

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XXVIII (III) årg.

1919 * N:o 2

XXVIII (III) vuosik.

INNEHÅLL:

Finska kemistsamfundets möten. — Om kalciumkarbidprocessen. — Kopparförande pyritbränders behandling enligt Raméns metoder. — Om sprängämnen. — Framställning af kaliumsulfat ur kalifältspat. — Svafvelbestämning i kis och kisbränder. —

SISÄLLYS:

Suomen kemistiseuran kokoukset. — Kalsiumkarbidin valmistuksesta. — Kuparipitoisten pyriitinpolttöjätteiden käsittelystä Raménin menettelytavan mukaan. — Räjähdyksaineista. — Kaliumsulfaatin valmistus kalimaasälvästä. — Rikkimääräys kiisuissa ja kiisun polttöjätteissä.

Finska kemistsamfundet. — Suomen kemistiseura.

Möte. — Kokous.

4-III-1919.

§ 1 Till nya medlemmar i samfundet intogs: *fil. d:r. A. W. Juslin* (återintogs), Helsingfors, föreslagen af prof. Öholm och mag. Brofeldt samt kemisten vid Renlunds Bergslaboratorium *G. Simberg*, Helsingfors, föreslagen af prof. Öholm och dr. Palmén.

§ 2. Ordf. uppläste ett till professor Arrhenius afsändt lyckönskningstelegram af följande lydelse:

Finska kemistsamfundet sänder Eder Herr Professor sin hjärtliga lyckönskan på Eder 60-års dag. Mätte det ännu länge förunnas Eder att med obrutna krafter verka till fromma för den vetenskap Ni. egnat Ert hela lif.

L. W. Öholm.
ordf.

M. Brofeldt.
sekr.

På detta telegram hade samfundet fått emottaga följande svar: För de af vänlighet och välvilja präglade hälsningarna och välgångsönskningarna på min 60-års dag ber jag härmed få fram-bära mitt lifligt kända varma och vördsamma tack.

Svante Arrhenius.

§ 3. Ordf. uppläste en bland landtdagsmännen utdelad „Promemoria i alkohollagstiftningsfrågan“, hvilken ingår bland samfundets „Meddelanden“. Den i „Promemorian“ föreslagna stiliseringen af 4 § sista mom. kunde icke, trots att den i landtdagskretsar ansågs mera lyckad än stiliseringen i reservationen I, antagas af landtdagen, emedan frågan redan varit före i landtdagen vid andra läsningen och vid den tredje läsningen endast röstning om lagens antagande eller förkastande företages, men ansågs dock „Promemorian“ i icke ringa grad hafva bidragit till att landtdagen godkände regeringens proposition i den form den ingår i ekonomieutskottets betänkande N:o 6 reserv. I.

§ 4. Ordf. meddelade, att protokollen från extraordinarie mötena den 22 jan och 21 febr. samt ordinarie mötet den 12 febr. justerats af styrelsen.

§ 5. *Ingeniör Hilding Håkanson* från Sverige höll ett föredrag om *kopparförande pyritbränders behandling enligt Raméns metoder*, hvilket föredrag kommer att publiceras bland „Meddelandena“. — Ordf. uttalade samfundets tack för det sakliga och med största intresse åhörda föredraget.

I anledning af föredraget uttalade sig *prof. Aschan, ing. Håkanson, lektor Aschan, ing. Segercrantz och prof. Borgström*.

§ 6. *Maisteri Tomula* selvitti kassatilan, josta kävi ilmi, että seuralla oli varoja yhteensä Smk 1 501 :—. Ilmoitti, että kustannukset seuran „Tiedonannoista“ nousevat keskimäärin 900 markkaan numeroa kohti. — Ordf. meddelade, att till aflöning af funktionärer åtgår 600 mk och till sammankallande af möten c:a 560 mk, hvadan samfundet utan bidrag utifrån vore nödsakadt att inställa utgifvandet af sin tidskrift. Föreslog att samfundet skulle anhålla om statsbidrag. — *Prof. Aschan* instämde samt föreslog dessutom insamling af medel på privat väg hvarjämte en förhöjning af medlemsavgifterna kunde tänkas. Det vore äfven nödvändigt att för „Meddelandena“ skaffa mera annonser. — Samfundet uppdrog åt sin styrelse att ingå till regeringen med en anhållan om ett årligt anslag, stort Fmk 4 000:—, för utgifvandet af dess tidskrift.

§ 7. Vid mötet närvaro 20 af samfundets medlemmar.

Möte. — Kokous.

9-IV-1919

§ 1. *Magister B. Nybergh* höll ett föredrag om *sprängämnen*, hvilket kommer att ingå bland samfundets „Meddelanden“. — Ordf. tackade för föredraget.

§ 2. *Maisteri E. S. Tomula* piti esitelmän *empirisestä ja eksaktisesta analytikasta*. — Puheenj. kiitti esitelmästä.

§ 3. Upptogs till behandling *tidskriftsfrågan*. Ordf. meddelade, att provisor Max Nyman föreslagit en sammanslagning af „Meddelandena“ och „Farmaceutiskt notisblad“, enligt hvilket förslag kostnaderna för samfundets tidskrift skulle nedbringas till c:a 4 000 mk. I anledning af detta förslag hade dr H. Ramsay erhållit ett kostnadsförslag från Tidnings- och tryckeri-aktiebolaget. Enligt detta senare kostnadsförslag skulle utgifterna för tidskriften sjunka äfven till c:a 4 000 mk på bekostnad af pappret, som då skulle vara af sämre kvalitet än hittills. Emedan annonsörernas antal troligtvis kommer att yttermera minska föreslog dr Ramsay privat insamling af medel för möjliggörandet af ett fortsatt utgifvande af „Meddelandena“, i fall samfundets anhållan om statsbidrag icke skulle bifallas. — I anledning af de gjorda förslagen uttalade sig lektor Aschan, dr Ramsay, dr Homén, mag. Bergman och mag. Brofeldt. — Samfundet beslöt godkänna Tidnings- och tryckeri-aktiebolagets förslag och utgifva sina „Meddelanden“ såsom hittills.

§ 4. Från American Chemical Society hade anländt ett till prof. Rindell adresserat bref, dateradt Ohio den 7 jan. 1919, och i svensk öfversättning så lydande:

Jag har hört, att det finnes en finsk kemisk tidskrift och att denna innehåller afhandlingar, af hvilka referat kunde publiceras i Chemical Abstracts. Om det är möjligt skulle jag önska erhålla exemplar af eder tidskrift möjligen genom utbyte. Vi äro villiga att sända en af de tre af American Chemical Society:s journaler, nämligen Journal of the American Chemical Society, Journal of Industrial and Engineering Chemistry eller Chemical Abstracts, hvilka ni utan tvifvel känner — —.

E. J. Crane.

I anledning af brefvet beslöt samfundet att med tacksamhet gå in på förslaget om skritutbyte och bemyndigades styrelsen att välja den lämpligaste af de tre ifrågavarande journalerna.

§ 5. För att få „Meddelandena“ mera innehållsrika uppmnade dr Ramsay samfundets medlemmar att bidraga med referat ur olika facktidskrifter.

§ 6. Ordf. meddelade, att styrelsen beslutat föreslå en utflykt till Sveaborg i samband med vårmötet. — Samfundet godkände förslaget och öfverlät åt styrelsen de närmare arrangemangen.

§ 7. Vid mötet närvaro 19 af samfundets medlemmar.

Anhållan om statsbidrag för Finska kemistsamfundets Meddelanden.

Till Finlands Statsråd.

Finska kemistsamfundet får härmed vördsammast anhålla om ett statsunderstöd stort Fmk fyratusen (4 000) för att möjliggöra ett fortsatt utgifvande af samfundets tidskrift bärande nämnet „Finska kemistsamfundets meddelanden — Suomen kemistiseuran tiedonantoja“.

Samfundet dristar sig ansöka om detta understöd på den grund, att samfundet under de senaste åren upprepade gånger af statsmyndigheterna anlitats för afgifvande af utlåtanden i särskilda tekniska, industriella och ekonomiska frågor samt i lagstiftningsärenden af kemisk-teknisk natur. Samfundet har aldrig velat undandraga sig sådana uppdrag, utan städse försökt införskaffa en allsidigt utarbetad utredning.

För bevarandet af samfundets möjligheter att samla den i landet förefintliga sakkunskapen på det kemiska området är utgifvandet af sagda tidskrift af allra största betydelse då samfundet endast har detta medel att få sina utlåtanden offentliggjorda och spridda till intresserade kretsar. Tidskriften har utkommit med åtta (8) nummer i året och bifogas här ett exemplar.

På grund af brist på medel ligga en hel del utlåtanden i kvävefrågan, frågan om landets förseende med för dess industri och jordbruk nödiga produkter, sackarinmonopolet, alkohollagstiftningsfrågan o. s. v. otryckta.

Då samfundet sträfvar att vinna samtliga i landet såväl vetenskapligt som praktiskt verkande kemister till medlemmar och dess verksamhet baserats på ideel grund kan ej medlemsafgiften, hvilken under de sista åren redan höjts från 5 till 15 mk, vidare stegras, utan måste samfundet trygga sig till annat håll för säkerställandet af tidskriftens utkommande.

På grund af hvad ofvan framhållits anhåller Finska kemistsamfundet vördsammast om

att Statsrådet åt detsamma måtte bevilja ett årligt anslag stort Fmk fyratusen (4 000) för utgifvandet af dess tidskrift „Finska kemistsamfundets meddelanden — Suomen kemistiseuran tiedonantoja“.

Helsingfors den 12 mars 1919.

Å Finska kemistsamfundets vägnar:

L. W. Öholm.
Ordf.

M. Brofeldt.
sekr.

Något om kalciumkarbidprocessen.

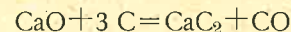
Föredrag vid Finska kemistsamfundets möte den 12 febr. 1919.

Af **Per Söderlund.**

ACETYLENGASBELYSNING har som bekant under denna vinter funnit stor spridning i vårt land, och kalciumkarbidindustrin återupptogs senaste höst, sedan den under ett par tiotal år efter en kort verksamhet varit nedlagd. Då vi kunna hoppas, att den elektrokemiska industrin härmed har vunnit ett nytt fotfäste i landet, kan det måhända erbjuda intresse, att sammanställa några synpunkter, som vid karbidprocessen äro väsentliga. Jag är dess värre nu förhindrad att ingå på detaljer af fabrikationen, såsom den bedrivs på Nokia, och sifferuppgifterna från oss må äfven tillsvi vidare lämnas därhän.

Ren kalciumkarbid är kristallin, färglös och genomskinlig. Som sådan erhålles den antingen genom direkt sammansmältning af metalliskt kalcium och amorft kol i porslinsdegel vid rödglöd eller också vid elektrolys af en kalciumsaltmäta sålunda, att kalciumjonen bringas att afsätta sig på en kolkatod. Den tegelröda eller svartgrå färgen hos handelskarbiden är en följd af föroreningar, förnämligast järn och kol. Spec. vikten är vid 18° 2,22. Elektriska ledningsförmågan jämförd med kvicksilfrets är $\frac{1}{430}$ — $\frac{1}{600}$.

Till den endoterma reaktionen:



åtgår 105 350 kalorier. Dock är ännu icke fastställt om den elektriska ugnens höga temperatur, som för karbidprocessen numera uteslutande användes, endast ökar hastigheten hos en redan vid låg temperatur glatt förlöpande reaktion, eller om därvid jämvikten förskjutes mot karbiden. Rothmund har närmare undersökt detta förhållande genom att med elektrisk ström upphetta ett kolrör innehållande en blandning af kol och kalk och samtidigt bestämma temperaturen med ett termoelement. Det visade sig därvid, att under 1 620° karbid icke bildats. Att vi här har att göra med en omvändbar reaktion kunde Rothmund påvisa genom att upphetta finpulveriserad karbid under omvandlingstemperaturen. Efter 15 minuter hade karbiden fullständigt

omsatt sig med för handen varande kolmonoxid. När han med en indifferent gas förminskade kolmonoxidens partialtryck, så lyckades han redan under 1 620° åstadkomma karbidbildning. Genom förnyade experiment af Rudolphi bestämdes omvandlingstemperaturen till 1 800—1 819°. Denna kan äfven beräknas med tillhjälp af Nernst's formel:

$$\log p = -\frac{Q}{4,571 T} + 1,75 \log T + C$$

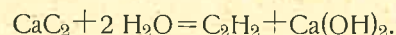
där p = partialtrycket,

Q = bildningsvärmets

och C = en konstant.

Reaktionen $\text{CaO} + 3 \text{C} = \text{CaC}_2 + \text{CO}$ utgör ett monovariant system om 4 faser med 3 oberoende d. ä. till varje temperatur hör ett motsvarande partialtryck för CO. Då kolet fullständigt förbrinner, så är, om luft, kol och koloxid befinna sig i jämnvikt, partialtrycket $\frac{1}{5}$ atm. Q utgör 105 350 kal. och C är lika med 3,6. Insättas dessa värden i formeln blir T 1 990°. Alltså något högre än Rudolphi's värde.

I kemiskt hänseende är kalciumkarbiden mycket resistent. Af stort praktiskt intresse är dess additionsprodukt med kväfve, kalciumcyanamid, som bildas vid direkt beröring af kväfve och karbid mellan 800—1 000°. Mest karaktäristisk är karbidens sönderdelning af vatten enligt formeln



Olika forskare uppfatta karbiden härvid såsom ett kalciumsamt med den mycket svaga anionen C_2'' . Genom hydrolys bildar denna med vattnets H-joner den svagt dissocierade syran H_2C_2 , acetylen, hvilken äfven visat sig som en svag elektrolyt vid bestämning af dess ledningsförmåga i vattenlösning.

De första meddelandena om kalciumkarbid finna vi i en kort uppsats af Wöhler, i hvilken omnämnes, att Carosch' legering af kalcium och zink vid hög temperatur i beröring med kol lämnar en kalciumkolförening, hvilken vid begjutning med vatten öfvergår i kalciumhydroxid under utveckling af en gas i hvilken han kvalitativt påvisade acetylen, samma kolväte, som tidigare upptäckts af Davy.

Senare har Bordier på grund af talrika försök utförda mellan åren 1884—1889 uttalat, att alla metalloxyder kunna reduceras med

kol genom elektrisk upphettning. Bland de undersökta oxiderna befann sig äfven kalk, hvilken vid reduktionen städse lämnade karbid.

Winkler observerade vid reduktion af kalciumkarbonat med magnesium i vätskeström, att en mörkfärgad produkt bildades, hvilken vid beröring med vatten utvecklade en brännbar gas, som enligt hans beskrifning endast kunde ha varit acetylen.

