadto ze zmiennéj ilości pochłoniętéj wody.

W ł ó k n o d r z e w n e (cellulosa). Czyste włókno drzewne, którego ilość wynosi około 96 proc. całéj ilości zupełnie suchego drzewa, złożoną jest podług wzoru $C_6H_{10}O_5$ i zawiera w 100 cz.:

węgla . . .	44,45
wodoru . . .	6,17
tlenu	49,38

S o k r o ś l i n n y składa się przeważnie z wody i zawiera organiczne i nieorganiczne ciała, częścią zawieszone, częścią zaś rozpuszczone. Technologiczne znaczenie ma ten fakt, że sok z *cambium*, drzew iglastych, zawiera właściwe ciało c o n i f e r i n ę, z któréj otrzymać można w a n i l i n ę, t. j. główne aromatyczne ciało zawarte w wanilii.

Nieorganiczne składniki soku, pozostające po spaleniu drzewa jako p o p i ó ł, są co do swéj jakości, u wszystkich gatunków drzew prawie

jednakie. W praktyce przyjmujemy, że ilość popiołu drzew opałowych przeciętnie 1 proc. wynosi [1]).

W o d a. W ogólności miękkie drzewo zawiera więcéj wody aniżeli twarde. W 100 jedn. cięż. świeżo ściętego drzewa znaleziono wody:

grab	18,6	sosna . . .	39,7
brzoza.	30,8	buk	39,7
dąb korkowy . .	34,7	olsza . . .	41,6
dąb zwyczajny . .	35,4	wiąz . . .	44,5
jodła	37,1	świerk . . .	45,2

Można przyjąć, że zwykłe n a p o w i e t r z u w y s u s z o n e drzewo składa się: z

40 cz. węgla (włącznie 1 cz. popiołu),
40 „ chem. połączonéj wody i
20 „ hygroskop. wody.

Gdy przez silne ogrzewanie (aż do 130°) wypędzimy całą ilość hygroskopicznéj wody, otrzymamy w y s u s z o n e drzewo następującego składu:

50 cz. węgla (włącz. 1 cz. popiołu),
50 „ chem. połącz. wody.

Na powietrzu wyschnięte d r z e w o b u k o w e, t. j. w tym stanie jakim go zwykle do palenia używamy, zawiera w 100 cz.:

węgla . . .	39,10
wodoru . . .	4,90
tlenu	36,00
wody i popiołu.	20,00
	100,00

Wartość opałowa drzewa. Palność miękkich drzew jest większą aniżeli twardych; z pomiędzy miękkich zapalają się najłatwiéj drzewa szpilkowe (zawierają bowiem żywicę) i palą się najlepiéj. Do szpilkowych zbliża się bardzo brzoza. Co się tyczy p ł o m i e n n o ś c i, to w żywice bogate drzewa szpilkowe dają najdłuższy płomień.

Doświadczenia W i n k l e r a odnoszące się do stosunku siły opałowéj różnych gatunków drzew, pouczyły go, że 1 sążeń świerkowego drzewa zastąpiony być może przez

1,07	sążni	drzewa lipowego	0,70	sążni	drzewa bukowego
0,94	„	„ sosnowego	0,665	„	„ brzozowego
0,92	„	„ topolowego	0,65	„	„ klonowego
0,91	„	„ wierzbowego	0,635	„	„ wiązowego
0,89	„	„ jodłowego	0,59	„	„ dębowego.

T h. S c h e e r e r przyjmuje bezwzględny skutek ciepła rozmaitych jednakowo wysuszonych drzew jako jednakowo wielki, nadto, że gatunkowy skutek cie-

---

[1]) Przeciętnie wszystkie gatunki drzew dają popiołu:

rózgi	1,23%
drzewo łupane . .	1,34—
gałęzie	1,54—
chróst	2,27—

pła drzew o jednakiéj zawartości wody jest w prostym stosunku do ich ciężarów gatunkowych. Pyrometryczny skutek ciepła drzewa na wpół wysuszonego (o 10% wody) można przyjąć, podług Scheerera = 1850°, zupełnie wysuszonego = 1950°. Podług Péclet a podczas spalenia się czystego i suchego drzewa, wywiązuje się temperatura 1683° C., należy tu atoli starać się o to, aby cała ilość tlenu spalającego powietrza pochłoniętą została, bo gdy tylko połowa tlenu pochłoniętą zostanie, otrzymuje się tylko temperaturę 960°, a w dużych ogniskach wypadek ten zawsze zachodzi.

Siła odparowywania drzew podług doświadczeń Brix a jest następująca:

	ilość zawartéj wody	niesuszone	suszone
drzewo sosnowe .	16,1 proc.	4,13	5,11
„ olszowe .	14,7 „	3,84	4,67
„ brzozowe .	12,3 „	3,72	4,39
„ dębowe . .	18,7 „	3,54	4,60
„ bukowe . .	22,2 „	3,39	4,63
„ grabowe .	12,5 „	3,62	4,28

t. z. 1 kilgrm. sosnowego drzewa z 16,1 proc. wody odparuje 4,13 kilgrm. wody.

Węgiel drzewny. Węgle drzewne. Połączenia organiczne mają tę ogólną cechę, że pod wpływem ciepła rozkładają się wydzielając mniéj lub więcéj czysty węgiel (pierwiastek), a otrzymany wytwór zwęglenia zowiemy poprostu węglem. Ogrzewając drzewo w zamkniętéj przestrzeni pozbawionéj tlenu, w ten sposób, aby tworzące się gazy i pary uchodzić mogły, t. j. gdy poddamy drzewo suchéj destylacyi, to jedna część węgla pozostanie jako węgiel drzewny. Zbierając lotne wytwory, otrzymamy mięszaninę ciał lotnych złożoną z kwasu węglowego, tlenku węgla i gazu błotnego, a nadto ciała łatwo skraplające się, które w zagęszczonym stanie dają żółtawo lub brunatno zabarwiony oléj i płyn wodnisty. Ten ostatni składa się z nieczystego kwasu octowego (ocet drzewny, porówn. str. 711) i cieczy alkoholicznéj, t. j. surowego wyskoku drzewnego (porówn. str. 715); oleisty płyn, smoła drzewna, składa się z płynnych i stałych ciał, pomiędzy któremi parafinę, kreozot (eter metylowy kwasu oxyfenowego (pyrokatechinowego i homologicznych z nim kwasów), kwas oxyfenowy, fenole i kilka płynnych węglowodorów wymienić należy. Wszystkie te ciała są palne.

Następująca tablica (porówn. str. 712) przedstawia najważniejsze przetwory, tworzące się przy suchéj destylacyi drzewa:

drzewo	a) massa drzewna	*a*) gaz do oświetlania	acetylen	tlenek węgla
			etylen	kw. węglowy
			benzol	karbol (gaz błotny)
			naftalin (?)	wodór
		b) smoła	benzol	kw. oxyfen. (pyrokatechina)
			naftalin (?)	kresol
			parafina	florol
	b) woda hygroskop.		reten	ciała żywicowate
			fenol	kreozot (eter metyl. kw. oxyf. i homologicznych z nim ciał)
		c) oc. drzew.	kw. octowy	aceton
			propionowy	alkohol metylowy
			masłowy	alkohol allilowy
		d) węgiel		eter metylowy kw. octowego

Cel zwęglenia. Zwykle zwęglamy drzewo dlatego, aby zawarte w niém paliwa skoncentrować, by przez znaczne zmniejszenie ich ciężaru i objętości łatwiéj przewożone być mogły, a tym sposobem rozprzestrzenić ich pokup, cenę drzewa podnieść, niektóre dla celów technicznych szkodliwe własności drzewa oddalić albo nareszcie aby węgiel do innego jak zwykle użytku przygotować, np. do wyrobu prochu strzelniczego.

We wszystkich tych wypadkach uważamy węgiel jako główny wytwór zwęglenia. Przy wytlewaniu smoły (*Teerschwelerei*) zwracamy przeważnie uwagę naszą na wyzyskanie smoły, a powstający przytém węgiel przedstawia się wówczas, jako uboczny wytwór. Nareszcie przy fabrykacyi gazu z drzewa (przez zwęglenie), otzymujemy nietylko węgiel i smołę, ale także wywiązujące się przytém palące się świecącym płomieniem gazy, które używamy w ten sposób do wywiązania ciepła i światła, że tamtych za główny wytwór uważać nie możemy. Zwęglanie węgla wlecie odbywa się albo w regularnych w różny sposób zbudowanych kopcach, t. j. w milerzach i kopcach, w obu wypadkach pod ruchomą pokrywą, albo pod nieruchomą pokrywą w dołach (*Gruben*) i piecach milerzowych (*Meileröfen*).

Zwęglanie w milerzach. Milerzem zowiemy kopiec zbudowany z większych razem warstwami ułożonych kawałków drzewa, przykryty warstwą ziemi lub gasidła węglanego (proch węglany zmięszany z ziemią). Polana drzewa układa się albo prawie pionowo ku osi milerza, albo też poziomo w kierunku promieni od osi wychodzących. W piérwszym wypadku zowiemy taki milerz stojącym, zaś w drugim leżącym. Oś milerza zowiemy wrzecionem (*Quandel*).

Ustawianie milerza. Aby ustawić drzewo (ustawianie milerza) wbijamy w środek podstawy milerza grubą żerdź, palwrzecionowy, albo jeżeli użyjemy kilka żerdzi, palewrzecionowe. Stojące milerze dzielimy na:

włoskie milerze (fig. 313),
słowiańskie milerze (fig. 314),
tarcicowe milerze (fig. 315).

Włoski milerz (fig. 313) ma w środku szyb złożony z trzech lub czterech żerdzi, rozpieranych drewnianemi rozpieradłami *n*. Milerz taki ustawiamy z dwóch lub trzech warstw drzewa (jest dwu lub trójwarstwowy),

Fig. 313.

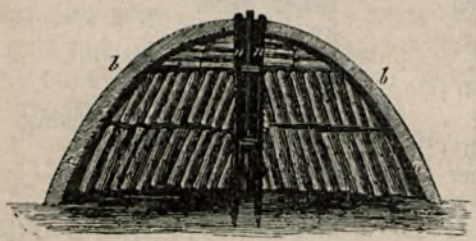


Fig. 314.



a stożkowatą jego postać zaokrąglamy kładąc poziomo polana na wierzch; powstający w ten sposób nasad na właściwych warstwach drzewa, zowie się czubem (*Haube, chemise*). W dolnéj części szybu utworzonego przez środkowe żerdzie, nagromadzamy żywiczne drzewo, którém zapalamy milerz.

Słowiański milerz (fig. 314). Tutaj wbijamy tylko jeden pal i ten stanowi wrzeciono milerza, prócz tego milerz różni się od poprzedniego tém, że kanał do zapalania (*Zündgasse*) *b* umieszczony jest u podstawy i ciągnie się promieniem aż do wrzeciona.

Trzeci rodzaj stojących milerzy jest t. z. tarcicowy milerz rozpowszechniony w Norwegii (fig. 315). Budują go z tarcic t. j. nieregularnych, cienkich desek. Trzy największe stanowią szyb wrzecionowy *aa*, na około którego umieszczamy palne ciała, a na te układamy w stożkowaty kopiec większe odpadki drzewa mięszając je z łatwo zapalnemi ciałami. Kopiec ten stanowi rdzeń milerza na który kładzie się tarcice.

Fig. 315.



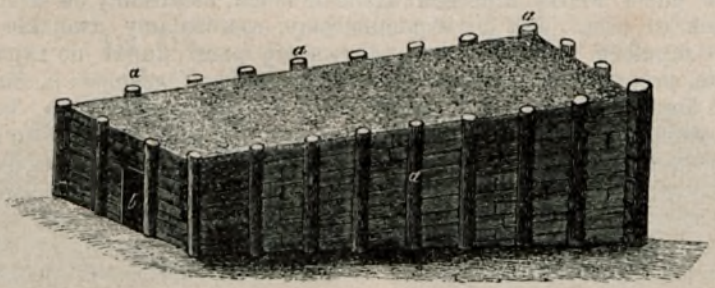
Leżące milerze przedstawiają się zewnątrz jak stojące, atoli polana układamy tu poziomo i okrąg w jedną lub dwie współśrodkowe warstwy; zewnętrzną powierzchnię układamy równolegle do wewnętrznego rdzenia, który w około wrzeciona ze szczap stożkowato ustawianych budujemy. Wrzeciono składa się albo z szybu wrzecionowego, albo też z pala wrzecionowego i kanału do zapalania. Ustawiony milerz przykrywamy warstwą ziemi. Aby pulchna ziemia pomiędzy polana nie przelatywała a tym sposobem nie gasiła ognia, okładamy milerz przedtém warstwą darniny, chrustu, błota, wrzosu, sitowia, szpilek jodłowych, liści i t. p. Z początku przykrywa się go niezupełnie, zostawiając od spodu otwartym aż do wysokości 18—36 centm. Urządzenie do tego potrzebne zowiemy uzbrojeniem (*Rustung*). Jestto pozioma obsada idąca naokoło milerza, złożona z suchych gałęzi leżących w drewnianych widłach (widło od uzbrojenia, *Rüstgabeln*). Uzbrojenie służy po części do tego, aby podtrzymać pokrywę, po części zaś, aby pary powstające przy zapalaniu milerza pomiędzy otworami u podstawy, uchodzić mogły. Przykrywę robimy z ziemi (obrzucanie, czernienie: *Schwarzmachen*, *Schwärzen*), albo lepiéj z mięszaniny gliny, ziemi i prochu węglanego, dając jéj wszędzie jednakową grubość na 10—15 centm. Czub milerza będąc wystawionym najwięcéj na ogień, powinien być nakryty grubszą i dobrze ubitą warstwą ziemi. Tam gdzie wiatry milerzowi szkodzić mogą, ustawiamy od strony wiatru ścianę z desek lub płot. Jak już wspomnieliśmy, rozróżniamy dwojakie zapalenie: 1) zapalenie od spodu odbywa się przez kanał do zapalania za pomocą pręta, pręta do zapalania i rózgi do zapalania (*Zündstange u. Zündruthe*), któréj jeden koniec opatrzony jest palącym się wiechciem słomianym, korą brzozową i t. p., przyrząd ten wprowadzamy aż do wrzeciona; 2) zapalenie od góry odbywa się w ten sposób, że zapalamy w szybie wrzecionowym zawarte materyjały albo też wrzucamy najpierw do szybu żarzące się węgle, a następnie wsypujemy na to węgle i żarzewie.

Wypalanie węgli. Podczas właściwego wypalania węgli rozróżniamy trzy stany: 1) pocenie czyli wzdymywanie się (*das Schwitzen o. Aufblähen*), 2) pędzenie (*das Treiben*), 3) dopalanie się milerza (*Zubrennen*). Zapalony milerz aby wewnątrz ogniem ogarniony został, potrzebuje nierównie więcéj powietrza niżeli ten, który już dłuższy czas się pali. Z tego powodu spód milerza jest z początku albo zupełnie otwarty, albo też tylko niedokładnie przykryty; w miarę gdy ogień rozszerza się w milerzu, wywiązuje się para wodna zmięszana z produktami suchéj destylacyi drzewa, które na zimniejszych miejscach milerza zgęszczają się w części, a tym sposobem wilgocą czyli pocą milerz. Podczas pocenia może milerz uledz uszko-

dzeniu, bo węglowodory mięszając się wewnątrz milerza z powietrzem atmosferycznem, tworzą mięszaniny podobne do wybuchającego gazu, w skutek których pokrywa a nawet drzewo bywa rozrzucane. Zowiemy to rzucaniem milerza. Małe a tym sposobem milerzowi nieszkodliwe wybuchy wstrząsają tylko pokrywą. W skutek szybkiego rozprzestrzeniania się ognia, częścią przez rzeczywiste spalenie jednéj części drzewa, częścią nareszcie przez znikanie drzewa w skutek zmniejszenia objętości przez wyschnięcie i zwęglenie, powstają w milerzu puste miejsca (puste palenie), które muszą być starannie wypełnione. Skoro pary występujące ze spodu milerza jaśniejszą barwę wskazują, rozpoczyna się peryjod p ę d z e n i a. Dostęp powietrza powinien być obecnie zmniejszony, w tym celu rozpulchnioną pokrywę przybijamy wszędzie do drzewa. Czynność tę zowiemy o b e j m o w a n i e m albo o b s a d z a n i e m milerza. Tak pozostawiamy go w spokoju przez 3—4 dni, bo przy prawie zupełnym braku powietrza, zwęglenie w pędzącym milerzu odbywa się skutkiem wysokiéj temperatury wewnątrz. Zwykle po 4 dniach cała prawie massa drzewa zostaje zwęgloną z wyjątkiem tylko jednéj warstwy ciągnącéj się poniżéj czuba naokoło milerza, któréj grubość ku spodowi jest znaczniejszą. Ogień powinien być teraz tak kierowany, aby od czuba ku spodowi a od wrzeciona ku obwodowi postępował. Ta czynność zowie się d o p a l a n i e m, która im wolniéj postępuje, tém więcéj węgla zyskujemy. Skoro dym z otworów dla przeciągu (dymników) wychodzi jasny i niebieskawy, to to jest znakiem, że milerz jest już (garowy) gotowy; wówczas należy zamknąć otwory. Następnie zostawiamy milerz ze 24 godzin przykrytym, zabezpieczonym od przystępu powietrza, ażeby o c h ł ó d ł, poczém o c z y s z c z a m y g o i g a s i m y, błoto i nakrywę zeskrobujemy ożogiem, a czyste suche błoto rzucamy znowu na milerz, aby wpadało pomiędzy węgle i gasiło ogień. Nakoniec po następnych 12—24 godzinach, przystępuje węglarz do w y c i ą g a n i a czyli z b i e r a n i a węgla.

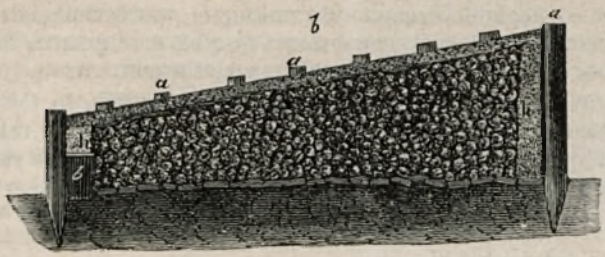
Zwęglanie w stosach. Zwęglanie drzewa w stosach albo grobach (*liegenden Werken*), używane szczególnie w południowych Niemczech, w Rossyi i Szwecyi, różni się od zwęglania w milerzach tém, że tutaj drzewo powoli częściowo zwęglone zostaje, przyczém zwęglone już kawałki natychmiast się wyjmuje. Do takiego zwęglania używamy okrągłych pniów lub całych polan, a bardzo rzadko szczap.

Fig. 316.



Podstawa stosu jest prostokątną, przednia i tylna ściana są krótsze od bocznych, a wysokość stosu zwiększa się ku tyłowi. Dwa dłuższe boki są równolegle ograniczone szeregiem pionowo stojących grubych drewnianych palów. Fig. 316 i 317 przedstawiają ustawiony stos, a mianowicie fig. 316 w perspektywicznym widoku, a fig. 317 w przecięciu pionowém. *aa* są pale z gontami, *h* nakrywa (*Löschdecke*),

Fig. 317.



b miejsce u spodu stosu służące do rozpalania (ognisko). W miarę gdy ogień naprzód postępuje, wyciąga się u przodu wytwarzające się węgle, przyczém węglarz tylko na to uważać powinien, aby ogień posuwał się jednostajnie, a tak zwany ż a g i e l do tyłu stosu zawsze równoległym czyli do równoległych szeregów z pniów prostopadłym pozostał.

Zwęglanie w piecach milerzowych.

Piece milerzowe uważać należy jako stałe murowane milerze, w których zupełnie tak samo jak w zwyczajnych przy ograniczonym dostępie powietrza przez spalenie jednéj części drzewa wewnątrz milerza, wytworzoną zostaje temperatura dostateczna do zwęglenia reszty drzewa. Milerze te, od poprzednich z ruchomą pokrywą stoją o tyle wyżéj, że zgęszczające się wytwory suchéj destylacyi, ocet drzewny i żywica, lepiéj i dokładniéj zgęszczone być mogą; atoli węgle tym sposobem otrzymane, co się tyczy ich ilości i dobroci, stoją niżéj od węgli milerzowych. Piece milerzowe rozróżniają na piece co do kształtu podobne do właściwych milerzy i stosów i na piece zbliżające się już do właściwych pieców do zwęglania.

Fig. 318 przedstawia jeden z najprostszych pieców milerzowych; polana na zwęglenie przeznaczone układamy w nim tak, jak w milerzu stojąco lub leżąco. Drzewo wprowadzamy albo przez otwór *a* albo przez drzwi *b*, od drzwi aż do środka podstawy idzie kanał do zapalania. Z wyjątkiem małéj części otworu w drzwiach i w dziurze *a* zamurowywamy wszystkie otwory, które dopiéro przy wydobywaniu węgli otwieramy. Skoro drzewo dostatecznie rozpalone zostało, zamykamy *b* i *a*. Małe otwory znajdujące się w górnéj części pieca milerzowego odpowiadają czeluściom w milerzu. W piecu milerzowym przedstawionym na fig. 319, oba otwory w drzwiach *a* i *b* służą do wprowadzania drzewa, obok tego otwor *b* służy do wyciągania węgli, *ccc* są otworami rejestrowymi (*Registeröffnungen*). Żelazna rura *d* odprowadza lotne wytwory do zgęszczającego przyrządu. Podczas zwęglania są *a* i *b* zamknięte. Smoła zbiera się po większéj części u podstawy pieca i wypływa do zbiornika. Pod sklepionym otworem drzwiowym *b* znajduje się mały otwór, z którego wychodzi kanał do zapalania. W fig. 320 przedstawiony piec milerzowy jest tak urządzony, że powietrze dochodzi rusztem *r*. Drzewo wkłada się otworami *a* i *b*. Rura *q* odprowadza lotne wytwory.

Fig. 318.



Zwęglanie w piecach. Zwęglanie drzewa w zamkniętéj przestrzeni bez przystępu powietrza atmosferycznego odbywa się: 1) w retortach, 2) w rurach albo w cylindrach, ogrzaném powietrzem, albo wylotowemi gazami wielkich pieców, albo parą wodną, albo przy pomocy powietrza z miechów.

Co się tyczy zwęglania drzewa w piecach retortowych, to takowe odbywa się w ten sposób, że drzewo zamknięte w żelaznych lub glinianych retortach ogrzewa się od zewnątrz, przyczém starannie należy uważać, aby lotne wytwory dokładnie zużytkowane zostały. W pewnych razach rozchodzi się głównie o uzyskanie smoły, w innych o wyrób gazu. W rurowych piecach ogrzewanie i zwęglanie zam-

Fig. 319.

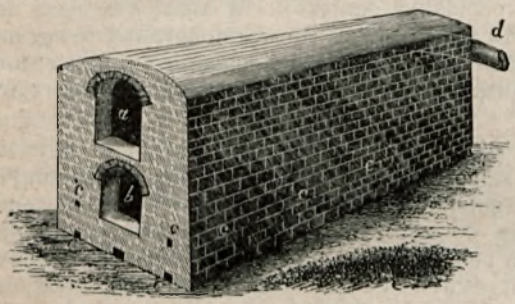
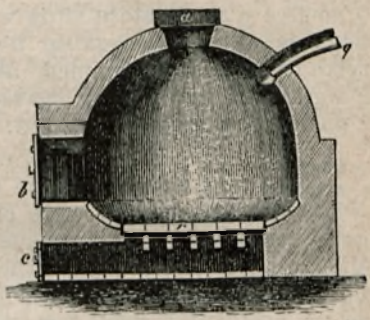
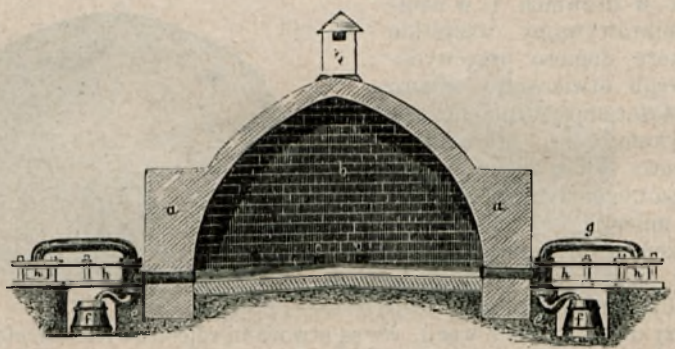


Fig. 320.



kniętéj massy drzewa odbywa się od zewnątrz za pomocą rozżarzonych żelaznych rur, które w środku pieca tu i tam są rozprowadzone, a zewnątrz z jednéj strony z ogniskiem, a z drugiéj z kominem są połączone. Można także bez użycia żelaznych rur zwęglać drzewo bezpośrednio ogrzaném powietrzem, należy jednak wówczas starać się o to, aby płomień i gorące powietrze o ile możności dokładnie tlenu pozbawione było. Tym sposobem zaoszczędzamy rury, znaczną część ma-

Fig. 321.



teryjału opałowego, a nadto zwęglenie postępuje prędzéj i jednostajniéj. Na téj zasadzie zbudował Schwarz szwedzki piec do zwęglania. Fig. 321 przedstawia pionowe przecięcie podłużne tego pieca; *b* jest przestrzeń do zwęglania otoczona murem *a*, otworami *cc* wstępuje do pieca powietrze potrzebne do zwęglania i do utrzymania ognia. Ciecz zgęszczająca się na pochylonéj podstawie, wpływa wmu-

rowanémi rurami przez lewarowe rury *ee* do beczek na smołę *ff*. Pary zaś łatwiéj lotnych cieczy (ocet drzewny, wyskok drzewny etc.) uchodzą rurami *gg* do skrzyń *hh*, w których zgęszczają się, skrzynie te połączone są z kominem *i* (fig. 322), w ten sposób cały przyrząd ma potrzebny przeciąg. Ogniska nie mają rusztu. Zasklepione otwory *dd* służą do wprowadzania drzewa.

Zwęglanie przy równoczesném wyrabianiu smoły.

Jeżeli przy zwęglaniu drzewa rozchodzi się głównie o otrzymanie smoły, wówczas używamy z korzyścią sposobu głównie w Rossyi używanego. W tym celu podług opisu H e s s e l a (1861), wybieramy drzazgi z odziemkowego drzewa (pniów) i korzenie, a mianowicie z usychających drzew, które toporem łupiemy na 3—4 calowe kawałki i budujemy z tego milerz. Milerzysko (fig. 323) jest lejkowate, a w środku zaopatrzone zagłębieniem; cała płaszczyzna powleczona glinianą polepą i wyłożona gontami, po których smoła do środka spływa, zkąd dostaje się rurą do naczynia umieszczonego w sklepieniu zbudowaném w podstawie milerza. Drzazgi układamy stojąco w 6—8 warstw jednę nad drugą, pokrywamy je słomą, sianem lub śmieciami, a następnie przysypujemy na kilka cali grubo piaskiem lub ziemią. Skoro milerz namierzono, zapalamy ogień u jego podstawy z 40—50 otworów, a skoro ogień w całym milerzu w górę postąpił, zasypujemy te otwory piaskiem. Mniéj więcéj po 6 dniach, podczas którego to czasu milerz ciągle dopełniamy, zapada się nieco szczyt jego i współcześnie spostrzegamy wysoki i silny płomień. Po 10—12 dniach rozpoczynamy wydobywać smołę, co codziennie rano powtarzamy. Tlenie trwa 3—4 tygodni.

Fig. 322.

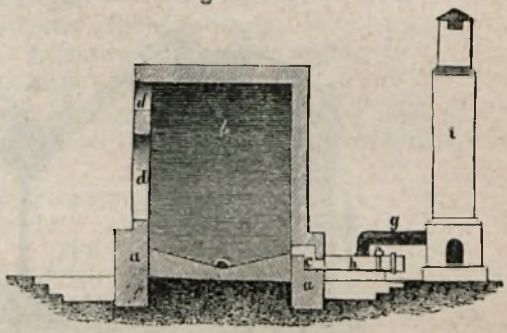


Fig. 323.

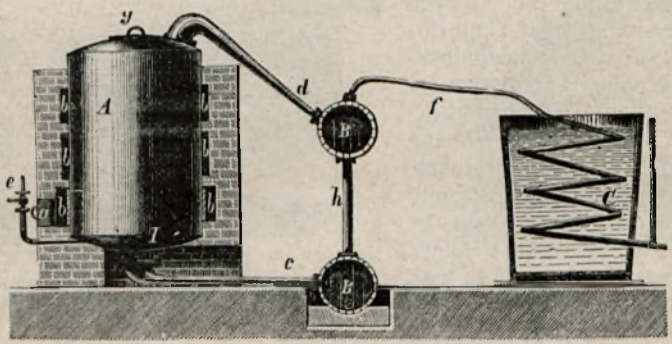


Otrzymujemy przytém bardzo mało węgla, bo wytlewanie smoły w milerzach jest niczém innem, jak powolném spaleniem z wierzchu ku środkowi, poprzedzoném suchą destylacyją i tworzeniem smoły w tym samym kierunku, przeto największa część węgli już dawno spaloną została, zanim ziarno milerza tléć się rozpocznie. W niższéj Austryi (podług T h e n i u s a) otrzymują smołę drzewną w podobny

sposób, przez zwęglanie w milerzu, a mianowicie po większéj części z takich kawałków czarnéj sosny, która mało albo już zupełnie terpentyny nie daje. W Czechach zaś używają do smoły drzewnéj drzew bogatych w żywicę, mianowicie pniaków, które wiele części żywicznych zawierają. W Rossyi otrzymują z 100 cz. łuczywa 17,6 cz. smoły, a 23,3 cz. węgla.

Od roku 1853 używają w Rossyi tak zwanych kotłów termowych (*Thermokessel*), używanych piérwotnie w Szwecyi, które pod każdym względem zasługują na pierwszeństwo wobec zwęglania w milerzach. Podług opisu Hessela taki kocioł *A*, którego pojedyncze części fig. 324 przedstawia, składa się z silnych żelaznych blach o objętości wynoszącéj mniéj więcéj 8 metr. sześc. Kocioł napełniamy przez otwór robotniczy. Ogień wychodzi z ogniska *a* za pomocą ciągów *bb*

Fig. 324.



na około bocznych ścian. Aby drzewo poddane destylacyi prędko do 100° ogrzać, przepuszczamy do kotła rurą *e* strumień pary. Zbierająca się już w kotle smoła przepływa rurą *c* do beczki *B*, podczas gdy pary smoły przechodzą przez *d* do kondensatora *B'*; co się tu skropli, przechodzi przez *h* do *B*, pary, które tutaj jeszcze nie zostały zgęszczone, zgęszczają się w oziębialniku *C*. Palne gazy wprowadzamy do ogniska, które ogrzewa kocioł. Oprócz smoły otrzymujemy z początku destylacyi także olejek terpentynowy i ocet drzewny. Pozostające węgle, które z pomocą pary wodnéj gasimy, wybieramy z kotła otworem *a*.

