

FINSKA KEMISTSAMFUNDETS MEDDELANDEN	SUOMEN KEMISTISEURAN TIEDONANTOJA
--	--

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Till 100-årsminnet av Wöhlers urinämnesyntes. — Gjuttekniken i den keramiska industrien. — Om keramiska massor. — Svavelsyran som centralsubstans inom den kemiska industrien.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjat. — Wöhlerin virtsa-ainesyntesin 100-vuotismuistoksi. — Valuteknikka keraamisessa teollisuudessa. — Keraamisista massoista. — Rikkihappo kemiallisen teollisuuden pääaineena.

FINSKA
KEMISTSAMFUNDETS
MEDDELANDEN

SUOMEN
KEMISTISEURAN
TIEDONANTOJA

XXXVII årg.

1928 N:o 3-4

XXXVII vuosik.

INNEHÅLL:

Finska Kemistsamfundets protokoll. — Till 100-årsminnet av Wöhlers urinämnesyntes. — Gjuttekniken i den keramiska industrien. — Om keramiska massor. — Svavelsyran som centralsubstans inom den kemiska industrien.

SISÄLLYS:

Suomen Kemistiseuran pöytäkirjat. — Wöhlerin virtsa-ainesyntesin 100-vuotismuistoksi. — Valuteknikka keraamisessa teollisuudessa. — Keraamisista massoista. — Rikkihappo kemiallisen teollisuuden pääaineena.

Finska Kemistsamfundet — Suomen Kemistiseura

Möte — Kokous

12. X. 1928.

§ 1. Ordf. ägnade samfundets sedan senaste möte avlidne medlem, dir. Birger Carlsson, några minnesord, varpå de närvarande hedrade den bortgångne genom att resa sig.

§ 2. Till nya medlemmar valdes:

Dipl. ing. *T. Valdonen* på förslag av dir. Herlitz och ing. Slotte, dipl. ing. *J. Westberg* på förslag av dr. Nybergh och mag. Smedslund, provisor *B. J. Jaatinen* på förslag av dr. Lydén och mag. Smedslund.

§ 3. Fil. dr. *J. Östling* höll ett andragande »*Till 100-årsminnet av Wöhlers urinämnesyntes*».

Talaren tecknade i korthet Wöhlers levnadshistoria speciellt uppehållande sig vid hans vistelse i Stockholm hos Berzelius och de arbeten han därvid utfört. — I fråga om urinämnesyntesen, en i ordets egentliga bemärkelse epokgörande syntes, skildrade föredragaren utförligare de samtida vetenskapsmännens ställning till framställandet på konstgjord väg av en produkt av organiskt liv. — Talaren behandlade därefter den eminenta betydelse som urinämnesyntesen haft såväl för vetenskapen som för industrin, och avslutade sitt andragande med att i korthet beröra möjligheterna för forskningen att förvärva en ännu djupare kännedom om livsprocesserna, än den vartill grunden lades av Wöhler genom urinämnesyntesen.

§ 4. Bergsing., fil. mag. *Gr. Lisitzin* höll på finska ett föredrag: »*Mahdollisuus valmistaa polttoturvetta kivihillen kanssa kilpailu-vaan hintaan*». Föredragaren framhöll till en början, att bräntorvtillverkningen i hög grad råkat i misskredit genom att okunnigheten på detta område fått göra sig alltför bred, och att den gängse uppfattningen är den, att bräntorv icke kan framställas till konkurrenskraftigt pris. — Emellertid ligger icke saken så illa till. Torven har ett avsevärt förbränningsvärde och det står utom allt tvivel, att den utgör ett stadium vid bildningen av stenkol och annat mineraliskt bränsle. Men torvens vattenhalt gör densamma obrännbar i ursprungligt tillstånd, och det är avlägsnandet av vattnet som erbjuder de största svårigheterna. Man har försökt pressa ut vattnet, även vid högre temperaturer, men anläggningskostnaderna hava blivit mycket höga. Ett fel har också blivit begånget däri, att torven upptagits i vertikala skikt, vilket fordrat dyrbara maskiner, som dock icke alltid visat sig användbara. Torvupptagningen ställer sig emellertid c:a 50 % billigare vid användning av *torvfräs*. Ett dylikt förtarande medför även en mängd andra fördelar, som göra, att man alls icke behöver se så pessimistiskt på bräntorvtillverkningen i en framtid.

Föredr. omnämnde även att redan nu gjorts försök med torv som bränsle i motorvagnar, och att därvid mycket goda resultat uppnåtts. — Talaren uttalade vidare en förhoppning, att staten skulle bevilja en nödig summa c:a 500,000 Fmk., för utredandet av frästorvtillverkningens möjligheter i vårt land.

Med anledning av föredraget yttrade sig prof. Borgström.

§ 5. Tekn. dr. *T. Hasselström* gjorde ett meddelande om *pyrrolers kondensation med aldehyder*.

Vid utförandet av arbetet hade föredr. biträts av ing. *Hj. Tallgren*.

§ 6. Vid mötet närvaro 30 medlemmar.

Möte — Kokous

14. XI. 1928.

§ 1. Efter det mötet öppnats av ordf., höll fil. dr. *K. Buch* ett föredrag om *fosfor- och kväveomsättningen i havet*, vilket avsåg att belysa den viktiga roll dessa ämnen tillkommer för produktionen av växt- och djurliv uti havet. Bland havets växter äga den största betydelse de mest i mikroskopisk storlek förekommande algerna, det s. k. fytoplanktonet, som tidtals i enorma kvantiteter förekommer i det av solljus och värme genomträngda ytskiktet. Det kan betraktas som havets organiska *urprodukt*, som i likhet med alla växter med solljusets tillhjälp omvandlar havets mineraliska beståndsdelar till organiska. Men detsamma utgör samtidigt *urnärin-*

gen för hela det i havet i mångfaldiga former förekommande *djurlivet*, ty detsamma tjänar närmast som näring för havets små djur zooplanktonet, som i sin tur utgör näring för småfisken, och denna slutligen för storfisken och t. o. m. för havets jättar, valarna. Frågan om levnadsbetingelserna för djuren i havet är således intimt knuten till levnadsbetingelserna för *växtlivet* och för detta är åter bestämmande tillgången på de som näringsmedel tjänande kemiska mineralsubstanserna av olika slag, som i havet förefinnas i upplöst tillstånd. Produktionens *storlek* bestämes härvidlag icke av de ämnen som i förhållandet till behovet förekomma ymnigast utan av dem som förekomma i minsta mängd, i enlighet med den av *Liebig* uttalade *lagen om minimum*. Forskningarna rörande havets produktivitet hava därför naturligen inriktats på att uppdraga, vilka ämnen som uppträda som minimumsubstanser, och har genom under senaste tid utförda kemiska och biologiska undersökningar numera klarlagts, att dessa utgöras av *kväve-* och *fosforföreningarna* i havet. Överallt, där havet innehåller rikligt av dessa ämnen uppblomstrar även en riklig planktonvegetation och här har man även att vänta en rikligare djurvärld, varemot havsområden som sakna dessa ämnen även skola vara fattiga på djurliv. Detta har genom erfarenheten bekräftats, men tarvar ännu närmare utredning. Ursprunget till kväve- och fosforföreningarna utgöra naturligen de levande organismerna själva, i det efter deras död den organiska substansen, varav de består, sjunker i djupet och genom bakteriernas nedbrytande verkan mineraliseras. Var och när de återkomma till ytan till förnyat kretslopp är åter en fråga av hydrografisk art.

Ett svårt hinder för forskningen har utgjort avsaknaden av kemiskt analytiska metoder att kvantitativt fastställa havsvattnets halter av dessa ämnen, igenomsnitt ej uppgående till mer än några hundraedels mg pro ltr. vatten, ofta betydligt mindre och sällan mer än 0.2 mg/ltr. Under senare tid har dock dessa hinder tack vare upptäckten av nya metoder delvis undanröjts, och med klar blick för vilket värde sistnämnda redan haft och i framtiden ännu mera kommer att hava för lösandet av nämnda biologiska frågor tog professor i biologi vid universitetet i Oslo, *Joh. Hjort*, senaste vinter initiativ till åstadkommandet av ytterligare förbättringar i metodiken. På havsforskningskongressen i Köpenhamn i juni detta år höllos en serie föredrag i dessa frågor och på bekostnad av internationella havsforskningsrådet samlades sistlidne oktober för en tid av en månad fyra kemister, dr. *Wattenberg*, Tyskland, dr. *Harvey* från England, dr. *Gaarder* från Bergen, dr. *Buch* från Helsingfors samt en biolog, dr. *Schreiber* från Helgoland för att gemensamt utarbeta förbättrade förfaringssätt att bestämma fosfater och kväveföreningarna i havsvattnet. Arbetet ledde även till framgångsrika resultat. Nästkommande sommar årnar prof. *Hjort* starta en stor oceanografisk expedition beräknad att omfatta en tid av circa 8 månader till sydpolartrakterna, varigenom samtidiga biologiska, kemiska och

talassologiska undersökningar m. m. hela frågan om havets produktion skall ingående studeras. För att nedbringa kostnaderna skall färderna kombineras med valfångst i större skala.

Av det sagda framgår, att till dessa frågor av rent vetenskaplig art även knyta sig ekonomiska intressen synnerligen betydelsefulla för norrmännen, för vilka valfångst och fiskeri utgöra huvudnäringar. Men det kan ej råda något tvivel om att de utgöra intressen även för oss. Kemiska fosfor- och kväveundersökningar hava även bedrivits vid havsforskningsinstitutet i Helsingfors, men de kunna ej leda till önskvärda resultat utan att kombineras med samtidiga biologiska studier. Skulle såsom i Norge ett samarbete med alla hithörande discipliner kunna åstadkommas så skulle det vetenskapliga utbytet bli av sådan art, att havsfisket kunde draga direkt nytta av detsamma.