Travers beskriver 1895 såsom den första en brukbar metod för framställning af karbid enligt hvilken öfver 50 % af det teoretiska utbytet erhålles. Han upphettar metalliskt natrium, kalciumklorid och retortkol i järndegel till rödglöd. Efter afkylning lösbrytes reaktionsprodukten, som utgöres af natriumklorid, kalciumkarbid och kvarblifvet kol.

Det var dock först med tillhjälp af den elektriska ugnens höga temperatur, som det blef möjligt att framställa karbid fri från störande föroreningar och i större mängder.

Moissan hänvisar vid beskrifning af sin elektriska ugn på, att ugnsfördringen, som består af kalk, smälter vid 3 000° och förenar sig med kol från elektroderna till kalciumkarbid. Han upphettar en blandning af 120 gr. marmorkalk och 70 gr. sockerkol i koldegel i elektrisk ljusbågsugn med en ström om 300 ampère och 70 volt under 20 minuter. Utbytet är ca 120 gr karbid eller omkring 90 %. Ungefär samtidigt arbetades i Amerika på flere olika metoder för framställning af karbid. Resultaten hemlighölls emellertid länge, och betydande svårigheter voro att öfvervinna tack vare ringa erfarenhet om elektriciteten som värmekälla.

Elektrisk upphettning — vare sig genom motstånd eller ljusbåge eller såsom i karbidugnen genom båda gemensamt — medför i stort sedt följande fördelar framom upphettning med olika slag af brännmaterial:

- 1) den försiggår utan brännmaterial.
- 2) den alstrar högsta möjliga temperatur.
- 3) den lokaliserar värmezonen.

Fördelen af att komma till rätta utan brännmaterial är i ögonen fallande antingen dessa införas i den reagerande massan eller upphettning med gas användes. I förra fallet undviks den genom införande af kallt material betingade temperatursänkningen i reaktionszonen och de med brännmaterialen alltid följande föroreningarna. I senare fallet undgås den med gasupphettning förenade invecklade och dyrbara apparaturen.

Upphettning med elektrisk ström ger en högre och jämnare temperatur än någon annan upphettningssmetod. Detta är af grundväsentlig betydelse vid de flesta endoterma processer, för hvilka den elektriska ugnen tagits i bruk. Vid karbidprocessen, som fordrar en temperatur af ca 3 000°, verka äfven små variationer i värmeförhållandena menligt på driftsresultatet.

Slutligen är det oss möjligt, att i den elektriska ugnen helt efter önskan begränsa reaktionszonen. Tack vare denna omständighet har det öfver hufvud taget lyckats att bygga ugnar, som i längden förmå uthärda de höga temperaturer, som det här är fråga om. De bästa eldfasta tegel smälta under 2 000°, och dock har man hållit elektriska ugnar för 10 000—20 000 KW oafbrutet i gång under årtal. Ytterligare något mera härom i samband med frågan om ugnarnas dimensionering.

Kalciumkarbidprocessen är tekniskt jämförelsevis lätt genomförbar och har därför varit väl ägnad som föregångare till öfriga elektrotermiska metoder. En af dess främsta fördelar består i, att för reaktionen störande slaggbildning i allmänhet icke förekommer. Den tjockflytande karbiden stelnar inom några minuter, sedan den tappats ur ugnen och är därefter lätt att omhänderhafva. Som ett nödvändigt villkor gäller dock, att lämpliga råämnen användas.

Hvad kalken beträffar, bör den icke vara groft kristallin utan hafva tät struktur, emedan den i motsatt fall vid bränningen lämnar ett fint pulver, hvilket icke är önskligt emedan kalken i denna form mycket snart upptar fukt och släcket. Som sådan blir den i hög grad energiödande i ugnen. Till bildning af 1 kg kalciumkarbid åtgår 1 650 kalarier, till att öfverföra 1 kg släckt kalk i osläckt åtgår ca 280 värmeenheter. Energiförlusten närmar sig således 20 %. Den fint fördelade kalken är dessutom orsak till betydande materialförluster, emedan det lätta pulvret drifves ut ur ugnen af det starka drag, som där uppstår af de utträngande gaserna och den uppåt stigande heta luften.

De i kalken ingående föroreningarna må sammanlagt icke öfverstiga 6 %. Till dessas reduktion och smältning åtgå ansevära värme-mängder. Dessutom följa de till största delen med i karbiden och försämra dess kvalitet. Mest skadliga äro aluminium- och magnesiumoxiderna. De förorsaka en trögt flytande smälta och för den kontinuerliga driften hinderliga slaggbildningar, silikater, i ugnen. Aluminium- och magnesiumoxiderna böra tillsammans icke öfverstiga 2,5 %.

Mindre farlig är kiselsyran. Den fördelas i karbiden som kalciumsilicid eller ock reduceras den vid öfverkolning till silicium, hvilket antigen förflyktigas eller bildar ferrosilicium med för handen varande järn. Siliciumhalten kan utan men uppgå till 5—6 %.

Emedan järn i allmänhet ingår endast obetydligt som förorening i god kalksten, uppstår det knappast några olägenheter af de små mängder ferrosilicium, som däraf bildas. Dock har man en tid ansett, att de i handelskarbiden spridda ferrosiliciumkornen gifvit anledning till explosioner. Då sådana förekommit, ha' de naturligtvis ytterst berott på närvaro af fosfor, som oftast ingår som förorening i ferrosilicium.

Lika skadliga, som aluminium- och magnesiumoxiderna äro för ugnens kontinuerliga drift, äro fosforföreningar med afseende å karbidens och acetylenets egenskaper. Fosforvätet, som ger acetylen dess karaktäristiska lukt, härrör till största delen från fosfater i kalkstenen. De reduceras till fosfider i ugnen. Då karbiden begjutes med vatten, utveckla dessa giftigt fosforväte, som vid förbränning oxideras till fosforsyra. Fosfinet PH_3 är ju icke själfantändligt, men fosforvätet P_2H_2 , hvilket i små mängder alltid medföljer, utgör den farliga tändsatsen. Otoliga äro de explosionsolyckor, som tidigare föranleddes af hög fosforhalt i karbiden. Tyska acetylenföreningen stadgar därför 0,04 % som högsta tillåtna fosforvätehalt i acetylen. Kalkstenen må icke innehålla mer än 0,006 % fosfor.

Arsenik och öfriga föroreningar förekomma i så små mängder, att de undandra sig vårt intresse.

Däremot innehåller kalkstenen vanligen något sulfater, och i synnerhet vissa stenkol visa höga svafvelhalter. Några egentliga olägenheter i ugnen betingar svaflet icke. Vid karbidlampan har man däremot ofta den kännpaka lukten af svafvelsyrlighet, men det vid gasutvecklingen bildade kalkslammet absorberar dock största delen af svafvelvätet, och vi ha i sämsta fall att räkna med en viss frätning af lampans inre delar.

Som reduktionskol användas antingen träkol, antrazit eller koks. Hvad träkolen beträffar, är det emellertid endast under särskildt gynnsamma förhållanden, t. ex. i vissa trakter af vårt land som de kunna erhållas billigt och i tillräckligt stora mängder. Träkolen äga gentemot andra kol tvänne fördelar: de lämna obetydligt aska och tillföra således ugnen inga störande föroreningar; de äro voluminösa och gifva därigenom en lucker, lätt förgasbar beskickning.

Dessutom erbjuda de kolet i lätt reagerbar form. Ytterligare leda de elektricitet sämre än antrazit och koks, och detta gör dem framför allt lämpliga vid elektrotermiska processer. ¹⁾ Däremot ställa de sig dyra, skrymmade i lagren och åtgången är stor.

I antraziten förekommer kolet i mycket tät och icke så lätt reagerbar form. För små ugnar med liten belastning, är den därför icke lika väl ägnad som träkol. Askhalten är låg, 4—5 %, och vållar i regeln inga hinder.

Koksen innehåller i allmänhet mycket askbeståndsdelar, och då den därtill är en god ledare, är den icke fullt tjänlig för karbidprocessen. Är kalken af mycket god kvalitet, kan dock äfven koks, så vidt den icke innehåller öfver 8 % föroreningar, utan alltför stora hinder användas. Med afseende å prisbillighet borde koksen ställa sig fördelaktigast. Hvad fosforhalten i kolen beträffar, är den icke fullt så farlig som i kalken, emedan fosfor lättare förflyktigas ur kolen vid smältningen, och sålunda endast delvis inkommer i karbiden. Dock må den icke öfverstiga 0,02 %.

Härvid bör naturligtvis samtidigt observeras fosforhalten i kalken. Innehåller den mycket fosfor, så måste kolen innehålla så mycket mindre. Detsamma gäller själfallet öfriga föroreningar.

Tidigare ansågs det nödvändigt, att kalken och kolet finmalades och blandades väl, innan de matades i ugnen. Vid de stora ugnarna är det dock ett misstag att finmala beskickningen. Som redan nämnts, uppstår med fint material betydande ämnesförluster genom det starka draget, dessutom hämmas förgasningen, och ugnen går ojämnt. Däremot är en intim blandning att rekommendera åtminstone vid medelstora ugnar, i hvilka ämnesomsättningen icke är stor.

Vid alla elektrotermiska processer spela elektroderna en synnerligt viktig roll. På deras hållbarhet beror i hög grad det ekonomiska resultatet. Emellertid kan elektrodindustrin på sin nuvarande ståndpunkt tillfredsställa höga anspråk. Man skiljer mellan hårda och mjuka elektroder. De hårda äro bräckliga mot stötar och fordra stor varsamhet vid insättningen men äro hållbara i härden. Hvilketdera slaget, som bör väljas, beror i sista hand på ugnssystemet och spänningsförhållandena.

¹⁾ Den spec. ledningsförmågan hos träkol och koks förhåller sig som 0,00004 : 200 enligt Dannell.

De flesta processer inom den elektrotermiska industrin ha börjat med diskontinuerlig drift. Så äfven karbidprocessen. Man nedsmälte en charge, hvarpå strömmen afbröts och ugnen lämnades att kallna. Därpå uttogs den stelnade chargen sålunda att ugnsschaktet refs ned. Det kompakta karbidblocket krossades för hand och packades. Man föredrog denna dyra och långsamma arbetsmetod förenad med stora ämnesförluster och högst ofördelaktigt värmeutbyte, den mödosamma krossningen af blocket för att undgå det svåra ugnstöppandet som utgör hufvudbetingelsen för kontinuerlig drift. På detta vis drefvos karbidfabrikerna ända till 1904. Man erhöll dock en god vara, och intill senaste år torde den så kallade blockmetoden förekommit vid några mindre anläggningar i Österrike.

Den kontinuerliga driften möttes som sagt af en stor svårighet i ugnstöppandet. Det visade sig i början omöjligt att till flere efter varandra följande tappningar med ett par timmars mellantid öppna utslagshålet. Detta befann sig omedelbart ofvanom ugnens botten och slogs upp med järnstång. Men redan efter några tappningar hade bottenskiktet frusit, och det var omöjligt att drifva in stängen vidare. Man böjde utslagshålet för att undvika bottenfrysningen, men smältzonen drog sig samtidigt uppåt, och äfven skiktet närmast ugnsväggarna var svårt att hålla hett. En afsevärd förbättring nådde man sålunda, att allt flytande material omsorgsfullt krossades ut ur rännan, hvarefter en lerpropp, den s. k. stopparen, sköts så långt in i tappningskanalen som möjligt. Därigenom hade man en kortare väg att spetta och vann samtidigt fördelen af att kunna spetta närmare smältzonen. Denna lilla omständighet iakttages noggrant allt ännu. Svårigheterna vid öppnandet äro dock inte betingade ensamt af, att smältan stelnar hastigt och som kall är ytterst svår att bearbeta. De bero äfven på, att den högprocentiga karbiden är mycket trögt flytande. Denna olägenhet kan visserligen öfvervinnas genom att man en kort tid före tappningen tillför ugnen något kalk, men därigenom fås lätt ojämn kvalitet. Förutom med en degig smälta ha vi efter långvarig drift att räkna med trögflytande slagger, som samlat sig på ugnens botten och kring dess väggar. Därför: ju renare råämnen desto lättare är driften.

För att tappningarna må gå utan störingar, är det jämsides med hvad som nämnts af stor betydelse, att beskickningen alltigenom och ugnsbotten i synnerhet hållas heta. Härtill fordras en viss minimibelastning beroende på ugnens dimensioner. Denna bör ernås

med hög ampère och låg spänning, så att elektroderna befinna sig djupt inne i ugnen, ty allt efter som spänningen höjes stiga elektroderna.

Den kontinuerliga driften är dock icke säkerställd ensamt med rena råämnen och tillräcklig belastning. Den blir det först, när man anammar idén att öppna ugnen med elektricitet. Det är med trefasugnens införande i karbidindustrin, som denna metod kommer i bruk. I trefasugnen är nämligen faran för bottenfrysning ännu större än i den vanligen använda enfasugnen med bottenelektrod. I den senare passerar strömmen vertikalt genom beskickningen. I trefasugnen däremot sprider sig strömmen äfven i de öfre kallare skikten i blocken mellan härdarna. Därigenom blir icke värmen i samma mån koncentrerad i smältzonen. Det elektriska öppnandet tillgår så, att man leder ström från en af faserna, och åstadkommer kortslutning i utslagshålet. Med en spänning om 50—80 volt och 100—200 KW-belastning brännes med lätthet en kanal in till smältzonen. Enligt Helfenstein bränner man på detta sätt in rännor var som hälst i ugnens bröst, varvid inga stationära utslagsrännor användas. Han framhåller denna tappningsmetod som fullt utarbetad och användbar; något osannolik förefaller den icke desto mindre.

Efter det den elektriska tappningsmetoden blifvit bekant, gick man allt mer öfver från enfasugnar till trefasugnar, och dimensionerna för dessa växte hastigt. 1904 byggdes den första trefasugnen för karbid i Bosnien för 4 000 HK. 1907 voro ugnar om 10 000—12 000 HK och något senare aggregat om 24 000 HK i bruk.¹⁾

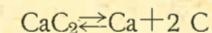
Jag ber att ännu få ägna en kort uppmärksamhet åt strömdispositionerna och ugnens dimensionering, i synnerhet som därvid gälla synpunkter, hvilka i stort sedt äro gemensamma för de flesta elektroterma processer.

Vid karbidprocessen bör ugnens temperatur ligga mellan 2 400—3 400° C. Temperaturen är gifvetvis bestämd af ampèrebelastningen per cm² elektrod tvärsnitt och härdspänningen. Den högsta ampèrestyrka, som elektroderna tåla, utan att blifva rödglödande, kan anges till 9—10 ampère per cm². Minimibelastningen kan nedgå till 1—2 ampère, om härdspänningen samtidigt hålles mycket låg, 30—35 volt. Härdspänning och belastning per ytenhet elektroder stå i en bestämd relation till hvarandra: ju lägre härdspänning desto mindre belastning för att den afsedda temperatureffekten skall ernås. Detta

1) I Sverige disponerar karbidindustrin nu öfver c:a 18 000 HK.