Doświadczenie Theniusa (1865) okazało, że żywica otrzymana jako uboczny wytwór przy fabrykacyi octu drzewnego, nie zastąpi smoły otrzymanéj przy zwęglaniu drzewa w milerzach, że zatém nie można jéj tak jak ostatniéj używać przy budowie okrętów, jako smoły szewskiéj, nareszcie i do fabrykacyi smarowideł.

Własności węgla drzewnego. Stosownie do jakości, gatunku drzewa użytego do wyrobu węgla drzewnego, rozróżniamy twardy węgiel (węgiel z twardych drzew) i miękki węgiel (węgiel z miękkich drzew), ostatni dzieli się znowu na węgiel z drzew liściowych i węgiel z drzew szpilkowych t. j. iglastych; co się tyczy stopnia zwęglenia, to dokładnie zwęglone drzewo daje czarny węgiel, a niedokładnie zwęglone węgiel czerwony albo prażony, a wreszcie czerwone albo prażone drzewo, o którém poniżéj pomówimy.

Podług wielkości dzielimy węgiel drzewny na:

1) Węgiel w kawałkach, gruby węgiel, węgiel w odłamach największe i najzbitsze kawałki (*Stück-, Grob-, Lese- oder Ziehkohlen*);

2) Węgiel kowalski, zbite kawałki, ale tylko wielkości pięści.

3) Węgiel wrzecionowy, otrzymany w bliskości wrzeciona, małe niezbite kawałki;

4) Węgiel drobny, małe kawałki i proch (*Kohlenklein, Kohlenlösche, Kläre*);

5) Pogorzele, surowe czyli czerwone węgle, niedokładnie zwęglone kawałki.

Jeżeli ilość otrzymanego węgla podajemy według objętości, to ta może się odnosić albo do rzeczywistéj objętości drzewa lub węgla, t. z. do objętości całéj massy po odjęciu pustych przestrzeni, albo do pozornéj objętości, bez odejmowania pustych przestrzeni. Możemy porównać:

a) pozorną objętość drzewa z pozorną objętością węgla;
b) rzeczywistą objętość drzewa z rzeczywistą objętością węgla;
c) rzeczywistą objętość drzewa z pozorną objętością węgla.

Pierwszy sposób możemy nazwać obliczaniem podług pozornéj objętości (I), drugi obliczaniem podług rzeczywistéj objętości (II), trzeci obliczaniem podług obu objętości (III).

Pierwszym sposobem (I) otrzymano następujące wypadki:

drzewo dębowe . .	71,8 – 74,3%	węgla
„ bukowe . .	73,0	„ „
„ brzozowe .	68,5	„ „
„ grabowe. .	57,3	„ „
„ sosnowe . .	63,6	„ „

Podług rzeczywistéj objętości (II) (biorąc przeciętną z różnych doświadczeń) otrzymano węgla 47,6%. Podług obu objętości (III) otrzymano w Eisleben następujące wypadki:

	ilość ciężar.	podług pozornéj objętości	podług obu objętości
drzewo dębowe .	21,3 proc.	71,8 proc.	98,7 proc.
„ bukowe .	22,7 „	73,0 „	100,4 „
„ brzozowe .	20,9 „	68,5 „	94,2 „
„ grabowe .	20,6 „	57,2 „	78,6 „
„ sosnowe .	25,0 „	63,6 „	87,2 „

Skład węgli. Nieuwzględniając małéj ilości wodoru i tlenu w czarnym węglu, to przeciętny skład na powietrzu wysuszonego węgla czarnego, można w następujący sposób wyrazić:

węgla . . .	85 proc.
hygr. wody .	12 „
popiołu . .	3 „

Palność i wartość opałowa. Palność świeżo wyrobionego węgla czarnego jest nadzwyczaj wielką, to jest o tyle, że raz zapalony, pali się daléj jeźli jest dostateczny przystęp powietrza; ciepłota potrzebna do ich zapalenia leży bardzo wysoko a to dlatego, że węgiel prawie żadnych lotnych palnych ciał nie zawiera, a nadto jest złym przewodnikiem ciepła. Skutek ciepła różnych węgli drzewnych przedstawia

następujące zestawienie, przyczem wzięto za jednostkę skutek ciepła chemicznie czystego węgla.

	bezwzgl.	gatunk.	pyrometr	1 jednostka ciężarowa węgla odtlenia ołowiu	1 jedn cięż. węgla ogrzewa wody od 0—100° C.
Czarny węgiel (wysusz. na powietrzu)	0,97	—	2450	—	
czarny węgiel (zupełnie suchy)	0,84	—	2350	—	
brzozowy „ „ „	—	0,20	—	33,71	Przeciętnie 75,7 części
jesionowy „ „ „	—	0,19	—	—	
bukowy „ „ „	—	0,18	—	33,57	
świerkowy „ „ „	—	0,17	—	33,51	
klonowy „ „ „	—	0,16	—	—	
dębowy „ „ „	—	0,15	—	33,74	
modrzewiowy „ „ „	—	0,13	—	32,4	
lipowy „ „ „	—	0,10	—	32,79	
świerkowy „ „ „	—	—	—	33,53	
wierzbowy „ „ „	—	—	—	33,49	

Siła odparowywania węgla z drzewa sosnowego, zawierającego 10,5% wody i 2,7% popiołu, wynosi 6,75 klgr., zaś bezwodnego z 3,02% popiołu 7,59 kilgr.

Węgiel czerwony czyli prażony. Ponieważ przez dokładne zwęglanie drzewa, tracimy prawie 40% paliwa, przeto już od wielu lat starano się aby zwęglenie drzewa doprowadzać tylko tak daleko, aby węgiel jeszcze czarnawo-brunatno był zabarwiony. Doświadczenie nauczyło, jeżeli na powietrzu wysuszone drzewo około 40—60% z swego ciężaru, utraci, otrzymamy węgiel, zwany czerwonym albo prażonym. Węgiel ten zajmuje środkowe miejsce pomiędzy węglem drzewnym a suszoném drzewem, zawiera więcéj tlenu, daje się łatwiéj ucierać, jest pulchny, ale mniéj dziurkowaty. Jego palność i płomienność są nierównie większe niż czarnego węgla. Jako materyjał opałowy w szybowych piecach w celach metalurgicznych, węgiel czerwony ma ważne znaczenie.

Skład świeżego i normalnego węgla czerwonego jest mniéj więcéj następujący:

węgla.	74%
chem. połącz. wody . . .	24,5
popiołu	1,5

zaś odleżały węgiel czerwony zawiera:

węgla	66,5
chem. połącz. wody . .	22
hygroskop. wody. . .	10
popiołu	1,5

Drzewo czerwone. Towarzystwo dla chemicznego przemysłu w Moguncyi wyrabia od kilku lat międzywytwór pośredni pomiędzy węglem drzewnym a węglem czerwonym, nazwany czerwoném albo prażoném drzewem. Wyrabiają go z bukowego drzewa jako wytwór uboczny przy fabrykacyi kwasu octowego i kreozotu. Drzewo to ma wszystkie cechy drzewa, różni się tylko

barwą, która jest brunatną, przechodzącą w czerwono-brunatną a nadto zapala się łatwiéj, aniżeli bukowe drzewo. Przecięciowo składa się: z

węgla	. .	52,66 proc.
wodoru	.	5,78 „
popiołu	.	0,43 „
wody	. .	4,49 „
tlenu	. .	36,64 „

Podług R. Freseniusa siły odparowywania na powietrzu wysuszonego drzewa bukowego i drzewa czerwonego stoją do siebie w stosunku jak 54,32 : 100.

Torf.

Torf. Torf jest wytworem samowolnego rozkładu roślin, mianowicie rosnących na bagnach (*Sumpfpflanzen*), w wielu razach zmięszanym z ciałami mineralnemi, jako to z piaskiem, gliną, glinką, wapnem, pirytem żelaznym, ugrem żelaznym i t. d. Pokłady torfu będą się tworzyć mianowicie w takich miejscach, które chociaż mają jeszcze dostateczną ciepłotę do rozwijania się roślinności, posiadają atoli przedewszystkiem stojącą wodę, która torf przez największą część roku od powietrza odgranicza; woda zatrzymuje się i tworzy bagniska, w których rosną rośliny bagniskowe (grzęznice) czyli torfowe, mianowicie rodzaje *Eriophorum*, *Erica*, *Calluna*, *Ledum palustre*, *Hypnum*, przedewszystkiem zaś *Sphagnum*, roślina, która się najlepiéj nadaje do tworzenia torfu, nigdy bowiem nie zamiera zupełnie, gdyż u góry ciągle daléj rośnie i rozwija się, podczas gdy starsze części torfieją.

Różnice zachodzące pomiędzy pojedynczemi gatunkami torfu, zależą od odmiennéj roślinności, z jakiéj się tworzą, po części zaś od dokładniejszego lub mniéj dokładnego rozkładu roślin, częścią także od rodzaju (przyrody) i ilości części ziemnych, które zanieczyszczają tworzący się torf. Oczywiście gęstość (zbitość) torfu jest zależną i od ciśnienia jakiemu torf podczas tworzenia się podlega. Według roślin z których torf powstaje, rozróżniamy: 1) bagniskowy torf (trzęsawicowy) (*Moortorf*) powstający głównie z gatunków Sphagnum; 2) torf gajowy (*Heidetorf*) głównie z korzeni i pni właściwych roślin gajowych; 3) torf łąkowy (*Wiesentorf*) powstały z trawy i sitowia; 4) torf leśny lub drzewny (*Wald-* v. *Holztorf*), powstały głównie z drzew leśnych; 5) torf morski (*Meertorf*) utworzony z tang. Odpowiednio do sposobu w jaki go otrzymano, dzielimy torf na: 1) torf wykrawany (*Stechtorf*), który bezpośrednio z bagnisk torfowych w cegły wykrojony został. Cegły górnych młodszych i włóknistych warstw zowiemy darninowym torfem, (*Rasentorf*), pod temi leżące, cięższe zowią torfem bagniskowym (*Moortorf*); 2) torf bagrowany (*Baggertorf*) i 3) torf gładzony i prasowany (*Streich u. Presstorf*), wyrabiany w formowane cegły z rzadszego bagniska, którego gęstość nie dozwala bezpośredniego wykrawania cegieł. Jeżeli ta massa jest za rzadką jak np. w Hollandyi, Westfalii a także w północnéj Francyi, wówczas odcedzamy część wody przez tak zwane siatki do bagrowania. Czynność tę zowiemy bagrowaniem, a torf w ten sposób otrzymany bagrowanym torfem. W celu nadania większéj gęstości takiemu torfowi, prasujemy go czasami w prassach umyślnie do tego celu zbudowanych a wówczas otrzymujemy torf prasowany.

Świeży torf zawiera bardzo wiele wody; gdy długo leży traci do 45% pierwotnego ciężaru. Przyjmując, że organiczna masa torfu składa się: z

węgla . 60 proc.
wodoru. 2 „
wody . 38 „

to najlepszy gatunek torfu wysuszonego na powietrzu, składa się: z

stałéj massy torfowéj (włącz. popiół) 75 proc.
hygroskop. wody . . . . . 25 „

albo z

węgla . . . . . 45,0 proc.
wodoru . . . . . 1,5 „
chem. połącz. wody . . . . . 28,5 „
hygrosk. wody . . . . . 25,5 „

Z następujących rozbiorów przedstawi się nam skład popiołu torfowego. Cechującą jest zawartość kwasu fosforowego, która jest nierównie większą jak w drzewnym popiele.

Podług E. Wolffa zawierały dwa popioły torfowe z Marchii (a i b) a podług R. Wagnera popiół z prasowanego torfu z bagniska Kolber z górnéj Bawaryi (c) (*Kolbermoor*):

	(a)	(b)	(c)
wapna	15,25	20,00	18,37
glinki.	20,50	47,00	45,45
tlenku żelazowego	5,50	7,59	7,46
krzemionki	41,00	13,50	20,17
fosforanu wapniowego z gipsem. .	3,10	2,60	—
alkalij, kw. fosfor., siarkow. i t. d.	—	—	8,55
			100,00

Odwodnianie torfu. Użyteczność i wartość torfu zależy od ilości zawartéj w nim wody i mineralnych jego składników. Częściowe odwodnianie odbywa się:

1) przez suszenie na wolném powietrzu lub w szopach; wysuszony w ten sposób torf zawiera jeszcze zawsze 25% hygroskop. wody;

2) przez suszenie w 100—120° C. W tym celu używamy pieców lub suszarni, ogrzewanych albo osobném ogniskiem, albo też ciepłem uchodzącém z innego ogniska.

3) Przez prasowanie, (sposób zalecony najpierw przez Pernitscha w r. 1821); korzyści jakie w ten sposób osiągamy są: *a*) zgęszczenie massy, a zatém większy pyrometryczny skutek ciepła; *b*) zmniejszenie objętości a przeto wygodniejszy przewóz, zwłaszcza wodą, gdzie koszt przewozu więcéj podług objętości, jak podług ciężaru bywa obliczany; *c*) odwodnienie. O ile łatwém wydaje się nam zadanie prasowania torfu, o tyle trudném jest praktyczne wykonanie. Torfu nie można wprost bez zachodu prasować, bo traci na wartości; prasując go odchodzi woda a z nią cenne muliste składniki torfu. Gdyby tę niedogodność chciano ominąć, przez użycie dziurkowanych form w centryfugach, przez użycie płótna, lub worków do prasowania, toby się sita wkrótce zatkały a płachty i worki popękały. Daléj okazuje się, że stopień zgęszczenia nie odpowiada zwykle użytéj sile, bo torf, zwłaszcza włóknisty i ubogie w popioły darninowe torfy, po prasowaniu, przecho-

wywane w ciepłém i wilgotném miejscu, rozwijają się, powiększając swą objętość. W końcu rozbiły się prawie wszystkie przedsiębiorstwa, które miały za cel prasowanie świeżéj massy torfowéj, o skomplikowaną i kosztowną konstrukcyą maszynowych przyrządów. Sposób ten został zatém niemal wszędzie zarzucony (z wyjątkiem Schleissheimu pod Monachium, gdzie go jeszcze teraz, w każdym razie z wątpliwym skutkiem używają). Myśl zgęszczenia mokrego torfu z pomocą chemicznych odczynników, jak ługu sodowego, kw. solnego, ałunu, gotowanych ziemniaków, krochmalu i t. d. okazała się w praktyce także niedobrą.

Ważnym postępem w historyi otrzymywania torfu była ta okoliczność, że przekonano się, iż surowa massa torfowa przed zgęszczeniem wymaga przygotowania, daléj że prassa skuteczną być może tylko do zagęszczania suchego torfu. Mokre przygotowanie służy do tego, aby torf przez pewien rodzaj wyszlamowania zamienić na dobrze rozrobioną rzadką breję; tym sposobem oddalimy nietylko grubsze włókna, korzenie i części drzewa, ale nadto poczęści i domięszane mineralne ciała. W fabryce torfu w Staltach pod Monachium, używają sposobu W e b e r a rozrabiania torfu. Z torfowego bagniska wycięte massy przewożą koleją do miejsca, gdzie rozdrabniają go i za pomocą pasa bez końca złożonego z deszczułek poruszającego się na dwóch walcach, podnoszą do maszyny. Ostatnia jest stojącym, ku dołowi zwężającym się cylindrem, wyłożonym wewnątrz czterema szeregami sierpowatych noży. W osi cylindra znajduje się żelazny wał poruszany parą, opatrzony także sierpowatemi nożami. Przygotowany torf wychodzi, jako dość twarda massa z tego przyrządu na płótno bez końca, ztąd doprowadzają go do suszarni. Podobną jest torfowica (*Torfmaschine*) S c h l i c k e y s e n a, w któréj przez odmienne ustawienie noży i inne urządzenia do tego doprowadzono, że niepotrzeba dodawać do torfu wody, a tym sposobem suszenie jest znacznie ułatwione. Znakomita torfowica zbudowana niedawno przez Fr. V e r s m a n n a (w Londynie), składa się głównie z lejka blaszanego, w którym podobnie jak w sicci wybite są dziurki. W lejku porusza się żelazny stożek owinięty z wierzchu ślimakowato nożem. Skoro wrzucimy torf pomiędzy stożek a ściany lejka, to obracający się stożek przecina drobno torfową massę a zarazem wyciska go na zewnątrz w postaci robakowatych pasm. Grubsze włókna, które przez otwory przejść nie mogą, dostają się spodnim otworem lejka do skrzyni i mogą być albo jako paliwo użyte, albo téż znowu do lejka nałożone.

W torfowisku Haspel (pomiędzy Augsburgiem w Monachium) do roku 1856 rozdrabniano torf w maszynie (starszym) sposobem E x t e r a. Maszyna ta składała się właściwie z walców 0,5 metr. grubych; wyłożonych kolcami. Długość kolców wynosiła 6 cm. a te były w dwóch szeregach w ten sposób umieszczone, że zwrócone były ku żelaznéj płycie opatrzonéj tępemi żeberkami, które pomiędzy pojedyncze szeregi kolców wkraczały. Podczas roboty wylewała się nad walcami przez sito woda na torf, a ten posuwany naprzód kolcami a zatrzymywany żeberkami, zostawał rozgnieciony i wraz z resztą szlamu dostawał się po prostém rusztowaniu do wózków, które przewoziły go na miejsce do formowania. Korzenie i śmiecie zostające pomiędzy kolcami, oddalano odpowiedniemi przyrządami. W Montagner pod Corbeil (dep. Sekwanny i Oazy) szlamują torf od r. 1824 sposobem C h a l l e t o n a i dochodzą do bardzo korzystnych rezultatów. Torf otrzymany w pasmach do cegieł podobnych, wyciągają do rozrabniających maszyn za pomocą elewatora. Maszyny do rozdrabniania składają się z systemu szybko poruszających się, 1,3 mtr. długich, opatrzonych nożami walców różnéj średnicy; z pod tych walców rozdrobniony torf dostaje się na okrągłe sita metalowe ze szczotkowatym przyrządem. Przez otwory tego sita przy pomocy strumienia wody, delikatny szlam torfowy wpada do stożkowatego przyrządu, w którym. podobnie jak

w młynkach do kawy znajdują się dwie odwrotnie względem siebie działające powierzchnie opatrzone ostremi wyrostkami. Wewnętrzny walec porusza się bardzo szybko około swéj osi, gdy otaczający go cylinder jest nieruchomym. Z tego przyrządu szlam torfowy dostaje się do zbiorników szlamowych, gdzie osadza ciężkie mineralne części a następnie do rynien wyżéj położonych, które doprowadzają szlam do przesączających basenów. Baseny te są to doły 0,3 mtr. głębokie, których dno wyłożone jest sitowiem lub trzciną, gdzie woda z torfu w ziemię odcieka. Szlam zostaje w tych dołach tak długo, dopóki nie dojdzie do właściwéj gęstości. Uciskając szlam kratowém krosnem, sprawiamy że cała massa dzieli się na 500 kawałków, które leżąc na powietrzu zupełnie wysychają. Podobne zakłady torf przyrządzające jak w Montanger, znajdują się w Rheims i St. Jean nad jeziorem Bielskiem w Szwajcaryi. W zakładzie Challetona 100 ctr. massy torfowéj mają 14—15 ctr. gotowego torfu dostarczać, tym sposobem zmniejsza się także ilość popiołu o $^7/_8$.

Wobec niewątpliwych zalet szlamowania, przedstawiają się wielkie niekorzyści, potrzeba bowiem znacznéj ilości wody, czyszcząc i oddalając grubsze kawałki, tworzy się dużo odpadków, koszta transportu są bardzo znaczne a w końcu podczas suszenia, które tylko wolno i ostrożnie odbywać się może, jest się zależnym od stanu powietrza. Oczywiście byłoby nierównie korzystniéj, z w y c z a j n y t o r f z g ę s z c z a ć n i e p r z y g o t o w a n y. Sposób ku temu służący a mianowicie s u c h e g o p r a s o w a n i a, który stanowi nową epokę w sposobach przygotowywania torfu, podali G w y n n e i E x t e r (nowe postępowanie). Według sposobu G w y n n e g o, którym najpierw fabrycznie prasowany torf czyli *solidified peat* otrzymano, suszymy torf w centryfugach, potém rozcieramy go na papkowatą massę, którą ogrzewając odwodniamy zupełnie, następnie w młynkach na miał torfowy drobimy, w końcu zaś w prasach ogrzewanych parą formujemy. Daleko większą ekonomiczną wartość ma fabrykacya prasowanego torfu podług E x t e r a prowadzona od r. 1856 na torfowisku Haspel a od r. 1859 w akcyjnéj fabryce założonéj na torfowisku w Kolber pod Aibling (w południ. Bawaryi na drodze prowadzącéj z Monachium do Szlązka i Insbruku). I to postępowanie polega na tém, iż świeżą massę torfową rozdrobnioną na małe bryłki najpierw suszymy a następnie w prassie formujemy. Wyrób prasowanego torfu w Kolber (jak również w państwowym zakładzie w Haspel) rozpoczyna się wydobyciem i suszeniem na powietrzu surowego torfu. Po wysuszeniu parceli obrabianego torfowiska, pozbawiają powierzchnię roślinności, a ogołoconą massę torfową wyrównują na gładką płaszczyznę. Surowy torf wydobywają z torfowiska pługami poruszanemi za pomocą lokomobil i bronują go i przewracają od czasu do czasu (jak przy sianie). Wysuszony na słońcu miał torfowy zgarniają pługiem od śniegu, ładują na wozy i odwożą do składów. Na słońcu wysuszony torf wprowadzają do rozdrabniającéj maszyny, rozdrobniony przychodzi do pieców, gdzie go suszą a w końcu jeszcze na 50—60° C. ciepły, prasują w pojedynczéj excentrykowéj prassie, w któréj ciemnobrunatne i połyskujące cegły torfowe wyrabiają. Prasowany torf z torfowisk Kolber (a) i Haspel (b) zawiera:

	(a)	(b)
popiołu	4,21	8,34
wody	15,50	15,50
węgla	46,98	49,82
wodoru	4,96	4,35
azotu	0,72	26,99
tlenu	27,63	
	100,00	100,00

Wartość opałowa torfu. Palność torfu jest mniejszą od palności drzewa, bo zawiera zwykle więcéj popiołu i wody jak drzewo, tosamo odnosi się do płomienistości.

Według K a r m a r s c h a stosownie do ich bezwzględnego skutku ciepła:

100 klgr. żółtego torfu = 94,6 klgr. na powietrzu wysusz. drzewa świerkowego
100 „ brunatnego „ =107,6 „ „ „ „ „
100 „ ziemnego „ =104,0 „ „ „ „ „
100 „ smołowego „ =110,7 „ „ „ „ „
100 metr. sześć. żółtego torfu = 32,2 metr. sześć. drzewa świerkowego
100 „ „ brunatnego „ = 89,7 „ „ „ „
100 „ „ ziemnego „ =144,6 „ „ „ „
100 „ „ smołowego „ =184,3 „ „ „ „

Z temi wypadkami zgadzają się i te, które B r i x otrzymał. K a r s t e n podaje, że przy procesach wrzenia

2½ jedn. ciężar. torfu = 1 jedn. cięż. węgla kamiennego
4 objętości „ = 1 objętości „ „

S i ł a o d p a r o w y w a n i a podług A. V o g l a jest następująca:

	wody	siła odparowywania
na powietrzu wysuszony torf włóknisty	10 proc.	5,5 klgr.
maszynowy torf	12—15 „	5—5,5 „
prasowany torf	10—15 „	5,8—6,0 „

Nowe zastosowanie torfu. Od dwudziestu lat znajduje torf inne zastosowanie, jego produkta suchéj destylacyi służą jako materyjały do oświetlania (parafina, kreozot torfowy, olej solarowy). Już w r. 1849 próbował R e e c e wyrabiać z irlandzkiego torfu parafinę; dalsze doświadczenia jakie K a n e i S u l l i v a n wykonali, okazały, że 1 beczka (=20 Ctr.) torfu może wydać około 1,36 klgr. parafiny, 9 litr. lotnego oleju, który do oświecania może być użytym i 5,54 litrów stałego oleju, który do smarowania maszyn mógłby być zastosowanym. Podług W a g e n m a n n a torf z wyspy Hebrydzkiéj Lewis, daje 6—8% smoły, a mianowicie: 2% fotogenu, 1,5% oleju solarowego i 0,33% parafiny.

W ę g i e l t o r f o w y.

Węgiel torfowy. W wielu okolicach Niemiec zastosowanie torfu jako paliwa nie da się nawet porównać z znajdującemi się tamże pokładami; duże przestrzenie torfowisk leżą prawie bezużytecznie albo też nie o tyle wyzyskiwane, o ile znajdujące się tam i świeżo wytwarzające się ilości torfu dozwalają. Przyczyna tego leży w niedogodności z jaką torf używać się daje: objętość jego w porównaniu z jego siłą palną jest zwykle zbyt wielką; przy paleniu torfu wytwarzają się wytwory niemiłéj woni, dlatego też torfu do ogrzewania mieszkań niemożna prawie używać, starają się zatém polepszyć torf przynajmniéj o tyle, że zamieniają go na w ę g i e l t o r f o w y.

Skład torfowego węgla jest bardzo różny, bo też i odmienne składniki napotykamy w różnych gatunkach torfu.

Granice jego składu dadzą się w następujący sposób wyrazić:

	węgiel torfowy w najlepszym gatunku	węgiel torfowy w najgorszym gatunku
węgla	86	34
hygroskopowéj wody . . .	10	10
popiołu	4	56

Mało mamy danych, z którychby można coś pewnego podać o bezwzględnym i gatunkowym skutku ciepła węgla torfowego. Zwyczajny węgiel torfowy, co do swego gatunkowego skutku ciepła zbliża się bardzo do węgla drzewnego, zresztą zaś, odnośnie do swéj użyteczności stoi najczęściéj niżéj od węgla drzewnego, bo jest mało zbitym a nadto daje dużo proszkowatego popiołu, dlatego też nie może wydać silnego płomienia. Do szybowych pieców nie używamy go, bo z łatwością ulega rozgnieceniu, zwłaszcza w niższych częściach szybu, gdzie się na gęstą massę zbija, a przezto utrudnia dostęp powietrza z miechów a proces topienia cierpi na tém. Atoli nieraz z korzyścią używać można węgla torfowego wyrobionego z prasowanego torfu do opalania pieców, panwi i kotłów. Z ugniatanego torfu wyrobiony węgiel torfowy ma taką gęstość i twardość, że u metalurgów bardzo ważną rolę odgrywać może, skoro tylko przygotowanie takiego torfu nie pociąga za sobą wielkich kosztów.

Węgle brunatne.

Węgiel brunatny. Węgiel brunatny powstał tak samo jak torf przez mokre zbutwienie drzewa, przyczém jednak ta zachodzi różnica, że proces rozkładu przy brunatnym węglu nierównie daléj postąpił, jak przy torfie. Biorąc pod uwagę tylko własności węgli kopalnych, napotykamy ogromne trudności w odróżnieniu węgla brunatnego od węgla kamiennego; dopiéro geologiczne i paleontologiczne stosunki znachodzenia się węgli, ułatwiają nam rozróżnienie pojedynczych gatunków węgli kopalnych. W tym przedmiocie można ogólnie powiedzieć, że każdy kopalny węgiel, młodszy od kredy i znachodzący się w formacyach wyżéj od niéj położonych, uważać należy jako węgiel brunatny; każdy zaś węgiel znajdujący się w formacyach starszych od kredy, jest węglem kamiennym. Ponieważ węgiel kamienny zawiera znacznie więcéj azotu aniżeli węgiel brunatny, można więc oprzéć na tém reakcyją, którą w bardzo wielu razach (jednak nie zawsze) węgiel kamienny od brunatnego z łatwością odróżnić dozwala. Węgiel brunatny swym składem jest daleko więcéj zbliżony do błonnika, aniżeli węgiel kamienny; ogrzewany w rurce probierczéj daje pary odczyniające kwaśno, zawierają bowiem nadmiar octu drzewnego, ogrzewając zaś węgiel kamienny, otrzymamy pary odczyniające alkalicznie, zawierają bowiem przeważnie amonijak i zasady amonijakalne (anilinę, lepidinę i t. d.). Postępując podług innego sposobu, należy badany węgiel drobno sproszkowany ogrzewać z ługiem potasowym. Węgiel kamienny pozostawi ciecz bezbarwną, zaś węgiel brunatny zabarwi ją brunatno, najczęściéj skutkiem utworzenia humunianu potasowego; atoli wyjątek stanowią tu węgle brunatne północnych alpejskich formacyj trzeciorzędnych, jeżeli posiadają charakter tłustego węgla. E. Richter i Hinrich podali jeszcze inne odróżnienie węgla kamiennego od brunatnego, kamienny węgiel suszony w 115° C. traci na ciężarze do pewnego minimum, późniéj jednak ciężar jego znowu rośnie, a to skutkiem utleniania się. Węgiel brunatny nie okazuje téj utraty na ciężarze. Podług doświadczeń L. Schinnera i T. Morawskiego (1872), topiąc węgiel brunatny z alkaliami, otrzymuje się obok innych wytworów, zawsze i kwas oxyfenowy (pyrokatechinę).

Stosownie do stopnia rozkładu rozróżniamy kilka odmian węgla brunatnego: 1) włóknisty węgiel brunatny (kopalne albo butumiczne drzewo, lignit) o wejrzeniu drzewa, często rozpoznać w nim można kawałki pni, gałęzi i korzeni; 2) zwyczajny węgiel brunatny, tworzy jednolite, kruche massy muszlowego przełomu. Jeżeli przełom ich jest połyskujący, zowiemy je gagatami (Jet); 3) ziemny węgiel brunatny albo węgiel ziemny; jak już sama nazwa wskazuje, jestto ciemno-brunatny węgiel zmięszany z ziemnemi ciałami. Brunatny węgiel znany pod nazwą Schmierkohle (węgiel smarowy), nadający się do wyrabiania smoły (oleju solarowego i parafiny), znajduje się głównie w Niemczech (w Prusiech obok Weissenfels i Zeitz, Oschersleben, Saarau w Szlązku) i w Królestwie Saskiém (w pobliżu Borna).