Med anledning av föredraget yttrade sig dr. Järnefelt, som redogjorde för de motsvarande förhållandena i våra insjöar.

§ 2. Ing. W. Slotte höll ett föredrag om *gjuttekniken i den keramiska industrin*, som ingår i Meddelandena.

Med anledning av föredraget yttrade sig prof. Aschan.

Fil. dr. B. Nybergh skildrade i ord och bild *den polska industriens nya centrallaboratorium*, som han vid en nyligen företagen resa till Polen besökt. — Talaren redogjorde för tillkomsten av laboratoriet, dess nuvarande organisation och verksamhet samt de planerade utvidgningarna av detsamma i framtiden.

Skildringen gav anledning till en livlig diskussion, som rörde sig dels om frågan huruvida försök i halvt teknisk skala lämpligast utföras vid ett laboratorium eller i samband med en fabrik, och dels om genomförbarheten av ett så långt drivet sammanförande av så många olika undersökningsgrenar till ett laboratorium som till det ifrågavarande polska. I diskussionen deltog föredr., proff. Aschan, Wahl och Öholm samt dir. Bergman.

§ 4. Vid mötet närvaro 29 medlemmar.

Årsmöte. — Vuosikokous.

12. XII 1928..

§ 1. Ordf. meddelade, att styrelsen behandlat det av prof. Aschan vid mötet den 19 maj d. å. väckta förslaget om ändring av § 3 i samfundets stadgar och därvid funnit, att stadgarna i sin helhet fordra en revision, varför styrelsen beslutat för samfundet föreslå tillsättandet av en kommitté bestående av tre personer jämte sekreteraren, vilken kommitté före den 15 oktober 1929 ägde till styrelsen inkomma med förslag till nya stadgar. — Förslaget godkändes av samfundet.

Till ledamöter i kommittén utsågos därpå prof. Aschan, prof. Wahl och dir. Bergman.

§ 2. Upplästes en skrivelse från den finländska bestyrelsen för 18:de skandinaviska naturforskarmötet i Köpenhamn 26—31 augusti 1929. I skrivelsen uppmanar nämnda bestyrelse till talrikt deltagande och anhåller om att anmälan till deltagande i mötet så vitt möjligt skulle ske inom december månad.

§ 3. Mötesdagarna för år 1929 fastställdes till andra onsdagen i de i stadgarna omnämnda månaderna, men beviljades styrelsen rätt att med tillmötesgående av i Åbo bosatta medlemmars önsknin- gar vid behov utsätta mötena även till fredagen.

§ 4. Medlemsavgiften för år 1929 fastställdes till 50 mark.

§ 5. Vid val av funktionärer för år 1929 utsågos till ordförande prof. W. Wahl, till viceordförande fil. dr. B. Nybergh, till sekreterare och kassör fil. mag. A. Backman, till övriga styrelsemedlemmar prof. B. Frosterus och bergsrådet A. Alfthan, till suppleanter i styrelsen fil. dr. J. Palmén och fil. dr. R. Lydén, till revisorer fil. dr. A. M. Nordström och fil. mag. frk. S. Gripenberg, till revisorssuppleant ing. V. Slotte och till redaktör för samfundets meddelanden fil. mag. Onni O. Ojala.

§ 6. Prof. B. Frosterus höll ett föredrag om *»keramiska massor»*. Betonande den utveckling begreppet keramisk industri under senaste tid fått, i det att inom detsamma inryckes tillverkning av stenartade produkter, som uppstå vid höga temperaturer, oberoende av om materialet härstammar från en lerartad massa eller fast bergart, framhöll föredragaren de teorier, från vilka man numera utgår vid sammansättandet av keramiska råmassor. Härvid skildrades huvudtyperna för de kiselsyrarika samt de lerjords- och magnesia- haltiga massaprodukterna. Föredragaren anförde vidare i korthet några undersökningar, som hos oss utförts angående våra kvartsbergarters betydelse för silikaindustrin samt framhöll några magnesia- rika bergarters användbarhet inom klinkerindustrin och området för tillverkning av alkalifasta keramiska produkter. I korthet berördes även det s. k. Grönrooska patentet, som åsyftar en effektivitets- ökning vid tillverkning av murtegel av inhemskt material. Föredra- get publiceras i Meddelandena.

Med anledning av föredraget yttrade sig prof. Wahl, som även å samfundets vägnar tackade prof. Frosterus för föredraget.

Prof. W. Qvist höll ett föredrag, benämnt *»svavelsyran som central- substans inom den kemiska industrin»*. Föredragaren belyste först med några statistiska tal svavelsyrans stora betydelse inom vid- sträckta områden av den kemiska storindustrin och betonade i anslutning härtill den tyska svavelsyreindustriens beroende av im- porterad råvara, främst pyrit och zinkblände. Detta beroende kan sannolikt få betraktas såsom orsaken till att man för många viktiga industrier börjat leta efter nya metoder, vid vilka man skulle komma till önskade substanser utan användning av svavelsyra. Sålunda framställes numera salpetersyra genom oxidation av ammoniak, medan nämnda syra förut erhöles genom behandling av chilesalpeter

med svavelsyra. Ammoniumsulfat framställes i stora mängder av gips, koldioxid och ammoniak i stället för av ammoniak och svavelsyra. Natriumsulfat kan erhållas som biprodukt vid kaliindustrien utan användning av svavelsyra. Slutligen har även föreslagits en metod för elektrotermisk framställning av elementärt fosfor ur råfosfater och vidare bearbetning av fosfor till bigödningsämnen utan användning av svavelsyra, medan tidigare vidpass hälften av all producerad svavelsyra använts till framställning av superfosfat ur råfosfater. Med några statistiska tal påvisade föredragaren, att vissa av de föreslagna nya metoderna fått en avsevärd praktisk betydelse. Till slut framhölls hurusom alla dessa nya metoder tydligen giva vid handen, att betydande avsnitt av den kemiska storindustrien för närvarande utgöra föremål för en genomgripande omvälvning. Huru förhållandena i framtiden skola komma att gestalta sig synes ännu något för tidigt att med säkerhet uttala sig om. Ett framträdande drag torde dock bliva att svavelsyran åtminstone i Tyskland kommer att förlora sin tidigare oantastade centralställning inom den kemiska industrien.

Med anledning av föredraget yttrade sig prof. Wahl.

§ 8. Fil. dr. *J. Palmén* meddelade huvudpunkterna från en rapport, som inlämnats till den av World Power Conference föranstaltade bränslekongressen 1928 i London. I rapporten redogöra Nils Testrup och Th. Gram för de försök, som utförts nära Dumfries i Skottland först av Wetcarbonizing Ltd och senare Peco Ltd för utvinning av torv i stor skala. Rapporten framställer i kronologisk följd Ekenbergs våtkolning, tillämpningen av värmepumpen eller Boberg-Söderlund evaporatorn på torvproblemet, en bandpress av specialkonstruktion, en siktning av materialet efter vattentillsats upp till 99 % samt därpå följande avvattning i bandpress sedan det siktade materialet åter blandats efter våtkolning av det stoffina. Slutligen beskrevs det nu använda systemet att genomföra torkningen av torv från 80 % vattenhalt till 10 % i s. k. effekter och värmeöverförare. Effekterna äro en utveckling av Schultze-torkaren från brunkolsindustrin och avvattningen av torven försiggår med densamma i luftsuspension i system av parallella rör, som värmas utifrån, i den första effekten med avloppsånga, i de följande med vamt vatten från de s. k. värmeöverförarna. — Kostnaderna för torvbriketter skulle exklusive royalty, förutsatt en stor skala, som skulle fördela de mycket stora kapitalkostnaderna, ställa sig på 4 à 5 sh. per ton. De tekniska resultaten och utbytena hava fastställts vid en försöksfabrik vid Dumfries, som producerar 5 ton i timmen.

I anledning av dr. Palméns anförande yttrade sig prof. Aschan och ing. Lisitzin.

§ 9. Vid mötet närvaro 44 medlemmar.

Till 100-års minnet av Wöhlers urinämnesyntes.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets möte den 12 oktober 1928.

Av *G. J. Östling*.

Betydelsen av den syntes, som för 100 år sedan utfördes av den 28-årige *Friedrich Wöhler* har på ett träffande och klart sätt karakteriserats av *A. W. von Hofmann* i dennes »Zur Erinnerung an vorangegangene Freunde». Här säges bland annat, att urinämnesyntesen är i ordets egentliga betydelse en epokgörande upptäckt. Därmed öppnades för forskningen ett nytt område, vilket kemisterna icke dröjde att taga i besittning. Den nutida generationen kan endast med svårighet tänka sig de tider, då man ansåg, att tillkomsten av en organisk förening på ett hemlighetsfullt sätt var beroende av livskraften, och har även svårt att förstå det uppseendeväckande intryck möjligheten att uppbygga urinämnet från elementen gjorde på sinena. Man hade visserligen länge vant sig att uti ämnen av mineraliskt ursprung se förebilderna för de föreningar, som bildas i växt- och djurorganismen. I båda dessa klasser hade man ju mött samma kristalliniska former, samma konstans i föreningsförhållanden, samma anlagring av elementen efter deras atomvikter och funnit i båda fallen samma slag av föreningar! Alla försök att syntetiskt från elementen uppbygga organiska substanser hade emellertid misslyckats, varemot man uti ett stort antal fall lyckats göra detta med ämnen, som påträffats i mineralriket. Den tidens kemister hade emellertid en förkänsla av, att även denna skiljemur mellan oorganiska och organiska substanser engång skulle falla, och man begriper det jubel, varmed budskapet om en ny, enhetlig kemi hälsades av dåtiden. Med den omvälvning i äskådningssättet, som sålunda genomfördes, erhöll vetenskapen nya vägar och nya mål.