ömsesidiga beroende synes inom vissa gränser gälla för alla liknande fall där man har att göra med kombinerad ljusbågs-motståndsupphettning. Temperaturen är alltså praktiskt taget icke beroende ensamt af energitätheten eller KW-belastningen per elektrod. Högre spänning fordrar till följd af större strömspridning ett mindre elektrod tvärsnitt och som kompensation därför en större strömtäthet för att motverka förtunning af reaktionszonen. Härdspänningen varierar mellan 30—90 volt. Den beror mycket på, hurudana reduktionskol som användas. Träkol, som är god ledare tillåter lägre spänning, antrazit fordrar högre. Dessutom är det att märka, att betydande materialförluster inträda vid hög spänning.

Enligt Briner och Kulme vore kalkförlusterna till betydande del en följd af att karbiden dissocieras vid hög temperatur, och kalcium förflyktigas, medan kolet kvarblir delvis i form af grafrit. Äfven reaktionen



förlöper sålunda i båda riktningarna. Dessutom tilltar med spänningen det mekaniska utslungandet af lätt kalkstoff i afsevärd grad genom att draget blir starkare. Dock gäller fortsättningsvis att ökad totalbelastning tillåter höjd spänning.

För karbidugnen liksom öfver hufvud vid elektroterma processer kan såväl växelström som likström användas. Dock har trefasström visat sig lämpligast för stora ugnar. Med afseende å strömöfverföring på långa distanser mellan kraftcentral och fabrik är trefasström utan vidare gifven.

Som första regel vid ugnens dimensionering gäller, att den skall byggas tillräckligt stor. Reaktionszonen får icke sträcka sig ut till ugnens sidor, då håller intet eldfast material och inga förbindningar, de må vara aldrig så starka. Nu vet man emellertid af erfarenhet, att smältzonens förstörande inverkan sträcker sig ungefär en meter omkring elektroden; däraf beräknas dimensionerna. Någon fara för, att ugnen skulle blifva för stor, existerar icke, ty utanför reaktionszonen stelnar smältan och väggarna blifva tjockre, medan smältzonens storlek ensamt betingas af strömförhållandena. Ugnens botten måste göras särskildt durabel. Till ugnsfodring får framför allt strömledande material icke användas. Vid trefasugnar väljes afståndet mellan elektroderna så stora, att strömmen icke ledes direkt öfver mellan elektroderna. Detta afstånd är olika beroende på be-

skickningens ledningsförmåga; vid karbidugnen ett par meter. Det är nämligen icke af vikt, att i ugn med flere hårdar smältzonerna äro sinsemellan förenade. Tvärtom bidraga bryggor af osmält material mellan hårdarna att göra ugnen starkare. Likaså skötes tappningarna lättare, om hvarje hård tappas skilt för sig.

Karbidugnen igångsättes med maximalbelastning och låg spänning, så att värmeeffekten må blifva den högsta möjliga, emedan en betydande värmekvantitet åtgår till att upphetta ugnsmassivet. Man börjar med låg spänning för att hålla elektroderna djupt nere och hindra bottenfrysning. Sålunda startad ger ugnen redan efter något dygn god handelsvara, och efter någon vecka är högsta produktion uppnådd. Utan fara för att frysa kunna stora ugnar lämnas att stå ända till 2 veckor, blott igångsättningen sedan verkställes riktigt.

Beskickningen inskyfflas i ugnen. Icke ens vid de största ugnar, som nu äro i gång, torde automatisk matning förekomma.

Är strömmen rätt beräknad, så att ugnen arbetar med lämplig hårdspänning och strömtäthet per elektrod, ställer sig driften i stort sett ganska enkel. Handelskarbiden skall enligt tidigare, nu något reducerade, bestämmelser gifva per kg 300 liter acetylen vid 760 m/m tryck och 0°. Varans godhet bestämmes af kalkens och kolets inbördes viktsförhållande i beskickningen. Innehåller denna för mycke kalk sjunka elektroderna djupt i ugnen, emedan kalken leder strömt men så mycket sämre än kolen. Smältzonerna utvidgas och sammanflyta ofta till ett hela ugnen omfattande bad. Karbiden är vid tappningen lätt flytande och svalnar hastigt. Allt detta är tecken på låg kvalitet. Karbiden är till stor del uppblandad med kalk. Kolmängden bör ökas. Blir denna däremot för hög, stiga elektroderna, smältzonerna växa igen, och vi måste tillsätta kalk, för att få smältan ur ugnen. Tappningarna vid en medelstor ugn variera mellan 200—800 kg. Sedan massan stelnat, stjälpes den ut ur rännan, krossas, siktas samt packas i lufttäta järnfat.

Materialförbrukningen per ton packad karbid ställer sig enligt Helfenstein sålunda:

Koks	600— 700 kg
Antrazit	640— 700 "
Träkol	800— 950 "
Kalk	920—1050 "
Elektroder	10— 40 "

Utbytet per KW-dygn varierar enl. samma källa mellan 5,4—6,3 kg. Den öfre gränsen ernås endast vid användning af träkol. Dessa värden gälla för ugnar med minst 1000 KW hårdbelastning.

Hvad en ytterligare förfullkomning af karbidprocessens tekniska genomförande beträffar, står den väl främst att vinna däri, att ugnarna öfverbyggas och förbränningsgaserna tillvaratagas. I dessa ingå 60—90 % kolmonoxid. Mycket afsevärda värmemängder skulle genom rationellt utnyttjande af gaserna återvinnas exempelvis för bränning af kalken. Ett exempel gör detta tydligt. Låt oss antaga en kolåtgång af 450 hl per dygn. Af dessa bilda 150 hl kolmonoxid. De lämna teoretiskt 1760 kg oxid; 60 % däraf utgör 1056 kg. Kolmonoxidens förbränningsvärme är 2440 kalorier per kg. Det alstrade värmets utgör sålunda 2577000 kalorier. Med denna värmekvantitet bränner man omkring 6 ton kalk, d. v. s. i det närmaste hälften af hvad kolåtgången i detta fall vore. Som det nu är, förbrinna gaserna gagnlost ofvanför ugnarna och alstra omkring elektroderna stor hetta. Om denna fås aflägsnad, betyder det samtidigt en kanske nog så stor elektrodbesparing. Med täckta ugnar skulle den direkta värmeutstrålningen säkert kunna i hög grad reduceras. I samband med öfverbyggda ugnar borde gå sträfvan till automatisk matning.

Det är sannolikt, att redan om något år landets behof af acetylen som belysningsmedel är betydligt mindre än nu. Det ligger därför tanken nära att söka andra ändamål, för hvilka acetylen finner användning. Acetylentetraklorid, som i stort framställes genom inverkan af klor och acetylen på antimonpentaklorid är ett utmärkt lösningsmedel för organiska ämnen af flere slag såsom fetter, hartser och oljor likaså för fosfor och halogenerna. Smält svafvel är vid 120° i hvarje förhållande lösligt i acetylentetraklorid medan den mättade lösningen vid 15° innehåller endast 1 % svafvel. Tetrakloriden är alltså ett lämpligt extraktionsmedel för svafvel. Inom konstsidanfabrikationen tjänar acetylentetraklorid som lösningsmedel för cellulosaacetat. Slutligen komma vi från acetylentetraklorid genom halogenväteafspjälkning till trikloretylen, hvilket äfven utgör ett mycket användt lösningsmedel. Det erbjuder dock betydligt större intresse i ett annat afseende. Trikloretylen bildar vid upphettning med ättnatron, kalk och alkohol diklorvinyleter, hvilken upphettad med vatten under afspjälkning af saltsyra öfvergår i klorättikester, det viktiga utgångsämnet vid indigosyntesen.

Det återstår vidare att vänta att man hos oss gör sig beredd att använda acetylen som motorbränsle, speciellt för automobiler. I Skandinavien borde man redan hunnit ganska långt härvidlag. Måhända skall vår karbidindustri slutligen läggas om till cyanamid. Landets behof af kvävegödning är helt säkert för tillfället mycket stort.

Den elektrokemiska industrin borde ha möjligheter att äfven i Finland utvecklas snabbt och mångsidigt med förebilder från länder, där den under de senaste åren haft att anteckna sina största vinningar.

9/2 1919.

Något om kopparförande pyritbränders behandling enligt Raméns metoder.

Föredrag hållet vid Finska kemistsamfundets möte den 4 mars 1919.

Af **Hilding Håkanson.**

NUTIDEN KARAKTÄRISERAS, socialt sett, framför allt däraf, att städernas befolkning starkt ökas i antal, under det att landsbefolkningen till sin numerär är mera stillastående, där den ej rent af aftager. Detta synes förnämligast vara en följd af att utbytet per jordbruksarbetare har ofantligt ökats genom införande af ett mera rationellt och intensivt jordbruk i förening med användandet af i hög grad förbättrade mekaniska redskap. Denna ojämna fördelning af innevånarna i ett land både förutsätter och nödvändiggör goda kommunikationer, hvilka å sin sida utgöra basis för all handel och industri. Då nu alla de stora transportmedlen såväl till lands som till sjöss äro af järn, eller, då det gäller transport af kraft, af koppar, och alla maskiner och redskap hufvudsakligen af järn, hvilken metall dessutom är ett viktigt byggnadsmaterial, så finna vi såsom en nödvändig följd af antydda ändrade jordbruksförhållanden denna oerhörda stegring i förbrukningen af metallerna järn och koppar, mot hvilken gångna tidens är rent af försvinnande liten.

Frågan, om järn finnes tillräckligt för all framtid, har med en viss ängslan dryftats, och man har genom undersökningar fastställt, att man måste vända sig till lågprocentiga malmer för att i framtiden kunna täcka behofvet. Bland de lågprocentiga järnmalmerna torde man böra räkna äfven åtskilliga komplexa malmer hållande järn.

För europeiska förhållanden kommer då särskildt i betraktande sulfidiska järn-, koppar- och zinkmalmer, från hvilka redan nu två å tre milj. tons järnmalm årligen framställas i Europa. Förekomsten af dylika malmer är emellertid i Europa ganska stor, och särskildt finnas på Skandinaviska halfön och äfven i Finland rätt stora förekomster, som ännu ej, i saknad af metoder, anses brytvärda.

För europeiska förhållanden hafva dessa malmer på grund af sin koppar- och zinkhalt jämväl betydelse, i det att desamma, åtminstone hvad koppar beträffar, utgöra en anseelig del af de i Europa befintliga förråden. Dessa malmer hafva, som bekant, stor betydelse äfven för den kemiska industrien, i det att de lämna en afsevärd del af det svafvel, som konsumeras i Europa. Då svafvelkonsumtionen är i raskt stigande, men de bekanta förråden af råsvafvel, som nu anses brytvärda, äro rätt begränsade, spela ifrågavarande malmer äfven för den kemiska industrin stor roll.

Sålunda konsumerade t. ex. Tyskland 1913.

982 000 tons	pyrit
555 000	” blende
45 000	” kopparmalmer
36 000	” gasreningsmassa

och Sverige 1913

146 933 tons	tons pyrit (import)
33 313	tons kis från Falun
180 246	tons	

hvaraf beräknades:

50 000 tons	till superfosfertilverkning
115 000 tons	till cellulosa ”
15 000 tons	till svafvelsyreprep. och sprängämne ”

Det torde vara lätt insett, att metoder, hvilka möjliggöra järnets och svaflets tillgodogörande ur sådana malmer af denna typ, som nu ej anses brytvärda, komma i framtiden att erhålla stor betydelse.

För all industriell verksamhet i ett land som Finland, som inom egna landamärer endast har vissa egna råvaror, tycker jag det borde vara en gifven sak, ja, en bjudande plikt att i första hand se till att få användning och så mycket som möjligt för dessa

råvaror. Det är väl en nationalekonomisk uppgift så stor som någon att på sådant sätt först och främst aflasta det ekonomiska mellan-hafvandet med utlandet, samt i andra hand göra sig oberoende af „stora herrars nåd“. Enligt uppgift kan man t. ex. f. n. i Finland räkna med max. utbyggnad för en produktion af 200 000 tons sulfitmassa per år och motsvarar detta en svafvelåtgång af c:a 24 000 tons motsvarande ett värde af 12 milj. Fmk enligt nuvarande priser. Må så vara, att det nu endast gäller en del däraf, men hvarje mark mindre till utlandet är en sparad mark, och bör själfallet sparas, där sparas kan. — De gångna orostiderna ha alltför hårdhänt lärt oss, att så mycket som möjligt ordna för egna behovet inom eget land, att nu inför s. k. ljusnande konjunkturen låta alla goda föresatser fara.

Mina herrar, freden har icke kommit än! Historien förnekar sig aldrig, och den lär oss, att nu stundar orostider, ty bytet skall delas. De dagliga underrättelserna från fredskongressens salar låta ej förhoppningsfulla. — Ja vem vet, om vi icke snart nog få bevittna den strid mellan den vita och gula rasen, hvarom siats, och visar icke vissa tecken hän på, att en sådan kraftmätning är nära förestående! — Det kan anses vara affärsmissigt att så mycket som möjligt begagna sig af konjunkturen, men konjunkturaffär är alltid konjunkturaffär med följer både på gott och ont, och för Finlands sulfitindustris lugna utveckling, tror jag det är lämpligt, för att ej säga bäst, att i dessa tider ta' lång sikt. Jag har tyckt mig förmärka, att sulfitmän här i landet skatta åt den tron, att råsvafvel skall för lång tid framåt ställa sig som billigaste råmaterial. Svenska sulfitmän ha en helt annan åsikt. Hvarför skall ej för framtiden det förhållande bestå mellan svafvelprisen i råsvafvel och pyrit, som alltid bestått? År 1913 betalades svafvel i pyrit med 3,2—3,7 öre/kg och svafvel i råsvafvel med 9—11 öre. Också importerade Tyskland år 1913 875 000 tons pyrit. Nu ligger ju landet helt olika här än i Sverige. Praktiskt taget finnes i Finland icke mer än en brytvärd fyndighet, och ha dennas ägare kunnat föreskrifva kisafrostare sina villkor under orostiderna, då råsvafvel ej kunde erhållas och pyritmalmer från Sverige och Norge voro exportförbjudna. Det har skylts på arbetslöners och öfriga omkostnaders oerhörda stegring, men har alldeles förbisett, att sådana omkostnader skola fördelas på i malmen ingående utvinningsbara beståndsdelar i proportion till dessas inbördes värde.

Jag skall lämna ett exempel, som visar, hur litet af omkostnaderna, som vid vanlig prisbildning bör läggas på malmens svafvel.