Bardzo często znajduje się w brunatnym węglu piryt żelazny (a mianowicie odmiana rombowa jako Vitriolkies). Jeżeli przeważają w nim składniki siarkowe i ziemne, to powstaje ztąd ziemia ałunowa; nazwą tą oznaczają także glinkę zmięszaną z smołą ziemną i pirytem żelaznym. Ilość popiołu zawartego w węglu brunatnym jest bardzo różną. W przecięciu można przyjąć, że węgiel brunatny daje 5—10 proc. popiołu. Popiół składa się przeważnie z glinki, krzemionki, wapna, magnezyi, tlenku żelazowego i manganowego. Hygroskopijna woda w świeżo wydobytych węglach może dochodzić do 50 proc., zwykle jednak w wysuszonych na powietrzu, przeciętnie do 20 proc. dochodzi, tak, że pomijając popiół (ilość popiołu jest tu bardzo zmienną), brunatny węgiel wysuszony na powietrzu ma mniéj więcéj następujący skład:

węgla	48—56 proc.
wodoru	1—2 „
chemicznie połączonéj wody . .	31—32 „
hygroskopowéj wody	20 „

Palność węgla brunatnego jest mniejszą jak drzewa, zaś płomienistość jego, zajmuje pośrednie miejsce pomiędzy drzewem a węglem kamiennym. Węgiel brunatny daje w ogólności następujące skutki ciepła:

									skutek ciepła bezwzgl.	skutek ciepła gatunk.	skutek ciepła pyromet.
wysusz.	na pow.	wł. węg.	brun.	z 20%	hygr.	wody	i bez	popiołu	0,48	0,55	1800
„	„	„	„	20—	„	10%	„		0,43	—	—
„	„	ziemisty	„	20 —	„	bez	„		0,61	0,79	1975
„	„	„	„	20—	„	10%	„		0,55	—	—
„	„	gagat	„	20—	„	bez	„		0,69	0,88	2050
„	„	„	„	20 —	„	10%	„		0,62	—	—
prażony	„	włóknisty	„	20—	„	bez	„		0,61	—	2025
„	„	„	„	20—	„	10%	„		0,55	—	—
„	„	ziemisty	„	20—	„	bez	„		0,76	—	2125
„	„	gagat	„	20—	„	10%	„		0,69	—	—
„	„	gagat	„	20—	„	bez	„		0,85	—	2200
„	„	„	„	20—	„	10%	„		0,76	—	—

Z tego zestawienia wypływa: 1) że bezwzględny i pyrometryczny skutek ciepła wysuszonego na powietrzu węgla brunatnego jest przeszło dwa razy większym

aniżeli suszonego drzewa; 2) że gatunkowy skutek ciepła węgla brunatnego wysuszonego na powietrzu jest przeszło dwa razy większym aniżeli najlepszego drzewa.

Siła odparowywania węgli brunatnych jest następującą:

	wody	popiołu	siła odparow.
czeski węgiel brunatny zawierający .	28,7 proc.	10,6 proc.	5,84 kilgrm.
bitumiczne drzewo „	23,7 „	3,9 „	5,76 „
ziemny węgiel „	47,2 „	4,8 „	5,55 „
węgiel brun. kostkowy „	47,7 „	3,1 „	5,08 „

Zastosowanie węgla brunatnego. Węgiel brunatny jako materyjał opałowy jest mniéj używany aniżeli węgiel kamienny, bo piérwszy nie może być użytym tam, gdzie zbity węgiel kamienny z korzyścią się nadaje. Mianowicie brunatne węgle użyteczne są do rusztowych ognisk np. w chemicznych fabrykach i salinach, jak również i jako materyjał opałowy do ogrzewania mieszkań. Ziemna odmiana daje się często używać tylko wówczas do bezpośredniego palenia, gdy ją przedtém przy pomocy wody, a najczęściéj i maszyny sformowano w cegiełki, wystrychowano i wysuszono. Praktyka okazała, że świeżo wydobyte węgle brunatne lepsze są od złożonych, bo te ostatnie, nawet w obecności pirytu, leżąc dłuższy czas pod wpływem powietrza i wilgoci, spalają się powoli, przezco tracą na sile palnéj. Węgle brunatne znalazły ważne zastosowanie, przerabiają je bowiem za pomocą suchéj destylacyi na parafinę i olej solarowy [1]).

Węgle kamienne.

Węgle kamienne. Węgiel kamienny (albo węgiel czarny) jest obok rud żelaznych i soli kuchennéj najważniejszym nieorganicznym wytworem przyrody, który górnik z głębi ziemi na świat wydostaje. Produkcyja żelaza, rzemiosła zużywające w ogromnych ilościach paliwa, nie doszłyby nigdy do dzisiejszego rozmiaru, gdyby węgiel kamienny nie dostarczał potrzebnego paliwa. Węgle kamienne służą do opalania i do wytwarzania siły. Tanie węgle kamienne przedstawiają zatém tanią siłę roboczą i stanowią jedną z najważniejszych podstaw nowoczesnego przemysłu.

Węgle kamienne są zmienione i zwęglone pozostałości dawno zaginionéj flory, któréj pnie stokrotnie złożone i ściśnione jeden nad drugim, tworzą obecnie regularne, często nawet kilka kwadratowych mil rozpostarte warstwy. Powstanie węgla kamiennego tłumaczą rozmaicie. Najłatwiéj daje się ono wytłumaczyć w ten sposób, że tu najważniejszą rolę odgrywał powolny proces rozkładowy popierany ciepłem ziemi, a odpowiednio skierowany ciśnieniem ponad niém spoczywających

---

[1]) Galicyja produkuje rocznie węgla brunatnego:

	ilość	*wartość*	*stos. prod. do całéj Monar. Austr.*
1872	12326248 kilgrm.	37870 zł. w. a.	0,1177
1873	5513343 „	13374 „	0,2136
1874	2824885 „	6593 „	0,0818
1875	2960177 „	8211 „	—
1876	2454300 „	7065 „	—

100 kilgrm. węgla brunatnego kosztuje w Galicyi na miejscu przeciętnie 27,1 cent. w. z.

skał i w tych to warunkach wytwarzał się coraz czyściejszy węgiel. Dlatego też antracyt jest prawie czystym węglem, podczas gdy inne odmiany węgla kamiennego zawierają tém więcéj smolnych i lotnych istot, im mniéj ich rozkład naprzód postąpił. Wodór i tlen połączone z węglem uchodzą jako węglowodory (gaz błotny, metylowodór), jako oléj ziemny i jako kwas węglowy. Antracyt w swéj najwięcéj wykończonéj postaci, uważać należy jako ten wytwór, w którym proces rozkładowy wytwarzający węgle brunatne i kamienne dosięgnął końca:

		węgla	wodoru	tlenu
błonnik	zawiera	52,65	5,25	42,10
torf z Vulcaire	„	60,44	5,96	33,60
lignit	„	66,96	5,27	27,76
ziemny węgiel brunatny . . .	„	74,20	5,89	19,90
węgiel kamienny (2º rzęd. skały)	„	76,18	5,64	18,07
„ (for. węglowéj)	„	90,50	5,05	4,40
antracyt	„	92,85	3,96	3,19

W obec silnie podwyższonego zużywania węgla kamiennego, skutkiem coraz obszerniejszego zastosowania siły pary i ubytku drzewa jako materyjału opałowego, nie będzie od rzeczy powzięcie poglądu na pokłady węgla kamiennego, w jakie jeszcze dzisiaj ziemia obfituje. Największe pokłady węgla w Europie są: 1) w Anglii [1]) na południe od Wales, 4 geograficzne mile szerokie a 20 mil długie; daléj na północ obok Leeds, Manchester i Sheffield, z któremi schodzą się pokłady newkastelskie i szkockie; 2) w Belgii okręg węglowy littychski (Maas-bassin), pokład w Charleroi i Namur (Sambre-bassin) i pokład monski; 3) we Francyi pokłady Loiry (St. Etienne i Rive de Gier), w Valenciennes, w Creuzot i Blanzy, w Aubin (Aveyron), w Alais (Gard); 4) w Niemczech pokład szlązki, w Saar, okręg węglowy nad Ruhrem, pokład obok Zwickau, w ziemi Plauen i t. p.; 5) w Austryi czeskie pokłady w Pilsen, Brandau i Schlan. W Królestwie Polskiém znajduje się formacyja węglowa wyłącznie w południowo-zachodniéj stronie, ale za to jeden z najgrubszych pokładów w świecie, albowiem pomiędzy Dąbrową a Bendzinem ma od 40—60 stóp grubości. W Krakowskiém w Jaworzniu i w okolicach Krzeszowic. W Rossyi po nad Donem, w Ałtaju i t. d. Ale nawet największy z tych europejskich pokładów niknie zupełnie w obec tych, które w Północnéj Ameryce znachodzą się. Najwięcéj rozpostarty północno-amerykański pokład, rozpoczyna się w pewnéj odległości od południowo zachodniéj strony jeziora Erie, ciągnie się przez Pensylwanię, Wirginię, Kentucky, Tennesee aż ku rzece Mississippi. Pokład ten zowie się apalachskiém polem węglowém, jest 37 geograficznych mil szerokim a 130 długim, powierzchnia jego wynosi 2800 kw. mil geogr. Nieco mniejsze pokłady są w Illinois, w Kanadzie i Michiganie.

---

[1]) Produkcyja węgla kamiennego w Wielkiéj Brytanii wzrasta. Wynosiła w latach:

1860	80	mil. beczek	po 20	cntr. cłowych
1862	81	„	„	„
1864	92	„	„	„
1865	98	„	„	„
1868	103	„	„	„
1869	107	„	„	„
1870	110	„	„	„
1872	123	„	„	„
1873	128	„	„	„
1874	131	„	„	„

Dodatkowe składniki węgla kamiennego. Pomiędzy dodatkowemi składnikami węgli kamiennych zasługuje na wspomnienie piryt, który występuje albo jako właściwy piryt żelazny, albo zwykle jako rombowy promienisty markasyt, atoli w wielu razach zanieczyszcza szkodliwie węgiel kamienny. Węgle zawierające ten składnik są w pewnych razach jako paliwa nieużyteczne, po części dlatego, że piryt utleniając się, przechodzi w siarkan żelazowy, a tym sposobem węgle tracą swą zbitość i pękają, często zaś są powodem, że warstwy i pokłady takie zapalają się. Obok pirytu znachodzimy bardzo często błyszcz ołowiu, piryt miedziany i blendę cynkową. Wszystkie te siarczyki powstały pewnie z odpowiednich siarczanów, które w wodzie rozpuszczone, przesiąkały pokłady węgla, a pod działaniem organicznych istot odtlenione zostały. Z ziemnych minerałów wymieniamy szczególnie spat wapienny, spat brunatny, gips, baryt, glinkę łupkową, sferosyderyt gliniasty i jeden z najważniejszych minerałów węglowéj formacyi syderyt węglowy czyli blackband (mięszanina spatu żelaznego, węgla i nieco glinki i krzemionki).

Podział węgli kamiennych. Ze względu technicznego, dzielimy węgle kamienne podług ich zachowywania się w ogniu: 1) węgiel spiekający się (*Backkohlen*), którego proszek ogrzewany w tyglu topi i zlepia się na jednostajną massę; 2) węgiel zlepiający albo stapiający się (*Sinterkohlen*), którego proszek także jednostajną massę daje, ale nie żużlowatą; 3) węgiel piaskowy (*Sandkohlen*); proszek tego węgla ogrzewany nie daje jednostajnéj massy. W Anglii rozróżniają trzy gatunki węgli, dzieląc je podług tego do czego użyte być mogą, i tak: 1) węgiel gazowy (*Gaskohle, gas coal*); 2) węgiel domowy (*Hauskohle, household coal*); 3) węgiel parowy (*Dampfkohle, steam coal*).

Zatrzymując ten podział, to pierwiastkowy skład, porównany z ich chemicznem i fizycznem zachowaniem się, okaże, że spiekający się węgiel zawiera albo bitumen, składający się z węgla i wodoru, albo co jest prawdopodobniejszém, że to połączenie powstaje z nich przy wyższéj temperaturze, że znaczniejsza ilość tlenu znajdująca się w węglu zlepiającym jest przyczyną, że ten bitumen jest gorszym, atoli nie przeszkadza jego tworzeniu się. W piaskowym węglu tworzy się ten bitumen w ilości jeszcze mniejszéj. Nowsze doświadczenia nie potwierdzają jednak tego zapatrywania, aby ze wzrostem tlenu własność spiekania się malała, a najuboższe w tlen węgle, są zawsze piaskowémi węglami.

Znaleziono węgle kamienne, które prawie jednakowy skład mają, a pomimo tego podczas prażenia odmiennie się zachowują [1]).

---

[1]) E. Richter opisał przed kilku laty godne polecenia postępowanie do porównawczego oznaczenia spiekania się rozmaitych węgli kamiennych. 1 grm. drobno sproszkowanego węgla mięszamy dokładnie z drobno szlamowanym proszkiem kwarcowym i ogrzewamy w tyglu platynowym tak długo, dopóki uchodzące gazy palą się świecącym płomieniem. Powstały placek koksowy wyjmujemy ostrożnie na żelazną blachę tak, aby spoczywał na niéj dolną częścią. Na placek kładziemy ostrożnie ciężarek ½ kilogramowy; ciśnienie to albo rozgniecie placek, albo też pozostawi go całym. Doświadczenie to powtarzamy używając jednak w pierwszym wypadku mniejszą ilość proszku kwarcowego, w drugim zaś większą ilość i powtarzamy to tak długo, dopóki placek zaledwie że będzie jeszcze w stanie utrzymać ten ciężar a nie zostanie rozgniecionym. Ilość użytego proszku kwarcowego, użyta do pojedyńczych doświadczeń, zwiększona lub zmniejszona o 0,1 grm. służy jako miara do oznaczania stopnia spiekania się węgla. Bardzo silnie spiekające się węgle, najlepsze koksowe węgle waldenburgskiego okręgu, potrzebowały na 1 grm. 2,8 grm. kwarcu (stopień spiekania się = 2,8) zanim w podany sposób otrzymany placek koksowy tak był kruchym, że ciśnieniu ½ kilgr. ledwo opór stawił. Ilość kwarcu zmniejszyła się potém aż do 0,8 grm., przy któréj to ilości podług oznaczeń używanych w waldenburgskim okręgu, rozpoczynają się zlepiające się węgle; opada ona coraz bardziéj, dopóki nie zrówna się z zerem, a odtąd rozpoczynają się właściwe węgle piaskowe.

Antracyt. Antracyt (czyli b l e n d a w ę g l o w a) powstał także skutkiem procesu rozkładowego, za pomocą którego w ogóle węgle kamienne wytwarzają się, a który w antracycie właściwy swój cel i koniec osiągnął. Antracyt natrafia się w skałach przechodowych, szczególniéj zaś pomiędzy warstwami glinkowego łupku i szarowaki, jak również i pomiędzy łupkiem mikowym i w takich warstwach, które tę formacyę przechodzą. Antracyt jest zupełnie bezkształtnym węglem, czém się od grafitu różni. Jest bardzo czarny, kruchy, ma rozłam muszlowy albo nierówny, pali się mało świecącym ale nie kopcącym płomieniem, nie mięknie w ogniu, lecz pryska w nim często.

J a c q u e l a i n rozbierając różne antracyty otrzymał następujące wypadki:

	węgla	wodoru	tlenu	azotu	popiołu
z Swansea .	90,58	3,60	3,81	0,29	1,72
„ Sablé . .	87,22	2,49	1,08	2,31	6,90
„ Vizille . .	94,09	1,45	—	2,85	1,99
„ d. Isère-Dep.	94,00	1,49	—	0,58	4,00

Długi czas nie znano użyteczności antracytu jako materyału opałowego. Tymczasem używając go odpowiednio, szczególniéj przy silnych miechach, można go w wielu razach z wielką korzyścią zużytkować. W Swansea i Pensylwanii używają antracytu do odtleniania rudy żelaznéj w wielkim piecu (wielki piec antracytowy). Prócz tego używają antracytu do wypalania wapna, cegieł, w salinach, nawet w gospodarstwie domowém jako materyjału opałowego.

W ę g i e l s p i e k a j ą c y s i ę cechuje się nietylko tém, że prażony w sproszkowanym stanie spieka się (spaja się) i tworzy gęsty zlany kawałek koksu, ale także ciemno czarną barwą i łatwą zapalnością. Oznaczając tak jak F l e c k procentową ilość czystego węgla zawartą w ciele węglowém, nie zawierającą popiołu przez C., niepołączony t. j. właściwie węglowodorowy (*disponibel*) wodór przez W, a połączony wodór przez W_1; tlen i azot przez S, to $(C+(W+W_1)+S=100)$. Przyjmując że na 8 części tlenu i azotu znajduje się 1 część wodoru połączonego z niemi, to $W=\frac{S}{8}$ a W_1 równa się całéj ilości wodoru mniéj W t. j. W_1 oznacza się przez różnicę. Średnio w węglu spiekającym się W_1 ma być równém $^5/_8$ całéj ilości zawartego w nim wodoru.

Własność spiekania się węgla i tworzenia spływającego się koksu zależy od ilości zawartego w nim wodoru węglowodorowego, a mianowicie ilość ta na 100 cz. węgla powinna wynosić przynajmniéj 4 części. Węgle te nadają się szczególniéj do fabrykacyi gazu oświetlającego (węgiel gazowy), lubo F l e c k uważa każdy węgiel jako węgiel gazowy (w najszerszém znaczeniu), który na 100 cz. węgla przynajmniéj 2 cz. połączonego wodoru zawiéra. Ponieważ jednak wartość takiego węgla gazowego zawisłą jest równocześnie od ilości niepołączonego wodoru, którego obecność skutkiem rozpuszczonych lotnych węglowodorów siłę świecenia podnosić musi; przeto węgle zawierające 2 cz. połączonego a 4 cz. niepołączonego wodoru (na 100 cz. węgla) uważać musimy jako najlepszy gatunek węgli i oznaczamy je nazwą węgli spiekających się, albo węgli gazowych.

Ponieważ zawierają one dużo wodoru, dlatego zapalają się łatwiéj aniżeli dwa inne gatunki węgla kamiennego i dają najdłuższe płomienie. Do płomienistego ognia nie można używać samych bardzo silnie spiekających się węgli, bo te wzdymają się, zapychają ruszta, tym sposobem tamują przeciąg powietrza, a nadto wydają prędko lecz nie długo utrzymujące się ciepło. Natomiast spiekający się wę-

giel szczególniéj korzystnie użytym być może do kucia żelaza (węgiel kowalski — *Schmiedekohle, charbon de forge, houille maréchale, smith coal*); bo podczas palenia spływa na massę, która nie rozprasza powietrza miechowego, podnosi skutek ciepła i sprowadza oszczędność na materyjale opałowym.

W ę g i e l p i a s k o w y jest najgorszym gatunkiem węgla; jest bardzo bogaty w tlen, zwęglony traci bardzo na objętości pozostawiając małe kawałki piaskowego koksu. Zawiera na 100 cz. węgla mniéj jak 4 cz. niepołączonego wodoru. Używają go przeważnie do wypalania cegieł i wapna, tu bowiem nie chodzi o rodzaj ognia, ale o możliwą jego taniość.

W ę g i e l z l e p i a j ą c y s i ę albo zsiadający (*Sinterkohle*) ma barwę więcéj żelazno-szarą; przełom i powierzchnia są często połyskujące. Zapala się daleko trudniéj jak spiekający się węgiel i zawiera bardzo często dużo pirytu żelaznego, nadaje się bardzo dobrze do wywiązania prędkiego a zarazem długo utrzymującego się ciepła i dlatego używają go do pieców płomienistych, szybowych, do topienia w tyglach, do opalania kotłów i t. p. Koksowany zmienia swą objętość bardzo mało, w koksowym piecu słabo się osuwa, daje mało gazu i pulchny zsiadły koks. W spalającéj się swéj massie zawiera na 100 cz. czystego węgla mniéj jak 4 cz. niepołączonego i mniéj jak 2 cz. połączonego wodoru. Do zlepiających się węgli należą pewne antracyty, lubo właściwe antracyty, są jakoby rodzimym koksem z powodu swego zachowania się przy swojém koksowaniu i gazowaniu.

Podług chemicznego składu osądzić możemy fizyczne własności węgli kamiennych, w tym celu oznaczamy ilość wodoru zawartego w organicznéj istocie węgli kamiennych i stosunek jego.

Węgle spiekające się	zawierają	na 100 C.	więcéj jak $4W_1$	mniéj jak 2W.
Węgle spiekające się i gazowe	„	„ 100 C.	„ „ $4W_1$	więcéj jak 2W.
Węgle gazowe i piaskowe	„	„ 100 C.	mniéj jak $4W_1$	więcéj jak 2W.
Węgle zlepiające się	„	„ 100 C.	„ „ $4W_1$	mniéj jak 2W.

C. H i l t (1873) badając związek zachodzący między składem a technicznemi własnościami węgli kamiennych, znalazł, że te tak rozmaite własności węgli zależą prawie wyłącznie od ilości zawartego w nich tlenu; twierdzenie to zgadza się o tyle z prawdą, iż w rzeczywistości ilość tlenu zawartego w węglu, zależną jest od jego starości, bo najczęściéj i inne własności są w związku ze starością węgla. W ogólności przyjąć można:

1) przy	17%	i więcéj tlenu	= obfity w gaz	węgiel piaskowy
2) „	14—17%	„	= „ „ „	zlepiający się
3) „	10—14%	„	= „ „ „	spiekający się
4) „	7—10%	„	= spiekający się	węgiel (dający mało gazu)
5) „	3— 7%	„	= „ „	zlepiający się, antracyt.

A zatém przy 1, 2 i 3 klasyfikacyja przeprowadzona jedynie podług ilości zawartego tlenu jest dość pewną; niepewną jest już ona przy 4 a przestaje zupełnie istnieć przy 5, gdzie przecież byłaby najważniejszą, bo dla technika jest rzeczą bardzo ważną, aby mógł odróżnić węgiel spiekający się od zlepiającego i antracytu. Następnie znalazł H i l t, że wartość węgli kamiennych oznaczyć można według ilości lotnych wytworów, zwanych przez niego b i t u m e m węgla, i stosunku tego bitumu do pozostających koksów. Obliczając na 100 cz. koksu niezawierającego popiołu, otrzymamy:

1)	z chudego antracytowego węgla	5—10 %	bitumu.
2)	ubogiego w gaz węgla zlepiającego się . .	10—15,5 %	„
3)	spiekającego się węgla	15,5—33,3 %	„
4)	spiekającego się węgla gazowego	33,3—40 %	„
5)	bogatego w gaz młodego zlepiającego się węgla	40—44,4 %	„
6)	bogatego w gaz piaskowego węgla	44,4—48 %	„

Podług tego do pierwszéj klasy zaliczamy 3 (spiekające się) gatunki węgli, które o 18 %, co do zawartości gazu, różnić się mogą, podczas gdy inne do téj klasy należące węgle, różnią się tylko o 4—5 %. Uwzględniając własności węgli należących do pojedyńczych klas, nasuwają się następujące uwagi: a n t r a c y t o w y w ę g i e l p o t r z e b u j e:

1) silnego przeciągu, daje mały nieświecący płomień, nie kopci i służy jako paliwo: w gospodarstwie domowém, do wypalania cegieł, do wszelkiego rodzaju szybowych pieców a w pewnych warunkach do ogrzewania kotłów parowych.

2) S t a r y z l e p i a j ą c y s i ę w ę g i e l, nadaje się do tych samych celów co węgiel 1, obok tego zaleca się szczególniéj jako węgiel do ogrzewania kotłów parowych, wreszcie przy dobrém urządzeniu może być koksowany, zwłaszcza gdy jest zmięszany z węglami w gaz obfitującemi (tu należy sławny *smokeles steam coal* z *Cardiffe*).

3) W ę g i e l s p i e k a j ą c y s i ę zawiera 15,5 do 20 % gazu, służy jako węgiel kowalski i nadaje się wybornie do koksowania. Pomiędzy 20 a 33 % przychodzi wiele odmian spiekających się węgli, obfitujących w gaz; są to właśnie te węgle, które w przemyśle prawie do wszystkich celów użyte być mogą. Dostarczają jeszcze wyśmienity koks, można ich używać do wszelkich ognisk, pieców płomienistych a przedstawiają tę tylko niekorzyść, że z początku kopcą i szybko gasną, zwłaszcza w piecach pokojowych.

W ę g i e l g a z o w y (N. 4) dający się użyć do tych samych celów co poprzedni a nadto dostarcza najwięcéj i najlepszego gazu świetlanego. Atoli gruz tego węgla traci już swą wartość, dostarcza bowiem mało koksu a koks ten jest porowaty. N. 5 i 6 są to węgle używane w ogniskach płomienistych pieców.

Uwagi godnym jest podział węgli kamiennych podług L. G r u n e r a (1874) [1]). L. G r u n e r utrzymuje, że techniczną wartość węgla kamiennego bezpośrednim rozbiorem lepiéj oznaczyć można aniżeli za pomocą pierwiastkowego rozbioru. W tym celu destylujemy węgle w retorcie a pozostałość spalamy na popiół. Tym sposobem poznamy zdolność zlepiania się węgla, jak również przyrodę i ilość popiołu.

U właściwych węgli kamiennych wzrasta i maleje cieplikowa wartość wraz z ilością stałego węgla, pozostającą przy destylacyi, lecz nie zawsze przy antracytach i węglach brunatnych. Ze stanowiska przemysłowego można rozróżniać 5 graniczących z sobą typów węgli kamiennych. Następujące zestawienie jest wypadkiem wielu badań i rozbiorów. Często używają nazwy „suche węgle" zamiast „chude węgle" i odwrotnie. Nazwą pierwszą oznaczamy węgle, które zawierając dużo tlenu nie zlepiają się, jak węgle brunatne, podczas gdy nazwa „chude" oznacza nie tłuste węgle, zbliżające się do antracytów, zawierające dużo węgla a mało wodoru. Podział ten polega na bezpośrednim rozbiorze, na stosunku i przyrodzie

---

[1]) *Jahresbericht* 1874 str. 1022. Dla zapoznania się z technicznemi własnościami węgli kamiennych, zalecamy bardzo pracę P. H a v r e z a, *Revue universelle* 1874 XXXV. str. 402.

pozostałości z destylacyi, odpowiadającéj skutkowi ciepła. Pierwiastkowy skład wykazuje w tém zestawieniu powolny wzrost zawartego węgla i zmniejszanie się zawartego tlenu: wartości te nie zawsze zgadzają się z sobą. I tak, niejedne węgle palące się długim płomieniem zawierają więcéj węgla a mniéj tlenu, aniżeli niektóre węgle kowalskie zostawiające więcéj koksu. Zależy to od tego w jaki sposób pierwiastki są połączone i od stopnia ich zgęszczenia.

Te pięć typów cechują się już zewnętrznemi oznakami, muszą atoli być sprawdzone za pomocą destylacyi. Węgle kamienne zbliżające się do węgli bru-

Klasa	C	H	O	O:H	Koks zostający przy destylacyi	Przyroda i wejrzenie koksu.
Suche węgle o długim płomieniu (węg. piaskowe)	75—80	5,5—4,5	19,5—15	4—3	0,50—0,60	proszkowaty albo najwyżéj zlepiający się.
Tłuste węgle o długim płomieniu (węgle gazowe, zlepiające się).	80—85	5,8—5	14,2—10	3—2	0,60—0,68	zlepiony, ale bardzo wydęty.
Tłuste albo kowalskie węgle (węgle spiekające się)	84—89	5—5,5	11—5,5	2—1	0,68—0,74	zlany, średnio gęsty.
Tłuste węgle o krótkim płomieniu (węgle zwęglone) . . .	88—91	5,5—5,4	6,5—5,5	1	0,74—0,82	zlany, bardzo zbity, mało pęcherzykowy.
Chude węgle albo antracyty o krótkim płomieniu	90—93	4,5—4	5,5—3	1	0,82—0,90	zlepiający się albo proszkowaty.

natnych, palące się długim płomieniem; są stosunkowo twarde, za uderzeniem wydają dźwięk; są ciągłe, mają rozłam nierówny, są matowo czarne z odcieniem więcéj brunatnym lub szarym. Im mniéj zawierają tlenu a tém samém im mniéj tworzą wody podczas destylacyi, tém łatwiéj rozcierają się, mniéj dźwięczą, są czarniejsze i gęstsze. Połysk a zarazem ich zdolność zlepiania się zwiększają się w miarę im więcéj wodoru węgiel zawiera. Do antracytów zbliżające się węgle są czystéj czarnéj barwy, są w ogólności kruchsze aniżeli tłuste węgle palące się krótkim płomieniem. Wreszcie mineralne przymieszki wpływają na własności. Gęstość i twardość rosną w miarę wzrostu popiołu, podczas gdy połysk zmniejsza się. Palność i długość płomienia zależą od lotnych pierwiastków. Węgle kamienne zbliżające się do węgli brunatnych zapalają się łatwo i palą się długim kopcącym płomieniem. Węgle uboższe w składniki lotne, szczególniéj zaś ubogie w wodór, zapalają i spalają się trudniéj, zatrzymują jednak długo ciepło; płomień jest krótki i mało kopci. Prócz tego palność zależną jest od przyrody popiołu. Popioły zawierające żelazo i wapno zatykają ruszta; popioły zawierające glinkę i krzemionkę są proszkowate i mniéj utrudniają palenie. W popiołach obfitujących w glinkę znajdujemy zawsze małą ilość alkalij. Fosforan wapniowy znajduje się zawsze obok małéj ilości alkalij i dlatego popioły takie nadają się do nawożenia roli. Powyższy podział odpowiada nietylko skutkowi ciepła, ale do pewnego stopnia i geologicznemu

peryjodowi. Autor w swéj rozprawie określa szczegółowo te 5 typów węgla, opisując ich fizyczne i chemiczne własności, ich skład, pochodzenie i t. d., dlatego też polecamy rzeczoną pracę.

Przyjmując, że węgiel kamienny zawiera przeciętnie 5% hygroskopowéj wody, a składników popiołu przeciętnie także 5%, to pośredni skład węgli kamiennych przedstawi się w sposób następujący:

węgla	69—78
wodoru	3— 4
chem. połącz. i hygroskop. wody . .	13—23
popiołu	5

Popiół węgla kamiennego jest mięszaniną istot mineralnych, które stosownie do mechanicznych i chemicznych wpływów, jakim rośliny, wytwarzające węgle podlegały, mogą się zmieniać jakościowo i ilościowo i to nietylko w kopalnych węglach różnego wieku, ale nawet w jednych i tychże samych pokładach. Popiół węgla kamiennego ma ten sam jakościowy skład co popiół węgla brunatnego i składa się przeważnie z krzemianu glinowego albo z gipsu i siarku żelaza, obok tego także z wapna i magnezyi połączonych z kwasem węglowym, z tlenku żelazowego i manganowego, jak również i z małych ilości chloru i śladów jodu. W glinkę obfite a ubogie w krzemionkę popioły, nie topią się; takie, które zawierają dużo krzemionki a mało tlenku żelazowego, cokolwiek zlepiają się, nie topiąc. Jeżeli popiół zawiera tlenek żelazowy i krzemiany potasowe, wówczas popioły te łatwo się stapiają i są przyczyną łatwiejszego tworzenia się żużla a okalając cząstki węgla, sprowadzają stratę paliwa i zarazem zmniejszają siłę palenia. Rzeczywista ilość popiołu (należy ją dokładnie odróżniać od pozostałości po spaleniu w ogniskach rusztowych) zmienia się pomiędzy 0,5 a 20 aż do 30%. Przygotowując mokro węgle kamienne do koksowania, oddalamy pewną część mineralnych przymieszek.