Friedrich Wöhler var 23 år gammal, då han tog sin medicinska doktorsgrad i Heidelberg och skulle taga i tu med praktisk läkareverksamhet. Han hade emellertid ringa intresse härför och beslöt då att ägna sig åt det, som alltid intresserat honom, nämligen kemiska experiment. Då han redan av *Gmelin* lärt

allt vad han av kemiskt vetande tyckte sig kunna inhämta i Heidelberg, beslöt han att fara till den »kemiske magiern» i norden till *Berzelius* i Stockholm. *Wöhler* beskriver i sina »Jugenderinnerungen eines Chemikers» utförligt sin vistelse i Stockholm 1823/1824, huru han blev vänligt emottagen och tillbragte tiden med flitigt experimenterande vid sidan av den berömda *Berzelius* i dennes två enkla laboratorierum, utrustade med de mest anspråkslösa utensilier. *Wöhler* ville närmast lära sig kvantitativa mineralanalyser, men fann därjämte även tid att fortsätta sina försök över cyanföreningar, vilka han redan som ung student i Marburg hade ägnat sig åt. Vid dessa i Stockholm företagna försök gjorde han de grundläggande iakttagelser, som sedan förde till urinämnesyntesen. Den första publikation härom offentliggjorde *Wöhler* på svenska i Kongl. Vetenskaps akademins handlingar 1824 och beskriver här cyanogasens inverkan på i vatten löst ammoniak. Han observerade härvid bland andra produkter en egendomlig, kristalliserad materie, som emellertid icke syntes vara cyansyrat ammonium, vilken substans han väntat i analogi med cyans och halogenernas förhållanden till fixa alkalier. Han försökte därför ännu att för jämförelse framställa ammoniumcyanat genom att låta blycyanat inverka på kaustik ammoniak eller silvercyanat på salmiak, men fick i vardera fallen i stället den egendomliga nya välkristalliserande substansen i ännu bättre utbyte. Han fullföljde emellertid nu icke vidare i Stockholm undersökningen av denna substans, utan först fyra år senare skrev han från Berlin till *Berzelius*: »Kanske Ni ännu kommer ihåg de försök jag anställde under den lyckliga tid, då jag arbetade hos Eder, och då jag fann att cyansyra och ammoniak gävo en kristalliserad substans, som förhöll sig indifferent och reagerade varken på cyansyra eller ammoniak». *Wöhler* hade nu åter upptagit försöken med denna substans och funnit, att den med salpetersyra gav ett svårslösligt, välkristalliserande salt. Denna likhet med urinämnets kända egenskaper, förde honom sedan efter ytterligare jämförelser till visshet om, att han på detta sätt lyckats framställa en med urinämne fullkomligt identisk substans.

Wöhler var nu även fullt på det klara med betydelsen av denna upptäckt och skrev till *Berzelius* den 22 februari 1828 »... ich muss Ihnen schon wieder schreiben, denn ich kann, so zu sagen mein chemisches Wasser nicht halten, und muss Ihnen sagen, dass ich Harnstoff machen kann, ohne Nieren oder überhaupt ein Tier, sei es Mensch oder Hund, nötig zu haben...» Det ser ut som om *Berzelius* i början icke så synnerligt skulle hava uppskattat betydelsen av denna syntes. Han skrev den 7 mars till *Wöhler* ett långt brev där han något skämtsamt säger: »Herr Doktor hat wirklich die Kunst erfunden, den Richtweg

zu einem unsterblichen Namen zu gehen. Aluminium und künstlicher Harnstoff, freilich zwei sehr verschiedene Sachen, die so dicht aufeinander folgen, werden mein Herr, als Edelsteine in Ihrem Lorbeerkranz eingeflochten werden... »aber lassen Sie um alles in der Welt nicht von der Reduktion der Beryllerde und Ytterbyerde ab, nach welchen ich mich aufs Höchste... sehne...»

Berzelius har i sin år 1827 utgivna lärobok i kemi om den organiska syntesen anfört, att med konst förmår man icke att förena den oorganiska naturens element enligt den organiska naturens art; vid våra försök frambringa vi endast binära föreningar och sammansättningar av dem. I den följande upplagan av läroboken, som utkom långt efter *Wöhlers* syntes, har han ännu icke ändrat ståndpunkt. Urinämnet står för honom »på den yttersta gränsen mellan organisk och oorganisk sammansättning» och konstgjord framställning av organiska föreningar är för honom ännu »fullkomlig efterapning av de organiska produkterna». Även en del andra framstående forskare delade *Berzelius* uppfattning i detta hänseende. Så säger ännu *Gerhardt* så sent som 1842: »Ich sage es nochmals, die chemischen Kräfte sind der Lebenskraft entgegengesetzt. Der Chemiker macht daher ganz das Gegenteil von der lebenden Natur, er verbrennt, er zerstört, er operiert durch Analyse. Die Lebenskraft allein operiert durch Synthese, sie führt das von den chemischen Kräften niedergerissene Gebände wieder auf.»

Andra ledande kemister såsom *Dumas*, *Mitscherlich* m. fl. och särskilt *Liebig* anlade snart en annan synpunkt, som överensstämde med *Wöhlers*. Särskilt voro de många utmärkta organiska arbeten, som *Wöhler* utförde tillsammans med *Liebig* ägnade att befästa förhoppningarna om allt rikare skördar för den organiska syntesen. *Liebig* säger i sina biografiska anteckningar, att det dåförtiden gällde nästan som förnedrande och för en bildad människa oanständigt att antaga, att i ett levande väsen de råa och simpla oorganiska krafterna spelade en roll. Det fördes sålunde under nästan ett par årtionden efter *Wöhlers* upptäckt en livlig polemik om betydelsen av livskraften och om möjligheten att syntetiskt framställa organiska substanser. *Liebig* formulerar frågan år 1840 på följande sätt: »Under inflytande av en icke kemisk orsak (liv, livskraft) verka i organismen även kemiska krafter. Endast till följd av denna behärskande orsak och icke av sig själva ordna sig elementen till urinämne, till taurin, alldeles som kemistens intelligentia vilja utom organismen tvingar elementen att sammanträda. Och det skall en gång lyckas att framställa kinin, koffein, växternas färgämnen och alla föreningar, som icke hava några vitala utan endast kemiska egenskaper, vilkas form och halt bestämmes av en icke organisk kraft. Men aldrig skall det

lyckas för kemin att i laboratoriet framställa en cell, en muskelfiber, en nerv, med ett ord en verkligt organisk, med vitala egenskaper begävd del av organismen.»

På olika håll utförde kemister synteser, där produkterna voro fullt identiska med i naturen funna organiska substanser och utgångsmaterialen voro de rena oorganiska elementen. Vi ha särskilt i detta hänseende att minnas *Berthelots* planmässiga experimentalundersökningar, som utmynnade i hans berömda verk »*La chimie organique, fondée sur la synthèse*» av år 1860.

Det var således *Wöhler*, som år 1828, då han uti sin publikation i *Poggendorffs' annaler* betecknade »den konstgjorda bildningen av urinämne såsom ett exempel på konstgjord framställning av ett organiskt och särskilt ett såkallat animaliskt ämne från oorganiska ämnen», inledde en ny epok med allvarlig strävan till en utvidgning av kemins uppgifter, och till en förflyttning av gränserna för det mänskliga kunnandet. Detta var förvisso *Wöhlers* största verk, men vi få ej glömma, att han behärskade sin tids kemiska vetande på ett alldeles utomordentligt sätt och ägnade 60 år av sitt liv åt ett oavbrutet och framgångsrikt kemiskt forskningsarbete. Frukterna av detta arbete finnas nedlagda uti 275 avhandlingar av ett synnerligen mångsidigt innehåll. Otaliga mineral har han undersökt samt utbildat de analytiska metoderna härför. Kristalliserad bor och silicium höra till hans upptäckter. Likaså framställde han metallisk aluminium 1827. Med *Liebig* utförde han talrika benzoylarbeten, som väckte mycken beundran vilket även var fallet med *Wöhlers* och *Liebig*s berömda undersökningar över urinsyran och dess derivat. *Chinonets* sammansättning och acetylenets framställning från kalciumkarbid höra även till *Wöhlers* större upptäckter med verkningar långt in i framtiden. *Wöhler* var under en lång följd av år professor i *Göttingen* och slutade sitt trägna forskarliv år 1882 vid 82 års ålder.

De 100 år, som förgått sedan *Wöhler* utförde sin beryktade syntes, har som vi alla veta varit en tid, varunder den organiska syntesen firat den ena triumfen efter den andra. En hel mängd till sin sammansättning och molekylära byggnad synnerligen komplicerade produkter av det syntetiska arbetet inom växt- och djurkroppen hava i kemisternas laboratorier framställts och visat sig vara fullt identiska med sina förebilder, naturprodukterna. Och det är icke endast i laboratorierna detta skett, utan den kemiska industrin har tagit hand om dessa syntetiska metoder och utvecklat dem i sådan grad, att mäktiga och för den mänskliga behovstäckningen viktiga industrigrenar därvid växt upp. Vi hava sålunda uppnått det, som *Liebig*

i det tidigare anförda yttrandet av år 1840 förutsagt, och vi få väl också medgiva att den begränsning han däri utstakade för det mänskliga kunnandet även i huvudsak fortbestått. Väl har vår tids vetenskap trängt åtskilligt djupare in till förståelse av livsprocesserna, man har med tillhjälp av de kolloida substansernas ytverkningar, enzymens egenarter m. m. uppfattat cellen såsom en liten, högst komplicerad kemisk fabrik, som i regelmässig följd enligt enkla och effektiva metoder framställer och omvandlar kemiska produkter. Men en någotsånär fullständig kännedom om, huru alla dessa synteser och omvandlingar bestämmas och regleras inom de levande organismerna, är oss ännu icke förunnad. Forskningen skrider emellertid i detta hänseende dag för dag framåt med en bred front, och vi få minnas att början till denna närmare förståelse av livsprocesserna gjordes för 100 år sedan genom *Wöhlers* syntes, som så att säga sammanförde ämnena i den levande och i den livlösa naturen till en enhet.