Därest man undersöker värdet af en pyritmalm, finner man, att svaflet, kopparen och järnet ingå i malmen med vissa värden. Med ledning af de marknadspriser, som gällde i början af 1914 skulle en beräkning ställa sig som följer:

Svafvelpriset för svaflet i malmen var c:a 32 kr. pr ton. Kopparpriset för kopparen i malmen var BEST SELECTED priset med afdrag af 1 0/0 koppar. Antages nu kisen hålla 4,5 0/0 betalades alltså 3 1/2 0/0 eller 35 kg koppar pr ton kis efter fullt pris. Järnpriset var c:a 23 öre pr 0/0 järn i kisen. Dessa priser äro jämt så höga, att de tillåta egarna af fabrikena och kopparverken, som inköpa malmen att erhålla en skäligen vinst.

Jag jämför värdet på tre malmer: Sulitelma, Outukumpu och Tipasjärvi-malmerna.

	Kissort.		Sulitelma.		Outukumpu		Tipasjärvi.	
	Priser		Analys	Värde	Analys	Värde	Analys	Värde
Svafvel	3: 20 pr 100 kg.		44,5 0/0	14: 24 kr	28 0/0	8: 97 kr	40 0/0	12: 80 kr
Koppar	70£=1 290 kr/ton		2,7 0/0	21: 93 „	4,5 0/0	45: 15 „	—	—
Järn	23 öre pr 0/0		42 0/0	9: 66 „	30,0 0/0	6: 90 „	45 0/0	10: 35 „
Värde per ton malm			45: 83 kr		61: 02 kr		23: 15 kr	

Till dessa priser kunde alltså dessa malmer säljas i europeisk hamn pr ton.

För att uppnå värdet af malmen fordras emellertid, att gruvorna ligga inom sådant afstånd från europeisk hamnstad eller från sådana industrier (svafvelsyre- eller sulfitfabriker, kopparextraktionsverk och järnverk), att malmfrakterna ej bli för höga. Nu vet enhver, att Sulitelma gruvorna ligga i det hänseende mycket illa till. Tills för helt nyligen kördes malmen ett stycke, och därefter pr linbana ned till lastplatsen, därefter på pråm, omlastning till järnväg, därifrån omlastning till pråm för transport till utskeppningshamnen, Fineidet. — Det måste tilläggas, att förutsättningen för den internationella prisbildningen är den, att svafvel, koppar och järn extraheras efter fullt moderna metoder, som gifva största möjliga verkliga utbyte, och spelar därvid helt naturligt extraheringsmetoden för koppar den största rollen.

För behandling af komplexa malmer hade sedan ålder smältmetoderna burskap. Dessa karaktäriseras ofta af stor enkelhet, i det

man genom en å två processer kommer till metallkoncentrat eller metall, och kostnaderna ställa sig därför per ton malm relativt låga. Å andra sidan måste naturligtvis kostnaden per ton metall stiga i omvänd proportion mot metallhalten, och man kommer snart nog till en punkt, då processen ej lönar sig. Gränsen torde ligga vid ca 5 % metall, hvad koppar beträffar.

Då de torra metoderna basera sig på principen att genom en under smältning skeende reaktion koncentrera metallerna i en sten eller legering, hvarvid naturligen resten förslaggas, inses lätt att tillvaratagandet af biprodukter såsom svafvel och metaller, såsom järn och zink m. m. ej kan ske.

De kemiska extraktionsmetoderna eller våta metoderna åter äro oberoende af den fysiska karaktären och få därigenom allmänare tillämpning och utmärka sig för högt metallutbyte; oftast 90 å 95 %, åtminstone hvad koppar beträffar. Då vidare förstörande af svafvel, järn eller zink, såsom vid smältmetoderna, icke förekommer, hafva de våta extraktionsmetodernas betydelse på senare tiden betydligt vuxit. Man har således på grund af järnets och svaflets stigande värde redan för åtskilliga årtionden sedan öfvergått till att behandla vissa af dessa malmer medelst våta metoder. Man har vidare på allra sista tiden genom extraktionsmetodernas fulländning öfvergått att i praktiken äfven behandla lågprocentig Rio Tinto kis med dessa metoder.

Under år 1915 nybyggdes enligt ingenjör Raméns ritningar och igångsattes ett kopparverk i Oderberg i Österrike, hvarest behandlades med godt resultat s. k. Schmöllnitzer bränder, hvars analys var

Cu = 0,6 %
 Fe = 55,4 %
 S = 3,36 %
 Zn = 1,4 %

I motsatts mot smältmetoderna karaktärisera sig de s. k. i inskränkt mening våta metoderna af en reaktion *utan smältning*, hvarigenom man undviker förslaggande af metall. Genom föregående rostning kan svafvel utvinnas, i så mån att den hufvudsakliga behandlingen ofta hänför sig till en behandling med reagens på torr väg under rostning, äro metoderna ingalunda våta utan snarare rent metallurgiska operationer, ehuru man erhåller som produkt metalllösningar, som senare på rent kemisk väg tillvaratagas.

I många fall finnas metallerna i malmen i syrelöslig form eller kunna genom vittring i luften öfverföras i sådan.

Den direkta extraktionen med syror är inskränkt till de i Europa ganska fåtaliga, men i öfriga världsdelar ofta förekommande malmförekomsterna, där metallerna uppträda som oxider eller karbonater, eller till behandling af sådana malmer, som genom att ut-sättas för luft under vanlig temperatur under längre tid kunna bringas att öfvergå i löslig form. För europeiska förekomster af mindre intresse har denna sorts extraktion liksom den extraktion, som kombinerats med oxiderande rostning, nackdelen, att metallerna sällan fullständigt kunna urlakas ur malmen och att, om malmen innehåller järn i tillräckligt hög grad för att eljest hafva värde, den som biprodukt erhållna järnmalmen blir oren.

De extraktionsmetoder, som basera sig på föregående rostning, äro hufvudsakligast den klorerande och den sulfatiserande metoden.

Klor är en kraftigare reagens än svaflets syreföreningar och däri samt i den omständigheten, att klor lämnar lösliga metallsalter, äfven af ädla metaller, består dess kemiska företräden.

Den klorerande metoden är därför öfverlägsen i att fullständigt separera metallerna samt sålunda äfven i att lämna en ren återstod, då järn finnes i malmen.

Oafsedt den vinst, som ett fullständigare utdragande af metallerna gifver är värdet af järnmalmen i mycket hög grad beroende af dess renhet. Genom kloreringen aflägsnas svafvel och arsenik i så hög grad att produkten från ett extraktionsverk, purple-oren, numera rubriceras i klass A bland järnmalmen.

Då den sulfatiserande metoden, som baserar sig å metallernas lösliggörande såsom sulfat, genom rostning med svafvelföreningar, event. det svafvel, som finnes i malmen, ej kan ernå ett så fullständigt lösliggörande af metallerna och alltså ej en så ren purple-ore, torde detta vara främsta skälet, att denna metod för malmer, hållande järn, ej erhållit någon spridning.

För tillämpning af sulfatiserande eller klorerande metoder är det nödvändigt att först afrosta större delen af svaflet. Genom denna afrostning utvinnes svafvel, som bekant, såsom biprodukt och härtill hänföra sig de relationer den ifrågavarande industrien har till den kemiska industrien och pappersindustrien. Jag skall i det följande visa att möjligheter finnas att i form af natriumsulfat äfven tillvarataga den rest svafvel, som lämnas i malmen, hvarvid natrium-sulfatet får betydelse för sulfatcellulosaindustrien.

Det är tydligt att de principiella fördelar, som de våta extraktionsmetoderna, speciellt den på klorerande rostning baserade, erbjuda i afseende på ett fullständigt åtskiljande och tillgodogörande af de i de lågprocentiga, komplexa malmerna befintliga ämnena, först kunnat komma till sin fulla rätt, sedan man för processernas fullgörande funnit lämpliga mekaniska metoder och i öfrigt förmått att tillämpa och tillgodogöra sig de hjälpmedel, som tekniken f. n. erbjuder. Den inskränkning måste ju här göras, att de våta metoderna ej lämpa sig för malmer med hög halt af bergart, löslig i syra.

Då den klorerande rostmetoden är den metoden som åtminstone för europeiska förhållanden är den viktigaste och rent teoretiskt sedt, den, som varit föremål för de flesta spekulativa undersökningarna, vill jag här lämna en närmare redogörelse för denna metod.

Longmaid i England utarbetade redan 1844 den klorerande rostmetoden närmast i afsikt att därigenom framställa natriumsulfat och klor. Hufvudsakligen af Henderson i Glasgow (1859) utarbetades metoden för kopparframställning, hvarför den klorerande rostningen vanligtvis gått under namnet den Longmaid-Hendersonska metoden.

Den klorerande rostningen tillgår sålunda, att den pulveriserade malmen, hållande koppar ev. andra, oftast svafvelbundna metaller, som skola uppslutas, blandas med koksalt och om nödigt äfven med svafvel, så att blandningen håller upp till 7—8 % metaller, 10—15 % koksalt, och minst lika mycket svafvel som koppar.

Man åsyftar härmed:

- 1) svaflets öfverförande till natriumsulfat med tillhjälp af koksalt;
- 2) kopparns öfverförande till kopparklorid;
- 3) järnets rostande till järnoxid, om järnet ej redan förekommer i denna förening.

De två första ämnena låta sig urlaka, och på det sättet skiljas från järnoxiden, som kvarstår som ett för järnhandteringen lämpligt material.

Erfarenheten visar, att processens temperaturoptimum ligger vid ca 500° och att detta optimum är ganska strängt begränsat.

Vid högre temperatur uppträder nämligen:

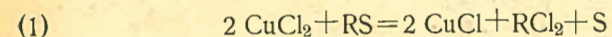
- 1) förflyktigande af kopparn;
- 2) kloridens öfvergång till klorur;
- 3) klubbighet och smältning af massan, hvilket förhindrar resp. omöjliggör i synnerhet mekanisk behandling och äfven hindrar fullständig utrostning:

Vid ojämn temperatur uppträder:

- 1) ömsom klubbande och stelrande af den förut klubbiga massan;
- 2) bildning af hårda krutor i ugnen;
- 3) ojämn utrostning.

Slutligen blir följden vid för låg temperatur:

- 1) dålig utrostning af svaflet och kopparns delvisa kvarstannande i olöst form som CuS;
- 2) svårighet att urlaka kopparn på grund af klorurbildning, antagligen orsakad genom reduktion af klorid genom ej oxiderade svafvelmetaller.



Hofman har i sin Metallurgy of Copper af 1910 utvecklat på ett ytterst knapphändigt sätt, den klorerande rostningens kemi, och refererar han därvid till hvad *Kothny* den nyaste experimentella författaren på området, anser sig kunna bevisa. Kothny säger sig ha experimentellt bevisat, att rostningsprocessen, då bränder, blandade med salt, rostas vid 500—600° C temp., förlöper enligt följande reaktionsschema.

1. $2 \text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 = \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{SO}_2$
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{NaCl} = 3 \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{Cl}_6$
2. $2 \text{Cu}_2\text{S} + 5\text{O}_2 = 2 \text{CuSO}_4 + 2 \text{CuO}$
 $2 \text{CuO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{CuSO}_4$
 $3 \text{CuO} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CuSO}_4$ (delvis)
3. $\text{CuSO}_4 + 2 \text{NaCl} = \text{CuCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 $3 \text{CuO} + \text{Fe}_2\text{Cl}_6 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CuCl}_2$
4. $\text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{Cl}_2 + 3\text{O} = 2 \text{CuCl}_2 + \text{SO}_3$
 $3 \text{Cu}_2\text{S} + 2 \text{Fe}_2\text{Cl}_6 + 9\text{O} = 6 \text{CuCl}_2 + 2 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$
5. $2 \text{NaCl} + \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$
 $\text{CuO} + \text{HCl} = \text{O}$

En föregångsman på detta område att teoretiskt förklara rostningsprocessen och göra teorierna användbara i tekniken har öfveringenjör Arthur Ramén i Helsingborg varit. Enligt hans åsikt är processen i hufvudsak beroende på gasreaktioner. Man får tänka sig oxidering med luft af svafvelmetallerna, hvarvid svafvelkisen spelar största rollen, sönderspaltning af dessa uti metalloxider och syreradikaler, hvilka återigen utdrifva klor ur koksaltet. Klören verkar därefter klorerande såsom fri klor.

- (1) $2 \text{CuCl}_2 + \text{RS} = 2 \text{CuCl} + \text{S} + \text{RCl}_2$
 (2) $2 \text{FeS}_2 + \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{SO}_2$
 (3) $\text{SO}_3 + \text{O} + 2 \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cl}_2$
 (4) $\text{CuS} + \text{Cl}_2 = \text{CuCl}_2 + \text{S}$

Det är tydligt, att dessa reaktioner äro schematiska, så att mellanstadier måste tänkas, i det att först SO_2 uppstår, hvilket på grund af ugnsmassans verkan såsom kontaktsubstans, oxideras till svafvelsyra.

Men äfven i det fall, att man tänker sig en direkt omsättning

- (5) $\text{RS} + \text{O}_2 = \text{RSO}_2$ och
 (6) $\text{RSO}_2 + 2 \text{NaCl} = \text{RCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

mellan koksalt och oxiderade svafvelmetaller, har man tydligen att göra med en gasreaktion, en oxidation med tillhjälp af luftens syre. Troligt är, att äfven reaktion (5) och (6) äga rum, ehuru det måste anses att (2)—(3)—(4) äro särdeles viktiga för en fullständig utrostning af kopparn till klorid.

Då sålunda gasreaktionerna äro viktiga, blir utom hållande af en jämn temperatur tillförandet af det gasformiga oxidationsmedlet till alla partiklarna en särdeles viktig sak. Slutligen blir det nödvändigt att tillföra just de nödiga mängderna oxidationsmedel, i detta fall luft, då ett öfverskott tydligtvis verkar afkylande på massan och därför är oekonomiskt samt utspäder de gaser, som under processen alstras i ugnen, och af hvars koncentration rostningens resultat i afseende på fullständighet och rostgodsets erhållande i vattenlöslig form såväl som utvinningen af starka syror genom kondensation af gasen visat sig i hög grad afhängigt.

Det är lätt att påvisa, att hittills använda ugnskonstruktioner och arbetssätt lida af principiella fel, som ej tillåta genomförandet af de tre här ofvan skisserade nödvändiga faktorerna för processens rationella utförande, nämligen:

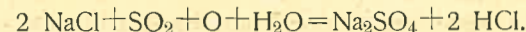
- jämn temperatur i massans alla delar,
- tillförsel af oxidationsluft till massans alla delar utan öfverskott,
- koncentrerade gaser i ugnen.

Prof. Klason vid Tekn. Högskolan i Stockholm har helt nyligen med anledning af dessa ingenjör Raméns teorier, hvilka för honom lågo till grund vid den nya ugnens konstruerande tagit upp frågan att rent experimentellt utreda rostningens kemi. Försöken utfördes i en fraktionskolf af glas insatt i en elektrisk ung, som under de

flesta försöken hölls vid ca 500°C . Genom kolfven leddes en långsam ström af luft under en försökstid af 3 tim.