Skutek ciepła. Skutek ciepła węgli kamiennych pośredniego składu, ich ciężar gatunkowy, ich skład, zestawione są w następującéj tablicy:

gatunek węgla kamiennego	skład					skutek ciepła			
	węgla	wodoru	chemicz. połączona woda	hygroskop. woda	popiołu	bezwzgl.	gatunk.	pyrometr.	1 część odtlenia ołowiu części
antracyt	85	3	2	5	5	0,96	1,44	2350	26—33
węgiel spiekający się .	78	4	8	5	5	0,93	1,17	2300	23—31
węgiel ściekający. . .	75	4	11	5	5	0,89	1,16	2250	19—27
węgiel piaskowy . . .	69	3	18	5	5	0,79	1,06	2100	21 - 31

W praktyce przyjmujemy, że siła opałowa dobrego węgla kamiennego zbliża się do siły opałowéj węgla drzewnego, a siłę opałową suchego drzewa podwójnie przewyższa. Przy procesach topienia siła opałowa węgla kamiennego jest w tym stosunku do siły opałowéj drzewa (podług objętości) jak 5 : 1, (podług ciężaru), jak 15 : 8. Według doświadczeń Karstena w płomienistym piecu zastępuje:

100 obj. węgla kamiennego = 700 obj. drzewa
100 cz. ciężarowych „ = 250 cz. ciężar. drzewa

przy procentach wrzenia:

100 obj. węgla kamiennego = 400 obj. drzewa = 400 obj. torfu
100 cz. ciężar. „ = 160 jedn. cięż. drzewa = 250 jedn. cięż. torfu.

Siła odparowywania węgli kamiennych. Siła odparowywania węgli kamiennych jest najważniejszym względem dla technicznych badań. Obejmuje ona trzy wyniki, mianowicie: 1) zawartą ilość hygros. wody; 2) zawartą ilość niespalających się części; 3) skład organicznych istot. Ponieważ jak to doświadczenia Hartiga okazały, siła odparowywania spalających się istot niemal u wszystkich węgli kamiennych równa się 8,04—8,30 kilgrm. pary, przeto wartość odparowywania węgla, można poprostu wynaleźć oznaczając wodę i popiół. Podług W. Steina pożyteczną działalność węgli kamiennych przyjąć można jako $^2/_3$ téj, która z chemicznego składu przez obliczenie wypada.

Pożyteczna siła odparowywania węgli kamiennych używanych w Niemczech, podług badań wykonanych w laboratoryjum i doświadczeń opalania jest następującą:

		popiołu	pożyteczna siła odparowywania
ruhrski węgiel	I jakości	5,0	7,2
zwikauski smolny	I „	6,06	6,45
„ „	II „	15,41	5,61
czeski węgiel	I „	6,6	5,8
„ „	II „	6,9	4,9
„ „	III „	10,3	4,2
saarski węgiel		21,50	6,06
stockheimerski	I „	6,3	2,72
„	II „	8,4	3,86

Węgiel boghead. Węgiel boghead albo węgiel torbane-hill, jestto węgiel kopalny znachodzący się w wielkich ilościach w Bathate obok Edynburga i na Hebrydach, który tak samo jak w kopalni pankrackiéj (niedaleko czeskiego Pilzna) kamienny węgiel blattel, należący do pasa Sigillaryowego, spokrewniony jest z węglem kennelskim, w którym znaczne ilości bitumicznych istot są nagromadzone. Daje pośrednie koksy a przy suchéj destylacyi daje parafinę, oléj solarowy i fotogen, podczas gdy właściwy węgiel kamienny antracen, naftalinę i benzol dostarcza. 100 cz. węgla boghead dostarcza:

węgla . . .	60,9	65,3
azotu . . .	0,7	0,7
wodoru . .	9,1	9,1
siarki . . .	0,3	0,1
tlenu . . .	4,3	5,4
wody . . .	0,3	0,5
popiołu . .	24,1	18,3

Węgiel boghead używamy nietylko do opalania, ale także i do fabrykacyi gazu (1 ctr. daje przeszło 800 stóp sześc. gazu), do fabrykacyi parafiny i oleju solarowego. Do węgla boghead podobne są także inne węgle znajdowane w Szkocyi, w ę g i e l w e m y s s, węgiel l a n a r k s h i r e i węgiel z R i g s i d e.

Produkcyja węgli kamiennych. Produkcyja węgli kamiennych w Niemczech do r. 1860 znacznie postąpiła. Wydobyto:

1860	247	mil. ctr.	1868	514 mil. ctr.
1861	282	„	1869	535 „
1862	312	„	1870	? ?
1863	338	„	1871	572 „
1864	388	„	1872	580 „
1865	435	„	1873	617 „
1866	432	„	1874	653 „
1867	474	„		

Wartość wydobytych węgli w r. 1874 dochodziła w miejscu wydobycia do 227 milion. marek.

Produkcyja węgla kamiennego w Galicyi:

	ilość	wartość	stosunek do produkcyi w całéj monarchii austryjackiéj
1872	269,827,163 kilgr.	835,661 zł. w. a.	5,63%
1873	309,529,368 „	1,054,124 „	5,98%
1874	351,346,434 „	1,054,991 „	6,89%
1875	312,458,988 „	978,189 „	—
1876	337,375,600 „	994,558 „	—

100 kilgr. węgla kamiennego kosztuje w Galicyi w kopalni przecięciowo 30,5 cent. w. a.

Co się tyczy zastosowania węgli kamiennych, to obliczono w Anglii w r. 1873, że ze 100 beczek węgla są zużywane: 30 do wyrobu żelaza i stali, 17 do gospodarstwa domowego, 12 do motorów parowych, 10 wywożą, 7 w górnictwie, 6 do fabryk gazu, 4 do fabrykacyi szkła i glinianych przedmiotów, 3 do żeglugi parowéj, 2 dla kolei żelaznych, 9 do innych celów, jak do celów metalurgicznych (z wyjątkiem żelaza) w gorzelniach, browarach, chemicznych fabrykach i t. d.

Nafta jako materyjał opałowy.

Nafta jako materyjał opałowy.

Nafta (tu zaliczamy nietylko rodzimy oléj skalny, ale także węglowodory otrzymane za pomocą suchéj destylacyi z kopalnych węgli i bitumicznych łupków), jako materyjał opałowy zwraca pod pewnym względem uwagę na siebie. Ciężar gatunkowy tego oleju nie jest stały, przy 0^0= 0,786 do 0,923. Współczynnik rozszerzalności przy 1^0 C. leży pomiędzy 0,000,720 a 0,000,868; oznaczenie takowego ma w praktyce doniosłą wartość. W północnoamerykańskiéj marynarce wykonane doświadczenia z naftą wypadły pomyślnie; parowiec ogrzewany olejem ziemnym może przebywać na morzu w drodze trzy razy dłużéj i to z oszczędzeniem pracy i kosztów, aniżeli ogrzewany taką samą ilością węgla kamiennego. Ponieważ nafta paląc się nie dymi ale tworzy tylko obłoczki parowe, przeto zbyteczne są kominy. Ponieważ nafta zawiera do 14% wodoru, przeto zgęszczając gazy powstające przy spaleniu, otrzymamy znaczną ilość czystéj wody (podług teoryi 1 cntr. nafty daje 126 funtów czyli 63 litry wody), którą do opałniania parowców morskich bardzo korzystnie zamiast zasilającéj wody używać można. Ciepło uwolnione przy tém zagęszczaniu może być użyte do ogrzewania zasilającéj wody. Doświadczenia H. D e v i l l a okazały, że palacz jest niepotrzebny, bo dopływ nafty do ogniska z łatwością regulowany być może.

Według Fr. S t o r e r a 1 kilgrm. surowéj nafty odparowuje 10,36 kilgrm. wody, podczas gdy 1 kilgrm. antracytu tylko 5,1 kilgrm. wody odparować może. (Teoretyczna siła odparowywania najczystszéj nafty = 18,06 kilgr., bo wychodząc z procentowego składu nafty, to

C— 0,86 . 8080 = 6948
H— 0,14 . 34462 = 4824 11772
11772 J. C. i 652=18,06 klg.).

Obszerne doświadczenia H. D e v i l l a (1866—1870) okazały, że siła opalania różnych gatunków nafty, wyrażona w jednostkach ciepła jest naprzykład następująca:

ciężki oléj z zachodniéj Virginii	10180 J. C.
lekki oléj z zachodniéj Virginii	10223 „
lekki oléj z Pensylwanii	9963 „
ciężki oléj z Ohio	10399 „
oléj z Jawy (Rembang).	10831 „
oléj z Jawy (Cheribon)	9593 „
oléj z Jawy (Sarabaya).	10183 „
nafta z Schwabweiler (Alsacka)	10458 „
nafta z wschodniéj Galicyi	10005 „
nafta z zachodniéj Galicyi.	10235 „
surowy oléj łupkowy z Autun	9950 „

W nowszych czasach R. F o o t e, W y s e, F i e l d i A y d o n; daléj H. D e v i l l e, D o r s e t t i B l y t h, P a r k e r i S u n d e r l a n d, P o s j e t z k i i w. in. zbudowali ogniska na naftę do kotłów parowych, do pieców do topienia i rusztowych i t. p., które w każdym razie zasługują na uwagę pyrotechników. W Zjednoczonych Stanach noszą się od roku z tą myślą, aby przy wyrobie surowego żelaza użyć naftę zamiast węgla (drzewnego) [1]). Od pewnego czasu używają naftę zamiast wyskoku do ogrzewania maszynek do kawy i tak zwanych kuchni naftowych.

K o k s [2]).

Koks. K o k s e m zowiemy węgiel otrzymany przez koksowanie węgla kamiennego. Mamy s p i e k a j ą c y s i ę k o k s, k o k s z l e p i a j ą c y i k o k s p i a s k o w y, stosownie do tego, z jakiego węgla otrzymany został. K o k s g a z o w y, jestto koks pozostający w retortach przy wyrobie gazu oświetlającego z węgla kamiennego.

Koksowanie zwane często lubo fałszywie także odsiarczaniem, ma na celu: 1) powiększyć zawartość węgla, aby koksem wywołać wyższą ciepłotę aniżeli węglem kamiennym; 2) aby oddalić niemile woniejące składniki, zwłaszcza do użytku domowego; 3) aby kamienne węgle nie miękły w ogniu, bo np. w szybowych piecach, powietrze wychodzące z miechów natrafiałoby na przeszkody i dostęp jego byłby tamowany; 4) aby oddalić część siarki zawartéj w węglach kamiennych, jako piryt żelazny. Przed koksowaniem węgli kamiennych należy je często na mokro przy-

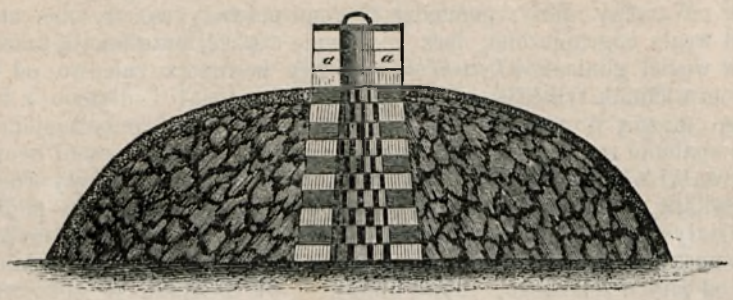
[1]) W okręgu naftowym w Titusville urządzono teraz naftowy wielki piec (marzec, 1874).
[2]) Po angielsku cockes (od coquere) nie coaks (od coagere), dlatego też po niemiecku i po polsku koks (niemcy używają czasami także nazwy „kok").

gotować. Pokłady węgla zawierają często rozpadliny, które po pewnym czasie wypełniają się ciałami mineralnemi (mianowicie łupkiem glinowym i pirytem żelaznym). Warstwy gliny, pomiędzy któremi pokłady są ułożone, nie są dokładnie od węgla odgraniczone, lecz nierównie częściéj przesiąkają takowy, przechodząc w węgiel gliniasty (*Lettenkohle*), który zewnątrz zaledwo od węgla się różni, zawiera jednak tylko 30—50% spalających się ciał i dlatego z trudnością zaliczyć go można do materyjałów opałowych. Ponieważ przyczepione do węgli skały, po spaleniu zwiększają ilość popiołu, a tym sposobem popiół tworząc żużel okrywa kawałki węgla, a przeto przy rusztowych ogniskach pręty rusztowe łatwo się zatykają; ponieważ nadto przy wytapianiu rud składniki popiołu szkodliwie oddziaływać mogą, urządzono zatém w nowszych czasach różne przyrządy, aby za pomocą mokrego przygotowania, gatunkowo lżejsze węgle szlamowaniem oddzielić od pirytu żelaznego, łupku glinowego i t. d. zanim je koksowaniu poddamy. Ponieważ ciężar gatunkowy przyczepionych skał mniéj więcéj 3 razy większym jest od ciężaru właściwego węgla, zatém grubo rozdrobniony węgiel, taki jaki przy wydobywaniu z kopalni, obok większych brył w wielkiéj ilości jako gruz, miał kopalniany wydostajemy, wsypujemy do głębokiego zbiornika zawierającego wodę, a wtedy cięższe i nieczyste części osadzają się najpiérw na dnie i mogą być oddzielone. Ponieważ jednak w praktyce z płytszemi zbiornikami łatwiéj się pracuje, dlatego téż te mają pierwszeństwo; jednakże przy nich musimy węgle wstrząsać kilka razy, aby się podniosły i znowu osiadły. Rozmaite przyrządy do szlamowania i płukania mają to samo urządzenie, jakie w przyrządach do mokrego przygotowywania rud używamy. Okazało się, że za pomocą tego postępowania z węgli zawierających 10—12% składników popiołu 4—5, a nawet 7—8% takowych zostaje wydzielonych, jednakże przytém i na to uważać należy, że podczas przygotowywania 7—8% węgla także rozgniata się i traci. Bessemer używa do przygotowywania węgli zamiast wody, rozczynu chlorku wapnia lub innych cieczy, które mają taki ciężar właściwy, że węgle na nich pływają, a domięszane skały opadają na dno. Pozostałość zostającą przy przygotowywaniu węgli kamiennych, jeźli obfituje w piryt żelazny wypraża się i używa do fabrykacyi kwasu siarkowego (porówn. str. 278).

Koksowanie węgli kamiennych odbywa się tak, jak zwęglanie drzewa w milerzach, stosach, piecach i retortach. Koksując w retortach (sposób ten nie będzie nas tu zajmował) mamy na celu głównie zbieranie wywiązujących się przytém lotnych wytworów (gaz do oświetlania, wodę amonijakalną i smołę); lecz i przy koksowaniu w piecach staramy się (jak np. w piecu Knaba) także o uboczne otrzymanie smoły (wytworu, który dla fabrykanta farb smołowych tak ważną rolę dzisiaj odgrywa) i soli amonijakalnych.

Koksowanie w milerzach. Koksowanie w milerzach jest bardzo podobne do zwęglania w milerzach. Na węglowém milerzysku murujemy komin 1—1,5 mtr. wysoki, służący zbudowanemu późniéj milerzowi za szyb wrzecionowy. Komin ten ma średnicę 0,3 mtr. i opatrzony jest kilkoma szeregami czeluści (fig. 325), łącząc się tym sposobem z węglami. Większe kawałki węgli kamiennych (ściany) kładziemy na około komina, mniejsze ku obwodowi, przez co milerz okrągłą postać przybiera. Puste miejsca pomiędzy dużemi bryłami wypełniamy miałem węglowym. U podstawy milerza od obwodu ku kominowi zostawiamy kanały dla przeciągu powietrza. Na spód szybu wrzuca się do komina suche łuczywa i zapala je od góry. Milerz pędzimy tak długo, jak długo jeszcze dym uchodzi; poczém zamykamy wylot komina żelazną pokrywą, a wyloty czeluści przykrywamy gasidłem (*Lösche*).

Fig. 325.



W Anglii przyspieszają chłodzenie używając wody, tym sposobem podobno jeszcze osiągają dokładniejsze odsiarczenie koksu. Koksowanie w stosach (kopcach) odbywa się zupełnie tak samo, jak zwęglanie drzewa w stosach (kopcach).

Koksowanie w piecach.

K o k s o w a n i e w p i e c a c h. W nowszych czasach koksują węgle kamienne prawie zawsze w właściwych piecach (piecach koksowych), bo tutaj łatwiéj kierować można, a nadto prędzéj omijamy spalenie węgla; dlatego też otrzymujemy stosunkowo więcéj koksu. Piece koksowe są rozmaicie zbudowane, w jednych uchodzą gazy i pary zupełnie bezużytecznie, w innych zaś gazy te używane są do ogrzewania węgli kamiennych, przeznaczonych do koksowania; czasami też gazy te służą do wytwarzania pary, która porusza miechy przy wielkich piecach lub maszyny do wyciągania węgli z kopalni. Uwzględniając tylko najważniejsze piece, dzielimy je w następujący sposób:

A. Piece, w których wydobywające się gazy nie są używane do ogrzewania samych pieców. Są one podobne do pieców piekarskich, mają różne wymiary, zwykle na 15—100 ctr. ładunku, koksują niedokładnie.

B. Piece, w których gazy używane są do ogrzewania podstawy i bocznych ścian pieca. Te dzielą się na:

a) piece o jednych drzwiach. W tych koks wyciąga się z pieca; miejsca zaś gdzie się węgle koksują (izby do koksowania), mogą leżeć:
1) równolegle obok siebie, system T a r l o t a, T a l a b o t a;
2) równolegle ponad sobą, system G e n d e b i e n;
3) kulisto ponad sobą, system L a u m o n i e r a, E a t o n a;

b) piece o 2-ch drzwiach. Tutaj izby do koksowania leżą:
1) poziomo obok siebie. Koks wygrzebuje się; system C o p é e' g o, H a l d y' e g o, F r a n ç o i s a, R e x r o t h a, S m e t a, F a b r y' e g o;
2) pochyło obok siebie, koks sam wypada skoro się drzwi otworzy, system D u b o u c h e t' a;
3) pionowo obok siebie, koks sam wypada skoro drzwi od spodu otwarte zostaną, system A p p o l t a.

C. Piece, gdzie gazy, zanim do opalania zużyte zostaną, przechodzą najpiérw przez zagęszczacze; system K n a b a, P e r n o l e t a.

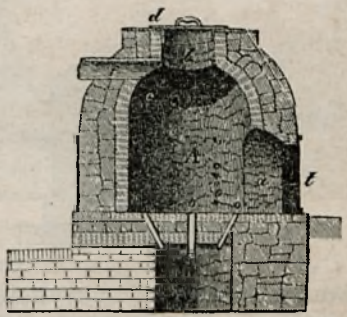
Najwięcéj rozpowszechnione piece są: piec koksowy A p p o l t a, który właściwie uważać należy za pewien rodzaj stojącéj gazowéj retorty, opatrzonéj tylko

otworami stużącémi do odprowadzania wywiązujących się gazów i w nowszych czasach piece Coppée'go [1]).

W innych piecach chodzi o to, aby z gazów i par zanim te spalone zostaną, uzyskać smołę węglową i sole amonowe. Od czasu, odkąd nowe gałęzie przemysłu na przerabianiu smoły polegają, odkąd wyrabiają farby anilinowe, fenolowe, naftalinowe i antracenowe, produkcyja smoły w niektórych miejscach jest tak ważną jak i wyrób koksu. Dla przykładu opiszemy taki piec skonstruowany przez Knaba.

Z zamkniętych pieców do koksowania starszéj konstrukcyi podajemy piec z żelaznéj huty w Gleiwitz na Szlązku, używany tam do zwęglania brył węglowych; fig. 326 przedstawia go w przecięciu pionowém. Walcowa przestrzeń do koksowania *A* opatrzona u góry przedziurawioném sklepieniem, ma w swych ścianach rejestrowe otwory *ooo*, zamykane z zewnątrz dopasowanémi czopami. Dno pieca opatrzone jest takiemiż otworami, tym sposobem tworzy ono rodzaj rusztu. Korzystniéj jest zbudować jednolite dno, atoli wówczas najniższy szereg rejestrowych otworów powinien się znajdować tuż nad dnem pieca. Węgle przeznaczone do koksowania wprowadzamy po części otworami *b* w sklepieniu, częścią zaś przez drzwi *a*; najpiérw układamy największe bryły, zostawiając kanał do zapalania, wychodzący z drzwi, gdzie wkładamy palące się węgle. Skoro piec wypełniono aż do spodniéj części przewodniéj rury *r*, zamurowywamy drzwi zostawiając otwartym wylot kanału do zapalania, wszystkie otwory rejestrowe z wyjątkiem najniższego szeregu zatykamy, a otwór w sklepieniu przykrywamy pokrywą *d*. Skoro przez najniższy szereg rejestrowych otworów spostrzeżemy, że węgle kamienne już pomarańczowo się żarzą, zamykamy te otwory a otwieramy szereg następny, co zwykle dopiéro po 10 godzinach następuje, po dalszych 10 godzinach, zamykamy drugi szereg otworów rejestrowych, po 16 trzeci a po 3 czwarty. Zamknięty zupełnie piec pozostawiamy przez 12 godzin, póki nie ochłodnie; następnie otwieramy drzwi *t*, wyciągamy żarzący się koks (pogrzebaczami) i gasimy je natychmiast wodą. Opisany tu gleiwicki piec obejmuje 25—40 ctr. węgli kamiennych; biorąc przeciętną z kilku miesięcy otrzymujemy w tym piecu 53% co do ciężaru, a 74% co do objętości koksu. Gazy i pary uchodzą rurą *r* do zgęszczalnika, który będąc dwom takim piecom wspólnym, zgęszcza i zbiera pary smoły a gazy uchodzą. 1 cntr. węgla daje około 10 litrów smoły.

Fig. 326.



Koksowanie miału węglowego odbywa się w zasklepionych ogniskach zbudowanych w rodzaju piekarskich pieców. Odpadki węgli (miał węglowy, odłamki węgli) można bardzo korzystnie koksować, jeżeli odpadki te pochodzą ze spiekających się węgli, bo cząstki spiekają się za ogrzaniem i otrzymujemy koks tak samo spojony, jak i z brył węglanych. Bardzo często musimy ten gruz węglowy przez mokre przygotowanie uwolnić od przyczepionych skał, bo

---

[1]) Z początkiem roku 1874 było w ruchu koksowych pieców Coppée'go:

w Prusach	1443	we Francyi	186
„ Belgii	716	w Anglii	60

wielu odbiorców żąda prawie tylko czyszczonego koksu i żąda nawet ubezpieczenia, że koks najwyżéj 6% popiołu dawać będzie.

Różne są piece służące do koksowania miału. Koléj lipsko-drezdeńska używała przedtém pieca przedstawionego w fig. 327 w pionowém przecięciu. Przestrzeń do koksowania jest 3,3 mtr. wysoka, u spodu 3,3 mtr. szeroka. Otwór na drzwi 1 mtr. wysoki i szeroki może być zamykany żelaznemi drzwiami *d*, w górnéj części tych drzwi umieszczone są obok siebie 4 czeluście. Wysokość komina wynosi przeszło 1 mtr., po bokach otworu na drzwi umocowane są w murze żelazne haki *e*, trzymające żelazny pręt, na którym robotnik koks wyjmujący ożóg (koczergę) opiera. W piecu takim koksują w 3 godzinach 50 drezdeńskich korcy [1])

Fig. 327.

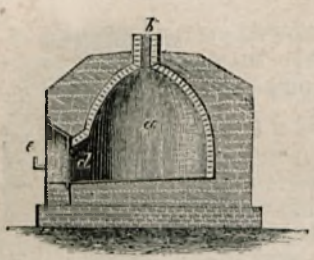
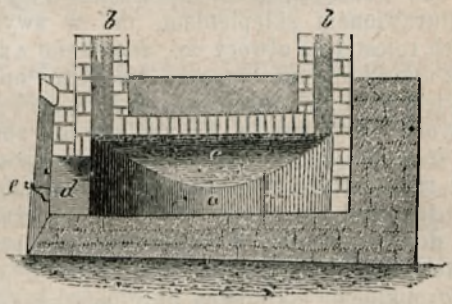


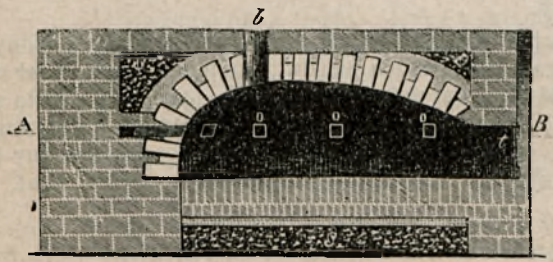
Fig. 328.



gruzu węglanego. Przy tej ilości otrzymujemy twarde i gęste koksy. Zmniejszając szychtę a tym sposobem i ciśnienie, otrzymujemy lżejsze koksy. Piec koksowy używany w kopalni węgla w Zaukerode pod Dreznem ma następujące urządzenie (fig. 328). Dno przestrzeni do koksowania jest okrągłe i zwęża się nieco tylko ku drzwiom, szerokość dna wynosi 3,6 mtr. Pionowe ściany boczne przestrzeni do koksowania nie są jednako wysokie, zależy to od walcowego sklepienia *c*, które w najwyższém miejscu 3,08 mtr. nad dnem spoczywa. Pary i gazy uchodzą w powietrze dwoma kominami wysokiemi około 1,3 mtr. Drzwi z lanego żelaza składają się z dwóch drzwiczek, które jednak otwór drzwiowy niezupełnie zamykają, lecz tylko w ten sposób, że górna jego część zostaje otwartą; tym sposobem powietrze ma dostęp do środka pieca. *e* jest to żelazny hak, o którym w fig. 326 wspomnieliśmy.

Niektóre lotaryńskie huty żelazne pracowały dawniéj piecami, które dzisiaj w koksarniach nad Saarą i pod Salzbach są używane. Piece te w rodzaju piekarskich pieców przedstawia fig. 329 w przecięciu pionowém, a fig. 330 w przecięciu poziomém. Piec ten różni się tém od dawniejszych pieców tego rodzaju, że w tamtych powietrze dochodziło przez szczeliny, w drzwiach umieszczone i kominy, w tych zaś dochodzi

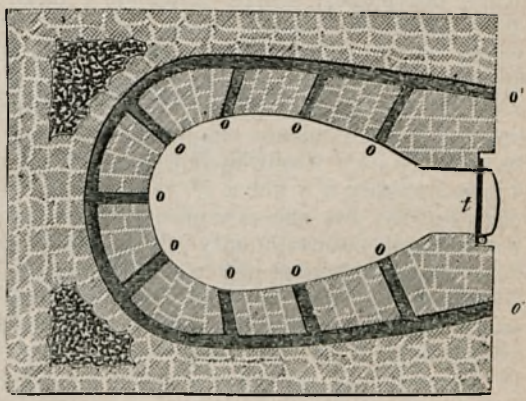
Fig. 329.



[1]) 1 drezdeński korzec (Scheffel) = $103^{8}{}_{10}$ litrów.

ono przez otwory w sklepieniu umieszczone. Tutaj dostęp powietrza można regulować i dlatego piece te są dogodniejsze. Dno pieca do koksowania jest jajowate: 3 mtr. długie a 2 mtr. szerokie, najwyższa wysokość przestrzeni w piecu wynosi tylko 1 mtr. Komin 1,75 mtr. wysoki służy zarazem do nasypywania węgli. W tych piecach odmiennie urządzone są czeluście dla przeciągu powietrza. Na wysokości przeszło 0,3 m. po nad dnem ogniska idzie na około pieca kanał kształtu podkowy, który po obu stronach drzwi w *o'* i *o'* na zewnątrz wychodzi; powietrze wstępuje do tych otworów, rozdziela się w 9-u poprzecznych kanałach i wchodzi do pieca. Drzwi *t* zamykają otwór prawie zupełnie. Jeden ładunek (1—1,25 m. sześc.=40—45 stóp sześc.) miału z spiekających się węgli koksuje się w tym piecu 30—24 godzin.

Fig. 330.



Z pomiędzy pieców do koksowania nowszéj konstrukcyi, w których gazy przy koksowaniu uchodzące spalają się, aby ciepło jakie się przytém wywiązuje, także zużyte być mogło do koksowania, piec braci Appoltów zasługuje na piérwszeństwo. Piérwszy taki piec zbudowano w r. 1855 w St. Avold (Niem. Lotaryngia). Piec ten różni się od poprzednio opisanych w trzech punktach:

Fig. 331.

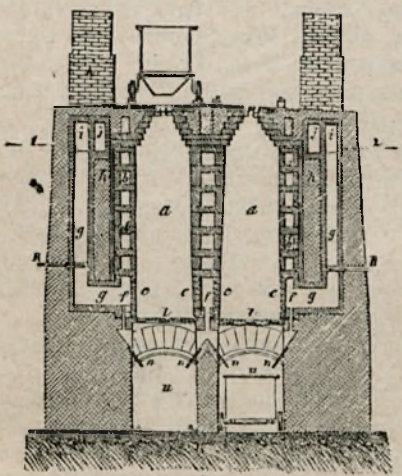
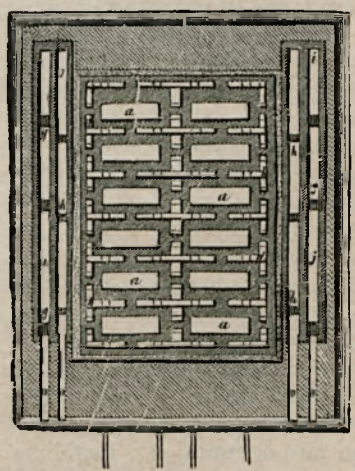


Fig. 332.



najpiérw formą stojącego szybu, daléj tém, że szyb ten zewnętrznie jest ogrzewany, wreszcie i tém, że jak to już nadmieniono, ogrzewanie szybu pieca odbywa się tylko zapalonemi gazami i parami wydobywającemi się przy koksowaniu. Figura 331 przedstawia przecięcie pionowe, fig. 332 przecięcie poziome podług

linii *AB*. Aby ciepło lepiéj do środka szybów *aa* dochodziło, są one o podłużno-prostokątném przecięciu poprzeczném (0,45 i 1,24 mtr. przy 4 mtr. głębokości), ażeby zaś dokładniéj zużytkować ciepło, złączono 12 takich szybów w dwóch szeregach na jeden piec. Pojedyńcze szyby których ściany pustemi przestrzeniami (*b*) są rozdzielone, łączą się jednak między sobą i z płaszczem za pomocą cegieł, puste przestrzenie komunikują ze sobą. Każdy oddział ma dwa otwory: górny, przez który nasypujemy węgle kamienne i dolny, zamknięty żelaznemi spadającemi drzwiczkami na sposób klapy, przez który koks wyrzucamy. W dolnéj części ściany bocznéj oddziałów, pomiędzy kamieniami, umieszczone są wązkie szczeliny *e*, którémi uchodzą gazy i pary, które w pustych przestrzeniach pod działaniem powietrza wstępującego przez *ff* spalone zostają. Ciepło wywołane tém spaleniem koksuje węgle kamienne znajdujące się w przedziałach. Spalone gazy odchodzą kanałami *g* i *h*. Zasuwką *R* regulujemy przeciąg. Kanały *g* wchodzą w poziomy kanał *i*, kanały *h* w kanał *j*. Oba kanały *i* i *j* łączą się w kominie *k*. Przedziały pieca fig. 331 zwężone są w górnym końcu kamieniami, które stopniami występują, w ten sposób pozostaje mały otwór, który zamyka się pokrywą z lanego żelaza. Pokrywa ta opatrzona jest w środku rurą, którą część gazów i par, jako wytwory destylacyjne odchodzą. Nad każdym szeregiem przedziałów pieca umieszczone są szyny żelazne, po których posuwa się wózek napełniony za każdą razą 25 cntr. węgli kamiennych. Ta ilość węgli służy do napełnienia jednego przedziału. W jednolitym murze poniżéj pieca umieszczone są dwa kanały *u*, przez które na szynach wjeżdżają wózki do wywożenia koksu. Wprowadzając piec w ruch, zapalamy w przedziałach drzewo i wsypujemy na to węgle kamienne. Wnętrze pieca ogrzewa się szybko przez spalenie gazów, gazy te wychodzą z przedziałów szczelinami *e*. Skoro piec rozegrzał się do tego stopnia, że węgle mogą się rozkładać a lotne wytwory spalać, wsypujemy do tego przedziału 25 cntr. węgla kamiennego, poczém górny otwór przykrywamy pokrywą i zalepiamy go szczelnie. Po dwóch godzinach powtarzamy tę czynność, w drugim przedziale i t. d. aż po 24 godz. wszystkie 12 przedziałów wypełnione zostaną. Po tym czasie węgle w piérwszym przedziale są już skoksowane, a wówczas przystępujemy do wyrzucania koksu. Po wypróżnieniu wypełniamy przedział na nowo i t. d. W dwie godziny potém wypróżniamy i wypełniamy w ten sam sposób drugi przedział i t. d.