Gjuttekniken i den keramiska industrin.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets möte den 12 nov. 1928.

Av *W. Slotte*.

Gjutningsförfarandet inom den keramiska industrien, skiljer sig väsentligen från de metoder, som komma till användning på andra verksamhetsområden, däruti, att man framför allt gör bruk av gipsformens absorptionsförmåga. Man gjuter nämligen, den uti vatten uppslammade keramiska massan i gipsformar, varvid vattnet så snabbt upptages, att inom en kort stund ett skikt av massa har avlagrat sig på formens väggar. Då detta skikt har nått önskad tjocklek, avlägsnar man överskottet gjutmassa helt enkelt genom uthällning eller uttappning. I det formen fortfarande suger till sig vatten, torkar föremålet snabbt och krymper eller »svinner» härvid så mycket, att det med lätthet låter uttaga sig ur formen, vilken, för att underlätta och möjliggöra uttagningen oftast är delad.

Förfarandet, sådant det här skizzerats, har gamla anor, men nådde aldrig någon större omfattning så länge man beredde gjutmassan eller den s. k. »slickern» på ovan antytt sätt, enbart medels uppslamning av den keramiska massan i vatten. En så beredd slicker, måste för att vara gjutbar innehålla mellan 50—60 % vatten, vilket gör att formarna ganska snart bliva genomsura och måste torka en längre tid, innan de kunna användas ånyo, varför deras antal naturligtvis bliver stort. Dessutom svinna föremålen i detta fall starkt vid torkningen, varigenom fara för sprickning uppstår. En omfattande användning av gjutmetoden och därmed en fullständig, nära nog revolutionerande, omvälvning uti fabrikationen åstadkom införandet av det s. k. »soda-gjutförfarandet».

I motsats till vissa kolloidämnen, (garvsyra dextrin o. s. v.), vilka höja plasticiteten hos lerorna och öka deras bindningsförmåga och förmåga att upptaga magringsmedel, minskar

omvänt tillförsel av hydroxyljoner i ringa koncentration plasticiteten, och det inträder en uppslutning, som redan vid en ringa vattenhalt går så långt att leran eller den keramiska massan övergår i flytande form. Hydroxyljons-tillförseln sker genom tillsats av alkalialter, varvid huvudsakligen soda (härav förf. namn) lut eller vattenglas komma till användning. Denna tillsats åvägabringar nu, att man från att hava en slicker med en vattnehalt av c:a 50 % kommer ned till en vattenhalt av endast c:a 30 % eller 10 % mera än den vanliga formmassan innehåller. Formarna behöva således absorbera en mycket mindre mängd vatten, för att förtäta massan och kunna användas en längre tid, utan att särskilt behöva torka emellan gjutningarna. Detta möjliggör en kolossal inbesparing av formar och härmed jämväl av utrymme, varjämte svinningen avsevärt minskas, så att den endast är en obetydlighet större än formmassans.

Ideen att genom alkalitillsats »förtunna» den keramiska massan omnämnes redan på 1840-talet av Brongniart (*Traité des Arts Céramique*), men först genom återkallandet av ett av advokaten Goetz i Karlsbad uttaget patent över beredning av gjutmassa, blev förfarandet aktuellt och användes numera allmänt på de mest olika områden av den keramiska fabrikationen. Sålunda framställas medels gjutning gasretortrar, dräneringsrör, WC-stolar, lavoier, vaser, skålar, fat, koppar m. m. På grund av modellernas mångfald måste man vid gjutningen ofta tillgripa särskilda mått och steg för ett lyckligt genomförande av proceduren. Någon allmän regel kan man härvid icke uppställa, utan praktiken måste vara utslaggivande i varje särskilt fall. Som exempel vill jag framhålla att man vid gjutning av mycket stora, i synnerhet starkt kúpiga föremål, där väggarna lätt sjunka in på grund av sin egen tyngd, med fördel betjänar sig av tryckluft eller vakuum för felets avhjälpande.

I det förra fallet har man en slutet form, vilken kan fyllas och tömmas genom en med kran försedd rörledning i formens botten. När så skikttjockleken är den önskade, införes tryckluft genom en rörledning i formens lock. Luften pressar då till först ut slickern varpå avloppskranen stänges och formen lämnas under tryck en viss tid. I det andra fallet är formen omgiven av en till densamma lufttätt slutande metallkäpa i vil-

ken man alstrar ett vakum, sedan slickret även här uttappats genom ett rör i formens botten. Båda sätten hava till uppgift att snabbare avlägsna vattnet i massan och göra den tätare, varigenom den når en större hållfasthet innan föremålet uttages ur formen.

För gjutning av stora dränerings- och kanalisationsrör trycker man ofta in slickern i formen med tillhjälp av tryckluft, för att så snabbt och jämt som möjligt fylla densamma. Härigenom undviker man uppkomsten av gjutränder, vilka alltid uppstå vid slickerns gränssyta om påfyllningen icke är kontinuerlig. Vid dessa ofta rätt så höga pjäser är det också viktigt att ifyllningen sker så *snabbt* som möjligt, för ernående av en jämn *vägg tjocklek* hos godset. Av denna orsak arbetar man vanligen med en gipskärna i formen i stället för med öppna formar.

Vad själva gjutmattan vidkommer så är gjutning i allmänhet med fördel användbar endast vid s. k. »magra» massor, d. v. s. vid massor, som innehålla relativt små mängder plastiskt material, enär en fet massa så snabbt bildar ett vattentätt skikt uti formen att vattenabsorptionen alldeles skulle upphöra innan massaskiktet hade nått önskad tjocklek.

Det viktigaste för hela gjutförfarandet är emellertid den riktiga beredningen av slickern. Härvid har man framför allt att iakttaga att såväl alkali- som vattentillsatsen hållas inom bestämda gränser. Även massans malningsgrad är av stor betydelse i det att en allt för fin massa lätt kvarhåller luftblåsor, som sedan vid gjutningen giva upphov till fel. Däremot kan i en grövre massa fara för en separation av beståndsdelarna genom sättning uppstå.

Gjutslickern beredes i praktiken så, att den keramiska massan i en s. k. Quirl eller i en kulkvarn försättes med en viss mängd vatten plus det i vatten upplösta alkalisaltet. Härefter omröres något varpå massan får stå och »sumpa» några timmar, innan man definitivt omblandar densamma. Man kan inom kort iakttaga saltets inverkan i det att massan allt mera flyter ut och från en grötliknande konsistens övergår i en väl-lingliknande sådan. Så snart suspensionen är homogen siktas slickern ned i för densamma avsedda behållare, i vilka den helst får lagra en tid. Siktningen har till uppgift att avlägsna eventuella klumpar och luftblåsor, medan man genom lagrin-

gen åstadkommer en ytterligare nedsättning av viskositeten, samtidigt som förhandenvarande luftblåsor få tid att avgå.

Den allra största vikt måste läggas vid alkalitillsatsen, enär redan ett ringa överskott av den för massan nödiga mängden åstadkommer en viskositetsökning. Tillsatsen rör sig vanligen om 0.1—0.5 % soda av massans vikt och måste för varje massa bestämmas en gång för alla. Jag vill här inskjuta att lutens verkan är c:a 6 ggr. större än sodans, varigenom ock faran för ett överskott blir större.

Bestämningen av alkalitillsatsen tillgår vanligen så att man i ett antal Erlenmeyer-kolvar utväger, låt oss säga 50 gr. torr massa, vilken i den första försättes med ex. vis 20 ccm vatten, i den andra med 19 ccm vatten plus 1 ccm alkalilösning av bestämd koncentration, i den tredje med 15 ccm vatten och 5 ccm lösning o. s. v. Sedan omskakas kraftigt varpå massan överlämnas åt sig själv för några minuter. Proceduren upprepas flera gånger, enär det räcker en tid innan viskositetsminimet inställer sig. Man skall då finna att från och med en viss tillsats någon minskning av viskositeten icke vidare kan iakttagas utan snarare en ökning. Denna punkt som genom inskjutande av ytterligare prov i försöksserien kan bestämmas tämligen noggrant, angiver den för gjutmattan erforderliga alkalimängden. Härefter justeras vattenmängden.

Av det sagda framgår att viskositeten är en avgörande faktor för gjutmattan, vilken därför i praktiken kontrolleras genom bestämning av denna. Ytterligare kontrolleras spec. vikten varjämte malningsgraden bestämmas medels slammanalys. För bestämning av viskositeten kan man helt enkelt använda en större pipett, då endast relativa värden eftersträvas. Det har föreslagits att införa bestämning av vätejonskoncentrationen som kontrollmetod och för utrönande av den lämpligaste alkalitillsatsen (för ett mera ingående studium av lersuspensioner och gjutmattor har metoden även sin betydelse), men viskositeten är dock fortfarande den faktor, som mest utnyttjas vid kontrollen av gjutmattor, då den direkte är en exponent för massans gjutbarhet.

Jag nämnde redan att man kan spåra en viskositetsökning om alkalitillsatsen överskrider en viss gräns. Går man till ett något större överskott finner man snart att massan nära nog

återtager sin ursprungliga fasta konsistens, men dock efter en längre tid och kraftig omröring övergår i det flytande tillståndet.