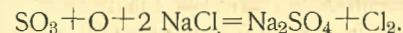
Prof. Klason ville få klarhet i den Longmaidska reaktionen. Enligt sitt patent rostade Longmaid en blandning af svafvelkis och koksalt vid lämplig temperatur, så länge svafvelsyra bortgick. Sedan stegrade han temperaturen, då klor utvecklades. Denna reaktion, endast i förbigående omnämnd i litteraturen, har aldrig före prof. Klasons undersökningar varit föremål för någon experimentell utredning.

Han antager, att luften innehåller så mycken fuktighet, att man kan draga den slutsatsen, att Hargreaves reaktion äger rum mellan svafvelsyrlighet ur kisen, luftsyre och luftens fuktighet och koksalt.



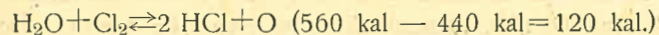
Enligt Deacons klorprocess skall sedan ur detta HCl och luftsyre vid närvaro af kontaktsubstans uppstå fri klor.

Ramén har formeln:



Är HCl den primära och Cl den sekundära eller tvärtom eller bildas båda samtidigt?

Reaktionen:



är vänstergående = Deacons process, som är exotermisk. Trots detta går den trögt och måste understödjas dels genom lämplig temperatur (400°C), dels genom katalysator (CuSO_4), som härvidlag förefinnes i rostgodset. Högergående reaktionen är endotermisk och inträder vid vida högre temperatur, hvilket kan experimentellt bevisas.

Genom att upphetta vattenfritt ferrisulfat eller kisbränder med koksalt efter strängt stökiometriska viktsförhållanden och bestämma bildad klor och svafvelsyrlighet, som upptogs med upphettadt silfverpulver samt saltsyra och svafvelsyra som upptogs i flaskor med vätesuperoxidhaltigt vatten har prof. Klason bevisat, att Raméns formel är i hufvudsak grundreaktionen vid den klorerande rostningen. Det framgår häraf, att massan arbetar som kontaktsubstans för klorbildningen, och detta arbete sker hufvudsakligen genom ömsomvis oxidering och reducering af de i massan befintliga järnföreningarna. Prof. Klason har därjämte experimentellt bevisat, att det är den omvända reaktionen $\text{CuO} + \text{Cl}_2 = \text{CuCl}_2 + \text{O}$, hvilken är åtföljd af en

betydlig värmeutveckling, som i verkligheten försiggår med klorhaltig luft, kan lätt och fullständigt öfverföra CuO i CuCl_2 (den bildade kopparkloriden stabiliseras genom närvaro af kaliumklorid). Sin praktiska betydelse har denna reaktion, genom brändernas betydliga hal af CuO öfverföres i CuCl_2 .

För intresserade som närmare önska ta del af försöksresultaten hänvisas till prof. Klasons original afhandling, utgifven genom Järnkotoret under 1917.

Tillsammans med ing. Beskow konstruerade och utexperimenterade Ramén under åren 1906—1909 sin rostugn, som på några år har eröfrat hela industrin. Det skall skarpt framhävas, att framgången beror på att ugn- och rostningsmetoden utvecklats ur en experimentellt begrundad teori, som uppställts och pröfvats före utkonstruerande, under det att föregående försök att lösa det mekaniska rostningsproblemet, hvad metoder och konstruktioner beträffa, empiriskt utvecklats.

Förut nämnda tre principiella villkor för ett rationellt ugnarbete äro här genomförda och alla olägenheter afhjälpta. Malmblandningen upphettas nämligen i en särskild ugn eller afdelning af ugn till en sådan temperatur, att den ännu ej börjar ingå i reaktion (ca 300°C) hvarefter den föres ned i en annan afdelning af ugnen eller i en särskild ugn, där den behandlas genom omrörning och lämplig kvantitet af oxidationsluft, som event. förvärmes. Det för processen nödvändiga värmets finnes alltså latent i malmblandningen och frigöres dessutom under processens gång genom reaktionen själf till en tillräcklig kvantitet för att slutföra densamma. Det är tydligt, att på detta sätt komma alla malmpartiklarna att blifva utsatta för en jämn temperatur, hvars höjd man på förhand kan bestämma genom att upphetta malmblandningen till en högre eller lägre temperaturgrad. Oxidationsluften behöfver icke vara mera än det nödiga kvantumet, då det samtidigt ej har till ändamål att tillföra värme. Gaserna blifva icke utspädda, hvarigenom processen kan fullständigt genomföras på det sätt, att den lämpligaste slutprodukt erhålles. Genom massans behandling under de skildrade gynsamma betingelserna sker processen nämligen så hastigt, att värmeförlusten är relativt liten. Vid den gamla processen, som tog 5 till 8 gånger så lång tid, förlorade man så mycket värme, att reaktionsvärmets själf blef en faktor, som utan vidare kunde försummas.

Icke nog med att, rent teoretiskt sedt, en väl utrostat massa

erhålles, så att förlusten af koppar i urlakningsresten blir endast 0,05—0,08 % utan, mekaniskt sedt, har därjämte erhållits en ugnstyp som gör hela processen reglerbar, förhindrar frätande gaser att utkomma i arbetsrummet, bortdamning af material och framför allt nedbringa kostnaderna, så att en besparing på ca 3 kr pr ton behandlad malm har uppstått.

Betr. de öfriga speciella processerna för kopparens utvinning, lakning och utfällning af metallerna, hafva desamma under sista tiden genomgått ganska genomgripande förbättringar. Det är sålunda möjligt, att vid urlakningen, hvilken utförande kan underlättas genom användande af mekaniska transportmedel, hvarvid i synnerhet kranar med gripskopor och genom användande af stora, speciellt konstruerade lakkärl med en volym af 50 till 100 tons, separera lutarna på sådant sätt, att de olika metallerna i hufvudsak erhållas i olika lutar, samt att lämpligen koncentrera desamma.

För utvinnande af de olika metallerna spelar detta en mycket stor roll, hvilket i det följande skall visas.

Genom den varma rostmassans behandling i lämplig apparat har ernåtts att vid urlakningen de först uttrinnande lutarne hålla förhållandevis mycket zink, silfver och natriumsulfat men litet koppar. Vid kopparens utfällning på järnskrot, som nu utföres i roterande slutna kärl, erhålles därvid en A-produkt af cementkoppar innehållande mycket silfver, hvilken kan direkt smältas till anoder för elektrolys. Därjämte erhålles en affallslut innehållande jämförelsevis litet järn i förhållande till zink.

Vid den klorerande rostningen bildar man reagenset klor genom tillsättning af koksalt, hvilket slutligen åter finnes uti ändluten i form af natriumsulfat under det att kloren bildar klorider. Då man nu i regel utfaller kopparkloriden med metalliskt järn till järnklorur, kommer ändluten att innehålla natriumsulfat, järnklorur samt öfriga metaller, som man extraherat.

För de extraktionsverk, som icke ligga vid öppet vatten äro dessa ändlutar obestriddligen ett onus, och man har haft skäl för den anmärkningen, att såväl saltet som de öfriga metallerna, såsom zink etc., ej hafva kunnat tillvaratagas. De sulfatiserande metoderna hafva på denna grund haft många förespråkare, som särskildt fäst sig vid möjligheten att behandla lutarna från sulfatiserat rostade malmer meddelst elektrolys. Genom elektrolys skulle man erhålla ren koppar direkt ur luten och syran skulle återgå till urlakningen.

I regel förbiser man emellertid, att utfällningen af koppar med järnskrot är så billig, att en utfällning af koppar i luten med tillhjälp af olösliga anoder för att konkurrera härmed förutsätter en strömkostnad af endast c:a Kr. 30 per hkr./år, något som på de flesta ställen icke kan realiseras. Vidare skulle fördelen vid den sulfatiserande rostningen finnas, att man icke erhöi några ändlutar.

Sedan man på ofvan omtalade sätt lärt sig skilja de olika lutarna, har problemet för ändlutens behandling betydligt förenklats. De ändlutar, som hålla zink, komma nämligen icke att hålla så stora föreningar af järn, och detta järn kan f. ö. fullständigt och utan betydligare kostnad utfällas med användning af vissa härför utarbetade metoder baserande sig på oxidering samtidigt med neutralisering samt fällning med baser. De sålunda renade lutarna kunna bearbetas på lämpliga zinkföreningar t. ex. zinkoxid, färger, zinksalter, event. om strömkostnaden tillåter electrolytzink, något som på de flesta ställen dock ej är ekonomiskt möjligt.

Det i luterna befintliga gläubersaltet kan utvinnas med tillhjälp af kylmaskiner och kalcineras därefter i speciella apparater, varvid det värme, som åtgår för kalcineringen till större delen återvinnes. I enl. med dessa metoder har ett verk enligt Raméns ritningar nyligen byggts i utlandet och det finnes sålunda grundade förhoppningar på, att inom kort äfven vid andra extraktionsverk saken kommer att omsättas i praktiken. Värdet af de ämnen som utgå i ändlutarna per år är högst betydligt. Därest man antager att i Europa per år klorerande extraheras 1 mill. tons malm med användning af 10 % salt, motsvarar detta 125,000 tons sulfat med ett handelsvärde af 3 3/4 milj. kr. Antager man samtidigt att 700 000 tons af dessa malmer innehålla 2 % zink, innehålla malmerna 14 000 tons zink med ett värde å den framställda produkten af 3 1/2 milj. kr. Genom en sådan fabrikation kan en viss del af dessa teoretiska bruttovärden erhållas, hvarför ändlutsfrågan ej längre kan räknas som ett argument mot den klorerande rostningen och därmed sammanhängande extraktion. Tvärtom har man här en möjlighet att fullständigt tillgodogöra sig resterna af svaflet uti malmen såväl som zink och kobolt, och hvad finska förhållanden betr. är sulfatet en stor importartikel, hvilken delvis kan ersättas genom inhemsk produktion. Försök och arbeten i stort hafva visat, att den praktiska och teoretiska möjligheten för bearbetandet af malmer med mycket låg järn-, svafvel- och metallhalt, t. ex. 30 % järn, 25 % svafvel och 1 % koppar finnes.

Härigenom framgår en utvecklingsmöjlighet för ifrågavarande industri, i det att dess verkningsområde skulle kunna utsträckas till de afsevärda förekomster af sådana malmer, som finnas på flere ställen ej minst i Finland. Härigenom skulle äfven de tillgängliga förråden af järnmalm ökas och event. i den mån svafvel kan tillgodogöras, hvilket dock naturligtvis beror af lokala förhållanden, äfven de användbara svafvelförråden kunna anses ökade.

I hvad mån har då den klorerade rostningsmetoden enligt Ramén-Beekow och massans vidarebehandling enligt Ramén för betydelse för Finland? Denna fråga kan anses komma något post festum, då man vet, att landets kopparförande pyritmalmsfyndighet för lång tid framåt exploiteras af ett bolag, som grundar kopparutvinningen efter annan metod. Men då alla metoders bestånd och praktiska utöfning ytterst är beroende af det ekonomiska resultatet och då jag är af den öfvertygelsen, att Raméns metoder, efter hvilka ett tjugtals verk i Europa, Amerika och Japan för närvarande arbeta, skall stå sig vid en jämförelse, kan ett påminnande i form af en sammanfattning visande att ur malmen, behandlad på detta sätt, kunna alla dess värdefulla beståndsdelar tillvaratagas till det yttersta:

Svaflet utvinnes till största delen hos afrostaren; den återstående delen deltagar i den klorerande rostningen och utvinnes som natriumsulfat ur ändluten.

Koppar kan extraheras med ett verkligt utbyte af upp till 95 %.
Järn erhålles i p-oren, som behandlas i brikett ugn enligt Raméns metod (järnmalm af A kvalitet)

Zink kan utvinnas ur ändlutarne.

Om sprängämnen.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets möte den 9 april 1919.

Af

Bertil Nybergh.

ALLA SPRÄNGÄMNINGEN äro endoterma labila föreningar eller blandningar. Värme eller stöt orsakar hos dem ett plötsligt sönderfall: gaser i stor mängd uppstå och samtidigt utlöses den bundna kemiska energin under stark värmeutveckling.

En förening eller blandning är emellertid ej ett sprängämne blott därför att den är endoterm. Så är fallet t. ex. med termit,

en i industrin på mångahanda sätt använd värmekälla. Vid antändning reagera beståndsdelarna momentant. Men härvid uppstå inga gasformiga produkter, värmet kan här ej utöfva mekanisk verkan. I knallgas och liknande blandningar fortplantas explosion med stor hastighet, och det frigjorda värmet gifver de bildade gaserna ökad expansionskraft. Här är dock den ursprungliga gasblandningens volym oförmånligt stor för att denna blandnings energi med fördel skall kunna utnyttjas som sprängämne. — I explosionsmotorerna har den emellertid sin betydelse. — Slutligen finnes det ett stort antal kemiska föreningar, hvilka äro endoterma, men ej sönderfalla nog snabbt för att det frigjorda värmet skall komma till full verkan.

Sålunda är det icke blott det disponibla *värmets*, som är bestämmande för ett ämnes sprängkraft. Lika viktig är den bildade *gasens volym* och dennas förhållande till sprängämnets ursprungliga — „*laddningstätheten*“ — samt *brisansen* eller den hastighet med hvilken explosionen äger rum.

Ett ämnes sprängkraft låter sig emellertid ej exakt beräkna ur dessa faktorer, hvilka var för sig kunna bestämmas. Frånsedt det, att gaslagarna vid de höga temperaturerna och trycken ej längre gälla, och att reaktionsgasernas sammansättning ofta rätt mycket varierar, kan endast för det ideala momentana förloppet gastrycket beräknas. Den praktiskt viktiga detonationshastigheten kan sålunda ej i samma formel bringas till uttryck.

Man har väl sökt experimentellt bestämma sprängkraften med olika apparater. Vid Trauzls prof t. ex. mätes den utvidgning i ett blyblock 10 g sprängämne vid explosion åstadkommer. Men de vid dylika försök erhållna relativa värdena gifva ej heller fullt säkra hållpunkter för jämförelser. Jag inskränker mig till att meddela sprängkrafts-faktorerna för några af de viktigaste slagen af sprängämnen. Q anger värmemängd, V_0 reducerad gasmängd, båda hänföra sig till 1 kg sprängämne.

	Det. hastigh. m/sek	Q (Kal)	V_0 (lit)	Laddn. täth.
Svartkrut	300	600	281	1,04
Röksvagt krut	1)	8—950	c. 900	
Ammonsalpeter + 10 % nitronaft ..	3—4 000	930	925	1,1
Nitrocellulosa	6 380	1 100	859	1,25
Gurdynamit	6 818	1 290	628	1,58
Spränggelatin	7 700	1 600	710	1,63
Pikrinsyra	8 183	800	877	1,60

1) Är beroende af trycket och initialimpulsens styrka. I vanliga fall (räfflade rör) är förbränningshastigheten något större än svartkrutets.