Piec Appolta jest drogi (kosztuje mniéj więcéj 15,000 frc., podczas gdy zwyczajny pojedynczy piec do koksowania za 1,800—3,000 frc. zbudować można), dostarcza jednak około 240 cntr. koksu dziennie. Ponieważ zaś węgiel nie spala się w nim, otrzymuje się 66—67% koksu z węgla (z Duttweiler), któryby w leżącym piecu wydał najwyżéj 61% koksu. Jedną niedogodność przedstawiają piece Appolta, a mianowicie tę, że środkowe przedziały więcéj się rozpalają aniżeli boczne, a w skutek tego ten sam węgiel nierówno gęsty koks wydaje. Okoliczność ta przeszkadza w procesach metalurgicznych.

O inném urządzeniu pieców, w których wywiązujące się gazy i pary także do koksowania zużyte zostają, wspomnimy tylko pobieżnie. Piec Marsillego ma zamknięte sklepienie a gazy i pary odchodzą kanałem wychodzącym z tylnéj ściany, doprowadzającym lotne wytwory pod dno pieca, gdzie takowe spalają się, zarazem piec ogrzewając. Podobnie zbudowane są piece Jonesa; różnią się zaś tém, że gazy wytwarzające się przy koksowaniu wstępują po części napowrót i spalają się w koksującéj przestrzeni. Urządzenie to możliwe jest przy bardzo chudych węglach, część koksu może się tu nawet spalić; atoli proces koksowania może być znacznie przyspieszonym, jeżeli zmięszane z powietrzem gazy już podgrzane dochodzą do pieca. Na zasadzie podwójnych pieców do prażenia rud, zbudowane są podwójne piece do koksowania przez Fromonta i Gendebien.

Piece Fromonta z wyjątkiem prawie nieużywane, w Belgii, w Saarbrücken i w Westfalii są już prawie zarzucone. Są to piętrowe piece, których gazy z dolnéj koksującéj przestrzeni przez pewną ilość otworów ku górnéj ścianie a przez takąż samą ilość kanałów do górnego ogniska wstępują, a następnie po drugiéj stronie wspólnie z gazami górnego pieca aż pod dno dolnego pieca wchodzą, a oprócz tego zanim ujdą do komina oddają jeszcze swe ciepło bocznéj i tylnéj ścianie. Piece Gendebiena różnią się od Fromonta tylko tém, że każdy górny piec stoi w środku po nad 2-ma dolnemi piecami. Podczas gdy w obu poprzednich piece leżą po nad sobą, w piecu do koksowania zbudowanym przez Smeta, razem działające piece stoją obok siebie, a tym sposobem palące się gazy dokładniéj zużytkowane być mogą.

Zanim poznano piece Appolta, używano w Niemczech, w fabrykach koksu w Saar, pieców właściwéj konstrukcyi t. z. pieców Powel-Dubochet. Piec ten zbudował inżynier Powel w fabryce gazu Dubocheta. Jestto rurowy piec o pochyłych ogniskach: składa się z dwóch płaskich części ponad sobą leżących w kierunku jednostajnie nachylonéj linii krzywéj, rozdzielonych między sobą drzwiami. Górna część jest właściwym piecem destylacyjnym; uchodzące tu gazy przepuszcza się pod piec, gdzie za współudziałem doprowadzanego powietrza zupełnie spalone zostają, tym sposobem wywołują ciepło potrzebne do koksowania. Po skończoném koksowaniu spada koks do dolnéj części pieca, t. z. chłodzącego pieca, zkąd, skoro wychłodnie, wybrany zostaje. Zanim gazy spalenia w komin ujdą, ogrzewają niemi kocioł parowy z boku umieszczony, a tym sposobem dostarczają pary do przygotowywania węgla.

W ostatnich czasach wspomniony już piec Knaba wywołał pewne lubo nieusprawiedliwione wrażenie. Tutaj gazy pieca koksowego nie są bezpośrednio używane do koksowania, jak to w piecach Appolta ma miejsce. Knab wydziela z nich piérwéj składniki smoły i wodę amonijakalną. W tym celu gazy i pary uchodzą kanałem przewodnim znajdującym się w sklepieniu pieca i dostają się ztąd do 2-ch dużych blaszanych beczek wypełnionych koksem, gdzie prawie całą ilość wody smołowéj zostawiają; następnie wchodzą w szereg rur, z których w pewnych odstępach wychodzą rury do zbiorników z wodą, gdzie reszta smoły i wody amonijakalnéj zatrzymaną zostaje. Następnie odchodzą gazy napowrót do pieca, wstępują w ognisko, gdzie w pierścieniowatym palniku spalone zostają w ten sposób, że do środka tego palnika dochodzi potrzebna ilość powietrza. Wyciąganie gazów z pieca i przepuszczanie takowych przez zagęszczalniki, jak również wprowadzanie od smoły i amonijaku uwolnionych gazów, odbywa się za pomocą dzwonowych exhaustorów, takich, jakie dawniéj w fabrykach gazu używano, a dzisiaj jeszcze używają w niektórych fabrykach papieru do odwodniania arkuszy bez końca (za pomocą ciśnienia powietrza), a w fabrykach octu do oddalania powietrza pozbawionego tlenu i do zgęszczenia par w wodzie używanéj do hydraulicznego zamykania. Gauthier de Claubry podaje, że w zakładach wyrabiających koks Towarzystwa „Societé de carbonisation de la Loire" pod St. Etienne, w 88-miu piecach dziennie 150 beczek węgla kamiennego koksują. Ze 100 części otrzymują:

grubego koksu . .	70,00	smoły	4,00
drobnego koksu . .	1,50	wody amonijakalnéj .	9,00
odpadkowego koksu .	2,50	gazu	10,58
grafitu	0,50	tracą	1,92

Czy jakość koksu otrzymanego w piecach K n a b a odpowiada wymogom ruchu kolejowego i wysokich pieców, jest rzeczą wątpliwą, bo doświadczenia okazały, że koksy otrzymane obok gazu do oświetlania i smoły w zamkniętych naczyniach, są kruche i nie wiele warte. Po piecach K n a b a przychodzą piece systemu P e r n o l e t a z zagęszczalnikami podług B e n u i B e n a u t a.

Bardzo używany jest dzisiaj piec C o p p é' g o, o którym już powyżéj wspominaliśmy. I tutaj piec złożony jest z szeregu pieców, które po dwa tworzą pojedyńcze grupy. Płomienie z dwóch pieców téjże saméj grupy uchodzą szeregiem otworów znajdujących się wzdłuż sklepienia, przechodzą na dół przez pionowe kanały i łączą się pod dnem jednego pieca; tu ogrzewają się i uchodzą potém pod dno sąsiedniego pieca, następnie przechodzą przez pionowo na dół idący kanał do wspólnéj przestrzeni, zkąd albo wprost do komina albo przedtém jeszcze pod kocioł, a potém dopiéro do komina się przedostają. Gazy spalają się za pośrednictwem ciepłego powietrza wstępującego dwoma szeregami licznych strumieni. Dostęp powietrza regulujemy zasuwkami; przez galeryje pod murem przechodzi świeże powietrze i tym sposobem chłodzi mury i chroni od przepalenia. Dla zmniejszenia utraty ciepła dają nad sklepienie pieca warstwę gliny 0,50 mtr. grubą, którą znowu cegłami pokrywają. Zwyczajne wymiary pieca są: 9 mtr. długości, 0,45 mtr. szerokości, 1,20 mtr. wysokości; w takich piecach koksowanie trwa 24 godzin, gdy jednak piec jest 0,60 mtr. szeroki, a 1,70 wysoki, 48 godzin. Piec C o p p é' g o ma następujące własności: 1) jest wązki a zaopatrzony odpowiednio kanałami; używany być może do koksowania niebardzo tłustych węgli; 2) gazy spalają się przez podwójnie wprowadzone powietrze; tym sposobem zapobiegamy tworzeniu się dymu; 3) wszystkie palne gazy łączą się w jednym dużym kanale pod piecem, aby je użyć do opalania kotła. Jeden piec może wytworzyć siłę 3— 4 koni; siłę tę używają do rozbijania węgli, do wypróżniania pieca i t. d.; 4) na galeryje do oziębiania i zaszanowania muru.

K o k s o w a n i e m i a ł u w ę g l o w e g o odbywa się w zasklepionych ogniskach zbudowanych w rodzaju piekarskich pieców. Odpadki węgli przy kopalniach (miał węglowy, szrót, gruz) można bardzo korzystnie koksować, jeżeli odpadki te pochodzą ze spiekających się węgli, bo cząstki spiekają się za ogrzaniem i otrzymujemy koks tak samo spojony jak i z brył węglanych.

Koks wydobyty z pieców koksowych lub retort gaszą albo wodą albo przykrywając go popiołem. Piérwsze postępowanie zaprowadzono dzisiaj prawie wszędzie, zajmuje bowiem mało miejsca, wymaga mniéj pracy, a koks przyjmuje właściwe srebrno-połyskujące wejrzenie. Gasząc wodą mamy jednak tę niekorzyść, że wprowadzamy do koksu ciało, które oddalić musimy przez odparowanie, przezco w procesie palenia tracimy na to znaczniejszą ilość ciepła; daléj, niektórzy nierzetelni producenci gaszą nadmiarem wody, tym sposobem powiększają ciężar koksu, przezco kupujący na stratę narażony zostaje. Trzy główne warstwy ładunku koksowego niejednaką ilość wody pochłaniają. Więcéj spieniona porowata warstwa wierzchnia pochłania do 120 proc. swego ciężaru wody, którą koks gaszono. Główna t. j. średnia warstwa pochłania 1½ proc., a nareszcie spodnia warstwa do 13 proc. swego ciężaru. Przecięciowo można przyjąć, że koksy gaszone niezbędną ilością wody, zwiększają swój ciężar o 6 proc. Parowany koks zimno do wody wrzucony, pochłania nie więcéj jak ⅓ téj ilości wody, jaką pochłania, gdy go w żarzącym stanie gasimy wodą.

Własności i wartość palna koksu.

Należycie wyrobiony koks powinien przedstawiać jednostajną gęstą i twardą massę, którąby tylko z trudnością łamać i zgniatać można i nie powinien mieć zanadto dużych por. Koks z spiekających się węgli w bryłach, otrzymany w milerzach, powierzchownością swoją przypominającą

kalafiory, wygląda jakby był stopiony, co jednak pochodzi nie w skutek stopienia, ale skutkiem osadzania się delikatnie rozdzielonego węgla, który wydziela się przy wyższéj ciepłocie z węglowodorów, tworzących się z początku koksowania. Barwa jest czarno-szara do żelazno-szaréj, matowa bez połysku. W dobrym koksie tylko mała ilość siarki znajdować się może. Siarka znajduje się w węglu kamiennym, jak wiadomo, jako piryt żelazny; podczas koksowania destyluje jednak tylko jedna część siarki, a pozostaje siarczyk niższego stopnia, który swą siarkę rozżarzonemu żelazu lub miedzi oddać może, a tym sposobem niszczy przedmioty metalowe (pręty, rurowe kotły parowe) lub działa szkodliwie na wytapiany produkt (żelazo surowe).

Skład i wartość opałowa koksu. Pośredni skład dobrych zwyczajnych koksów, jest następujący:

węgla	85—92 proc.
popiołu	3— 5 „
hygroskop. wody .	5—10 „

Ponieważ koks jest gęsty i mało palnych gazów wydaje, palność koksu jest tak małą, iż aby się zapalił potrzebuje silnego żaru, ażeby się zaś palił potrzebuje silnego ciągu powietrza.

Liczne doświadczenia uskutecznione w pruskich hutach okazały, że w piecu wielkim prowadzonym na koksie:

100 jedn. cięż. koksu zastępuje 80 jedn. cięż. węgla drzewnego
100 obj. koksu „ 250 „ „

Według doświadczenia B r i x a 1 kilgrm. koksu z Górno-Szlązkiego węgla kamiennego (zawierający 5,9% wody i 2,5% popiołu) dostarczył 7,15 kilgr. pary.

S z t u c z n e p a l i w a.

Sztuczne paliwa. Tu zaliczamy materyjały opałowe, które pierwotnie były proszkowate, zwykle odpadki hut, jak miał z węgli kamiennych, trociny, któremi przez zmięszanie z jakim zlepem, z smołą lub rozrobioną gliną i wyprasowanie w odpowiednich formach zwykle nadaje się kształt cegieł. W pewnych razach należą tu także prasowane cegły torfowe i ubita w formy i wysuszona, wyługowana dębianka (placki dębiankowe, séry dębiankowe).

Peras. Zasługuje tu na wspomnienie s z t u c z n y w ę g i e l w k a w a ł k a c h, czyli t. z. p e r a s, wyrabiany z miału spiekających się węgli, wprowadzony od kilku lat przez inżyniera M a r s a i s, dyrektora kopalni węgla w St. Etienne. Najważniejsze przy tém postępowaniu polega na tém, że miał węglany najpiérw płuczą, aby oddalić ciężkie zanieczyszczenia, jak piryt i kamienie, jak również, aby oddzielić przez szlamowanie glinkę i ziemię. Tém oddzieleniem otrzymany czyściejszy węgiel usypują w kupy aby ociekł, następnie mielą żłobkowanémi walcami na proszek, proszek suszą i ciepły jeszcze mięszają z 7—8% gęstéj smoły z węgli kamiennych, poczém ciepłą massę wciskają w formy; tym sposobem wyrabiają cegły o zaokrąglonych narożnikach, ważące około 20 funtów, które skoro oziębną wcale są twarde. Perasy łamią się trudniéj, aniżeli rodzime bryły węgla; dają się łatwiéj przechowywać, zaoszczędza się bowiem $^1/_5$ na objęto-

ści. Z perasem współzawodniczą patentowane węgle Wylama i Warlicha.

Formowane węgle drzewne. Tu należy także formowany węgiel drzewny (paryski węgiel), który może już od 20 lat przez Popelin-Ducare w Paryżu w handel wprowadzony został; jestto węgiel drzewny, zawdzięczający swą spójność domięszaniu smoły drzewnéj i zwęgleniu. Węgiel drzewny zarabiają z 8—12% wody i mielą pomiędzy gładkiemi walcami na gruby proszek. 100 kilgr. proszku węglanego ugniatają z 33—40 litr. smoły z węgli kamiennych; z ugniecionéj massy formują walce wprowadzając ją do maszyn właściwéj konstrukcyi. Uformowane cylindry węglowe suszą na powietrzu przez 36—48 godzin, następnie zwęglają je w piecach muflowych. Uformowane węgle przewyższają zwyczajne węgle o tyle, że trudniéj się łamią, można je zatém łatwiéj przewozić, dają więcéj ciepła, spalają się wolniéj i regularniéj, zapalony kawałek raz jeden, pali się daléj w powietrzu; własność, któréj, jak wiemy, koks nie posiada.

Tu należą także przyrządzone czyli prasowane węgle drzewne (węgiel prasowany, pyrolith), wytwór składający się z proszku węgla drzewnego, nieco saletry, gliny i ciała zlepiającego (dextryny albo klajstru). Saletra (chilijska) podwyższa zapalność węgla i ułatwia jego dalsze palenie się. Prasowanego węgla używają w wielkich ilościach do opalania wagonów kolejowych, jako materyjał opałowy do małych piecyków; daléj do celów budowniczo-technicznych, do wysuszania pokoi w nowozabudowanych domach, gdzie wywiązany kwas węglowy łączy się z wapnem murowém i przyczynia się w ten sposób do stwardnienia jego.

Cegły węglane czyli bryketa.

Silnie spiekające się węgle można także bez dodawania smoły z węgli kamiennych, przez silne sprasowanie (w hydraulicznych prassach lub za pomocą prasujących kół) spoić na zbitą massę, skoro je ogrzejemy w zamkniętych naczyniach od 260—400° C. t. j. tak wysoko, że zaczynają mięknąć a potém je znowu silnemu ciśnemu poddamy. Bitumiczne części węgla mięknieją przytém do tego stopnia, że zlepiają inne składniki. W ten sposób wyrabiają cegły węglowe, kamienie opałowe czyli bryłki *(Briquettes)*. Tym cegłom nadają wymiary, które dozwalają używania ich do opalania kotłów lub pieców pokojowych [1]). Okazało się, że fabrykacya bryketek bardzo korzystnie połączoną być może z destylacyją smoły, przyczém otrzymują benzol, fenol, naftalinę, antracen i asfalt.

Gazowe materyjały opałowe.

Gazowe materyjały opałowe.

Już przed kilkoma laty zalecano pewne palne gazy i mięszaniny takowych jako materyjał opałowy do hutniczych procesów, atoli dopiéro w najnowszych czasach zastosowano je w metalurgii i chemicznéj technice. Obecnie jako paliwa używane gazy są albo gazy wylotowe albo generatorowe. Wylotowe gazy są to te, które nietylko z wylotu wysokiego pieca wychodzą, ale w ogóle każdy płomień wychodzący bezużytecznie z hutniczego pieca (np. z pieca koksowego). Skład wylotowych gazów jest oczywiście zależny od rodzaju użytego paliwa, od ciepłoty i ciśnienia spalającego powietrza, nareszcie od wysokości nad formą, w którą gazy

[1]) Porównaj Th. Opplera: „Die Fabrikation der künstlichen Brennstoffe." Berlin, 1864 i A. Habets: „De l'agglomération des combustibles." Paris, 1870.

zebrano. Gazy te są zawsze mięszaniną tlenku węgla, węglowodorów, wodoru, kwasu węglowego i azotu; jeżeli używa się węgli kamiennych lub koksu, to mięszanina gazowa zawiera także amonijak. Generatorowe gazy są to palne gazy, które w osobnym piecu, w generatorze, ze stałych materyjałów opałowych (bez lub z udziałem miechów) wytworzone zostały. Używają ich do rozlicznych procesów technicznych, tym sposobem bowiem można najlichsze paliwa zużytkować. Podług Ebelmena gazy te mają następujący skład ciężarowy.

	gazy z węgli drzewn.	generatorowe drzewa	generatorowe torfu	generatorowe koksu
azotu	64,9	53,2	63,1	64,8
kwasu węglowego . .	0,8	11,6	14,0	1,3
tlenku węgla . . .	34,1	34,5	22,4	33,8
wodoru	0,2	0,7	0,5	0,1

C. Stöckmann znalazł w generatorowych gazach (a) ogrzewających piece do szweisowania i w gazach (b) używanych do opalania pieców Martina:

	(a)	(b)
tlenku węgla	21,73	16,56
ciężkich węglowodorów . .	2,95	1,32
etylenu	0,58	1,29
wodoru	0,47	0,27
kwasu węglowego	7,41	12,14
azotu	66,86	68,42

W Anglii według Percy używano w hutach żelaznych przez kilka lat mięszaniny gazów, które otrzymywano wprowadzając pary o wysokiém ciśnieniu do retort wypełnionych czerwono żarzącym się koksem. Regeneratory Siemens'a z gazowym opałem (*regenerative-gas-furnace*) już opisane, należą także tutaj. Używają ich przy fabrykach szkła w piecach szweisowych i pudlowych, szczególniéj zaś przy wydobywaniu cynku i t. p.

Würtemberskie bitumiczne łupki (łupek liasowy) do wyrabiania gazów opałowych, zalecone w r. 1874 przez Dorna z Tubingi, zasługują bardzo na uwagę. Gazy z 8—10 cntr. liasowego łupku zastępują 1 cntr. węgla kamiennego.

Gaz opałowy. W nowszych czasach przemyślają w wielu miejscach, t. n. p. w Berlinie, nad wyrabianiem taniego gazu do celów opałowych (gaz opałowy). W ciągu ostatnich kilkunastu lat wielokrotnie już próbowano do różnych celów zastosować gaz do opalania. I opalanie gazem niezawodnie znalazłoby bardzo obszerne zastosowanie, gdyby nie to, że zwyczajny gaz do opalania do szerszego zastosowania, jako paliwo, jest za drogi, a z drugiéj strony, że przyrządy używane do wyrabiania gazu (jak powyżéj nadmienione przyrządy Siemensa) na małą stopę, nie wydały zadawalniających rezultatów. Dlatego też wyrabianie taniego gazu do celów opałowych byłoby bardzo pożądaném. W Berlinie pod technicznym kierunkiem C. Westphala i A. Pütscha, zawiązuje się teraz przedsiębierstwo do wyrabiania opałowego gazu. Mają zamiar wyrabiać gaz z węgla brunatnego w Fürstenwald, pięć mil od Berlina, i doprowadzać go rurami do stolicy. W tym celu mają tam wybudować 12 domów z retortami, każdy 35 mtr. długi a 21 mtr. głęboki o 70 piecach, każdy po 10 retort; piece retortowe mają być ogrzewane za pomocą regeneratorów Siemensa. W zagęszczalnikach od smoły, wody i t. d. oczyszczony gaz ma być prowadzony rurami

1,3 mtr. średnicy, zaś do tych ostatnich ma być wtłaczanym za pomocą miechów poruszanych czterema parowemi machinami, pracującemi każda siłą 360 koni, a mogącemi pracować każda siłą 500 koni. Ciśnienie gazu w rurach ma być równe ciśnieniu 1,5 ctm. wody, ponieważ to stosunkowo wysokie ciśnienie pozwala na użycie rur o mniejszéj średnicy, a obok tego korzystniejsze jest od słabszego. Rury mają być sporządzone z żelaznéj blachy 5 mmtr. grubéj i prowadzone po nad ziemią i w odpowiednich odstępach spoczywać na murowanych słupach, przezco będzie można je z łatwością badać i naprawiać. Przy ciśnieniu 5 mtr. wody rury są w stanie 407 stóp sześc. gazu na sekundę odprowadzać. Gaz będą zbierali w Berlinie w 12 gazozbiorach, z których każdy 750,000 stóp. sześc. obejmować będzie, zkąd podobnie jak gaz do oświetlania może być rozprowadzany na różne części miasta. Doświadczenia Ziurecka okazały, że brunatny węgiel z Fürstenwaldu dostarczać będzie gaz nadający się bardzo do opalania. Przy ciężarze właściwym = 0,5451 składa się:

z wodoru	42,36 proc.
tlenku węgla	40,00 „
karbolu (gaz błotny)	11,37 „
azotu	3,17 „
kwasu węglowego	2,01 „
zgęszczających się węglowodorów .	1,09 „
	100,00 proc.

Jeżeli wyrabiany gaz zawsze taką mięszaniną będzie, to gaz ten odpowié zupełnie przeznaczeniu; 3000 stóp sześc. tego gazu według doświadczeń wykonanych w celu oznaczenia jego siły palnéj zastąpi beczkę węgla brunatnego czyli $^1/_3$ beczki węgla kamiennego [1]). Mają go sprzedawać mniéj więcéj po 5 sgr. za 1000 stóp sześc., tym sposobem siła opałowa jednéj beczki węgla kamiennego nie przewyższy $1\,^1/_2$ talara. Zakład ten obliczono tymczasowo na roczną produkcyję 950 milionów stóp sześc. czyli około $2\,^2/_3$ milion. dziennie, tym sposobem mniéj więcéj połowa miasta byłaby zaopatrzoną w potrzebną ilość materyjału opałowego.

B. Urządzenia opałowe [2]).

Ogólne pojęcia. Opalaniem zowiemy ogrzewanie pustéj przestrzeni i przedmiotów w niéj się znajdujących za pomocą ciepła wywiązanego przez spalenie materyjałów opałowych. Pusta przestrzeń może być pokojem, kotłem, szklanym domem w botanicznym ogrodzie i t. p. Zadaniem techniki (w tym wypadku pyrotechniki) będzie, przez spalenie materyjału opałowego, w celu opalania, wytworzenie nietylko największéj ilości ciepła, ale także i najwyższego stopnia ciepła, a nadto i o ile możności dokładne zużytkowanie takowego. Aby przez spalenie paliwa osiągnąć jak największy bezwzględny i gatunkowy skutek ciepła, spalenie

---

[1]) 1 beczka = 275 do 300 funtów.

[2]) Niezbędne dzieła o pyrotechnice są oprócz znakomitych książek Redtenbachera i Weissbacha, C. Schinz: „Die Wärme-Messkunst" Stuttgart, 1858; daléj E. Péclet: „Traité de la chaleur" troisième édition, Paris 1861—1862, 3 Volumes, a szczegółowo o przyrządach opałowych do domowego użytku prace H. Meidingera, mianowicie jego sprawozdanie w „Amtl. Berichte über die Wiener Weltaustellung" von 1873; Braunschweig 1875, Bd. III. 2 Abtheil. p. 293—325.

musi być dokładne, nietylko, że żadna palna część ujść niepowinna, ale nawet należy starać się o to, aby każda palna część przy spalaniu się osiągła najwyższy stopień utlenienia. Jak ważną rolę odgrywa w praktyce ta ostatnia okoliczność, widzimy z tego, że

1 cz. węgla spalając się na tlenek węgla dostarcza 2480 jedn. ciepła, podczas gdy
1 „ „ „ „ „ kw. węglowy „ 8080 „ „

Ażeby spalenie było dokładne, trzeba palącemu się ciału doprowadzać potrzebną ilość tlenu w postaci atmosferycznego powietrza, a odprowadzać ciągle wytwory spalenia wraz z powietrzem pozbawionem do pewnego stopnia tlenu. Taki przeciąg powietrza można osiągnąć albo przez wywołanie naturalnego krążenia powietrza, albo też sztucznie, mianowicie przez ssanie lub wtłaczanie. W piérwszym wypadku gazowe produkta spalenia ssie się za pomocą exhaustorów i przezto wywołuje przypływ świéżego powietrza, w drugim zaś wypadku świéże powietrze wtłaczamy miechami i tym sposobem zarazem oddalamy wytwory spalenia. Prawie wszystkie opalania w ściślejszém znaczeniu odbywają się przy naturalnym przewiewie powietrza.

Wszystkie urządzenia opałowe [1]) składają się z trzech części: ogniska ogniowego, przestrzeni opalającéj i komina. Ognisko (ogniowe) jest to miejsce, w którém przez spalenie materyjału opałowego w celu opalenia, ciepło zostaje wytwarzaném. Przestrzeń opałowa jest to miejsce, w którém wytworzone ciepło najpiérw działanie swe objawia i zużyte zostaje. Komin nareszcie jest to kanał zwykle pionowy, rzadziéj ukośny lub w kilku kierunkach wznoszący się, do którego małym, wązkim kanałem t. j. kanałem przewodnim (Fuchs) spalone gazy odprowadzamy i za pomocą którego równocześnie dopływ świeżego powietrza na materyjał opałowy wywołujemy.

Ognisko może być rozmaicie urządzone. Najsurowsze i najniedostateczniejsze urządzenie, które także tylko przy bardzo palnych materyjałach, jak drzewo i torf jest możliwém, polega na tém, że materyjał opałowy rozkładamy na ognisku a powietrze doprowadzamy otworem w drzwiach; jest ono dlatego niedostateczném, bo znaczna ilość powietrza nie stykając się z materyjałem opałowym, ani nie przyczyniając się do utrzymania ognia, przechodzi przez piec i porywa z sobą znaczną ilość ciepła. Powietrze potrzebne do zupełnie dokładnego spalenia materyjału opałowego, przechodzić powinno przez materyjał opałowy. W tym celu podstawa na któréj spoczywa materyjał opałowy jest przerywaną i składa się z kilku równolegle obok siebie ułożonych sztab z ogniotrwałéj glinki lub żelaza, tworząc w ten sposób t. z. ruszt. Przestrzeń poniżéj rusztu zowie się popielnikiem (*Aschenraum* v. *Aschenfall*), służącym nietylko do przyjmowania popiołu, ale także do doprowadzania powietrza do ogniska. Do przestrzeni ogniowéj prowadzi z boku lub z góry otwór ogniskowy, przez który dorzucamy materyjał opałowy; ten sposób opalania jest o tyle niedogodny, że przy otwieraniu otworu ogniskowego wchodzi przez ruszt zimne powietrze, a wskutek tego powietrze w kominie oziębia się a zatém zmniejsza się przeciąg a wytwarza się dym, czyli innemi słowy, ponosi się stratę ciepła i paliwa. Téj niedogodności nie

[1]) Życzenie wypowiedziane kilkakrotnie w krytykach poprzednich wydań, abym w późniejszych wydaniach Przewodnika technologii chemicznéj, dział VIII o opalaniu, obszerniéj opracował, nie może być niestety uwzględnione, gdyż urządzenia opałowe należą raczéj do budownictwa aniżeli do rzeczywistego zakresu technologii.

mają w nowszych czasach budowane schodowe ruszta (*Treppenroste*), w których żelazne sztaby pomiędzy bocznemi ścianami przestrzeni ogniowéj schodowo w pewnych odstępach ponad sobą leżą. Jeżeli paliwo zawiera siarkę, wówczas ruszta psują się z łatwością; dlatego téż staramy się najczęściéj o to, aby nad właściwym rusztem utworzył się sztuczny ruszt ze zbitego popiołu, tym sposobem osiągamy i to, że miał węglowy także może się spalać. Ponieważ podczas opalania nie zawsze jednaki przeciąg powietrza jest potrzebny, mamy dlatego urządzenia do regulowania przeciągu, a mianowicie: 1) klapę kominową, za pośrednictwem któréj z pomocą pociągowego pręta górny wylot komina więcéj lub mniéj otwierać możemy; 2) zasuwkę czyli rejestr w kanale przewodnim albo w kominie; 3) drzwi przed popielnikiem.

a) *Ogrzéwanie mieszkań.*

Ogrzéwanie mieszkań. Ogrzéwanie mieszkań i publicznych budynków, z którém odpowiednie przewietrzanie połączone być musi, można rozmaicie przeprowadzić, stosownie do okoliczności, czy promienistém czy téż przewodzoném ciepłem ogrzewać chcemy i odpowiednio do rozmaitych konstrukcyj przyrządów ogrzéwających, rozróżniamy: 1) ogrzéwanie kominkami, 2) ogrzéwanie piecami, 3) ciepłém powietrzem, 4) kanałami, 5) ciepłą wodą, 6) parą, 7) gazem.