För att förklara detta och massans förhållande i övrigt har man uppställt talrika teorier. Alkaliernas inverkan på leror och keramiska massor hänföres som sagt allmänt till närvaron av hydroxyljoner. Den exacta rollen av dessa är emellertid underkastad diskussion. Enligt Förster vore denna inverkan att hänföra till en rent elektrostatiske repellerande mellan de negativt laddade lerpartiklarna och hydroxyljonerna, varigenom vattnet så fullständigt skulle förmå genomtränga leran att en suspension resulterar. Neubert anser att tillstyvningen har sin orsak i lerpartiklarnas och den på deras yta befintliga humus-substansens svällning. Med stigande alkalihalt försiggår emellertid en ytterligare uppspjälkning, som har till följd en återbildning av det flytande tillståndet. Att här närmare ingå på de olika teorier, som uppställts över detta tema, skulle föra för långt. Jag kan dock icke underlåta att framföra det försök att förklara hithörande förhållanden, som har gjorts av Dr Kohl uti Kolloidschemische Technologie av år 1927 och vari han stöder sig på den moderna kolloidkemiska litteraturen och sina egna arbeten.

Antager man med A. Fodor förekomsten av s. k. ler-enhydroner d. v. s. av hydratomembraner omgivna lerpartiklar så kan lersuspensionens förhållande vid alkali-tillsats förklaras på följande sätt: Lerpartikeln binder på grund av sin sura karakter på sin yta vätejoner, varvid de samtidigt mekaniskt adsorberade OH-jonerna icke mera fullständigt neutraliseras av dessa, utan giva hela komplexen en negativ laddning. Tillföres nu genom tillsats av alkali nya OH-joner, så förstärkas dessa till en början laddningen, men samtidigt inträder en minskning i membranens bindningsförmåga i det att kat-jonerna småningom ersätta väte-jonerna. Elektrolyten intränger på sätt och vis mellan partikeln och höljet och förringar dess fästningsförmåga. En ytterligare ökning av elektrolyten för slutligen till en fullständig lösgöring av membranen och det inträder dehydratation och flockning. Övergången från tillståndet av maximal laddning till fullständig koagulation är emellertid icke plötslig, utan det uppstår till först en aggregation av partiklarna. Under ultramikroskopet ter sig processen så,

att de förhandenvarande partikelaggregaten genom den första tillsatsen av alkali dispergeras och förstärkas den Brownska rörelsen. Vid fortsatt tillsats sammantråda partiklarna åter till större aggregat, upphöra att svänga, men bibehålla ännu förmågan till kataphoretisk vandring.

Under detta mellanstadium, som vad gjutslickern beträffar, kännetecknas av tillstyvningen av den förut flytande massan, kan genom fortsatt inverkan av basen och genom mekanisk omröring en ytterligare dispersion av de finaste partiklarna försiggå. En förstoring av ytan erfordrar likväl en större elektrolytkoncentration för koagulering, varför elektrolytmängden, som till först överskred koagulationsgränsen, numera underskrider densamma och massan i följd härav låter suspendera sig och återtager sitt flytande tillstånd.

Denna teori synes mig tills dato på ett rätt antagligt sätt förklara de fenomen, som vi här hava att göra med.

Icke att förglömma är den roll som i lerorna förekommande kolloider kunna spela, i det de förmå uppträda som skyddskolloider och sålunda tillåta en större alkalitillsats för ernående av en slicker med låg vattenhalt, utan att koagulation inträder. Dock kunna även kolloider uppträda som förhindra peptiseringen och vilka måste avlägsnas på ett eller annat sätt, innan lerorna kunna användas för beredning av gjutmassa. Frånsett alla teorier kunna vi endast konstatera att vi i alkalitillsatsen hava funnit ett medel att till vår fördel nedpressa vattenhalten i slickern, så att gjutförfarandet numera har blivit allmänt genomförbart.

Ekonomiskt ställer sig gjutningen i allmänhet betydligt fördelaktigare än den vanliga maskin-formningen för hand eller med chablon, och man betjänar sig därför gärna av den förra när så är möjligt. Visserligen är arbetseffektiviteten större vid chablonformningen, men häremot svarar vid gjutningen, dels massans billigare beredning, vi behöva ju icke avvattna massan icke heller valka densamma, dels den billigare arbetskraften. Vid hand och chablonformningen erfordras en rätt stor sakkunskap hos arbetaren, medan gjutförfarandet är så enkelt att nära nog vem som helst efter någon tids undervisning kan utföra arbetet. Man får även räkna med att den rätt dyrbara maskinella utrustningen för chablonformningen bortfaller.

Införandet av gjutförfarandet i den keramiska fabrikationen kan icke skattas nog högt, och det är endast att hoppas att en mera ingående kännedom om råmaterialerna och deras egenskaper ytterligare skall bidra till dess fullkomning.

Om keramiska massor.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets årsmöte den 12 dec. 1928.

Av *Benj. Frosterus*.

Med uttrycket keramisk industri har ursprungligen åsyftats bearbetning av lerhaltiga råmaterial. — Ordet kommer ju från grek. keramos (= krukemakerlera). Med den utveckling detta stora industriområde undergått har emellertid inom dess gränser även upptagits tillverkningar, för vilkas framställande kaolinet har föga eller intet att göra. Hit föras sålunda massaprodukter av rena silikat och andra bergartsmassor, vilka utan användning av lera kunna behandlas och brännas på likartat sätt som ett lerhaltigt råmaterial. Under keramisk industri i allmän bemärkelse förstår man därför numera ett industriområde, där tillverkningsmetoderna äro bestämmande. Dessas huvuddrag är framställning av en mineralisk massa och dennas formning och bränning till en hård, stentad produkt.

Med denna utvidgning av definitionen av keramisk industri kan sålunda en rätt så stor mängd naturprodukter komma i fråga, vilka äro att betrakta som råämnen för densamma.

Det keramiska råmaterialet anträffas icke så sällan färdigt berett ute i naturen. Jordartade massor, leror av olika slag, kunna mången gång användas utan omfattande behandling. I de flesta fall måste dock en mer eller mindre ingripande omgestaltning av råsubstansen ske. Det är denna beredning av det keramiska råmaterialet, till en ny produkt, den keramiska massan såsom den benämnes, som s. a. s. utgör grunden för hela industrin, och det är först, sedan kunskapen om råmassans för olika ändamål nödvändiga sammansättning blivit känd, som detta tillverkningsområde förts in på nya vägar.

Mer än månet annat tekniskt område visar nämligen det keramiska huru mödosam vandrigen varit, innan gåtar om det riktiga tillverknings sättet av en teknisk produkt blivit löst. Ett belysande exempel härför utgör porslinet, vars framställande var känt i Kina och Japan flere århundraden tidigare än man i Europa kunde framställa det riktiga råmaterialet. Detta skedde som bekant i början av 1700 talet, då Böttger av sachsisk kaolinlera, vilken blandades med finmalad fältspat, erhöll ett bränningsgods av samma slag som det beryktade österländska, vilket i stora mängder som s. k. »ostindiskt porslin» importerats till de europeiska länderna.

Men samtidigt som man steg för steg vunnit kunskap om råmassans tekniska egenheter har tillverkningsområdet förändrat karaktär. Ifrån att de keramiska artiklarna tidigare representerade lyxföremål med konstnärlig utstyrelse, hava en stor del av tillverkningarna numera erhållit betydelse som ett för industrien oundgängligt tekniskt material. Det är i själva verket det *tekniska godset* som gjort att man kan tala om att en keramisk storindustri numera finnes i så gott som varje land, som deltagar i tävlan på den internationella marknaden.

Det keramiska områdets tillverkningar uppdelas i en mängd grupper efter olika indelningsgrunder. Sålunda uppställas sådana efter den brända skärvans sammansättning och beskaffenhet, efter godsets motståndskraft under olika brännings-temperaturer, dess förmåga att motstå kemiska angrepp av syror och alkalier o. s. v. Lämmande dessa indelningar å sido skall jag i det följande hålla mig till några av de huvudgrupper som kunna uppställas på grund av råmassaproduktens allmänna mineralogiskt-kemiska typ.

Beroende av om råmassan uppbygges av rena kiselsyremineral eller ock av lerjordsrika silikat eller sådana, åt vilka basiska oxider giva massan sin karaktär kan man i stora drag åtskilja *sura-* och *basiska* råmassor.

Silika tegel.

För framställningen av högeldfasta sura d. v. s. kiselsyrorika tegel användes en massa, som till huvudsaklig del sammansattes av SiO_2 . Materialet för dessa tillverkningar erhöles ursprungligen från en i England uppträdande, till kolformatio-

nen hörande ren kvarts-sandsten, vilken går under benämningen dinas. Den uppträder där dels som en hård bergart dels som sandiga massor. Detta namn, dinassten, har sedermera använts för att beteckna alla kiselsyrorika tegeltillverkningar av kvartsrika massor och först på senaste tider, då tillverkningen av dessa eldfasta produkter alltmera specialiserats, utbytt mot den koncisare benämningen *silikatsten* eller *silika tegel*.

Kvartsteglets utmärkande egenskap är dess eldfasta beskaffenhet och resistent kemiska egenskaper. Med eldfast förstås, enligt keramiska begrepp, ett material, som icke visar smältning och deformationsfenomen under temperaturer nedan om seg. kägla 26 d. v. s. c. 1580° C.

Erfarenheterna från detta eldfasta materials tillverkningsområde har emellertid givit, att ehuru råmaterialet (om man håller sig till den kemiska analysen) har en lika sammansättning, man under bränningen ofta erhåller mycket varierande produkter.

Den i tekniskt hänseende betydelsefullaste iakttagelsen angående martinugnarnas dinasstensfoder var, att kvartsteglet vid högre temperatur ofta visar en stark volymökning med åtföljande benägenhet för uppkomsten av en spröd struktur. Teglet blir m. a. o. löst och lätt sönderfallande.

En av de första, som fick tag i förklaringen till formförändringen var den svenske petrografen HOLMQUIST vilken genom en undersökning 1910¹⁾ av dinasstenar från svenska martinugnar påvisade, att i de mest svällande stenarna städse kunde iakttagas tridymit d. v. s. kiselsyrans pseudo-hexagonala, rombiska utbildningsform.