Vi finna härur att snabbheten i reaktionen är för sprängämnen särskildt karaktäristisk. Ty i och för sig är den i dem hopade värmemängden ej öfverhöfvan stor (motsvarande värden för stenkol och bensin äro resp. 8 000 och 10 500 Kal.) — Som ett kuriosum må nämnas, att man även sökt utnyttja *fasta* sprängämnens energi i maskiner, dock utan framgång. —

Detonationshastigheten åtskiljer äfven de olika slagen af explosiva ämnen. Hos de typiska *sprängämnen* kommer det an på förstörelsekraft, vid bergsprängning, i minor, granater etc. Här är verkan desto större, ju större brisansen är. *Krutsorter* däremot erfordra mindre förbränningshastighet, gaserna skola här verka som drifkraft. *Initialsprängämnen* fordra åter, förutom känslighet, så snabbt frigörande som möjligt af den inneboende energin, ty endast på så vis kunna de bringa andra, mindre känsliga ämnen till detonation.

Alla explosiva ämnen kunna dock ej, det visar erfarenheten i praktiken, tjäna som sprängämnen, för att nämna några exempel, acetylenföreningar, ozonider o. a. Här träda nya faktorer upp, bestämmande ett ämnes duglighet för sprängändamål: hållbarhet, en viss fysikalisk och kemisk stabilitet, så att ej explosion oförutsedt må inträda. Vidare måste den i sprängämnen inneboende, ofantliga kraften på ett ändamålsenligt sätt kunna utlösas.

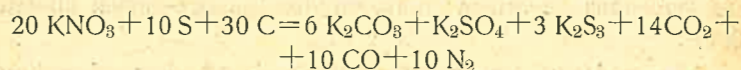
Dessa två frågor, stabiliserings- och tändningsfrågorna, träda, som vi skola finna, ständigt i förgrunden vid betraktandet af sprängämnesteknikens historiska utveckling. Till dessa sällar sig ytterligare en tredje, moderering af brisansen för de nya krutsorterna.

Den reaktion man först anlitate för ernäendet af den snabba värme- och gasutveckling, som är villkoret för explosion, var oxidationsreaktionen. Och denna är allt ännu i de allra flesta fall förhärskande äfven för de moderna sprängämnen, det är endast medlet att ernå den, som förändrats genom tiderna.

Tillsatsen af den syreatgifvande salpetern till svafvel och kolhaltiga ämnen, som tidigare användts vid krigsoperationer, gaf människan den första explosiva blandningen, svartkrutet. Denna uppfinning skedde dock fullkomligt tillfälligt; detta framgår af de dåförtiden rådande, synnerligen dunkla begreppen om kemiska föreningar och omsättningar.

I början af 1300-talet synas kanonerna allmänna tagits i bruk. Det följande steget blef svartkrutets användning i granater, och först på 1630-talet begynte man använda det som *sprängämne* i den fredliga tekniken, vid väg- och kanalarbeten. I århundraden bibehöll sedan svartkrutet sin ställning som människans enda explosiv i oförändrad form ända till medlet af 1800-talet. Äfven tändningen, genom lunta eller gnista, förblef densamma.

Att svartkrutet, eller blandningen af salpeter, kol och svafvel ungefär i förhållandet 6 : 1 : 1 icke var det lämpligaste sprängämnet för alla de ändamål jag ofvan omnämmt, finna vi, om vi betrakta det schema jag tidigare visat. Värmeutvecklingen hos svartkrutet är af alla nu brukliga sprängämnen den minsta, blott 600 Kal. Dessutom visar förbränningsreaktionen



att endast 43 % gasformiga produkter bildas, hvilket betingas däraf att svartkrutet är en *blandning* af ett syreafgifvande ämne och oxiderbara ämnen. Brisansen är äfven för liten för ett kraftigt sprängämne, äfven detta delvis härrörande ur karaktären af blandning.

Det var därför en upptäckt af stor bärvidd, då Schönbein år 1846 framställde nitrocellulosan genom inverkan af salpetersvafvelsyra på bomull. Han hade sålunda i den brännbara molekylen infört de syreafgifvande grupperna. Vid sönderfall uppstod därför blott obetydligt fasta substanser, den besvärliga krutröken uteblef och explosionen skedde nästan omedelbart, med en kraft 2—4 ggr det vanliga krutets. — Äfven nitroglycerinets upptäckt härrör från samma år. —

Den organiska kemien, som just vid denna tid gick framåt med stormsteg, hade sålunda ryckt in äfven på sprängämnesområdet, och vägen hade angifvits för den mångfald liknande synteser, som endast i den organiska kemien äro möjliga. — Ännu hade visserligen ej det stöd de vetenskapliga metoderna erbjuda, i tillräcklig grad beaktats.

Det nya bomullskrutets genom försök ådagalagda stora fördelar väckte själfallet det största uppseende, och i olika länder uppbyggdes hastigt fabriker för framställning af nitrocellulosa.

Men med denna karaktär af kemisk förening, som just betingar större brisans hos sprängämnen, följer lätt en nackdel, okänd hos den stabila svartkrutsblandningen — faran för sönderdelning, hvilken

hastigt kan taga ödesdigra proportioner. Fruktansvärda explosioner i Faversham, i Le Bouchet, i Vincennes, visade snart, att det nya uppsvinget inom sprängämnestekniken skulle låta vänta på sig, tills grundliga undersökningar undanröjt farorna.

Von Lenk i Österrike, som ansåg, att instabiliteten förnämligast härrörde ur små mängder föroreningar, införde grundlig rening af såväl råbomullen som den nitrerade produkten. Resultatet syntes godt, och landets arméledning hade redan infört det nya sprängämnet, då tvenne magasinsexplosioner hastigt medförde förbud för dess vidare användning (1862).

Abel i England fortsatte emellertid på den inslagna vägen och införde nya förbättringar, hvilka allt ännu tillämpas vid fabriktionen. För sprängändamål erhöles sålunda en förhållandevis säker och brukbar vara. — Äfven nitroglycerinet begynte finna allt större spridning.

De nya sprängämnenas kraft kunde emellertid icke fullt utnyttjas. Ty ännu hade människan ej i sin hand något effektivt tändmedel. Den gamla metoden, tändningen med stubintråd (innehåller svartkrut) gaf ofta upphof åt ofullständiga explosioner.

Denna olägenhet sökte Nobel länge på olika sätt förgäfvades af hjälpa, tills han, genom att mellan stubintråden och sprängsatsen införa en mindre sats af knallkvicksilfver, erhöles en fullständig och synnerligen kraftig explosion (1864—67).

Knallkvicksilfver hade väl tidigare genom sin känslighet kommit till användning i perkussionsvapnen sedan 1817 som *tändare* för svartkrutet i patronerna. Det hade här verkat endast genom sin låga. Nobel använde det som *initialsprängämne*.

Den härigenom ernådda s. k. *detonationen* synes vara olik den tidigare, genom svartkrutstämning erhållna s. k. *explosionen*, hvilken närmast vore att likna vid en snabb förbränning.

Detonationen, åvägabragt genom knallkvicksilfrets energi, är ett molekylstrukturens momentana sönderfall, hvilket ger en stöt nog kraftig att medföra verkningar på flere meters omkrets. — Härtill är att föra sådana tilldragelser som detonation af närliggande dynamitpatroner genom initialtändning af en patron, sprängning af närliggande minor vid torpedexplosion o. dyl. — Denna Nobels uppfinning af initialtändningen betraktas af många auktoriteter som det största framsteget på sprängämnesområdet sedan svartkrutets uppfinning. Ty det är icke blott hos nitrocellulosan och nitroglycerinet,

som en dylik detonation kan genomföras. Man fann snart, att ett stort antal organiska föreningar, hos hvilka tidigare inga explosiva egenskaper upptäckts, genom en tillräckligt stor knallsvicksilfverkapsel hemfalla åt en liknande molekyllär sammanstörtning och detonera med yttersta brisans.

Den första af dessa var pikrinsyran, hvilken visserligen tidigare använts för sprängändamål, blandad med salpeter dock utan större framgång. Men hos pikrinsyran själf hade explosiva verkningar varit okända. — Det var på 1880-talet som denna epokgörande upptäckt gjordes, och den efterföljdes snart af en mängd andra. T. o. m. en så oskyldig förening som ammoniumnitratet visade sig kunna, initierad med knallsats, detonera. — Vi förstå af detta, huru sprängämnen kunna växa till det ofantliga antal den moderna patentlitteraturen uppvisar.

Den tredje af de frågor hvilka ega betydelse i utvecklingshistorien, är, som redan nämnts den att kunna moderera sprängämnens brisans för skjutändamål.

En sådan moderering är af synnerlig vikt, där ett sprängämne skall verka som drifkraft i kanoner och gevä. Ty där är en för stor brisans skadlig för mekanismen och skottets verkan svår att beräkna. Ytterligare erfordras olika förbränningstid för olika kalibrar, ty den största verkan utöfvar krutet, om dess gaser få verka kontinuerligt på projektilen, ända tills denna lämnar pipan.

Redan strax efter bomullskrutets upptäckt gjordes försök att minska dess brisans för att kunna använda det i stället för svartkrutet, och man sökte ernå detta bl. a. genom ytlig gelatinering af krutet med olika lösningsmedel.

Det var först Vielle som år 1885 visade att bomullskrut, hvilket fullständigt gelatinerats brinner efter parallella skickt. Den jämna gelatineringen hindrar i detta fall tändningen att utlösas momentant. Brisansen nedsätts och förbränningstiden är för olika plattor af den jämna massan proportionell mot deras tjocklek. Vielle gaf sålunda med ett slag lösningen till problemet. Det rökfria krutet vann härefter hastig spridning i alla länder.

Efter att sålunda hafva belyst de viktigaste punkterna i utvecklingshistorien, skall jag öfvergå till de olika arterna af sprängämnen. Det synnerligen vidsträckta området och den knappa tid, som står till mitt förfogande tvingar mig att fatta mig kort och uppehålla mig endast vid intressanta synpunkter, som förtjäna beaktande.

Svartkrutet, sådant det förnärvande användes, är i allt väsentligt detsamma som för par hundra år sedan. Icke blott dess sammansättning, äfven dess teknologi är oförändrad.

Man skulle kanske anse, att svartkrutet numera vore fullständigt ersatt af de moderna krutsorterna och sprängämnena. Detta är äfven fallet med det som krut betraktat. Det användes numera endast på bottnet af patronerna för att göra det rökfria krutest tändning säker.

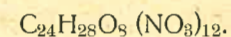
Som *sprängämne* i grufhandteringen ha emellertid svartkrutsartade blandningar (bobbinit, petroklastit o. a.) sin gifna plats. Ty i kol- och saltgrufvor gifva de tack vare sin mindre brisans lämpliga stycken, där de moderna sprängämnena ofta krossa och söndersmula det mjuka materialet.

Nitroglycerinet, egentligen glycerintrinitrat, framställes genom glycerins behandling med en blandning af konc. svafvelsyra och konc. salpetersyra, hvarvid svafvelsyran binder det vid esterifikationen bildade vattnet.

I processens utförande i praktiken är det viktigt att sörja för tillräcklig kylning och blandning. Stiger temperaturen öfver 30°, växa farorna för explosion.

Då nitroglycerinet är mycket för känsligt att som sådant användas, har man genom olika tillsatser sökt bringa det i en fast knådbar form, som är säkrare att använda. Den första uppfinningen, gurdynamiten (Nobel 1865), innehöll 25 % kiselgur. Då denna emellertid ej deltaget i reaktionen, ersatte man den snart med organiska ämnen och nitrater. 1875 uppfann Nobel gelatineringen af nitroglycerin med 3—10 % nitrocellulosa (Spränggelatin). De härhärvid erhållna blandningarna höra till våra kraftigaste sprängämnen och finna stor användning vid bergsprängning.

Liksom nitroglycerinet är äfven *nitrocellulosan* en ester. Vätet i hydroxylgrupperna är i varierande grad ersatt med salpetersyrester. Bomullskrutets högsta kväfvehalt är 14 %, motsvarande formeln



Vid framställningen användes äfven ungefär samma syreblandning som vid glycerinets nitrering, dock något vattenhaltigare och i större öfverskott. Blandningen får i stora centrifuger inverka på ren bomull eller väl renad träcellulosa. Svafvelsyrans verkan är

härvid icke den vanliga vattenborttagande. Man anser att intermediärt svafvelsyrestrar bildas, hvilka sedan, *men endast delvis*, öfvergå i salpetersyrestrar.

Härpå skulle det bero, att den tidigare erhållna nitrocellulosa så ofta visade sig instabil, och man fäster därför numera synnerligen stor vikt vid en grundlig uttvättning, med malning i holländare t. o. m. långvarig kokning med vatten. Svafvelsyrestrarna sönderdelas sålunda säkert och ersättas med OH-grupper, och en hållbar vara erhålles. — Antagandet förklarar vidare äfven den märkliga företeelsen, att icke alla OH-grupper i cellulosa kunna förestras af salpetersyra.

Jag omnämde tidigare, hvilken viktig roll gelatineringen af nitrocellulosa spelar. Det är emellertid icke alla slag af denna, som äro lösliga i eter-alkohol. Lösligheten står ej i något bestämt förhållande till antalet nitratgrupper. Så känner man två nitrat med samma kväfvahalt men olika löslighet. Man anser det troligt, att lösligheten beror på en parallellt med förestringen gående spjälkning af cellulosa-molekylen.

Kväfvahalten i nitrocellulosa står däremot i ett bestämt förhållande till vattenhalten i nitreringssyran, hvilket framgår af Lunges undersökningar. Resultaten synas af vidstående tabell:

De ingående kunskaper, man förvärfvat, hafva varit af stort värde icke blott för sprängämnesutan äfven för konstsidindustrin, hvilken äfven den bygger på gelatinering af (lägre) cellulosanitrat, ehuru slutprodukten genom lämpliga medel denitrerats, för att lättantändligheten skall minskas. —

I hvad mån nitrerade andra kolhydrat, stärkelse och socker, under kriget tagits i bruk, har jag mig ej säkert bekant; före kriget hade de åtminstone ej uppnått någon betydelse.

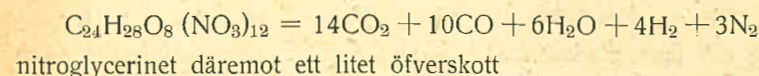
Själftva bomullskrutets användning är numera mycket begränsad, sedan man i trotylen funnit ett säkrare och bekvämare sprängämne för minor, torpeder o. dyl.