Bezpośrednie opalanie. Bezpośrednie ogrzéwanie przestrzeni przez spalenie drzewa i innych materyjałów opałowych na otwartych ogniskach, w fajerkach i małych piecach bez komina, było niezawodnie piérwszym i najdawniejszym sposobem ogrzéwania. W środku chaty znajduje się ognisko, którego dym wychodzi otworem znajdującym się w dachu. We Francyi po większych miastach napotykamy często zły zwyczaj ogrzewania pokoi fajerkami, przezco nietylko że powietrze się psuje, ale nawet staje się nieużyteczném do oddychania. Zatém bezpośrednie ogrzéwanie powietrza materyjałami opałowemi jest pod każdym względem niebezpieczném.

Opalanie kominkowe. Kominkowe opalanie jest oddawna używane, polega ono na ogrzéwaniu powietrza przez bezpośrednie promieniowanie ciepła z ognia. Jestto bezwątpienia najniedokładniejszy sposób opalania, przy nim bowiem powietrze bardzo się wymienia, gdyż do kominka dochodzi nietylko ilość powietrza potrzebna do utrzymania ognia, ale nadto i znaczna część już ogrzanego powietrza uchodząca ponad płomieniem. Nadto szczelne zamknięcie pokoju jest tu niemożliwém, a ztąd znowu niepodobném jest, aby uniknąć szybkiego wychłodzenia pokoju, bo gdyby ta znaczna ilość powietrza uchodząca do komina nie została zastąpioną świeżém powietrzem wchodzącém przez drzwi i okna, to wówczas powietrze dostaje się na dół przez sam komin i kominek zaczyna dymić. Ogrzéwanie kominkowe w swéj piérwotnéj postaci nadaje się tylko dla krajów o łagodnym klimacie, lub tam, gdzie mają zbytek materyjałów opałowych. Przyjemność tego sposobu opalania, polegająca na tém, że można przyglądać się ogniowi i podtrzymywać go, ciągła przemiana powietrza i konstrukcyja kominków, dozwalająca, aby nogi ciągle ciepłe były, a reszta ciała chłodną pozostała; daléj, ponieważ ten przyrząd do ogrzéwania przyczynia się także do ubrania pokoju, uzasadniają przyczynę, dla któréj ogrzéwanie kominkami do dnia dzisiejszego w Anglii, a poczęści i we Francyi utrzymało się. Ogrzéwanie promienistém ciepłem za pomocą kominków w najdawniejszéj, najprostszéj i najniedokładniejszéj formie ma następujące urządzenie: u spodu muru, w którym komin do góry przechodzi, znajduje się bezpośrednio pod kominem zagłębienie, w którém utrzymuje się palący się ogień. Późniéj ulepszono kominki o tyle, że je nie tak głęboko w murze umieszczano, że górną część

zagłębienia tam, gdzie się z kominem łączyło, o ile możności zwężano i nietylko tę czeluść ale i przodkowy duży otwór od pokoju zasuwkowémi lub skrzydłowémi drzwiczkami zamykano.

Aby obok promienistego ciepła zużytkować także przewodzone ciepło, a przytém właściwości kominkom nie odebrać, postąpiono w ten sposób, że ogrzane powietrze z zagłębienia ogniowego bezpośrednio do komina ujść nie może, ale krążyć musi podobnie jak w zwyczajnych piecach pokojowych. Przez to połączenie pieca z kominkiem powstały przyrządy do ogrzéwania zwane p i e c a m i k o m i n k o w e m i. Pomiędzy témi odznaczają się piece F r a n k l i n'a, D e s a r n o d'a i C u r a n d e a u'a.

Ogrzewanie piecami. Ogrzéwanie piecami jest najwięcéj używane. Od racyjonalnie postawionego pieca (pokojowego) wymagamy, aby w nim oszczędnie palić było można, zatém, aby o ile możności jak najdokładniéj spalało się paliwo; aby ciepło wywiązane z paliwa jak najwięcéj udzielało się ścianom pieca i w ogóle całemu piecowi, a jak najmniéj uchodziło go do komina; aby cała przestrzeń pokoju jednakową ciepłotę miała, nareszcie, aby mogło się odbywać należyte przewietrzanie téj przestrzeni. Ponieważ piec pokojowy stoi wolno w przestrzeni opalać się mającéj, przeto osiągamy nietylko promieniste ale i przewodzone ciepło, a w tym razie ginie tylko ta część ciepła z paliwa, która uchodzi wraz z gazami spalenia. Utratę ciepła zmniejszamy przedłużając kanały dymowe, przyczém jednak należy pamiętać, że dla odpowiedniego przeciągu, do komina musi uchodzić dym mający przynajmniéj 75° ciepła. Korzystnie jest opalać piec z pokoju. W obec opalania z zewnątrz pokoju przedstawia poprzedni sposób tę korzyść, że powietrze zostaje ciągle odświeżaném, a nadto zaoszczędza się na paliwie, bo ogrzéwając z pokoju, to ogrzane powietrze, które podczas ogrzéwania z zewnątrz, w skutek rozszerzenia, przez fugi w drzwiach i oknach uchodzi, tutaj do ogrzania pieca zużyte zostaje; jeżeli przeciąg pieca od wewnątrz ogrzéwanego przyczynia się do tego, że zimne zewnętrzne powietrze przez fugi dopływa, to témsamém zapobiega, aby ogrzane powietrze z wnętrza pokoju nie uchodziło.

Materyjały, z jakich nasze piece pokojowe budują, są: lane żelazo, blacha żelazna i palona glinka (kafle i cegły). Żelazo jako dobry przewodnik ciepła rozgrzéwa się prędko; ponieważ ściany pieca zwykle są cienkie, przeto ciepło spalającego się paliwa łatwo i prędko otoczeniu się udziela. Żelazne piece są jednak o tyle niedogodne, że rozgrzewają się do czerwoności i powietrze blizko nich będące zanadto rozgrzewają, nadto, powietrze to ulega pewnéj chemicznéj zmianie, albowiem jak D e v i l l e i T r o o s t 1868 r. dowiedli, przechodzi do niego około 0,0007—0,0013 (co do objętości) tlenku węgla, który z pieca przenika lane żelazo.

P a l o n a g l i n a nadaje się przeto wówczas na materyjał opałowy, jeżeli chodzi nam o jednostajne ogrzéwanie; materyjał ten przyjmuje ciepło powoli, nawet wówczas, gdy go szybko i obficie ogrzewamy. M i ę s z a n e p i e c e, w których opalająca skrzynia jest z żelaza a nasad z kafli, łączą do pewnego stopnia korzyści żelaznego i kaflowego pieca, bo żelazna przestrzeń ogniowa, przyspiesza ogrzewanie pokoju, a górna część zbiera i zatrzymuje ciepło.

Stosownie do materyjału pieca rozróżniamy piece pokojowe jako:

a) piece przewodzące,
b) „ zapasowe (*Massenöfen*),
c) „ mięszane.

Żelazne piece zowiemy przewodzącémi, jeżeli ciepło wywiązane w przestrzeni ogniowéj jak najprędzéj przez siebie przewodzą i oddają go pokojowemu powietrzu.

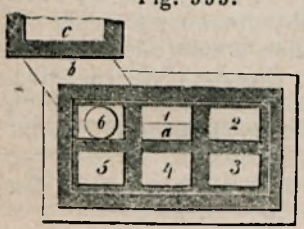
W glinianych ogrzéwanie nie odbywa się tyle przez kanały lub przestrzeń ogniową, ile w ten sposób, że to ciepło, które glina podczas spalania się paliwa przyjmuje, nawet po zgaśnięciu ognia powoli i jednostajnie pokojowemu powietrzu się udziela i dlatego można je uważać za wzór pieców zapasowych. W Niemczech używają przeważnie pieców przewodzących lub mięszanych, a u nas, w Rossyi i Szwecyi zapasowych i glinianych.

Piece przewodzące. Piece przewodzące są rozmaicie konstruowane. Najstarsze piece tego rodzaju a jeszcze dzisiaj często używane są tak zwane w a l c o w e p i e c e (*Kanonenöfen*). Piec taki jest to pusty walec z lanego żelaza do armaty podobny, u góry opatrzony jest blaszaną rurą, u dołu drzwiczkami do zapalania. Zwykle piece te mają tylko krótką rurę do odprowadzania dymu do komina i dlatego bynajmniéj nie oszczędzają paliwa. Aby mniéj tracić materyjału opałowego, dają długie rury dymowe, przezco jednak nietylko, że piec jest droższym, ale i rury te trwają krótko, bo wewnątrz rur tworzy się ciecz (przy spalaniu drzewa ocet drzewny, przy spalaniu węgla kamiennego woda amonijakalna), która je prędko niszczy; albo téż wewnątrz pieca urządza się kilka pionowych kanałów, w których gazy spalenia kilka razy na dół i do góry krążą, zanim ujdą do komina.

Tak zwane p i e c e t r a n s p a r e n t o w e (*Durchsichtsöfen*) mają pomiędzy ogniowemi kanałami wolną przestrzeń i dlatego przedstawiają tę korzyść, że powietrze pokojowe styka się z dużą ogrzéwającą powierzchnią, że forma ich może być ozdobną, a nadto są dogodne, jeźli mają t. z. rurę do wstawiania naczyń. Piece te są albo z żelaza, albo u spodu są żelazne, a u góry gliniane.

Piece zapasowe. Z pomiędzy pieców zapasowych szczególniéj zasługują na uwagę piece s ł o w i a ń s k i e i s z w e d z k i e. Piece te składają się z grubych kafli z wypalonéj gliny, przez grube wypełnienie gliną dochodzących do grubości 20 ctm. i więcéj. W téj osłonie umieszczone są pionowe kanały przeprowadzające gazy spalenia; kanałów tych bywa 4, 6—12.

Fig. 333.



S ł o w i a ń s k i p i e c jest podłużny czworograniasty i ma sześć kanałów dymnych. Fig. 333 przedstawia przecięcie poziome, fig. 334 widok szerokiego, fig. 335 wązkiego boku, a fig. 336 przecięcie podłużne tego pieca. *a* jest przestrzeń ogniowa, przykryta sklepieniem, ztąd wznosi się ogień w kanale 1 w górę, w 2 spada na dół, w 3 znowu się wznosi, opada w 4, wznosi się w 5, opada w 6, zkąd rurą piecową uchodzi do komina. Każdy taki piec ma dla siebie 18—30 ctm. szeroką rurę dymną (k o m i n s ł o w i a ń s k i albo r o s s y j s k i), która o ile możności pionowo aż nad dach uchodzi; te wązkie kominy okazały się bardzo korzystnémi i już od pewnego czasu zyskały sobie i w Niemczech prawo obywatelstwa. Ponieważ piec słowiański powinien odgrywać rolę zbiornika ciepła, przeto skoro ogień zagaśnie, należy go hermetycznie zamykać. W tym téż celu opatrzony jest właściwym przyrządem (zwanym po niemiecku G u s c h e, po rossyjsku w i u s z k a). Obok miejsca, gdzie ostatni kanał z rurą dymną się łączy, wmurowana jest czworoboczna płyta z lanego żelaza (fig. 337, 338 i 339); ta płyta ma w środku otwór 21—24 ctm. szeroki; otwór w odstępie 2 ctm. od brzegu otoczony jest pierścieniem 3 ctm. wysokim. Żelazną antabą opatrzona pokrywa *a* dostosowana jest do tego otworu, druga większa pokrywa *b* z występującémi brzegami dostosowana jest do pierścienia tak, że na niego zachodzi i zamyka. Podczas opalania napełniamy przestrzeń ogniową krótkiemi kawałkami drzewa i zapalamy go najpiérw

przy otwartych drzwiczkach, które następnie zamykamy tak, że powietrze dochodzi tylko otworami znajdującémi się w nich. Spalanie winno się odbywać o ile możności prędko; w ten sposób ciepło udziela się najprędzéj massie pieca i nie tworzy się dym, bo ten jaki powstaje w piérwszéj chwili, spala się następnie w wysokiéj temperaturze, jaka się późniéj wywiązuje. Zewnętrzne ściany tych pieców wykładamy porcelanowemi płytami lub kaflami pokrytemi poléwą.

Fig. 334.

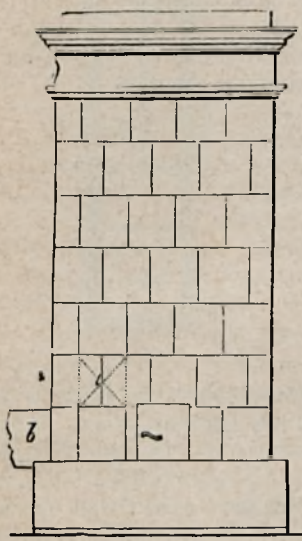


Fig. 335.

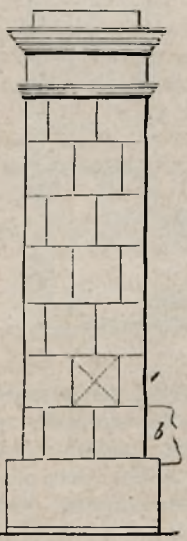


Fig. 336.

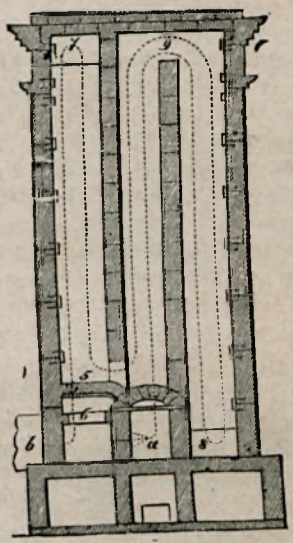


Fig. 337.



Fig. 338.

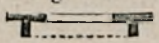


Fig. 339.



Szwedzki piec różni się właściwie od rossyjskiego pieca tylko tém, że zwykle jest okrągły i wysoki, prawie aż do powały pokoju. Ogień podnosi się w środku pieca do góry, zkąd zaś w dwóch kanałach ciągnie na dół, zkąd znowu dwoma kanałami, które się po nad środkowym łączą ciągnie w górę, a ztąd rurą umieszczoną w powale pieca uchodzi do komina. Rurę zamykamy zasuwką, która otwór w powale pieca zamyka. Uskuteczniamy to sznurkiem, idącym przez kółka. Materyjał opałowy wkłada się naraz do przestrzeni ogniowéj, a skoro się spali, zamykamy rejestr drzwiczek pieca i rurę dymną.

Mięszane piece. Pomiędzy mięszanémi piecami piec Feilnera, który należy uważać jako odmianę pieca rossyjskiego, doszedł do pewnego rodzaju sławy. Figury (fig. 340 do 343) przedstawiają oprócz czterech odmiennych przecięć pieca (według wysokości jego) oznaczonego odpowiedniémi literami w przecięciach,

podłużne i poprzeczne przecięcia pieca, a mianowicie fig. 340 zewnętrzny widok dłuższego boku pieca, fig. 341 profil według linij *AA* oznaczonych w przecięciu, fig. 342 przecięcie poprzeczne podług linij *BB*, fig. 343 przecięcie poprzeczne podług linij *CC*. Żelazna skrzynka umieszczona w pewnym odstępie od otaczają-

Fig. 340.

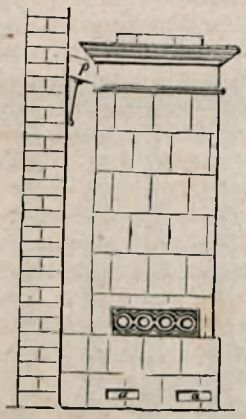


Fig. 341.

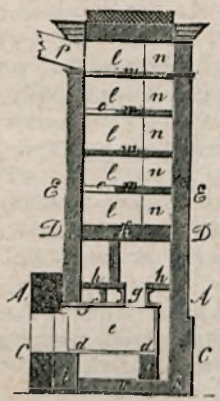


Fig. 342.

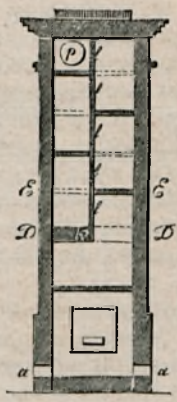


Fig. 343.



cych ją glinianych ścian, stanowi ognisko tego pieca; wierzchnia płyta téj skrzynki ma na jednym końcu okrągły otwór, w który wprawiona jest rura 12—18 ctm. wysoka; przez ten cylinder cała massa ognia przeciskać się musi, aby doszła do ciągów. Tak jak przy rossyjskich piecach spala się paliwo dokładnie, nie dymi i nie kopci, a znaczna część wywiązanego ciepła udziela się ścianom pieca. Aby ciągi jak najlepiéj działały, dzielimy piec pionową ścianą przedziałową na dwie części; na téj ścianie umieszczone są poziome przedziały tak, że gorące gazy spalenia poruszają się przez utworzone w ten sposób przejścia i zawsze z jednéj połowy pieca do drugiéj przechodzić muszą, dopóki do wierzchu nie dojdą. Gazy spalenia przebiegają w tych otworach drogę 9—20 metrów, zanim dojdą do dymnéj rury, przytém dotykają się zewnętrznych ścian pieca na powierzchni mniéj więcéj 33 stóp kwadr. tak, że mają dostateczną sposobność, aby ciepło swe oddać mogły. Ponieważ żelazne ognisko ze wszystkich stron wolno stoi, przeto zaraz po zapaleniu rozgrzewa się pokój. W dolnéj części pieca jest pewien rodzaj ogrzewania ciepłém powietrzem; przez dwa otwory *aa* znajdujące się u samego spodu (fig. 340) dochodzi zimne powietrze, które wznosząc się do góry, rozgrzewa się tak silnie, że już jako gorące wychodzi do pokoju przez przerywane ozdoby uwydatnione w fig. 340. Skoro palenie skończyło się, przerywamy klapą połączenie między ciągami, a kominem, wówczas górna część pieca, zbudowana z kafli, rozgrzeje się do tego stopnia, że zbytecznémby było palić w jednym dniu po raz drugi. *bb* jest murowana podstawa pieca, *cc* oparcia obejmujące żelazną podstawę *dd* żelaznéj skrzyni, *e* są trzy boczne płyty, *ff* wierzchnia płyta ogniowéj skrzyni, *g* jest rura umieszczona w wierzchniéj płycie, przez którą wchodzą gazy spalenia do ciągów. Cegły znajdujące się na wierzchniéj płycie dźwigają nakrywę *hh;* jestto blaszana płyta z okrągłym tak szerokim otworem, że rura *g* nie dotyka blachy. Na tę blachę przychodzi pokrywa z da-

chówek połączona ze ścianami pieca, a to w ten sposób, że odstępuje nieco od wieńca rury *g*, przezco też tworzy się zagłębienie, które suchym piaskiem lub popiołem wypełniamy. W ten sposób oddzielamy mur od żelaza, a to dlatego, aby rozszerzające się żelazo nie rozsadziło muru. Cegły *i* tworzą przedzielającą ścianę, na której spoczywa przegroda *k*; *ll* jest ściana składająca się także z cegieł, która, jak powyżej wspomniano, dzieli piec na dwie części. Cegły stoją na przegrodach *mm* i są tylko tak długie, że każdy otwór *nn* odstaje od przeciwległéj ściany 7 cali; przez otwory *oo* wznosi się dym do góry; *pp* jest rura umieszczona w ostatnim kanale. Zatém w piecu Feilnera ogień wychodzi ze skrzynki ogniowéj *e* rurą *g*, napotyka na przegrodę *k*, obraca się o ścianę *i*, przechodzi otworem *o* do kanału *n*, a nareszcie do rury dymnéj prowadzącéj do komina.

Piece do napełniania Wolperta i Meidingera.

Do wielkiego powodzenia doszły w nowszych czasach piece do napełniania skonstruowane przez Wolperta i H. Meidingera.

Wolperta piec do napełniania składa się ze zwyczajnéj, nieco szerokiéj skrzyni ogniowéj, nad którą wznosi się wysoki, nieco zwężający się cylinder obejmujący paliwo i pewna ilość rur, które ten cylinder otaczają, a przez które przechodzi ogień; u góry schodzą się te rury w jeden wspólny kanał, na który zasadzona jest rura dymna. Piece te wyrabiają albo w téj prostéj formie, albo też otaczają je płaszczem z lanego żelaza tak, że wnętrze pieca zostaje ukryte, a piec wydaje mało promienistego ciepła.

Meidingera piec do napełniania składa się z nizkiego (do 1,5 mtr. wysokości) cylindra z lanego żelaza, złożonego z pojedynczych pierścieni i otoczonego dwoma, u spodu i u góry otwartemi płaszczami. Cylinder ma u dołu tylko drzwiczki, doszlifowane do szyi, która nieco ukośnie poza płaszcz wystaje, drzwiczki te dadzą się na bok przesuwać, a powstająca w ten sposób szczelina reguluje przeciąg i spalanie paliwa. Piece Meidingera nie mają rusztu. U góry cylinder zamknięty jest pokrywą do zdejmowania. Piec napełnia się paliwem z góry, a wprowadzone paliwo zapalamy także z wierzchu. Jako paliwo używa się tu węgle kamienne lub koks w kawałkach, podobnie jak i w dawniejszych piecach tak zwanych regulacyjnych, paliwo pali się tu z góry ku spodowi. Paląc koksem, można dzień i noc utrzymać ogień. Oba płaszcze służą do tego, aby zapobiedz promieniowaniu i tylko u góry z przestrzeni między płaszczami wychodzi gorące powietrze. Choćiażby więc taki piec był jak najwięcéj rozpalony, nie czujemy jego ciepła od zewnątrz. Tak piec Meidingera jak i Wolperta, gdy ten ostatni otoczony jest płaszczem, mogą być znakomicie użyte do wentylowania, skoro pomiędzy płaszczem a piecem umieścimy kanał doprowadzający powietrze z zewnątrz; mogą one służyć także do ogrzéwania sąsiedniéj przestrzeni, wprowadzając do niéj gorące powietrze wychodzące z górnéj części pieca, przez rurę idącą z boku pieca. Piece Meidingera wyrabiają w trzech wymiarach szerokości i podług wysokości zależnéj od ilości pierścieni, nadając im także różne fasony: zewnętrzny płaszcz jest okrągły blaszany grafitowany, czarno emaliowany lub bronzowany; teraz wyrabiają także ośmioboczne płaszcze z lanego żelaza w trzech wymiarach, według rysunków wykonanych przez p. Ratzel (prof. szkoły przemysłowéj w Karlsruhe). Piece Meidingera opatrzone są jeszcze właściwą rurą dymną, zwaną rurą destylacyjną. Prostopadła część téj rury przedłuża się ku dołowi, ma trzy wcięcia i otoczona jest podobnéj formy kapslem. Obracając odpowiednio ten kapsel, wcięcia zachodzą na siebie, a wówczas powietrze pokojowe wchodzi do rury, przezco też przeciąg ogniem równocześnie jest osłabiany. Urządzenie to służy do regulowania palenia i do wentylacyi i powinno we wszystkich piecach zastąpić niebezpieczną a zwykle znajdującą się klapę ru-

rową. Piece Meidingera i Wolperta wyrabiają także w nowszych czasach w większych wymiarach aniżeli do zwykłego bezpośredniego ogrzéwania pokoi i służą jako wspólne piece (centralne piece).

Piec Henschla. Piec Henschla urządzony do opalania węglem brunatnym, zasługuje także na uwagę. Przedstawia go fig. 344 w przecięciu pionowém, a fig. 345 w przecięciu poziomém podług linii *AB*. Piec ten składa się z dwóch cylindrów: zewnętrznego *a* z lanego żelaza i wewnętrznego *b* z grubéj blachy żelaznéj. Zewnętrzny cylinder stoi na czworograniastéj skrzynce na popiół (*cd*), opatrzonéj u wierzchu rusztem *e*. Wewnętrzny blaszany cylinder nie dochodzi do rusztu i zamyka się szczelnie przylegającą przykrywą *g*. Zewnętrzny cylinder zamyka się przykrywą *h*. Używając tego pieca wypełniamy blaszany cylinder kawałkami węgla brunatnego, następnie zamykamy oba cylindry pokrywami, a węgiel brunatny zapalamy w ognisku *i* przez otwór *k*. Spalanie materyjału opałowego odbywać się może tylko na ruszcie, przyczém przeciąg powietrza pomiędzy obydwoma cylindrami idzie do góry, a odchodzi rurą *l*. Węgiel brunatny zawarty w blaszanych cylindrach opada na ruszt w miarę jak palenie naprzód postępuje. Popiół zbierający się po pewnym czasie na ruszcie, któryby przerwał dalsze palenie, usuwamy za pomocą obracającego się krzyża *m* opatrzonego kilkoma prętami przechodzącémi pomiędzy sztaby rusztowe, a poruszający się z łatwością za pomocą rękojeści *n*, zewnątrz umieszczonéj. Rurą *o* odprowadzamy dym, jaki w górnéj części pieca zebrać się może. Piec taki pali się zwykle 48 godzin.

Fig. 344.

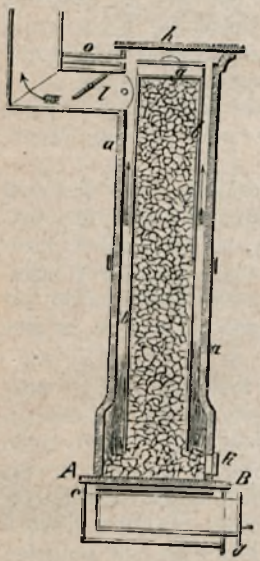
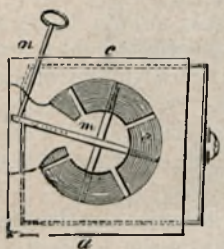


Fig. 345.



Ogrzéwanie powietrzem. Ogrzéwanie powietrzem jestto także pewnego rodzaju ogrzéwanie piecami, a różni się od zwyczajnego ogrzéwania za pomocą pieców tém tylko, że piec główny najczęściéj nie znajduje się tu w opalanéj przestrzeni ale w osobném miejscu, w komorze ogrzéwającéj, w któréj ogrzéwa się powietrze, a dopiéro następnie dochodzi kanałami do opalonych przestrzeni.

Ogrzéwanie powietrzem (wspólne ogrzéwanie—centralne ogrzéwanie) ma za cel, aby za pomocą pieca ogrzać o ile możności jednostajnie dużą przestrzeń albo naraz pewną ilość pokoi; nareszcie, aby ominąć potrzebę stawiania pieca w takich przestrzeniach, gdzie takowy dla pewnych przyczyn stać nie może. Są trzy różne sposoby ogrzéwania powietrzem, które właściwie różnią się tylko rodzajem przemiany powietrza w ogrzéwanéj przestrzeni:

a) zewnętrzne zimne powietrze wchodzi do opalającéj przestrzeni i wychodzi jako ogrzane kanałem do ogrzéwanéj przestrzeni; powietrze pokojowe w objętości odpowiadającéj objętości dochodzącego ogrzanego powietrza, uchodzi fugami drzwi i okien;

b) ogrzane powietrze pokojowe idzie napowrót kanałem do ogrzéwającéj komory, ogrzéwa się tam i wraca znowu do pokoju. Jeżeli sposób a) tém się odznacza, że zaopatruje pokój ciągle świeżém powietrzem, a tym sposobem bez przerwy pokój wentyluje, to sposobem b) oszczędza się znowu tę ilość ciepła, która ginie w piérwszym wypadku w skutek uchodzenia ogrzanego powietrza;

c) tak samo jak podług sposobu a), zewnętrzne zimne powietrze ogrzéwa się w przestrzeni ogrzewającéj i wchodzi do pokoju; powietrze pokojowe przechodzi jednak kanałem do ognia i służy do jego utrzymania. Sposób ten łączy korzyści sposobu a) i b), bo obok ciągłéj wentylacyi oszczędzamy także na materyjale opałowym.

Porównywając ostatni sposób z ogrzéwaniem pokoju za pomocą pokojowego pieca, opalanego z w n ę t r z a pokoju, widzimy, że drugi sposób ogrzéwania za pomocą cyrkulacyi powietrza, porównać można z ogrzéwaniem pokoju piecem z z e w n ą t r z pokoju opalanym.

Stosownie do przestrzeni opalania i miejsca gdzie się takowa znajduje, rozróżniamy d w o j a k i e ogrzéwanie powietrzem:

a) ogrzéwanie powietrzem za pomocą płaszczowego pieca,
b) ogrzéwanie powietrzem za pomocą komory ogrzéwającéj.

Piérwszy sposób zbliża się bardzo do zwyczajnego ogrzewania piecami, a różni się od niego tylko tém, że piec znajdujący się wewnątrz lub obok opalanéj przestrzeni, otoczony jest glinianym płaszczem, który wszędzie na 18—25 ctm. od pieca odstaje, od góry jest otwarty a u spodu blizko podłogi opatrzony otworami. Przez opalanie powietrze znajdujące się w przestrzeni pomiędzy piecem a płaszczem ogrzéwa się i wznosi się w górę, a na miejsce jego otworami znajdującémi się w dolnéj części płaszcza wchodzi zimne powietrze, które skoro ogrzane zostanie, znowu do góry podnosi się i t. d. i w ten sposób w bardzo krótkim czasie cała ilość powietrza w pokoju przejdzie przez przestrzeń między piecem a płaszczem i jednakowo będzie ogrzaną. Używając zaś zwyczajnych pieców, to często w blizkości pieca powietrze jest gorące a już w niewielkiéj odległości może być dokuczliwe zimno. Przy właściwém ogrzéwaniu powietrzem, za pomocą komory ogrzéwającéj, rozróżniamy najpiérw sklepioną komorę ogrzéwającą, w któréj ustawiony jest piec ogrzéwający. Komora ta powinna być wązką, aby ogrzane powietrze o ile możności gorące z komory wychodziło i nie miało czasu do oddania ciepła murom. Kanały odprowadzające ogrzane powietrze wychodzą z powały komory, kanał doprowadzający zimne powietrze występuje tuż nad podłogą komory. Piec ustawiony jest w oddaleniu 12—16 ctm. od bocznych ścian, sklepienie komory rozpięte jest dopiéro w odstępie 1—1,3 mtr. nad wierzchem pieca. Najważniejszą częścią pieców do ogrzéwania powietrzem jest sam piec. Doświadczenie okazało, że najlepsze piece są kształtu skrzynkowego. Skrzynka jest albo z lanego żelaza lub z grubéj blachy nitowanéj. Co się tyczy wielkości pieca, możemy powiedzieć, że 1 stopa kw. powierzchni mniéj więcéj 800—1000 st. sześc. ogrzać może. Inne urządzenie w ogrzéwaniu powietrzem jest następujące: kilka rur z lanego żelaza leżących jedna nad drugą i obok siebie, między sobą połączonych, umieszczamy w ten sposób w przestrzeni ogniowéj pieca, że do jednego końca dochodzi zimne, z drugiego zaś końca wychodzi ciepłe powietrze. Zwykle wpływa powietrze dolnym końcem, a wypływa górnym. Ponieważ ciepłe powietrze jako lżejsze stara się zawsze ujść do góry, a zimne jako cięższe opaść na dół, potrzeba przeto, aby ogrzéwająca komora znajdowała się niżéj od wszystkich, do ogrzéwania przeznaczonych przestrzeni; zatém jeżeli takowe przypadają na parterze, należy ją w piw-

nicy umieścić. Dla téj saméj przyczyny kanały odprowadzające ciepłe powietrze powinny iść o ile możności pionowo w górę. Otwory w pokoju, z których powietrze dopływa, umieszczają się najlepiéj blizko podłogi i opatrują w kratkę dla przepuszczania ciepłego powietrza. Oprócz tego kanały opatrzone są jeszcze zasuwką, aby je można było w danym razie całkowicie zamykać.