Numera är det fullt utrett att de växlande förändringar, ett kvartstegel under upphettning undergår, betingas av de tillståndformer, faser, i vilka kiselsyran under olika temperaturer övergå. Dessa modifikationer uppstå vid bestämda temperaturer, och omvandlingen sker stundom sprängvis såsom CHATELIER redan i slutet av 1890 talet framhöll, i det att han påvisade en plötslig stegring av värmeutvidgningskoefficienten hos kvarts vid 575° C.

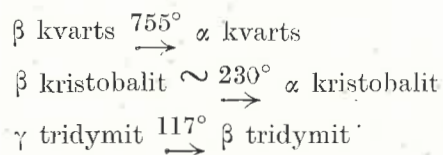
¹⁾ Holmquist, T. J. Ueber die Bildung von Tridymit u. Cristobalit in Quarz-ziegeln. Geol. För. i Stkhm. Förh. Bd. 33 s. 245—260, 1911.

Man åtskiljer numera som bekant mellan tre, möjligen fyra naturliga tillståndsformer hos kvartsen.

- β kvarts i hexagonalt trapazoedrik form
- β kristobalit i rombisk, pseudoregulier utbildningsform
- γ tridymit i pseudohexagonala rombiska plattor.

Av dessa har β kvartsen sp. v. 2.65, β kristobaliten 2.32 och γ tridymiten 2.27—2.35.

Dessa naturliga utbildningsformer övergå vid upphettning i nya modifikationer.



Härvid undergå såväl kristallform som fysikaliska egenskaper förändringar. Sålunda är sp. v. hos

α kvarts	2.60—2.63
α kristobalit	2.21
β tridymit	2.32

d. v. s. lägre än hos motsvarande β o. γ former.

Då alla dessa ombildningsformer karakteriseras av bestämd täthet vid bestämd temperatur borde sålunda en bestämning av eg. vikten angiva den grad av omkristallisation, som bränningen åstadkommit. I praktiken gäller detta emellertid icke, vilket förklaras av att av alla ombildningsformer endast α kristobaliten äger beständighet tills smältpunkten uppnåtts.

Teoretiskt kan följande schema för kiselsyra modifikationernas stabilitetsområde enl. NIEDERLEUTHNER uppställas:

beständig nedanför			
C°			
β kvarts	575°	α kristobalit	1625°
β kristobalit	230°	β tridymit	163°
γ tridymit	117°	α tridymit	1470°
α kvarts	870°		

Dessa omvandlingsreaktioner förlöpa emellertid även i omvänd riktning, varför de vid högre temperatur uppkomma

modifikationerna vid avkylning övergå antingen i sin ursprungsform eller, på grund av fördröjning av reaktionen, i någon av ursprungsformens högre modifikationer, och härvid inträffar, att temperaturmättet för ombildningen vid upphettning icke fullständigt sammanfaller med det vid avkylning. Differensen belöper sig emellertid för kvarts blott till några få grader, medan den för kristobalit kan nå ända upp till 55°.

Att dessa på teoretisk grund beräknade modifikationsförändringar i praktiken, då det gäller framställning av kvartsrika tegel, icke i detalj följa det teoretiska schemat beror emellertid icke enbart på variationsförändringarna hos kiselsyran i ren form. Av de talrika undersökningar, som utförts inom området, har det nämligen framgått, att då det gäller naturligt råmaterial, materialets struktur och karaktären av de föroreningar, som städse i större eller mindre mängd förekomma, influera på bränningsresultatet. I en del fall verka föroreningarna direkt som flussmedel eller indirekt som s. k. flussbildare. De kunna härvid verka i gynnsam eller ogynnsam riktning.

De spela rollen av kristallisatorer, vilka nedsätta den teoretiska smältpunkten hos såväl tridymit (1670°) som kristobalit (1710°). Vid jämförelse av det stabilitetsområde, som tillhör rent kvartsmaterial utan kristallisatorer och ett sådant med dessa har man dragit den praktiska slutsatsen, att α kristobaliten stabilitetsområde ligger ovanför, α tridymitens nedanför temperaturen 1600° C.

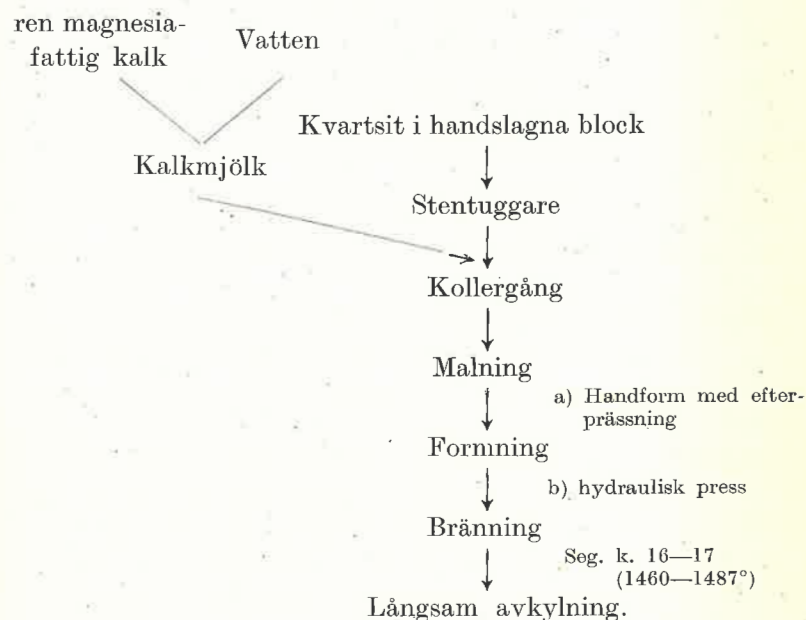
På ett viktigt sätt inverkar emellertid för framställningen av en möjligast volymbeständig eldfast silikasten råmaterialets strukturella och petrografiska uppbyggnad.

Vid jämförelse mellan olika råmaterial har man nämligen funnit att kornstorleken hos de kvartsbergarterna sammansättande beståndsdelarna ävensom bergartens metamorfoseringsgrad är av en viss betydelse. Sålunda har det visat sig att en kvartsbergart, i vilken stora korn av kvarts ingå, i allmänhet mycket långsammare omvandlas till kiselsyrans stabilare utbildningsformer än en sådan, där massan består av små korn eller härbergerar partier med amorf karaktär. En framträdande kristallin struktur är likaså oförmånligare än en klastisk. Överhuvudtaget har man kommit till, att de kvartsitbergarter vilka besitta ett s. k. basalcement, d. v. s. en sådan kvartsittyp, där

den korniga massan sammanbindes av ett finkornigt, krypto-kristallint eller rent glasigt cement, är det bästa råmaterialet för framställning av silikasten.

Orsaken till de gynnsamma egenskaperna hos kvartsiter med basalcement står tydligen att söka i den amorfa kiselsyrans ombildningsegenskaper vid stegrad temperatur. Det visar sig nämligen att den amorfa kiselsyran, sådan den t. ex. uppträder i diatomacée jord, övergår i tridymit utan nämnvärd volymtillväxt.

För framställning av silikasten krossas och förmalas det från vidhäftande föroreningar möjligast fullständigt befriade råmaterialet, varefter det hopblandas med kalkmjölk till fuktig konsistens. Härfter vidtager formningen, torkningen och bränningen. Den sistnämnda sker, beroende av kvartsitmaterialets beskaffenhet, under olika lång tid vid en temperatur av c. 1480° C. Schemat är således ung. följande:



Kriteriet för silikastens kvalitet är, såsom av det anförda framgått, svällningens upphörande efter långvarig bränning till 1480°C. Detta avprovats under flere efter varandra följande bränningar.

Då vi i vårt land äga ansevärliga tillgångar av kvartsrika bergarter, som bilda höga bergsryggar, särskilt i de karelska skifferområdena, uppställdes för några år sedan av GEOLOGISKA KOMMISSIONEN en översiktlig undersökning av inhemskt kvartsitmaterial, som representera de från varandra mest avvikande typerna.¹⁾

För försöken utvaldes:

- 1) kristallin kvartsit av jatulisk typ från Soanlaks
- 2) » » » » » Koli
- 3) » » » kalevisk » » Nilsjä
- 4) » » » » » Kuopio
- 5) » » » » » Tiirismaa
- 6) kvartssandsten — » Kauhajoki
- 7) Arkossandsten — » Nakkila.

Av dessa äga kvartsiterna från Soanlaks och Koli antydan till klastisk struktur, medan de från Nilsjä och Kuopio visa högradig kristallinitet och starkt sönderbräckt och deformerad struktur. Tiirismaa kvartsiten bildar en typ för sig, som i strukturellt hänseende står mellan den jatuliska och kaleviska typen. Kauhajoki sandstenen utmärkes av framträdande klastisk struktur, men saknar finkornigt basalcement. Nakkila bergarten är en rikligt fältspatförande (arkosartad) sandsten med klastisk struktur.

Kvartsitypernas kemiska sammansättning framgår av följande av A. ZILLIACUS utförda analyser; i vilka bestämningen av alkalier utelämnats.

	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	CaO	MgO
N:o 1 Soanlaks	95.48 %	3.75	»	—
2 Koli, Pielisjärvi	94.91	4.95	—	—
3 Nilsjä	97.98	1.90	—	—
4 Kuopio	98.12	1.18	—	—
5 Tiirismaa, Hollola	96.07	3.15	0.08	—
6 Kauhajoki	97.33	1.34	—	—
7 Nakkila	79.67	2.48	0.18	0.21

¹⁾ Råmaterialet för denna inventering hopbragtes av Ing. E. G. FROSTERUS, de bränningstekniska bestämningarna utfördes av Ing. H. FRAUENFELDER.

Redan analyserna visa sålunda växlingar i sammansättningen, i det att en del av kvartsiterna innehålla nämnvärda mängder lerjord. Järnhalten är städse låg och angives av en blott svag färgning av lerjords-järnfällningen.