De största mängderna nitrocellulosa gelatineras och användas till röksvagt krut. Vid gelatineringen, hvilken f. ö. icke behöfver vara

% N	% H ₂ O vid nitrer.	Lösl. i eter-alk.
13,65	5,62	1,50
12,77	14,52	22,00
12,31	16,61	99,04
10,93	20,26	99,82
9,76	22,50	74,22
9,36	23,50	1,15

alldeles fullständig, användes eter-alkohol, äfven metyl- och något amyalkohol, aceton etc. Massan pressas och valsas sedan till önskad form, och lösningsmedlet får afdunsta. Gevärskrutet består af små blad, kanonkrutet af band (Ryssland och Frankrike), rör (Tyskland) snören (England). Kanonrörets längd bestämmer krutets tjocklek. Ibland grafiteras krutet, dels för att ytterligare nedtrycka brisansen, dels för att förhindra eventuell friktionselektricitet.

Ballistiten är ett nitrocellulosakrut, där nitroglycerin användts som gelatineringsmedel. Den vanligen nitrocellulosa innehåller för litet syre i molekylen för en fullständig förbränning,



och blandningen utmärker sig därför genom stor effektivitet. Tyvärr är det alstrade värmets så starkt, att det delvis skadar kanonloppet. I flere stater användes den därför icke alls, i andra endast för gröfre kanoner.

Trots de förfullkomnade fabrikationsmetoderna är nitrocellulosa ej stabil; detta visar flere explosioner, hvilka äfven i våra dagar inträffat. Vid längre tids bevaring synes sönderdelning inträda under utveckling af nitrosa gaser, isynnerhet vid stigande temperatur. Ännu kan människan icke sägas fullt behärska de i sprängämnen hopade energiförråden.

Ett förebyggande medel är regelbundet återkommande stabilitetsprof på krutsorterna. Enligt de äldre metoderna utsätts krutproffen för värme, och tiden tills de första spåren nitrosa gaser bildas, iakttages, eller också bestämmes temperaturen, vid hvilken förpuffning inträder. De nyare, af Will införda kvantitativa stabilitetsproffen äro tillförlitligare, men svårare att utföra. Han iakttaget under en längre tid mängden bildad gas och uppritar kurvor, hvilka genom ojämnt förlopp antyda instabil substans.

Ett annat medel är att till krutet foga små mängder sådana ämnen, som reagera med sönderdelningsgaserna så att ytterligare skadlig inverkan förhindras. Härtill har användts HgCl₂, CaCO₃, anilin, på senare tid substituerade urinämnen och difenylamin (1—2 %).

Nitrocellulosans och nitroglycerinets antydde farliga egenskaper framgå ur deras karaktär af estrar, hvilken medför en viss instabilitet i kemiskt hänseende.

Organiska föreningar med nitrogrupper i direkt förening med kol måste däremot visa större beständighet. De, hvilka genom initialtändning lätt kunna bringas till detonation, hafva därför vunnit stor spridning som sprängämnen. Detta gäller tillsvidare endast de aromatiska nitroföreningarna, beroende på att dessa lättare, genom direkt nitrering, kunna erhållas.

Pikrinsyran, trinitrofenol, var den första af denna klass. Den fann genom sin stora brisans (se tab.) inom kort vägen till alla arméer och mariner, där den under namn af melinit, lyddit, pertit, schimose, användes i minor, torpeder och granater.

Den eger emellertid flere oangenäma egenskaper. Den är giftig och har en obekvämt hög Smp., 122°. Denna kan visserligen genom tillblandning af andra nitroföreningar sänkas. Trinitrofenolens karaktär af syra är dock en fara, som ej får underskattas. Med de flesta tunga metaller — tenn utgör härvid undantag — bildar den nämligen salter, som äro ytterst sensibla, hvarför de kunna verka som initialsprängämne för hufvudmassan och orsaka oväntade explosioner. Man har därför sökt förhindra detta genom förtening, beckning eller paraffinering af alla metalldelar, som komma i beröring med syran.

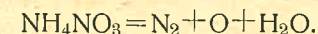
Men då man i *trinitrotoluolen* lärde känna ett explosiv, som i verkningar ej ger mycket efter pikrinsyran, men i motsats till denna hvarken eger giftiga eller sura egenskaper, däremot låg Smp. (80°) samt dessutom är i hög grad okänsligt för slag och stötar, är det naturligt, att trinitrotoluolen eller trotylen alltmåra undantränger pikrinsyran som brisant sprängämne i krigstekniken. Trotyl erhålles genom successiv nitrering af toluol. —

Ännu en hel mängd andra nitroföreningar hafva föreslagits för sprängämnesändamål; de spela dock en mindre roll och tjäna blott som tillsats till de s. k. säkerhetssprängämnena, hvilka jag nu går att skildra.

På 1880-talet lade man märke till de förhärjande grufexplosioner, hvilka under sprängning uppstodo genom antändning af de blandningar af grufgas och koldamm med luft, hvilka ofta förekomma i grufvor. Man sökte olika botemedel härför. Man begagnade olika tillsatser för att nedsätta explosionsgasernas temperatur, men stannade slutligen efter grundliga undersökningar vid dessa *säkerhetssprängämnena*, hvilka innehålla ammoniumnitrat.

Detta salt är i själfva verket synnerligen lämpligt som spräng-

ämne — jag hänvisar härvid till det jag tidigare anfört om svartkrutets olägenheter. Vid det förras sönderdelning bildas nämligen endast gaser



Gaserna innehålla som synes fritt syre, och man erhåller därför genom uppblandning med nitrokolväten, nitrerad petroleum o. dyl. kraftiga sprängämnen, som dessutom, om blandningens art afpassas rätt, icke antända grufgas, då ammoniumnitratets sönderdelningsvärme ej är öfverhöfvan stor. Ammonsalpeter-sprängämnena äro dessutom säkra att handhafva — ej ens antändning kan hos dem medföra explosion — och de hafva därför fått stor användning.

Jag vill i detta sammanhang anknyta några ord till det jag i inledningen nämnt om termit och knallgas samt om grundbetingelserna för ett sprängämne. Aluminiums stora förbränningsvärme kunde icke utnyttjas till sprängändamål i termitblandningen, då denna ej ger upphof åt gaser. Om emellertid den oxiderande beståndsdelen ersättes med ett ämne, som dessutom afgifver gas — i NH_4NO_3 äga vi ju ett sådant — måste ett sprängämne af synnerlig kraft erhållas.

Det var Escales som 1899 fäste uppmärksamheten härpå, och kort därefter begynte man i Österrike framställa s. k. *ammonal*, däri ammoniumnitrat och aluminium utgöra hufvudbeståndsdelarna. En egentlig termitverkan hos blandningen kan man dock ej tala om, hvilket framgår af den molekylära sammansättningen, samt däraf, att explosion ej sker vid direkta antändningsförsök. — Ammonalen har tack vare sin stora sprängkraft funnit användning i handbomber, granater o. dyl.

Hvad effektiviteten åter af knallgas och andra dylika blandningar beträffar, utgjorde den ringa „laddningstätheten“ hufvudhindret för deras användning som sprängämne. I *oxyliquiten* har man undgått detta genom användandet af flytande luft eller syrgas samt kolfpulver eller lämpliga organiska föreningar som oxiderbar substans. Oxyliquiten uppfanns redan år 1897, men har först under de sista åren i Tyskland fått något större spridning, då de vanliga sprängämnena gingo till krigsändamål. För öfrigt är svårigheten att handhafva det flytande syret samt afdunstningen ur borrhålen före explosionen icke oväsentliga olägenheter.

Äfven *kaliumpkloratets* stora disponibla syremängd har man redan 1790 sökt utnyttja. Försöken strandade emellertid länge på

saltets stora obeständighet. Den elektrolytiska kloratfabrikationen, som innebar en enkel och billig metod att erhålla syrerik substans, sporrade emellertid till nya ansträngningar, och slutligen fann man att tillsatser af olja, paraffin o. dyl. betydligt nedsätta känsligheten. Fullt säkra äro dessa kloratsprängämnen ej, dock har deras billighet skaffat dem rätt stor användning. Deras kraft uppgifves vara 1 1/2—2 ggr svartkrutets.

Till sist skall jag med några ord beröra *initialsprängämnen*. Knallkvicksilfret, $HgC_2N_2O_2$, som har sin enastående brisans samt sin mycket höga laddningstäthet (4,2) att tacka för sina kraftiga verkningar, har blandat med $KClO_3$ ända till den sista tiden varit det mest använda ämnet för initiering. Blyazid PbN_6 , kväfväte-syrans ytterst känsliga blysalt, har numera börjat träda i dess ställe. Den har i öfrigt samma egenskaper som knallkvicksilfret, men är trots sin stora känslighet dock mindre nyckfull än detta.

En stor förbättring infördes, då man minskade själva knallsatsens storlek och i stället införde en detonationsöverförare mellan knallhatten och sprängämnet. Efter detta schema äro numera alla knallsatser konstruerade. Som detonator användes trotyl eller den nya nitroforeningen tetryl, trinitrofenylmetylnitramin, som har ännu större brisans än trotyl och pikrinsyra.

Tändning af sprängsatser sker nuförtiden alltmera på elektrisk väg.

Liksom upptäckterna i den rena kemin öppnade nya möjligheter för sprängämnestekniken, så inträngde äfven den vetenskapliga andan alltmera och tryckte sin prägel på undersöknings- likaväl som på framställningsmetoder.

Ett bevis i sitt slag härför är det år för år ständigt minskade antalet explosioner i fabriker och grufvor, och på sprängämnesområdet framstår, kanske tydligare än på kemins öfriga områden, vikten af vetenskaplig förpröfning för erhållandet af tillfredsställande resultat

Det är ej lösa empiriska försök, det är metodiskt arbete som skapat sprängämnestekniken dess nuvarande höga ställning.

Framställning af lösligt kaliumsulfat genom upphettning af kalifältspat med gips.

Af

L. H. Borgström.

TILL FÖLJD AF LIVSMEDLENS FÖRDYRANDE och otillräcklighet hafva försöken att framställa gödslingsmedel som, kunde öka åkrarnas afkastning, blifvit af allt större betydelse. Man har sålunda på olika håll till behandling upptagit frågan om att tillgodogöra sig fältspatmineralens kalihalt för sådant ändamål. Ett livligt experimenterande äger rum och ett stort antal patent hafva anmälts och påstås af sina uppfinnare vara användbara, ehuru de ännu icke omsatts i praktiken.

Då undertecknad åren 1908—1909 utförde en del systematiska undersökningar af de omständigheter, under hvilka det är möjligt att öfverföra fältspatens kalihalt i löslig form, synes det vid nu rådande förhållanden påkallat, att offentliggöra de uppnådda resultaten. I undersökningarna biträdades författaren af numera doktorn i kemi E. Sandelin, som äfven verkställde flertalet af upphettningsförsöken. Afsikten var närmast, att ur en blandning af fältspat, gips och kalk framställa kaliumsulfat, respektive en reaktionsmassa, som innehöll vattenlösligt kaliumsulfat och sålunda kunde tjäna som kaligödsel.

I. Till först försökte vi att bringa kalihalten i löslig form genom att upphetta en pulverformig blandning af fältspat, gips och kalk i platinadegel (fingerdegel) på bunsenlampa. Försöken arrangerades i konformitet med den kända Lawrence Smith'ska metoden för kvantitativ alkalibestämning i silikat, enligt hvilken en blandning af det alkalihaltiga silikatet med ammonium klorid och kalciumkarbonat upphettas på antydt sätt. Vid de första försöken (N:o ris 1 och 2) användes röd mikroklin från Helsingfors, vid de följande ett något kvartshaltigt preparat af samma mineral, hvilket senare vid analys befans innehålla 10,30 % K_2O och 1,87 % Na_2O .

Försökserie I.

Upphettning i fingerdegel.

Försök N:o	Fältspat	Gips	Kalcium karbonat	Lösligt K_2O ¹⁾ af fältspaten	Anmärkingar
1	0,7 g	0,50 g	2,0 g	15,68 %	
2	0,6 "	"	"	17,15 "	
3	0,529 "	"	1,0 "	13,93 "	
4	0,579 "	"	0,5 "	10,00 "	Upphettades 25 min på bläster. Smälte.
5	0,498 "	"	0,6 "	10,59 "	Upphettades 25 min på bläster. Smälte.

¹⁾ $K_2O + Na_2O$.

Försök N:o	Fältspat	Gips	Kalcium karbonat	Lösligt K ₂ O af fältspaten %	Anmärkingar
6	0,517 "	0,27 "	1,0 "	12,11 "	
7	0,523 "	"	0,5 "	9,54 "	
8	0,506 "	0,20 "	1,0 "	9,63 "	
9	0,502 "	"	0,5 "	9,01 "	
10	0,509 "	0,10 "	0,5 "	6,90 "	Smälte vid kalt blåstring
11	0,511 "	0,27 "	1,0 "	15,19 "	Upphettades 1 timme på blåster.
12	0,516 "	0,20 "	"	13,67 "	Upphettades 1 timme på blåster
13	0,498 "	0,10 "	"	9,66 "	Upphettades 1 timme på blåster
14	0,529 "	1,0 "	0,0 "	8,51 "	
15	0,643 "	1,0 "	"	8,17 "	

Af resultaten framgår att kalihalten kvantitativt eller nästan kvantitativt öfverfördes i löslig form. Blandningen blef jämförelsevis lätt smältbar, då ungefär lika delar fältspat och kalk användes d. v. s. då reaktionsmassan sannolikt hade den sammansättning, som anges af följande formel:

$2 K Al Si_3 O_8 + Ca SO_4 \cdot H_2O + 4 Ca CO_3 = K_2 SO_4 + Ca Al_2 Si_2 O_8 + 4 Ca Si O_3 (+ H_2O + 4 CO_2)$. Då mera kalk tillsattes inträffade ej smältning utan endast sintring. Gipstillsatsen synes utan men kunna tagas så låg som formeln anger. Då den frigjorda alkalihalten vid våra experiment bestämdes i vattenextrakt af reaktionsmassan var det fördelaktigt att arbeta med en endast sintrad och vid vattenbehandlingen sönderfallande produkt, varföre blandningar med öfverskott af kalk föredrogos af oss vid de fortsatta experimenten.

II. Några försök gjordes för utrönande af den inverkan som en kvartshalt har på reaktionsförloppet vid upphettning i fingerdegel

Försökserie II.

Upphettning i fingerdegel.

Försök N:o	Kvarts	Fältspat	Gips	Kalcium karbonat	Lösligt K ₂ O %	Anmärkingar
16	0,25 g	0,541	0,0	0,51	0,97 %	Smältbar
17	0,25 "	0,504	0,25	0,51	5,26 "	Smältbar
18	0,30 "	0,502	0,25	1,0	9,25 "	

En inblandning af kvarts försvårar synbarligen icke reaktionen i annat afseende än att den fordrar ett motsvarande kalktillskott för sin mättning. Den ökar blandningens smältbarhet.