Uzasadnioną jest skarga, że powietrze pokojowe przy takiém ogrzéwaniu w porównaniu z powietrzem przy ogrzéwaniu za pomocą pieców jest suchsze, w ten bowiem sposób w opalanych przestrzeniach powietrze traci tę wilgoć, jaka człowiekowi do jego zdrowia jest potrzebną. Środki jakich zwykle używamy, aby zapobiedz suchości powietrza, są następujące: wstawiamy do pokoju miskę z wodą, najlepiéj w bliskości otworu, z którego ciepłe powietrze wchodzi, albo też w sam otwór, aby powietrze nasycało się tą wodą. Inni wkładają do kanału doprowadzającego ciepłe powietrze, gąbkę napojoną wodą. v. P e t t e n k o f e r dowiódł, że środki te są niedostateczne. Ogrzéwanie ciepłém powietrzem nie nadaje się zatém do zwyczajnych pokoi mieszkalnych, które odpowiednio do naszego klimatu, całą zimę ciepłém powietrzem muszą być ogrzéwane. Tam wprawdzie nie zaraz z początku zimy, ale z pewnością w środku, skoro ściany utraciły tyle wody, że jéj już ze świeżego powietrza (przez pochłanianie) zastąpić nie są w stanie, mieszkańcy skarżyć się będą na suchość atmosfery. Atoli przestrzenie rzadko ogrzéwane nadają się bardzo do ogrzéwania powietrza, również i takie lokale jak teatra, sale koncertowe, gdzie zgromadza się dużo osób, świeci dużo płomieni lub znajdują się inne źródła wytwarzające parę.

Kaloryfery. Sposób ogrzéwania powietrzem za pomocą t. z. k a l o r y f e r ó w (*Caloriferes*), zaprowadzony prawie powszechnie w Wielkiéj Brytanii, Ameryce północnéj i Rossyi, przyjmuje się od pewnego czasu i w Niemczech; mianowicie w gmachach publicznych, jeżeli mają duże sale (np. oba największe kościoły w Lipsku) lubo i w prywatnych mieszkaniach jest ono bardzo korzystném. Z pomiędzy sposobów ogrzéwania powietrzem, jakie dotąd istnieją, najwięcéj znanémi są: I. H. R e i n h a r d t a w Würzburgu, J o h a n n e s H a a g a w Augsburgu, F. K a u f m a n n a (dawniéj B o y e r & Co.) w Ludwigshafen nad Renem, B a c o n' a & P e r k i n s' a w Hamburgu. Niedawno R e i n h a r d t & S a m e t podali sposób, który im zrobił sławę. Ich kaloryfery znajdują się w podziemiu t. j. w suterenach i mają tak duże ogrzéwające powierzchnie i tak regulowaną cyrkulacyę, że ogień całkowicie zostaje wyzyskany, a dym do kanałów dojść nie może. Powietrze przeznaczone do ogrzania dochodzi z zewnątrz budynku i to z téj strony, z któréj jest najczystsze, a skoro się w kaloryferze ogrzało, dostaje się kanałami do ogrzéwanéj przestrzeni. Zasuwki ścienne dowolnego kształtu regulują dostęp ciepłego powietrza w ten sposób, że mimo zmieniania się zewnętrznego ciepła, w pokojach jednostajna temperatura jest utrzymaną. Otwory wypływowe odprowadzają szybko powietrze zepsute oddychaniem i t. p. Rynna, z któréj woda kroplami wycieka, odpowiednio z przyrządem połączona zaopatruje dopływające powietrze taką ilością pary wodnéj, jaka jest potrzebną do zdrowego i przyjemnego oddychania. Do tych korzyści w stosunku do ogrzéwania za pomocą pieców, przybywają jeszcze inne a mianowicie, że przy tém opalaniu zużywa się znacznie mniéj paliwa, unika się prochu i brudu, a nadto całe opalanie może tu prowadzić wygodnie jeden tylko człowiek. W sposobie ogrzéwania powietrzem, zaprowadzonym obecnie w wielu miejscach przez firmę B o y e r & Co. z Ludwigshafen (mianowicie w Bawaryi, np. w wielkiéj auli wszechnicy Mnichowskiéj, na dworcu centralnym w Würzburgu etc.), a który podobno pozwala na zużytkowanie do 75 proc. całéj ilości wyprodukowanego ciepła, ogrzéwające rury nie są z żelaznéj blachy, ale z lanego żelaza, wytopionego węglem drzewnym, o odpowiedniéj

grubości ścian, a przyrządy tak są urządzone, że żadna ich część nie rozżarza się do białości, a tylko zaledwie w najbardziéj nieznacznéj części ogrzéwać się mogą do czerwoności; skutkiem tego prawie nigdy naprawek nie potrzebują, a powietrze nie zanieczyszcza się nigdy wytworami spalenia. Aby rury przy małych średnicach jak największą ogrzéwającą przestrzeń przedstawiały, robią je o płasko-eliptycznem przecięciu tak, że na każdy kilogram w godzinie spalanego na godzinę przypada 2,5 mtr. kw. ogrzéwającéj płaszczyzny. Aby ciepło produktów spalenia dokładnie zużytkować, przepuszczamy je najpiérw przez wewnętrzny system rur; następnie skoro te produkta spalenia już znacznie oziębione zostały, przepuszczamy je przez zewnętrzne rury. W ten sposób zewnętrzne rury pochłoną dokładnie promieniste ciepło ogrzanych rur, a te oddają znowu to ciepło ogrzéwanemu powietrzu, które się z niémi styka. Zewnętrzne rury otoczone są murowaną osłoną, powleczoną gładką warstwą wapna: osłona ta ogrzéwa się tylko o tyle, że ciepła na zewnątrz przez promieniowanie nie tracimy; ciepło to nie udziela się ogrzéwanemu powietrzu. Produkta spalenia oziębiają się do tego stopnia, że wychodząc do komina mają zaledwo 100° C. Dym, jeżeli tylko nie użyto zupełnie złego paliwa, spala się prawie zupełnie i najczęściéj można tu bezpośrednio używać zwyczajnych kominów. Aby przy zwyczajném opalaniu powietrzem ominąć często bardzo słusznie zarzucaną nieprzyjemną i szkodliwą suchość, mięszamy ogrzane powietrze z parą wodną i to w tym stosunku, aby dziennie na każde 100 mtr. sześc. opalanéj przestrzeni przypadało 1,5—2 litr. wody zamienionéj w parę.

Ogrzéwanie za pomocą kanałów. Ogrzéwanie za pomocą kanałów polega na tém, że pod podłogą ogrzewanego lokalu przeprowadzamy w tę i ową stronę kanały; na jednym ich końcu znajduje się ognisko, na drugim zaś znajduje się komin tak, że gorące gazy spalenia przechodzą przez te kanały. Kanały rozprowadzone zygzakowato pod podłogą pokrytą kamiennemi płytami lub wypalonemi cegłami, ku dołowi są łukowo zagięte lub kształtu rynien i wymurowane. Zewnątrz otoczony jest kanał suchém murowiskiem. Ognisko umieszczone jest w blizko położonéj komorze w piwnicy lub w wykopanym dole. Komin wychodzi do góry z jednéj ściany bocznéj. Tym sposobem ogrzéwają dzisiaj najczęściéj cieplarnie (*Treibhäuser*), zresztą jednak rzadko bywa używanym, naraża bowiem bardzo łatwo na niebezpieczeństwo ognia.

Ogrzéwanie gorącą wodą. Czasami nie ogrzéwamy powietrza bezpośrednio, ale używamy w tym celu jakiegoś pośrednika, mianowicie wody, która mając wysokie ciepło gatunkowe, bardzo się do tego nadaje. Polegające na tém ogrzéwanie zowie się ogrzéwaniem gorącą wodą [1]). Przy tym sposobie rozchodzi się o to, aby naczynie napełnione gorącą wodą wstawić w ogrzaną przestrzeń i starać się o to, aby ciepło, które woda utraca, znowu nowém nastąpić. Rozróżniamy tu zwyczajne ogrzéwanie ciepłą wodą albo ogrzéwanie przy nizkiém ciśnieniu, gdzie wody nigdy po nad punkt wrzenia nie ogrzéwamy i właściwe ogrzéwanie gorącą wodą, czyli ogrzéwanie przy wysokiém ciśnieniu, o którém poniżéj pomówimy.

Ogrzéwanie o nizkiém ciśnieniu można przeprowadzić:

a) za pomocą krążenia przez zamknięty ogrzéwany kocioł lub

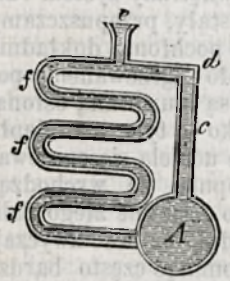
b) za pomocą krążenia lewarowego przy otwartém ogrzéwaném naczyniu.

---

[1]) 1 kilgr. wody o 100°, skoro oziębnie do 20°, wydziela 80 C., które mogą ogrzać 23 klgr. czyli 24,61 mtr. sześc. powietrza na 10°.

a) Ogrzéwając wodą pod nizkiém ciśnieniem według pierwszego sposobu, używamy dużego kotła napełnionego wodą, który szczelnie zaśrubowany być może; kocioł ten połączony jest z rurami dochodzącémi do ogrzéwanych przestrzeni, a następnie z rurami, które znowu do koła wracają. Fig. 346 przedstawia bardzo wyraźnie, w jaki sposób woda krąży. Wodę ogrzéwamy w kotle *A*, *c* jest rura, którą woda podnosi się z kotła, *df* ogrzéwająca rura wracająca wodę do kotła. Przez naczynie *e* napełniamy kocioł wodą, tędy uchodzi także powietrze, wydobywające się z ogrzéwanéj wody, daléj para wodna jaka skutkiem silnego ogrzéwania kotła utworzyć się może. Skoro woda podniesie się w rurze, a przytém ciepło swe po nad nią znajdującym się cząstkom cieczy udzieli, wpływa zimna woda z *ff* do kotła, ogrzéwa się w nim i wychodzi do góry. To krążenie trwa tak długo, dopóki jeszcze w rozmaitych częściach zachodzi różnica w ciepłocie; nigdy atoli nie przestanie, jeżeli tylko rura do góry idąca oziębia po drodze ciepłą wodę i w ten sposób utrzymuje ciągłą różnicę w cieple. Tracimy przytém małą ilość wody i dlatego otworem *e* umieszczonym w górnéj części rury, który zresztą czopem jest zatkany, od czasu do czasu doléwamy nieco wody. Ogrzéwając w ten sposób, liczymy 20—30 st. kw. powierzchni ogrzéwającéj na każde 100 st. sz. przestrzeni pokojowéj. Ogrzéwając ciepłą wodą powietrze w ogrzéwanéj przestrzeni, używamy t. z. pieców. Najczęściéj nadają im kształt słupa; piec taki składa się z prostopadłego cylindra 2—3 m. wysokiego a 0,3—0,7 mtr. szerokiego, cylinder ten zawiera pewną ilość rur dla powietrza dostępnych, umieszczonych równolegle do jego osi. Ogrzéwanie ciepłą wodą zaprowadzono w wielu publicznych i prywatnych domach w Lipsku, Berlinie i innych miastach Niemiec, jest ono bardzo wygodnym sposobem ogrzéwania. To ogrzéwanie w obec innych sposobów przedstawia wielkie korzyści, osiągamy bowiem jednostajne i łatwo regulować dające się ciepło, uchylamy się od wszelkiego dymu, sadzy i woni, nie narażamy się na niebezpieczeństwo ognia; palimy tylko raz na dzień i daleko od ogrzanéj przestrzeni, co pociąga za sobą małe koszta, a wentylacya z łatwością daje się urządzić.

Fig. 346.



b) Drugi sposób ogrzéwania za pomocą otwartych kotłów, gdzie zasada lewaru jest zastosowaną, jest t. z. Thermosiphon Fowlera, który w porównaniu z piérwszym sposobem przedstawia tę niekorzyść, że przy otwartym kotle tracimy nie małą ilość ciepła; że daléj chcąc zapobiedz, aby powietrze w górnéj części lewaru nie zbierało się, trzeba większego starania: że wreszcie otwór w rurze ograniczony być musi i to o tyle, o ile zależny jest od ciśnienia powietrza.

Inny sposób ogrzéwania gorącą wodą jest t. z. ogrzéwanie przy wysokiém ciśnieniu podane przez Perkinsa. Używamy przytém gorącéj wody, któréj temperatura dochodzi 150—200° C., a w miejscu jéj ogrzéwania nawet do 500° C. Przyrząd używany do tego ogrzewania składa się z rury bez końca, wszędzie zamkniętéj i wodą napełnionéj. Kocioł jest zbyteczny. Szósta część rury jest odpowiednio zwinięta i w piec wstawiona; pozostające $^5/_6$ téj rury ogrzéwa się krążeniem wody. Rury są z kutego żelaza, mają 1 cal średnicy w świetle, nadto wypróbowane są za pomocą hydraulicznych prass na ciśnienie 3000 funtów na 1 c. k. Wypada tu nadmienić, że w nowszych czasach używają do ogrzéwania wody ogrzanéj ciepłem ziemi; ciepłą wodę artezyjskich źródeł używają do ogrzéwania cieplarni, fabryk i t. p.; tak samo wodę gorących cieplic, np. w katolickim kościele miejskim w Szwabskich Cieplicach (Baden-Baden), gdzie używają wody ze sąsiednich źródeł.

Ogrzéwanie parą. Przy ogrzéwaniu parą wodną [1])—polegającém na zastosowaniu utajonego ciepła pary wodnéj—powierzchnie ogrzéwające, które swe ciepło ogrzéwanym przestrzeniom oddawać mają, ogrzéwają się parą wodną wytworzoną w kotle parowym. 1 kilgrm. pary wodnéj o 100° C. zawiera tyle ciepła, że niém może ogrzać 5,5 kilgr. wody od 0 do 100° C.

Przyrząd do ogrzéwania parą składa się z kotła parowego, z ogrzéwających rur i z rur, które zgęszczoną wodę napowrót do kotła lub na zewnątrz odprowadzają. Kocioł do przyrządu używanego do ogrzéwania parą, ma takie samo urządzenie, jak zwyczajny kocioł parowy. Ogrzéwające rury są z lanego żelaza; umieszczamy je albo poziomo albo nieco pochyło, aby zgęszczona woda odpływać mogła, albo wreszcie pionowo. Jeżeli wypadnie kilka pięter ogrzéwać, przeprowadzamy aż do najwyższego piętra rurę, z któréj do wszystkich pięter rozchodzą się rury przewodnie. Te przewodnie rury są u końców opatrzone wentylami otwierającémi się na zewnątrz, aby powietrze wypędzoném być mogło dopływającą parą; inaczéj powietrze to zbierałoby się u końców rur i stawiałoby aż do tego miejsca opór parze, tak że ta część rur pozostawałaby nieogrzaną. Skoro para przestanie wywiązywać się z kotła, a zatém skoro przez zgęszczenie pary powstanie próżnia, wówczas powinno wejść powietrze przez wentyl otwierający się do wnętrza rury. Ogrzéwanie parą nadaje się mianowicie tam, gdzie jedném ogniskiem w znacznéj odległości i w różnych kierunkach ogrzéwać przychodzi, np. w zabudowaniach fabrycznych, gdzie znajdują się obszerne sale robocze i t. p. Ogrzéwanie to w obec ogrzéwania powietrzem jest o tyle korzystniejszém, że przewodnie rury pod podłogę przeprowadzamy, rury te mogą się dotykać przedmiotów, a niebezpieczeństwo ognia nie zachodzi; stoi zaś o tyle wyżéj od ogrzéwania ciepłą wodą, że parę prowadzić można aż do znacznych wysokości, a ciśnienie w kotle nie wzrasta. W fabrykach, które pracują maszynami o wysokiém ciśnieniu, ogrzéwanie parą nadaje się bardzo, bo w takim razie to ogrzéwanie prawie żadnych kosztów za sobą nie pociąga.

Połączenie ogrzéwania parą z ogrzéwaniem wodą. W nowszych czasach powstała myśl połączenia ogrzéwania parą z ogrzéwaniem za pomocą wody, tym sposobem z jednego ogniska można ogrzéwać daleko rozłożone naczynia napełnione wodą, których bezpośrednio z sobą połączyć nie można. Tylko w ten sposób może być możliwém, aby pyrotechnika tak ważne zadanie wspólnego ogrzéwania mogła rozwiązać, t. j. aby podobnie jak przy oświetlaniu, centralném ogrzéwaniem szereg zamieszkałych budynków w zadawalniający sposób można było ogrzéwać.

Ogrzéwanie gazem. Ogrzéwanie gazem. Odkąd w nowszych czasach oświetlanie gazem z węgli kamiennych i gazem z drzewa tak obszernie rozpowszechnioném zostało, a cena gazu do oświetlania coraz więcéj spada, pomyślano nad zastosowaniem gazu do ogrzéwania. Już dawniéj, tu i owdzie ogrzéwano gazem, powszechniéj zaprowadzono to ogrzéwanie dopiéro w niektórych angielskich fabrykach, które wyrabiają gaz, jako uboczny produkt i to w takiéj ilości, że takowa na oświetlenie i ogrzanie budynków fabrycznych wystarcza.

Ogrzéwanie gazem zaprowadzono powoli także w prywatnych domach, tu bowiem odznacza się ono prędkim i pewnym skutkiem, wygodą i czystością. Zastosowanie płomienia gazowego do ogrzéwania przyrządów do gotowania wkrótce upadło i to z tego powodu, że płomień gazowy dotykając się ciał zimnych kopci,

---

[1]) O ogrzéwaniu wodą i parą na wiedeńskiéj wystawie światowéj w r. 1873, napisał H. Meidinger obszerne sprawozdanie. Porówn. Amtl. Bericht über die Wiener Weltausstellung. Braunschweig 1875, Bd. III, Abtheil. 2. p. 309.

przezco zanieczyszcza naczynia, a nadto jego siła ogrzéwania jest za małą. Inżynier Elsner w Berlinie usunął tę niedogodność w ten sposób, że gaz, zanim spalony zostanie, mięsza z powietrzem. Doprowadzając powietrze do gazu, zanim takowy spalony zostanie, dostarczamy tlenu potrzebnego do spalania węgla, a mięszanina gazowa spala się wówczas nieświecącym ale zarazem i nie kopcącym płomieniem [1]). Piece gazowe służące do ogrzéwania pokoi, mogą być w rozmaitych wymiarach wyrabiane; są ruchome i dlatego można je wszędzie umieszczać; zbyteczne są przy nich kominy, któremi przy innych piecach znaczna część ciepła bezużytecznie uchodzi. Piece gazowe ogrzéwają pokoje bardzo szybko, dlatego też ten sposób ogrzéwania nadaje się szczególniéj dla publicznych lokalów, gdzie chodzi o szybkie wywołanie krótko trwającego ciepła, jak np. w kościołach; dlatego też w Berlinie w kilku kościołach i innych publicznych gmachach przeprowadzono w tym celu doświadczenia i osiągnięto pomyślne rezultaty. W ogólności 1 mtr. sześc. gazu wystarcza, aby ciepłotę w 200 mtr. sześc. przestrzeni podwyższyć o 12° C.; $^1/_5$ téj ilości gazu spalana na godzinę wystarcza, aby już raz osiągniętą ciepłotę, daléj stale utrzymać. Wobec wysokich cen gazu, jakie w Niemczech jeszcze dzisiaj istnieją, nie można nawet myśléć o tém, aby opalanie gazem współzawodniczyło z innémi sposobami ogrzéwania. Atoli niemal pewném jest, że w przyszłości do ogrzéwania pokoi będziemy mogli używać generatorowe gazy i gaz wodny, a w obec szczególnie korzystnych miejscowych warunków może także i gaz z nafty (obacz str. 963). Do technicznych celów generatorowe gazy (ob. str. 973) mają obecnie obszerne zastosowanie.

Ogrzéwanie bez zwyczajnych materyjałów opałowych.

Wiemy już oddawna, że t. z. utajone ciepło (dawnych fizyków) ciał, które przez tarcie lub uderzenie uwolnione być może, stanowi niewyczerpane źródło ciepła [2]). Skoro mechaniczną siłę odpowiadającą wytworzonemu ciepłu dość tanio wywołać można, zatém jest możliwość, iż przez przemianę pracy będziemy mogli wyrabiać ciepło w nieograniczonéj ilości.

Wielkie wrażenie wywołał przyrząd zbudowany w nowszych czasach przez Beaumonta i Mayera, służący do wywołania ciepła przez tarcie. Przyrząd ten służy nadto do tego, aby stracone siły, jak np. nieużywane wodospady, wiatr i t. d. spożytkować w ten sposób, iż wewnątrz kotła parowego napełnionego w części wodą, wytwarza się parę za pomocą tarcia stożkowego drewnianego wału w metalowym kawałku o odpowiedniém stożkowém zagłębieniu. Prawo utrzymania siły tłumaczy nam, że para wytworzona tym przyrządem, jako siła czynna nie może być użytą, gdyż siły takiéj potrzeba już do tego, aby ten przyrząd w ruch wprowadzić a zatém siła, jaką ten przyrząd wytwarza, musi być koniecznie mniejszą od piérwotnéj siły [3]). Inny przyrząd wytwarzający ciepło bez użycia materyjału opałowego, polega na wytwarzaniu ciepła ściśnieniem powietrza za pomocą zagęszczającéj pompy. Arzbecher przedstawił ten przyrząd do ogrzéwania. Do poruszania pompy powietrznéj możnaby użyć jakiéjkolwiek mechanicznéj siły, która pozwala na poboczne jéj zużytkowanie. Ale i tutaj należy pa-

---

[1]) Karol Knapp (1870) dowiódł tymczasem, że nietylko samo nieświecenie płomienia gazowego (o wewnętrznym dopływie powietrza) przyczynia się do dokładnego spalenia. Właściwéj przyczyny należy szukać w rozcieńczeniu gazu, sprowadzonem przez dopływ powietrza.

[2]) Porówn. doświadczenia Rumforda z r. 1798 w J. Tyndall: „Die Wärme betrachtet als eine Art der Bewegung" Braunschweig 1867, str. 15 i 71.

[3]) Doświadczenia generała Morin okazały, że potrzeba ruchowéj pracy 21 koni, aby powyższym przyrządem wytworzyć parę odpowiadającą sile jednego konia!

miętać, że wytworzone ciepło jest tylko przemienioną siłą (= pracą). Ponieważ (obacz str. 938) jednéj jednostce ciepła odpowiada mechaniczny równoważnik 424 kilgr. mtr., przeto siła jednego konia musiałaby 10 godzin pracować, aby wywołała działanie odpowiadające 1 kilgr. węgla kamiennego. Ciepło wywiązujące się podczas gnicia nawozu stajennego, używają do ogrzéwania cieplarni. Pod wysoką ścianą ustawia się mniéj więcéj 2 mtr. wysoką kupę nawozu zmięszanego z opadłemi liśćmi, w dolną część téj kupy wkłada się nieco pochyło kilka blaszanych rur otwartych z obu końców. Rury te ogrzéwają się a powietrze krąży w nich i już ogrzane jednym końcem wychodzi na zewnątrz.

b) *Opalanie kotłów.*

Ogólne pojęcie. Tylko z małemi wyjątkami, bo zresztą zawsze ogrzéwamy kotły w murowanych piecach, przyczém musimy się o to starać, aby piece te tak zbudowane były, aby jak najwięcéj zaoszczędzać na paliwie. Ponieważ przy opalaniu kotła silne ogrzéwanie wywołać musimy, potrzeba przeto niezbędnie rusztu i popielnika, bo inaczéj nie moglibyśmy osiągnąć dokładnego spalenia. Ruszt składa się z równolegle leżących sztab z kutego lub lanego żelaza, których grubość zależy od ich długości, od odstępów między pojedyńczemi prętami i od grubości kawałków paliwa; odstępy między pojedyńczemi prętami powinny przepuszczać popiół. Doświadczenie poucza, że summa odstępów między pojedyńczemi prętami tylko $^1/_4$ całéj powierzchni rusztu wynosić powinna. Duże ruszta są o tyle lepsze od małych, że przeciąg powietrza przechodzącego przez paliwo wolniéj przepływa, ruszta nie tak łatwo zapychają się i nie potrzeba tak często podpalać i oszczędza się pracę. Mniejsze ruszta mają w obec dużych tę wyższość, że spalanie odbywa się żywiéj i dokładniéj, tutaj daleko mniejsza ilość powietrza uchodzi spaleniu. Przy rusztach służących do opalania drzewem, powierzchnia rusztu może być przynajmniéj dwa razy mniejszą aniżeli przy opalaniu węglem kamiennym, bo popiół drzewny nie zatyka otworów rusztu. Według Ed. Köchlina, do spalenia 350 kilgrm. starego dębowego drzewa w przeciągu 1-éj godziny, 1 mtr. kw. powierzchni rusztu powinien mieć $^1/_4$ (téj powierzchni) otworów między rusztowémi prętami i to ma być najkorzystniejszy stosunek. Ruszta używane do opalania drzewem są cztery razy mniejsze od rusztów służących do opalania węglem kamiennym.

Przestrzeń ogniowa pomiędzy dnem ogniska, rusztem a kotłem powinna być dostatecznie obszerną, aby mogła objąć potrzebną ilość paliwa, a płomień dokładnie mógł się rozwinąć. Materyjału opałowego podkładamy potrzebną ilość; jeżeli zamało podłożymy, to znaczna część wstępującego powietrza uchodzi nie biorąc udziału w spaleniu; daléj, gdy często zachodzi potrzeba poruszania ognia, to za otwarciem drzwiczek, wstępuje zimne powietrze, które obniżając ciepłotę pod kotłem, tworzy dym, a tym sposobem ponosimy stratę ciepła. Przy używaniu zaś zawiele paliwa, to powietrze z trudnością przechodzi, spalenie odbywa się wolno i niedokładnie. Jeżeli przestrzeń ogniowa jest zanizką, to ogień przygłusza się, palenie odbywa się niedokładnie, a dym wydziela się obficie; jeżeli zaś ta przestrzeń jest zawysoką, to na kocioł działa przeważnie tylko promieniste ciepło, a zatém dużo ciepła ginie. Drzwiczki zamykające otwór ożogowy muszą być tak szerokie, aby ruszta dokładnie przejrzeć i tak wysokie, aby z łatwością podpalać było można. Drzwiczki te powinny się szczelnie zamykać, aby powietrze przez rysy i fugi nie dochodziło, bo obniżałoby ciepłotę, a wytwarzający się dym przyczyniałby się ciągle do utraty ciepła.

Ogniska dym spożywające. Opisawszy zwyczajne opalanie kotłów, rzecz należącą właściwie do nauki o maszynie parowéj, przechodzimy do o g n i s k s p o ż y w a j ą c y c h d y m. Oddawna postawiono sobie za zadanie budować ogniska dym spożywające, a lubo zadanie to dotąd nie jest jeszcze zupełnie rozwiązane, to zawsze ma ono na celu, aby nietylko ominąć niedogodność dymu, który dla okolicy, gdzie istnieje dużo fabryk może być bardzo szkodliwy i nieznośny, ale zmierza i do tego, aby zaoszczędzić na materyjale opałowym [1]) i zyskać siłę opałową (przyrządy spożywające dym przynoszą po części i tę ekonomiczną korzyść, że przestrzenie ogrzéwane nie podlegając okopceniu, dłużéj przewodzą ciepło, czyli że są trwalsze). Wrzucając świeże węgle kamienne do ognia żywo palącego się węgla kamiennego, wytwarza się nagle taka ilość palnych gazów i par zawierających wiele węgla (benzol, toluol, fenol, antracen, naftalin, parafina i t. p.), że tlen powietrza znajdującego się w przestrzeni ogniowéj, najczęściéj do dokładnego ich spalenia nie wystarcza. Stosunkowo zimne ściany kotła parowego i zimne powietrze, dochodzące podczas dorzucania, oziębiają produkta spalenia; tylko wodór tych związków spala się w części, a węgiel wydziela się pod postacią sadzy. Urządzenia służące do spożywania dymu polegają na różnych zasadach; między innémi np. a) osobnym kanałem powietrznym, którego wylot znajduje się tuż za rusztem, doprowadzamy do płomienia strumień zimnego i ciepłego powietrza; b) dwa obok siebie umieszczone ogniska, naprzemian ładowane świeżym węglem, łączymy w ten sposób ze sobą, że dym jednego ogniska ściśle styka się z żywo palącym się ogniem drugiego ogniska i tym sposobem spala się; c) świeże węgle wrzucamy na przodek rusztu, aby dym przechodził przez tylną część rusztu, gdzie paliwo znajduje się w pełnym żarze; d) świeży materyjał opałowy namierzamy do ognia będącego w pełnym żarze za pomocą właściwego przyrządu, który dorzuca węgiel nie peryodycznie większemi ilościami, lecz w rozdrobnionym stanie powoli i to ciągle bez przerwy; e) aby doprowadzić dostateczną ilość powietrza, któréjby tlen wystarczył do dokładnego spalenia paliwa, t. j. aby osiągnąć potrzebny przeciąg, budujemy dotąd zwykle wysokie kominy, bo im wyższy jest komin, tém większa zachodzi różnica w gatunkowych ciężarach wewnątrz i zewnątrz komina i dla wyrównania tych różnic musi powstawać tém silniejszy przeciąg; jednak ten sposób pociąga za sobą znaczne zwiększenie kosztów nakładowych. Im większy przeciąg w ten sposób osiągamy, tém więcéj tracimy ciepła. Ponieważ różnice temperatury są przyczyną dopływu powietrza, dlatego L. G a l l starał się zadość uczynić temu warunkowi za pomocą stałéj wysokiéj ciepłoty w przestrzeni ogniowéj. Niekorzyści wypływające z obecności siarki w węglu kamiennym, nawet przy najlepszém urządzeniu ognisk, nie dadzą się niestety usunąć; a nawet im dokładniéj paliwo się spala, tém pewniéj uchodzi siarka w powietrze, jako kwas siarkawy [2]).

Z pomiędzy więcéj znanych urządzeń, spożywających dym lub zapobiegających tworzeniu się dymu lub wreszcie takich, które powstały dym oddalają mechanicznym sposobem (np. przez mycie), wspominamy o następujących:

---

[1]) Doświadczenia przeprowadzone w Anglii okazały, że 1 tonn (= 20 cntr.) węgla kamiennego, przy zwyczajném paleniu dostarcza 25 funtów sadzy, które przedstawiają siłę opałową $^4/_5$ węgla. Strata na sile opałowéj, skutkiem uprowadzonego węgla, wynosi według tego $^1/_{112}$ albo niecały 1%.