Försöken att av de olika materialen tillverka silikasten utfördes enligt följande program. Stenmaterialet sönderkrossades i stentuggare och finmalades i kollergång. Det finmalade mjölet siktades i tvänne grupper genom 900 maskors siktet. De olika grovleksgrupperna blandades med varandra enligt förhållandet

$$\begin{array}{l} \frac{1}{4} \text{ mjöl, finare än 900 siktet} \\ \frac{3}{4} \text{ mjöl, grövre än 900} \quad \text{»} \end{array}$$

Massan behandlades med nyss beredd kalkmjölk till prässfuktighet. Härefter hopprässades massan i en cylindrisk form med

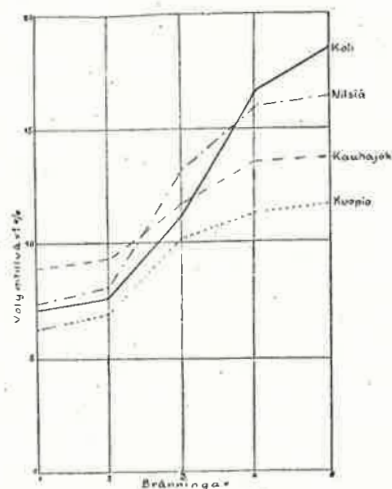


Fig. 1. Volymökning i % under olika brännningar av fyra finska kvartsittyper (enl. bestämmingar av H. Frauenfelder).

skjutbart botten, utskjöts ur formen och torkades. De lufttorra proven brändes i muffelugn vid temperatur 1,200°, varunder de antogo så stor fasthet att de utan fara för bristning kunna hanteras. För varje prov bestämdes volym och volymsvikt, höjd och längd.

De sålunda brända stenarna utsattes härefter serievis för upprepade bränningar till c. 1,460° C under 4—6 timmars tid. Hög-

bränningarnas antal begränsades till 5. Efter varje bränning bestämdes hos proven vol. vikt, egentlig vikt, bredd och höjd.

Vid jämförelse framgår det att såväl volymtillväxten, som den lineära utvidgningen ger sig starkast till känna redan vid 3:dje bränningen för de av kristallin kvartsit med nämnvärda mängder föroreningar förfärdigade proven, medan den tydligast klastiska kvartsiten från Kauhajoki härifrån starkt avviker.

Den mikroskopiska granskningen av de brända proven visa, att en tydlig tridymitbildning iakttagas först efter 2:dra bränningen och är starkast utbildad efter 4:de och 5:te. Kristobalitbildning iaktogs icke, vilket tyder på att bränningstemperaturen icke drivits till tillräcklig höjd.

Dessa bränningsförsök giva således icke ett slutligt utslag över de olika kvartsiternas lämplighet för framställning av duglig silikasten, men de visa att ett stort antal av våra kvartsiter tydligen icke hava gynnsamma egenskaper för åstadkommandet av dylika tillverkningar. Å andra sidan tala försöken även för, att vi hos oss hava sådana kvartsiter, som kunna anses vara av lämplig beskaffenhet. Främst av dessa står tydligen den klastiskt uppbyggda Kauhajoki kvartsitsandstenen. Nilsia och Tiirismaa kvartsiterna kunna sannolikt även betraktas som användbara, däremot synas de finkorniga karelska kvartsiterna av jatulisk typ vara mindre lämpliga och i än högre grad är detta fallet med de arkosartade kristallina kvartsiterna i Soanlaks samt arkossandstenen från Nakkila.

Kvarts- och lerjordsrika massor.

De förändringar en kiselsyramassa under stegrade temperaturer undergår bero, då det gäller rena massor, av omvandlingar av en enda substans (SiO_2). I den keramiska praktiken måste man emellertid räkna med, att man nästan aldrig har att göra med ett homogent system, utan i regeln får kalkylera med förekomsten av föroreningar, vilka (såsom flussmedel och flussmedelbildare) giva blandningsmassan karaktären av ett heterogent system.

Vilken betydelse detta har, framgår då vi granska de keramiska massor, som sammansätts av flere mineralkomponenter. Viktigast av dessa äro de, där kvarts och lerjord eller lerjordssilikat ingå som beståndsdelar.

En keramisk massa kan betraktas som ett heterogent system av två eller flere mineralsubstanser. Dessa kunna i fast tillstånd icke förenas med varandra, men väl övergå de vid bestämda temperaturer i en smälta, som kan betraktas som en blandning av komponenterna.

De förändringar, som härvid uppstå, äro beroende av de systemet sammansättande komponenterna och de ombildningsformer, faser, som dessa under bränningsprocessen giva upphov till. Rådande tryck och temperatur samt ombildningsformernas kemiska sammansättning äro även faktorer av betydelse.

Särskilt genom amerikanarne BOWEN & GREIGS ingående undersökningar av kiselsyrorika system har man fått en sådan kännedom om silikatmassornas smältnings- och stelningsförhållanden, att hela den keramiska industrin numera kan sägas bygga på en långt fastare grund än tidigare, då den keramiska massans egenskapsförändringar kunde fastställas blott genom empiriska försök.

Betrakta vi, för förtydligandet av detta, ett av blott två komponenter A och B sammansatt system (fig. 2), så existerar för detta städse ett bestämt blandningsförhållande, vid vilket de båda komponenterna smälta vid en bestämd lägsta temperatur. Denna de sammansättande komponenternas s. k. eutektikum bestämmes av komponenternas kemiska sammansättning. Sålunda existerar för systemet $\text{SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ ett, för $\text{SiO}_2\text{—CaO}$ eller $\text{SiO}_2\text{—MgO}$ ett annat eutektikum o. s. v. Ovanom den eutektiska punkten befinner sig den del av massan, där komponenterna förekomma i det för densamma nödvändiga blandningsförhållandet i smälta. För alla andra blandningsförhållanden intager smältpunkten ett annat läge. Detta åskådliggöres vanligen enligt det Bowen — Greigska schemat genom det s. k. smältpunktsdiagrammet.

Punkt A anger det rena ämnet A med smältpunkten a, punkt B ämnet B med smältpunkt b. Antages att vid en viss blandning av komponenterna A och B, exempelvis en sådan med 60 delar A och 40 delar B, vilken anges av punkten P på linjen A—B i diagrammet, erfordras lägsta smälttemperatur av alla möjliga blandningsförhållanden [denna anges av temperaturen d] så kommer i detta fall de båda komponenternas eutektiska punkt E att ligga i skärningspunkten för

temperaturlinjen d—f och ordinatan P. Alla övriga blandningsförhållanden smälta då vid temperaturlägen mellan a och d eller b och f. Insättes dessa smältpunkters läge i diagrammet och sammanbindas de med varandra erhålles en smältpunktskurva, som anger de olika blandningarnas smältpunkter för hela systemet A — B.

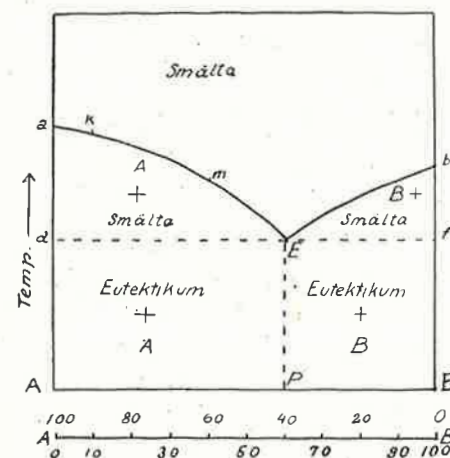


Fig. 2. Smältpunkts diagram.

Läget för eutektiska punkter i diagrammet bestämmas i stora drag av skillnaden mellan komponenternas smältpunkter. Ligga dessa nära varandra kommer punkten E att ligga nära mitten av diagrammet, ligga de åter vitt ifrån varandra förskjutes punkten E i koordinatsystemet i riktning mot temperaturordinaten för den lågt smältande substansen.

Det här anförda fallet är det enklaste av alla, som förefinnas hos ett binärt system, sammansatt av rena substanser. Förhållandena kompliceras emellertid av en mängd omständigheter. Sålunda erhålles, ifall de båda komponenterna under upphettningen bilda en kemisk förening med varandra, som i fast tillstånd icke är löslig med båda komponenterna, men väl då dessa befinna sig i smältflytande tillstånd, ett smältpunktsdiagram med tvänne eutektika. Vidare uppträda komplikationer vid utvecklandet av endotermiska och exotermiska effekter under smältningsprocessen. Dessa betingas bl. a. av att vatten eller kolsyra under densamma utdrives, att vissa oxider med väran-

dra ingå kemisk förening o. s. v. Smältpunktskurvan blir i dessa fall utmärkt genom knickpunkter, som störa dess regelbundna förlopp.

Än mera komplicerade bliva förhållandena, då icke endast två utan tre eller flera substanser träda i blandning med varandra. Flere eutektika kunna härvid bildas, varigenom smältpunktdiagrammet blir alltmera invecklat.

När det gäller de inom den keramiska industrin använda massorna är det således endast sådana, som sammansätts av relativt enkla blandningssystem, för vilka man något så när säkert kan beräkna ombildningseffekterna under bränningen. För ernäendet av säkerhet måste därför fortfarande de praktiska försöken spela huvudsaken, men kännedomen om några av mineralsystemens teoretiska bränningsdiagram hava lämnat synnerligen viktiga bidrag för lösningen av de frågor, som sammanhånga med sammansättandet av keramiska massor för olika ändamål.

Bland de viktigare resultaten från forskningen ang. silikat-smältornas förlopp är, att smältningen av en heterogent sammansatt massa icke utmärkas av en bestämd smältpunkt utan att smältningen så att säga förberedes genom förändringar i den brända massan samt att en begynnande smältning kan så väl påskyndas som fördröjas genom tillsatser av nya beståndsdelar.