III. Då experimenten med platinadegel gifvit gynnsamt resultat och då det gällde att finna en modifikation af förfarandet, vid hvilken platinakärl kunde undvaras, skreds till försök, vid hvilka den till tegel formade blandningen af fältspat, gips och kalk brändes i gasugn (s. k. segerugn). Den pulveriserade fältspaten och gipsen blandades med släckt kalk, fuktades med vatten och formades till tegel af en tändsticksasks dimensioner. Teglen insattes i ugnen medan denna ännu var sval samt utsattes sedan för småningom stegrad temperatur i det att 1 000° nåddes ungefär 2 timmar efter det upphettningen påbörjats och 1 100° en timme senare. 1/4 till 1/2 timme efter det den önskade högsta temperaturen blifvit uppnådd minskades gastillförseln och ugnen fick afvalna. Temperaturen mättes med tillhjälp af invid profvet placerade segerkäglor. Försökens resultat framläggas i Tabell III. De kalkfattigare blandningarna smälte redan vid ungefär 1 080° och stelnade vid afsvälning till glasartade klumpar, hvilka inneslöto delar af underlaget, hvarföre dessa försök i sådant afseende ansågos för misslyckade att vidare undersökning af deras kemiska sammansättning och halt af lösliga alkalier icke gifvit med de öfriga försöken jämförbara resultat. Af försöken framgår att utbytet af lösligt alkali var något så när kvantitativt vid de försök, vid hvilka en temperatur af 1 040°—1 080° användes, om kalkmängden tagits tillräckligt stor d. v. s. enligt den ofvan angifna formeln med ersättande af CaCO₃ med en ekvivalent mängd Ca (OH)₂. Den vid dessa försök använda fältspaten innehöll 9,12 % K₂O och 4,23 % Na₂O.

Försökserie III.

Upphettning i Segerugn.

N:o	Fältspat	Gips	Ca(OH) ₂	Alkali i % af fältspaten			Högsta temperatur
				900°	1 000°	1 040°	
19	100	30	37	ej best.	ej best.	5,1 %	ej best.
20	"	"	"	"	"	6,3 "	"
21	"	"	"	"	"	7,6 "	"
22	"	"	74	6,15	7,0	7,5 "	"
23	"	"	"	ej best.	8,4	8,8 "	"
24	"	"	"	5,6	8,8	9,7 "	"
25	"	"	110	ej best.	ej best.	9,7 "	11,1
26	"	"	"	"	"	10,8 "	11,7
27	"	"	"	"	"	11,6 "	12,0

IV. En serie upphettningsförsök utfördes för utrönande af smältbarheten hos olika blandningar af fältspat, gips och kalk. Vid dessa försök användes segerugn och blandningar, hvilka formats till tegel på samma sätt som vid föregående försöksserie.

Försökserie IV.

Upphettning i segerugn.

N:o	Fältspat	Gips	Ca(OH) ₂	1 040°	1 180°	1 230°
28	100 g	30 g	40 g	delvis smält	smält till glas	fullst. smält
29	"	"	60 "	"	ej fullständigt smält	"
30	"	"	80 "	börjar smälta	börjar smälta	"
31	"	"	100 "	svag början	"	"
32	"	"	120 "	ej smält	väl bibehållen	ofullst. smt.
33	"	40	40 "	ej smält	fullst. smält	fullst. smält
34	"	"	80 "	"	börjar smälta	"
35	"	"	120 "	"	svag början	ofullst. smt.
36	"	50	40 "	ej smält	fullst. smält	fullst. smält
37	"	"	80 "	"	börjar smälta	"
38	"	"	120 "	"	svag början	ofullst. smt.

Af tabell IV synes, att en ökning af blandningens calciumhalt inom de använda blandningsgränserna medför en sänkning af smältbarheten, vare sig tillskottet sker i form af kalk eller gips. Sålunda börjar en blandning af 100 delar fältspat med lika mycket släckt kalk och 30 delar gips sintra vid ungefär 900°, visar tecken till smältning vid 1 040° och börjar på allvar smälta vid 1 180°, medan en liknande blandning med 120 delar släckt kalk i stället för 100 delar icke smälter vid 1 180° men väl vid 1 230°.

V. Sedan laboratorieförsöken gifvit positivt resultat skreds till försök under tekniskt realiserbara förhållanden. Tack vare tillmötesgående af Pargas Kalkbergs A.-B. och dess direktör ingenjör E. Sarlin blef undertecknad i tillfälle att utföra några experiment i nämnda bolags ringugn för kalkbränning. Härvid användes proftegel af följande tre blandningar: A.) 100 delar fältspat, 30 delar gips och 37 delar släckt kalk, B) 100 delar fältspat 30 delar gips och 74 delar släckt kalk, C) 100 delar fältspat, 30 delar gips och 111 delar släckt kalk.

Försök 39. Profven uppställdes på ett underlag af elfasta tegel och på ett relativt hett ställe i kalkstensmassan. De kommo sålunda att närmare en veckas tid befinna sig i glödning. Alla profven hade smält ned, hvarföre de ej heller analyserades.

Försök 40. Profven placerades i ett relativt kallt ställe i kalkstensmassan. Enligt invid profven uppställda segerkaglor hade temperaturen stigit till omkring 1 060°. De brända profven sönderföllu efteråt till pulver. Då ett vattenextrakt af C gaf endast 0,1 % lösligt alkali, ansågs onödigt att närmare undersöka de öfriga.

Försök 41. Profteglan infördes i en något hetare del af ugnen och stannade der 13 dagars tid, af hvilken tid de ungefär 5 dygn befunno sig i glödning. Den högsta temperaturen var 1 140°. Teglet A hade sintrat till en hård massa, B och C sönderföllu efteråt till pulver. Vid företagen totalanalys befans att reaktionsprodukterna

innehöllo endast spår SO₃ och endast innehöll 4,5 % alkali beräknat på fältspaten. C gaf 0,1 % lösligt alkali till alkaliextraktet (0% af fältspaten). Vid upphettningen hade sålunda blandningens svafvelsyrehalt nästan helt och hållet afdunstat likasom mer än hälften af dess alkalihalt.

VI. Tillsammans med ingenjör A. v. Julin utförde undertecknad år 1913 ett försök att i en låg schacktugn, kalkugn, bränna en till tegel af vanligt tegelformat formad blandning af fältspat, gips och släckt kalk i proportionerna 100:30:111. Ugnen eldades med ved på samma sätt som för kalkbränning. Beroende på värmefördelningens ojämnhet var materialet efter bränningen i olika delar af ugnen något olikartadt. En del hade smält till en glasig massa, en del hade sintrat och en del utgjordes af lätt söndersmulande tegel. Det glasiga afgaf efter pulverisering endast 0,2 % lösligt K₂O vid behandling med vatten, och innehöll enligt totalanalys blott 0,38 % SO₃. Det sintrade gaf i det närmaste samma analysresultat medan den söndersmulande massan vid vatten extraktion afgaf ungefär hälften af sin alkalihalt och vid totalanalys visade sig äga kvar största delen af den ursprungliga svafvelsyrehalten.

Som resultat af laboratorieförsöken framgår att en blandning af ungefär 100 delar fältspat med 100 delar släckt kalk och 30 delar gips vid upphettning till omkring 1 080° reagerar på sådant sätt, att fältspatens alkalihalt i det närmaste kvantitativt öfverföres till alkalisulfat, som är lösligt i vatten och kan utlakas. Vid denna temperatur sintrar den angifna blandningen, men smälter ej. Vid 1 000° synes omsättningen vara ofullständig eller åtminstone mycket långsam. Den kaliumsulfatrika reaktionsprodukten erhålles vid upphettningar, då den här nämnda temperaturen innehållits endast 1/2 till 1 timme.

Försöken i större skala, i kalkugnar af olika slag, visa att reaktionsmassan, då den längre tid (flera dagar) utsättes för den angifna temperaturen och för de genom ugnen passerande stora mängderna het luft och förbränningsgaser afgifver sin halt af svafvelsyra och en stor eller största delen af alkalihalten, hvilka förflyktigas och bortgå med förbränningsgaserna.

Medan laboratorieförsöken bevisade, att den till pröfning upptagna metoden för öfverföring af fältspatens alkalihalt i löslig form är baserad på riktiga kemiska förutsättningar, misslyckades försöken att omsätta förfarandet under tekniska förhållanden. Försöksresultaten gifva dock äfven anvisningar om de medel, som böra tillgripas för ernående af bättre resultat i teknisk skala. Det gäller att finna en upphettningsmetod, som tillåter en hastig upphettning till den önskade

temperaturen och möjliggör att skydda reaktionsmassan för inverkan af heta cirkulerande gasmängder under bränningen eller åtminstone under dess senare del, då reaktionstemperaturen blifvit uppnådd.

Man kunde anse, att det är alltför tidigt att diskutera metodens ekonomiska möjligheter, innan den fört till något praktiskt utarbetadt förfarande. Dock förtjänar densamma på grund af sin stora betydelse att belysas med några ord äfven i afseende å möjlig räntabilitet då ju de ekonomiska omständigheterna kunna öfva inflytande på valet af riktningslinier för fortsatta experiment. — Det gäller alltså att kalkylera de eventuella försäljnings- och fabriktionsprisen för en blandning af ofvan rekommenderad sammansättning innehållande 10 kg lösligt K_2O . För att framställa densamma behöfvas 100 kg fältspat, 100 kg släckt kalk och 30 kg gips. För ett kg K_2O i kainit betalades åren 1910—1913 i Helsingfors ungefär fmk 0,40. Under förutsättning att den nya produktens kalihalt är likvärd med kainitens få vi, att dess 10 kg K_2O kunna åsättas ett värde af fmk 4,00. Men äfven blandningens kalkhalt har värde som gödslingsmedel och vid användning på mineralfattiga jordmåner såsom kärrodlingar torde produktens halt af andra mer eller mindre lösliga mineraliska beståndsdelar medföra en fördel, hvars värde kan fastställas endast genom erfarenhet eller särskilda gödslingsförsök. Vi vilja här antaga att kalkhalten blir fullt utnyttjad och sålunda ökar satsens värde med fmk 2,00. Den produkt, som erhålles ur ofvan angifna råmaterial kommer, då man utgår från de gjorda förutsättningarna att få ett kalkylerat värde af fmk 6,00 per sats.

Tillverkningskostnaderna äro ännu svårare att beräkna än värdet. På grund af förfarandets stora likhet med cementfabrikationen kan man antaga att tillverkningspriset kommer att bli ungefär detsamma som för cement eller kanske hellre lika stort som tillverkningspriset för motsvarande mängd cement ökad med priset på den behöfliga fältspaten. Äfven om en för andra ändamål oduglig fältspat kommer att användas torde anskaffningspriset icke kunna sättas lägre än fmk 1,50 per 100 kg, beräknadt enligt förhållandena före kriget. Taga vi åter cementets tillverkningspris i sådan bemärkelse att detsamma omfattar alla kostnader inclusive räntor, amortering på i fabriken nedlagt kapital och distributions- och försäljningskostnader, kunna vi sätta detsamma lika med gängse försäljningspris eller fmk 6 per 180 kg och fmk 6,50 per en mängd, som motsvarar den nu ifrågavarande blandningens. Dennas tillverkningskostnad skulle på sådant sätt uppskattas till omkring fmk 4,00 per 100 kg eller fmk 8,00 per sats innehållande 10 kg lösligt K_2O .

Det kalkylerade tillverkningspriset öfverstiger sålunda rätt afsevärdt det försäljningspris, som torde kunna påräknas, så länge kainit står att erhålla för „normalt“ pris. Det måste dock framhållas, att ändamålsenliga modifikationer af förfarandet kunna nedbringa tillverkningskostnaderna i betydlig grad. Så skulle en blandning med den sammansättning, som lagts till grund för kalkylen,

vara ytterst skör och lätt krossad, så att malningen efter bränningen skulle kunna undvaras eller åtminstone bli betydligt billigare än vid cementfabrikationen. Möjligt är ock, att det skulle ställa sig fördelaktigare att öka blandningens fältspathalt (kalihalt), om också detta skulle göra en malning nödvändig.

Svafvelbestämning i kis och kisbränder.

Af Walter Qvist och Albert Backman.

(Meddelande från Kymmene bruks kemiska laboratorium.)

BESTÄMNINGEN AF SVAFVEL i kis eller kisbränder torde för det mesta utföras enligt *Lunge*, hvarvid den finpulveriserade substansen behandlas med en blandning af 1 vol. konc. HCl och 3 vol. konc. HNO_3 , indunstas till torrhet, löses, befrias från järn genom fällning med ammoniak, ansyras och fälls med bariumklorid. Vid användande af råkis synes bestämningen äfven lyckas väl, uppslutningen försiggår äfven i köld tämligen raskt och de erhållna värdena äro tillfredsställande. Då fråga är om kisbränder, isynnerhet bränder af kopparkis, ställer sig saken dock annorlunda, hvilket för öfrigt *Lunge*¹⁾ själf medgifver. Uppslutningen af kisbränder sker nämligen i köld blott med största svårighet inom loppet af flere dygn, och ifall temperaturen stegras, riskerar man svafvelförluster, sannolikt beroende på utdrifvet svafvelväte. En snabbare uppslutning tyckes utom genom uppvärmning äfven kunna nås genom ökning af saltsyremängden i förhållande till salpetersyremängden, men också härvid framträder en ökad benägenhet för svafvelförluster.

Med hänsyn till det nyss anförda syntes det oss vara af stort intresse att pröfva någon annan metod för svafvelbestämning i kis och stannade vårt val vid den af *List*²⁾ utarbetade, synnerligen bekväma uppslutningen med natriumperoxid. Den finpulveriserade substansen blandades härvid i en järndegel med den ungefär tiodubbla mängden natriumperoxidpulver och upphettades försiktigt till smältning. Sedan massan några ögonblick omskakats som smältflytande, fick degeln svalna, substansen löstes i ljumt vatten och lösningen utspäddes till bestämd volym. En del af densamma filtrerades från den bruna

1) *Lunge* — Berl. I s. 358.

2) *Lunge* — Berl. I s. 327.

De i tabellen anförda analyserna äro utförda å Kymmene bruks kemiska laboratorium i början af innevarande år.

Åbo i maj 1919.

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDE

*Prenumerat*ion på tidskriften mot-
tages af redaktionen under adress fil.
d:r **Henrik Ramsay**, Helsingfors,
Östra Brunnsparken 23. Priset för år-
gång är 10 mark.

SUOMEN KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

Aikakauskirjan *tilauksia* vastaan-
ottaa toimitus osoitteella fil. t:ri **Hen-
rik Ramsay**, Helsinki, I. Kaivo-
puisto 23. Hinta 10 mk. vuosikerralta.