[2]) Te ogromne niekorzyści, jakie obecność siarki w węglu kamiennym, przy użyciu jego jako paliwa, za sobą pociąga, przedstawia R. A n g u s S m i t h w „Alkali Act“ z roku 1873. Przedstawia on, że w Manchester obecność kwasu siarkawego w powietrzu, zabija całą roślinność. Porówn. „Chemic News" 1874 XXXI; N° 788, str. 6.

1. Mechaniczne usunięcie dymu przez mycie gazów ogniowych. W Anglii, mianowicie w chemicznych fabrykach w Newcastle zaprowadzono urządzenia mające na celu przemycie dymu wychodzącego z ognisk, zanim tenże do komina ujdzie. Wszystkie dym spożywające ogniska jednéj fabryki łączymy z jednym kominem za pomocą obszernych i długich murowanych kanałów.

Kanał ten ma szereg kolan w pionowéj płaszczyźnie, tak że dopływ gazu, zmięszanego z sadzą, zanim dojdzie do komina, kilkakrotnie na dół i do góry, jakby przez szereg lewarów, przechodzić musi. Każde na dół idące ramie ogniska zamknięte jest w górnéj swéj części za pomocą talérzyków z brzegami; talérzyki te mają różną wysokość: metalowe dno talérzyków opatrzone jest małemi otworami podobnie jak sito lub poléwaczka. Przez te otwory wpada woda do środka dymu, woda wpadająca jak deszcz nie utrudnia przeciągu, ale owszem ułatwia go, bo wpada w tym samym kierunku, w jakim się gaz porusza. Wszystkie stałe cząstki unoszone przez gazy, przez to kilkakrotne płukanie zostają wydzielone i zbierają się jako sadza na wodzie na dnie kanału, zkąd po pewnym czasie ją wyjmujemy. Jean w Paryżu myje dym w inny nieco sposób: dym i gazy wypływają tu z ostatniego kanału kotła w podziemny kanał, prowadzący aż do komina, którego dno kilka cntm. wysoko pokryte jest wodą. Kanał ten zowie się hydraulicznym kanałem. Parę uchodzącą z maszyny parowéj doprowadzamy aż do tego kanału, gdzie za pomocą strumienia zimnéj wody po większéj części zgęszczoną zostaje: ta woda spada jako deszcz w przeciwnym kierunku dochodzącéj pary. Nieco daléj w kanale znajduje się mięszadło (*Rührer*) w postaci skrzydłowego koła (wodnego, *Schaufelrades*), którego skrzydła dotykają się powierzchni wody, a nie zagłębiają się w niéj; krawędzie skrzydeł są opatrzone u góry wachlarzowatémi pęzlami, które zanurzając się w wodę, zabierają ją, podnoszą i znowu wyrzucają, przezco ta spada w postaci drobnych kropli. Woda w hydraulicznym kanale ogrzéwa się w skutek tego i służy, skoro ją przesączono, do zasilania kotłów parowych.

Zdaje się, że mycie dymu ołowianego, zaprowadzone dawniéj w angielskich hutach ołowianych służyło jako wzór do mycia dymu, które, pomijając już nie tanie urządzenia i potrzebną siłę poruszającą, tém mniéj zalecamy, iż w najkorzystniejszym razie, tylko stałe ciała zawarte w dymie, jak sadza i popiół zatrzymane zostają, a wonieiące ciała uchodzą. Nierównie korzystniéj używamy:

2. Ulepszonych rusztów, do których zaliczamy: a) nieruchome i b) ruchome ruszta.

Ruszt schodowy. Pomiędzy nieruchomemi rusztami zasługuje na wspomnienie ruszt schodowy (*Treppenrost*) i ruszt szczeblowy (*Etagenrost*). Piérwszy zaprowadzony najpiérw przez francuzkich techników, podług pomysłu polskiego inżyniera w austryjackich hutach, składa się z kilku schodów utworzonych z rusztowych sztab; schody te powinny być dostępne dla ożogu wprowadzanego przez popielnik. Gorąco ognia na niższych schodach koksuje nieco materyjał opałowy na górnych schodach i dopiéro gdy paliwo utraci w części swe gazy, strącamy go na niższe schody, aby go na górnych świéżym zastąpić. Powietrze wstępuje przy tym ruszcie nietylko przez otwory między sztabami rusztowemi, ale także po części bokami, po części także przez ogień, co w części przyczynia się do zapalania ciał lotnych. Spiekające się węgle i węgle tworzące łatwo żużel nie nadają się do schodowych rusztów, za to bardzo dobrze można tu używać miału węglowego, odpadków torfu, trocin i t. p. Longride i Mash (1866 r.) używają zamiast żelaznych rusztowych sztab, kloców lub płyt z ogniotrwałéj glinki, które opatrzone są żłobkowanémi otworami lub których ze-

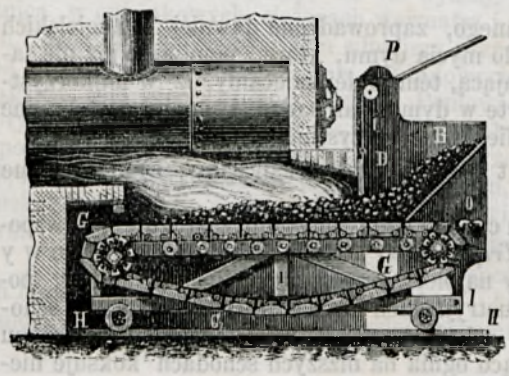
wnętrzna powierzchnia tak jest urządzoną, że skoro złożymy kilka takich kloców, powstaną kanały, przez które dochodzi powietrze do paliwa. Zupełnie inaczéj urządzony jest ruszt (używany od r. 1866), pomysłu E. Langen'a.

Ruszt piętrowy. Ruszt piętrowy E. Langena odróżnia się tém od innych urządzeń ogniowych, że tutaj świéży materyjał opałowy wrzucamy nie tak jak w leżącym ruszcie, na palącą się warstwę węgla, ale pod nią na ruszt. W tym celu ruszt nachylony pod kątem 28° podzielony jest na kilka pięter w ten sposób, że między każdém piętrem, wzdłuż szerokości rusztu pozostaje 12 ctm. wysokie wolne miejsce, przez które świéże węgle na ruszt wkładamy. Destylacyja gazów odbywa się zatém bez przerwy pod ciągłym dostępem powietrza z dołu, a taka mięszanina gazu i powietrza zmuszoną jest przechodzić przez warstwę po nad nią leżącego węgla, gdzie napotyka ciepło potrzebne do spalenia się. Zatém dopełnione są wszystkie warunki, aby spalenie odbyło się w sposób najprostszy, o ile możności bez dymu i bez pomocy jakichkolwiek metalicznych przyrządów. Ponieważ bezpośrednio na powierzchni rusztu znajdują się tylko świéże węgle, przeto ruszt pozostaje zawsze chłodny, a tym sposobem zabezpieczony jest od zużycia i zatopienia żużlem.

Ruchome ruszta. Ruchome ruszta mają głównie na celu zastąpienie ręcznego dokładania paliwa przez mechaniczne. Z używanych do tego przyrządów dwa są najwięcéj rozpowszechnione, mianowicie ruszt łańcuchowy i ruszt obracający się.

Ruszt łańcuchowy. Ruszt łańcuchowy Juckes'a (we Francyi zowią go rusztem Tailfer'a czy też Taillefer'a) mimo całéj swéj skomplikowanéj i kosztownéj konstrukcyi, znalazł w praktyce zastosowanie. Składa się, jak fig. 347 przedstawia, z dwóch ogniwowych łańcuchów bez końca (*GG*) o płaskich ogniwach, które posuwają się po ośmioramiennych walcach poruszanych maszyną.

Fig. 347.



Pomiędzy temi łańcuchami wstawione są w podłuż sztaby rusztowe tak, że cały ruszt przedstawia się jak szeroka wstążka bez końca. Odstęp obu walców stanowi długość rusztu: wprowadzając te walce w obrot przy *O*, wprowadza się cały ruszt w bezustanny ruch z szybkością 27—30 milimetrów na minutę. W ten sposób dochodzi ciągle do ognia materyjał opałowy sypany do lejka *B*. Grubość warstwy paliwa oznaczamy przedzielającą ścianą *D*, która za pomocą drążka umieszczonego przy *p* wyżéj lub niżéj może być ustawioną. Łańcuch wraz z prowadzącémi walcami spoczywa na wozie *I*, który na kółkowéj kolei *HH* może być wtoczony i wywieziony. Szybkość z jaką ruszt ma się posuwać stosujemy tak, żeby na jeden koniec rusztu świéżo spadający węgiel spalił się w drodze, zanim przejdzie do drugiego końca, gdzie skoro ruszt daléj będzie się posuwać, sam spada. Atoli wypadek ten nie zawsze zachodzi, zależy to od wielkości i jakości węgla; zresztą pewna część węgla zawsze odpada, po części dlatego, że po jednym boku rusztu paliwo spala się zawsze inaczéj jak po drugim, po części nareszcie i dlatego, że skomplikowany ten przyrząd wymaga dużo pracy i często ulega zepsuciu. Dlatego też w wielu miej-

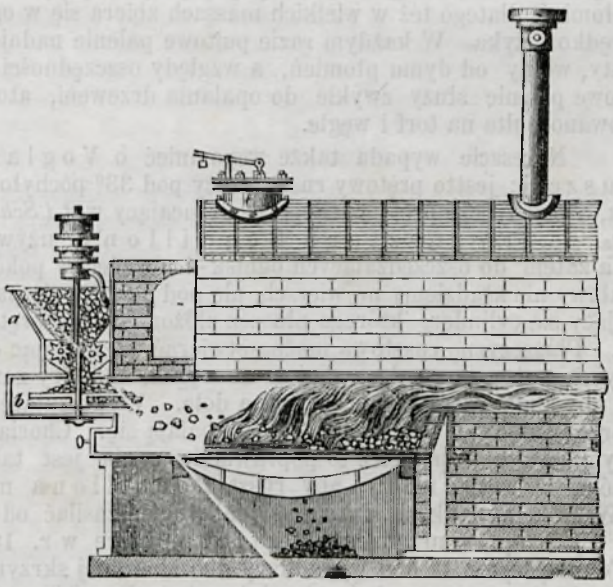
scach gdzie był w użyciu, znowu go zarzucono, chociaż dawał tak mało dymu, jak przy dobrze prowadzonym z góry zasilanym ogniu.

Obracający się ruszt. Collier'a obracający się ruszt dąży do tego samego celu, co ruszt łańcuchowy. Tu zamiast rusztu obraca się pod kotłem okrągła płyta poprzerywana podobnie jak ruszt. Z jednego miejsca przez szparę idącą w kierunku promienia, sypiemy powoli i oszczędnie paliwo tak, aby za każdym obiegiem rusztu wszystkie jego części jednakowo pokryte były. Jakkolwiek przyrządem tym dużo paliwa zaoszczędzamy, zachodzi przecież ta okoliczność, że poruszające części leżą w popielniku, a silne tarcie na okręgu płyty wymaga dużo siły i dlatego to urządzenie mało jest rozpowszechnioném.

Ulepszone doprowadzanie paliwa. Ulepszone doprowadzanie materyjału opałowego. Z pomiędzy niezliczonéj ilości urządzeń tego rodzaju, podajemy tylko lepsze i więcéj używane.

Urządzenie wykonane w r. 1823 przez Collier'a. Z leja spadają bez przerwy węgle na dwa poziome zgniatające walce, których powierzchnie opatrzone są kolcami. Rozdrobnione węgle spadają ztąd na dwa koliste miotacze leżące w jednéj poziomeéj płaszczyźnie; miotacze poruszają się równocześnie w dwóch przeciwnych sobie kierunkach. Każdy miotacz ma sześć trapezoidowych łopat i obraca się 200 razy na minutę. Ognisko ma stały ruszt. Do obracania mechanizmu

Fig. 348.



potrzeba było siły ½ konia. Podobne mechaniczne urządzenie do dorzucania węgla podał Stanley. Urzędzenia tego używają wielokrotnie z wielkim skutkiem do opalania kotłów parowych. Przed otworem do zapalania (fig. 348) znajduje się lejek *a*, w którym umieszczone są dwa walce opatrzone zębami; walce rozbijają węgle, nadto przepuszczają je wolno przez siebie. Rozdrobnione węgle wpadają na miotacz czyli dystrybutor *b*, a ten rozrzuca wpadające węgle w ten sposób, że rozdziela je jednakowo na całą powierzchnię rusztu. Jakkolwiek urządze-

nie to niezupełnie jest dokładném, przedstawia bowiem tę niedogodność, że palacz nie może ogniem kierować, nie może dowolnie silniéj lub słabiéj palić, to i tak przewyższa ono wiele innych urządzeń pod względem spożywania dymu; atoli żałować należy, że przyrząd ten poruszać można tylko za pomocą maszyny parowéj.

Pultowe palenie. Tu należą także pultowe palenia (zaprowadzone przez Wedgewooda do opalania pieców porcelanowych) cechujące się tém, że powietrze przechodzi przez ruszta nie z dołu do góry, ale z góry na dół. Tutaj ruszta są najczęściéj pochylone od tyłu ku przodowi, drzwiczki ogniowe mające duże rozmiary, są zawsze otwarte, podczas gdy drzwi popielnika muszą być zamknięte. Przy tém opalaniu przechodzi płomień najpiérw przez ruszt, a ztąd zostaje daléj zużytkowany. Przeto i tutaj czynimy zadość wszelkim warunkom dokładnego spalenia, bo chociaż paliwo z góry nakładamy, to przecież to „z góry" ze względu na kierunek gazu, leży na dole, bo czyste dopływające powietrze spotyka się pierwej z dorzuconém paliwem, aniżeli z już się palącém; promieniste ciepło warstwy ogniowéj wywiązuje gazy, te mięszając się z powietrzem dochodzą do ognia, a przechodząc całkowicie przez ogień, dobrze się spalają. Lubo palenie to żadnego nie daje dymu, ma ono przecież pewne wady. Najpiérw tracimy przytém prawie zupełnie promieniste ciepło ogniska, bo żywo paląca się płaszczyzna zwrócona jest ku dołowi, a nadto w tym razie zachodzi trudność w sporządzeniu ogniotrwałych rusztów, bo biało żarzący się płomień dotykając się ciągle rusztów, niszczy je. Wreszcie i to jest bardzo niedogodne, że popiół porywany pędzi w tym samym kierunku co płomień; dlatego téż w wielkich massach zbiera się w ogniowych kanałach, które prędko zatyka. W każdym razie pultowe palenie nadaje się tam, gdzie chodzi o czysty, wolny od dymu płomień, a względy oszczędności na bok ustąpić muszą. Pultowe palenie służy zwykle do opalania drzewem, atoli w nowszych czasach zbudowano pulta na torf i węgle.

Vogla trzęsący ruszt. Nareszcie wypada także wspomnieć o Vogla trzęsącym ruszcie: jestto prętowy ruszt leżący pod 33° pochyło, węgiel dorzuca się przez lejek, a pojedyńcze pręty wstrząsa podrzucający wał (*Schlagwelle*).

Ruszt Boquillon'a. Przy rusztach Boquillon'a używanych do małych ognisk, a zatém do oszczędzających ognisk i do pieców pokojowych, świeży materyjał opałowy nie kładziemy na wierzch, ale pod żarzące się paliwo. Poziomo leżący obracający się cylinder, którego płaszcz złożony jest z prętów rusztowych, stanowi ruszt. Płaszczyznę rusztową można otwierać; rozniecając ogień, zrzucamy świeży materyjał opałowy na palący się jeszcze węgiel, cylindry zamykamy i obracamy je tak, aby zimne węgle znalazły się na dole. Wywiązujące się gazy muszą przechodzić przez palącą się warstwę węgla i spalają się. Chociaż tutaj dym zupełnie spożytym zostaje, to przecież to poprawianie ognia jest tak skomplikowaném i mozolném, iż wątpić należy, aby ruszt Boquillona mógł się rozpowszechnić. W wielu wypadkach starano się aby ogień zasilać od dołu ku górze,

Przyrządy Cutlera i George'a. jak np. w urządzeniu Cutlera, które w r. 1854 Arnott ulepszył. W obu wypadkach dno blaszanéj skrzynki napełnionéj węglami podnosimy za pomocą łańcucha lub zębatych prętów, przyczém pogrzebacz służy za dźwignię. Skoro paliwo zużyte zostało, dno skrzynki węglowéj wstawiamy w pierwotne położenie, a skrzynkę napełniamy świeżym materyjałem opałowym, co w 24-ch godzinach dwa razy odbyć się powinno. W urządzeniu Georgea wyprowadzamy paliwo za pomocą śruby z dołu na kolisty, prawie lejkowaty ruszt.

Fig. 349.



Ruszt Fletschera.

W najnowszych czasach (1873 r.) używają wielokrotnie amerykańskiego patentowanego rusztu ogniowego A. C. Fletschera (fig. 349). Ruszt ten jest właściwie w ten sposób urządzony, że powietrze przez cały ruszt wolno krążyć może, tym sposobem węgiel dokładniéj się spala, a tém samém przy zaoszczędzeniu około 20% węgla, para prędzéj wytworzoną zostaje, jak przy innych rusztach. Ustawiczne oziębianie powierzchni zapobiega zawieszaniu się żużlu i dlatego pręty rusztowe nie niszczą się tak prędko, mogą być łatwo oczyszczone, nie skrzywią się a tylko nieco rozciągają się.

Przyrządy o nierównem zasilaniu rusztu.

4. Pomiędzy urządzeniami, które przez nierówne zasilanie rusztu zapobiegają tworzeniu się dymu, obmyślane przez Duméry'ego w r. 1855, zajmuje piérwsze miejsce. Różni się ono od przyrządów Cutlera i Georgea, bo tu nie podnosimy węgla z dołu, ale wsuwamy go pod żar z obu boków rusztu. W tym celu ruszt wygięty jest w górę i podnosi się w środku tworząc niejako siodło ciągnące się w kierunku całego długiego boku; siłą zewnątrz działającą posuwamy paliwo ku rusztowi tak, że najpiérw dochodzi ono do pręta rusztowego leżącego u samego spodu, późniéj zaś posuwa się daléj po wypukłéj płaszczyźnie rusztu. Skoro ruszt pokryje się ogniem, daléj posuwane paliwo wsuwa się pomiędzy ruszt a palącą się massę, a i dalsze opalanie postępuje już od dołu. Tę samą myśl, którą się Duméry kierował, zastosował już w r. 1785 Watt w pochyłym ruszcie.

I. Tenbrinck kładzie pochyło ruszta i płyty, tak że węgle zsuwają się prawie same. Pochylone ruszta przedstawiają tę wielką korzyść, że dolna część rusztu zapełniona jest zawsze żarzącym się skoksowanym węglem, przez co świeże powietrze wstępuje do ogniowéj puszki. To powietrze stykając się z ogniem, ogrzéwa się tak wysoko, że spala lotne węglowodory, któreby zresztą nie spaliły się w górnéj części rusztu. Ruszt Corbina nie jest pochylony, ale podzielony na dwie połowy połączone ze sobą wsuniętą pomiędzy nie jednolitą płytą z gliny.

Piérwszą, pożądanym skutkiem uwieńczoną próbę spalenia dymu przez zapalanie go ogniem, przeprowadził niezawodnie Fairbairn w r. 1837 swoim podwójnym rusztem. Ognisko ma dwa ruszta i dwoje drzwiczek. Ruszta przedzielone są przegrodą z ogniotrwałych cegieł idącą w głąb' ogrzéwającéj przestrzeni, atoli za tą przegradzającą ścianą łączą się płomienie z obu rusztów. Paliwo nakłada się naprzemian tak, że gdy jedno ognisko zasilamy, drugie jest w pełnym ogniu. Dym z jednego rusztu spotykając się z płomieniem drugiego rusztu, powinien się spalić. To jednak tylko niedokładnie odbyć się może, albo tylko tuż przy przegrodzie, gdzie dym styka się z płomieniem. Takie podwójne ruszta mogą zatém spożywać dym tylko niedokładnie. Korzystniéj jest ustawić oba ruszta jeden za drugim, zamiast obok siebie; wówczas dym przechodzi po nad płomieniem w tyle będącego ognia. Na jednym ruszcie palimy niedymiącém paliwem (antracytem lub koksem). De Buzonnière nie zadawalnia się tém, aby dym przepuszczano przez płomień sąsiedniego rusztu, używa odwróconych rejestrów, za pomocą których dym świéżo zasilonego rusztu przeprowadza naprzemian pod i przez drugi ruszt i przez żarzące się na nim węgle.

Palenisko Fairbairna i podobne urządzenia dążące do tego, aby niezapalone gazy wydobywające się ze świéżo zasilanego ognia, zapaliły się od żywo palących się gazów, polegają po części na mylném zrozumieniu rzeczy, bo jasno palący się ogień daje tylko gazy, które nieutrzymują palenia ale raczéj gaszą. Świéżo zasilony ogień wydziela wprawdzie obficie spalające się gazy i pary, ale gdzież jest tlen potrzebny do ich spalenia? Guidde zaradził temu niedostat-

kowi do pewnego stopnia sporządzając palenisko, które właściwie jest tylko odmianą Fairbairn'owskiego; tutaj doprowadzamy powietrze po nad rusztem i to w ten sposób, że wpuszczamy go przez małe otwory umieszczone w tém miejscu, gdzie się łączą płomienie z dwóch rusztów. Przy tém urządzeniu osiągamy wcale pomyślne rezultaty.

Spalanie dymu przez poboczne prądy.

5. Spalanie dymu (w ściślejszém znaczeniu tego słowa) przez poboczne prądy powietrza i odnoszące się do tego pomysły nie doprowadzają najczęściéj do zamierzonego celu. Podamy tu tylko niektóre z nich, a mianowicie te, które zasługują na szczególniejszą uwagę.

Pierwszeństwo między niemi przypada niewątpliwie palenisku o rozdwojonym progu (*gespaltene Feuerbrücke*, *split-bridge*), zbudowanemu przez Parkesa w r. 1820, gdzie powietrze dostające się do popielnika, częścią przez ruszt, częścią zaś pod rusztem, przechodzi do szpary rozdzielającéj próg ogniowy, a występując z niéj przecina płomień pod kątem prostym. Coś podobnego napotykamy w ognisku Palazota, które według oceny pp. Burnat, Tresca i in. tém się odznacza, że zadawalniająco dym spala, że jest prostém, taniém, że wszędzie z łatwością może być zaprowadzoném i że wreszcie łatwe jest do obsłużenia. Pewną odmianę paleniska o rozdwojonym progu napotykamy w palenisku Anglika Chantera, które właściwie składa się z dwóch rusztów idących jeden za drugim: piérwszy leży poziomo, drugi nieco pochyło. Świéże paliwo kładziemy na poziomy ruszt, a skoro takowe zamieni się już na żarzący koks, zsuwamy go na drugi ruszt, gdzie rozpostarty w cienką warstwę przepuszcza dostateczną ilość powietrza potrzebnego do spalania koksu rusztowego, a tém samém i wytworów gazowych, które z piérwszego rusztu po rozżarzonym paliwie na drugi ruszt przechodzą. Gdyby w podany sposób wpływające powietrze nie wystarczało na spalenie wytwarzającego się dymu, wówczas zmniejszamy dym, a w tym celu w murze po drugiéj stronie rusztu znajduje się przestrzeń opatrzona otworami, otwierającémi się ku ognisku. Z przestrzeni téj wychodzi rura z lanego żelaza, która przechodząc przez popielnik, otwiera się blizko jego dna.

Palenisko Galla.

Dawniejsi pyrotechnicy utrzymywali, że szerokość i wysokość komina fabrycznego musi się stosować do ilości paliwa spalonego w oznaczonym czasie; dopiéro L. Gall zbudował kominy, które najwyższe szczyty budynków przewyższały tylko o 0,6 mtr., a które nie służyły już do przyspieszania przeciągu, ale poprostu do odprowadzania gazów spalenia. Ponieważ różnica w temperaturze utrzymuje przepływ powietrza w piecu, Gall stara się zadość uczynić temu warunkowi w ten sposób, że w przestrzeni ogniowéj utrzymuje stałą bardzo wysoką ciepłotę. Chcąc to osiągnąć, ograniczono do *minimum* wszystkie przyczyny powodujące utratę ciepła; tu należą następujące: a) dorzucając paliwo, obniżamy ciepłotę ogniska, raz dlatego, że dorzucane paliwo jest zimne, następnie i przez to, że podczas téj czynności dochodzi zawiele zimnego powietrza. Zaradzamy temu w ten sposób, że dzielimy płaszczyznę rusztową a zasilając kolejno pojedyńcze jéj przedziały, sprowadzamy do *minimum* obniżenie temperatury, którego całkowicie znieść nie można. W istocie nakładając paliwo przy takiém urządzeniu, zapobiegamy tworzeniu się dymu. b) Piec powinien być tak urządzony, aby palacz nie podkładał naraz za wiele paliwa, a płaszczyzna rusztowa była jednakowo pokrytą. c) Ponieważ mury i drzwiczki ogniowe sprowadzają nieuniknione straty ciepła, staramy się ominąć takowe w ten sposób, że powietrze potrzebne do dokładnego spalenia, przepuszczamy najpiérw przez wszystkie te płaszczyzny, z których inaczéj te straty ciepła wynikają. W ten sposób już uchodzące ciepło wprowadzamy napowrót do ogniowéj przestrzeni. d) Teoryja „szybkiego przeciągu" pociąga za

sobą tę niedogodną okoliczność, że ogrzane gazy po nad powierzchnią ogrzéwania (kotła) za prędko przelatują. G a l l chcąc temu zapobiedz, wprowadza do paliwa powietrze potrzebne do jego spalenia wprawdzie w téj saméj ilości co i przy najżywszym przeciągu, ale wolniéj, dlatego téż ogrzane powietrze styka się dłużéj z ścianami kotła. Dla téj przyczyny musiano powiększyć wolną powierzchnię rusztu i przecięcie poprzeczne komina. Z początku nie wiedziano jak daleko ruszt pod kotłem leżeć powinien, dopiéro późniéj przekonano się, że aby zyskać czas potrzebny do dokładnego zmięszania niespalonych gazów i dymu z wpływającém powietrzem, jak również, aby ta mięszanina dokładnie spalić się mogła, zanim zetknie się z płaszczyzną kotła, ruszt 3 mtr. a nawet i niżéj pod kotłem leżeć może. W téj, przy takiém urządzeniu, przedłużonéj przestrzeni ogniowéj pomiędzy rusztem a płaszczyzną kotła był dostateczny przeciąg, zatém wysokie kominy były zbyteczne, co téż rzeczywiście, jak to już nadmieniłem, kominy G a l l a powinny służyć tylko do odprowadzania gazów spalenia.

Zestawienie. Opisane palenisko zapobiegające tworzeniu się dymu, jak również i te, które dym spożywają, nie obejmują wszystkich projektowanych palenisk tego rodzaju, atoli wiele z nich zostało już zaprowadzonych. Gdyby nas jednak zapytano, czy rzeczywiście osiągnięto w ten sposób zamierzony cel, czy konstrukcyja paleniska dozwala, aby paliwo w niém dokładnie spalić się mogło, to musimy przeczącą dać odpowiedź. A chociaż usiłowano najrozmaitszemi a poniekąd nawet zawiłemi drogami zapobiedz wytwarzaniu się dymu, jak np. przezto, że starano się, aby dym, w celu spalenia go, zetknąć z paliwem będącém już w stanie zupełnego żaru; daléj w ten sposób, że do spożycia dymu i produktów destylacyjnych węgla używano ogrzanego powietrza, albo téż i w ten sposób, że przez jednostajne i ciągłe doprowadzanie paliwa do paleniska chciano zapobiedz wytwarzaniu się dymu, nareszcie i przez to, że w regulowanym dopływie powietrza szukano warunku dokładnego spalania i zmniejszania dymu; to i tak przyznać trzeba, że do dnia dzisiejszego nie znamy środków i urządzeń, któreby do tego stopnia dobre były, iżby mogły być powszechnie zalecone. Tymczasem jest dużo urządzeń (ruszta piętrowe, palenisko F a i r b a i r n a o podwójnym ruszcie), które przy dobréj konstrukcyi kotłów i odpowiedniéj jakości paliwa, bardzo dobrze mogą być użyte, bo przynajmniéj do pewnego stopnia zapobiegają tworzeniu się dymu; szczególniéj wówczas, gdy oględny palacz ogniem kieruje, a za oszczędzanie węgla [1]) dostaje odpowiednią tantjemę. Jak korzystne rezultata przez to osiągamy, już po tém osądzić możemy, iż od czasu odkąd przy lokomotywach zaprowadzono nagrodę węglową, oszczędzają około 10 proc. węgla. Przy kolejach kontrolują działanie pojedynczéj lokomotywy w ten sposób, że zapisują obciążenie i odległości, jakie ten ciężar przebiega. Jakość terrainu uwzględniają także przytém wprowadzając współczynniki. Do stałych maszyn téj kontroli nie używają, bo poszczególna działalność tych maszyn bywa bardzo rozmaita, a nie mamy do tego dokładnéj miary.

---

[1]) Co do oszczędzania węgla, można jeszcze bardzo wiele w tym przedmiocie osiągnąć, zwłaszcza w Anglii, gdzie rozrzutność węgla przechodzi wszelkie wyobrażenie. A. P e t z h o l d t a: „Die Erzeugung der Esen und Sthalschienen" (Braunschweig 1874 s. 80), tłumaczy nam, w jaki sposób ta rozrzutność odbywa się: 1) przez zły sposób odbudowywania, bo płacą tylko od brył, dlatego ogromne ilości odpadków zostają w kopalni, a te stracone są na zawsze; 2) przez zły sposób użycia, bo zupełnie nie kontrolują węgla zużywanego w paleniskach; 3) przez marnotrawny sposób transportu: co z wózka spadnie zostaje na ziemi, bo nikt sobie trudu nie zadaje, aby podnieść tak cenne paliwo.

Działalność maszyny zależy tu nietylko od maszynisty i palacza, ale także i od robotników zajętych przy roboczych maszynach. Nadto cała ta kontrola byłaby jeszcze więcéj skomplikowaną, jak przy kolejach. Pracę palacza możnaby najprościéj oznaczyć przez dokładne zmierzenie wytworzonéj pary. Próbowano to już kilka razy i zastosowywano wodomierze, umieszczając je w zasilającéj rurze. Tymczasem jednak prawie wszystkie takie przyrządy w praktyce małe bardzo zastosowanie znalazły, bo prawie nigdy celowi nie odpowiadają.

KONIEC.

POLITECHNIKA WARSZAWSKA (1)
C.106831
Biblioteka Główna
POLITECHNIKA WARSZAWSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
nd.211

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
POLITECHNIKI WARSZAWSKIEJ
C.106831/01



BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Warszawskiej
ND.0211



400000000136019