Som början till smältning kan den s. k. *sintringen* betraktas. Härunder förstås en vid en viss temperatur uppkommen förtätning av massan utan att den beledsagas av yttre formförändringar. Sintringen åtföljes av ett försvinnande av öppna porer och under vissa förhållanden av påvisbara smälta partier. Ett förskede till sintringen är den s. k. *frittningen* som iakttagas hos pulverformiga massor och yttrar sig i en sammangyttning av de fina beståndsdelarna till klumpformiga partier.

Detta bildningstillstånd, under vilken massan vid högre temperaturer får en viss, om man så kan säga, plasticitet, betingas av koexistens av fasta och smälta delar, men har sin yttersta orsak i förekomsten av flere olika eutektika. Liksom sintringen vanligen först småningom under stegrad temperatur inleds och ökas kan den under en avsevärd temperaturintervall bibehållas innan materialet slutligen sammansjunker, d. v. s.

övergår till smältning, varvid då massan sönderfaller och förlorar sin form.

Först på senare tider har man börjat egna denna för den keramiska tillverkningen mycket viktiga företeelse ingående undersökningar. Man har härvid funnit att massan, redan före en tydlig sintring iakttages, blir i viss mån rörlig d. v. s. företar tecken till uppmjukning.

Detta tillstånd hos massan går under benämningen *mjukningsstadiet*. Uppmjukningen angives genom att belasta ett bränningsprov, utsatt för en viss temperatur, med en bestämd vikt, vanligen 1 kg per cm². Intryckningen registreras av apparaten och antecknas. Genom efter varandra följande avläsningar vid stegrad temperatur får man sålunda en kurva för uppmjukningen under en kortare eller längre bränningsintervall.

Gjorda bestämningar visa att mjukningen förändras med tilltagande temperatur, varvid en ökning av uppmjukningen sker, samt att tiden, under vilken den brända massan hålles vid en bestämd temperatur, verkar i samma riktning. Likaså finnes stora växlingar i mjukningsintervallens längd. För vanliga chamotte-tegel varierar sålunda mjukningstemperaturen mellan 1200° och 1350°, för silika tegel mellan 1600° och 1650°, för magnesia tegel 1450—1500°. Hos alumo-silika tegel kan den nå ända till 1800° C.

Det är tydligt att en råmassas mjukningsegenskaper är av framträdande betydelse för framställningen av särskilda keramiska tillverkningar.

Åstundas ett poröst gods kan detta erhållas av en råmassa med lång mjuknings och sintringsintervall genom stark uppmagring av massan, strävar man åter till en tät, s. k. klinkrad produkt av en hög- och poröst brännande massa måste blandningsmedel (flussmedel och flussmedelbildare) tillsättas, som förändra de eutektiska förhållandena i riktning mot en tidigare smältning.

Detta belyses bäst av några exempel.

En råmassa av ett homogent system av SiO₂ och Al₂O₃ har sitt eutektikum vid 1545° C, då en förening av kisel syra och lerjord enl. formeln 3 Al₂O₃ 2 SiO₂ den s. k. *mulliten* uppstår. Först vid denna temperatur kan således en uppmjukning av massan konstateras, medan en hopsintring sker vid be-

tydligt högre temperatur. Ju lerjordsrikare massan är desto jämnare förlopp får smältpunktskurvan intill sammanflytningens början c. 1800° C. Sälunda ligger mjukningstemperaturen för renaste chamotte-tegel av Högnäs tillverkning c. 400° under teglets käglesmältpunkt.

Detta innebär att en massa med denna kvalitet utan nämnvärda förändringar kan uthärda temperaturväxlingar under en lång bränningsintervall. Den bibehåller sin porositet och visar icke framträdande sintring ens vid höga temperaturer, är m. a. o. ett mycket eldfast material.

Ingår emellertid i råmassan föroreningar av fältspat, järnföreningar eller basiska oxider får det härav förfärdigade teglet en alldeles annan karaktär. Såväl mjukningstemperaturen som smältpunkten ryckes nedåt och vi hava för oss en produkt, som i bästa fall just jämt och nått kan räknas till de eldfasta materialen, men i många fall måste hänföras till lättsmältande tegelsorter. För en del av dessa ligger mjukningspunkten i närheten av 1000° och sintringen fortsättes under en intervall av mera än 100°, utan att annan formförändring än en volymförminskning kan iakttagas. En dylik massa har klinkerns egenskaper bestående i en mer eller mindre tät, halvt förglasad struktur, stor mekanisk hållfasthet, relativt hög volymvikt och ofta resistent egenskaper för kemiska angrepp (syrafast sten). För att kunna brännas till klinker måste den dock besitta en klinkringsintervall av minst 100° C motsvarande ett bränningsområde av 5 segerkäglor.

En stor del av de i naturen uppträdande lerjordsrika avlagringarna, kaolin och kaolinleror, skifferleror o. s. v. hava redan ute i naturen en sådan sammansättning, att de ägna sig för den ena eller andra tillverkningsgruppen. Emellertid är naturprodukten ofta så växlande, att man redan i samma lagerföljd får lov att skilja och utsortera material med olika bränningsegenskaper och behandla materialet efter dessa. Det gäller i sådant fall att förädla råmassan i den ena eller andra riktningen, vilket sker så att man genom tillblandningar antingen ökar eller minskar dess eldfasthet, och framkallar för naturmaterialet nya fysikaliska egenskaper.

Häri bestå magrings- och flussmedlens betydelse.

Det viktigaste magringsmedlet för lerjordsrika massor är

chamotten. Härmed förstås mjöl eller sand av högbränd, eldfast lera. Bränningen bör härvid ske ovanom den temperatur, vid vilken tillverkningsprodukten skall brännas, samt utföras under så lång tid att möjligast fullständiga krympning av massan försiggått, på det att en efterkrympning icke skall kunna ske.

Flussmedlens antal är stort. Väl bekant är i detta hänseende fältspaten, som åstadkommer klinkeregenskaper hos den vitbrännande kaolinleran.

Som magringsmedel för lättare smältande lersorter användes i allmänhet sönderkrossad bränd sten av samma lera, som skall brännas. Idén med chamotte och tegelpulvertillsatsen är icke endast att höja bränningsbeständigheten, utan även att åstadkomma en större fasthet i den brända massan. Genom chamottens och tegelpulvrets porositet uppsuges nämligen den bindande lermassans fuktighet och fördelas i en relativt torr massa, varigenom torkningstiden förkortas. Samtidigt fördelas det obrända materialet jämt kring de förut brända kornen och åstadkomma under bränningen en viss hopfrittning av hela massan.

Det är dylika fakta, som bl. a. ligga till grund för en hos oss under senaste tid omtalad inhemsk uppfinning på tegelindustrins område, det s. k. Grönrooska patentförfarandet, som enligt uppgifter i pressen skulle omgestalta hela murtegelindustrin.

I själva verket synes denna metod varken vara så alldeles ny eller synnerligen revolutionerande. Enligt mig från uppfinnarehåll meddelade uppgifter består den i att huvudmassan av den tillverkade stenen utgöres av bränd lera. Bränningen utföres i roterande ugn och var ursprungligen beräknad kunna ske vid en temperatur av 400—500° C. Således en art för-torkning eller högt driven s. k. smokning. Erfarenheterna under experimenttiden hava emellertid givit till resultat, att denna »torkning» måste ske vid en temperatur av c. 900° C, d. v. s. vid den vanliga garbränningstemperaturen för tegelleror. — Efter bränningen pulveriseras den brända massan samt hopblandas med en jämförelsevis ringa mängd fuktig rålera. Här-efter bringas massan i dubbelsidig tryckpräss, insättes i tunnelugn och brännes. Det är således en normal chamotte-tillverkningsprocess ehuru begränsad till låga temperaturer. Fördelen

med en dylik metod ligger i en förkortad tillverkningstid, som icke blir beroende av torkning ute i det fria, samt i erhållandet av ett homogent bränningsgods. Utan tvivel är metoden baserad på riktiga principer, men huruvida densamma kan komma att överträffa det gamla våt-slagningsförfarandet vad tillverkningspriset vidkommer är ännu icke bevisat. En viss uppmärksamhet förtjäna dock dessa undersökningar, som för närvarande utföras i en försöksfabrik i Danmark.

En viktig omständighet vid denna liksom vid alla lerindustriella tillverkningar är emellertid en noggrann kännedom om materialets s. a. s. individuella egenskaper.

Jag tror mig i det föreg. hava lämnat tillräckliga antydningar om vilka växlingsrika olikheter hos olika råmassor kunna finnas och huru dessa kunna utnyttjas i olika riktningar endast genom att ingående materialundersökningar och fabriksmässiga experiment utföras. Erfarenheten, visar att vid de flesta fabriker, där keramisk tillverkning bedrivs, förekommer en eller flere specialtrick, som bero av att vissa egenheter vidlåda just det råmaterial, som här bearbetas.

Bäst belyses detta av de variationer som förekomma hos lågsmältande rödbrännande leror. En stor del av dessa tillhöra de vanliga murtégellerornas grupp, vilka utmärkas av ett uppmjukningsområde som tager sin början redan vid Seg. k. 07 och 06 (940—960°) för att övergå i sammanflytning vid något över 1000°. De utmärkas således av en *mycket kort sintringsintervall*, omfattande stundom endast ett par segerkäglor. För tätbränning kan ett sådant material icke komma ifråga. Emellertid kan en reaktivt liten olikhet i mineralisk sammansättning förändra lermassans bränningsegenskaper så att sintringsområdet ansenligt förlänges. Vi kunna anföra ett sådant exempel med den s. k. kambriska leran på karelska näset, som har en de vanliga murteggellerorna mycket närestående kemisk sammansättning. Emellertid karakteriseras den av begynnande sintring redan vid garbränningstemperatur och ett tillätligt bränningsområde om närmare 200° C, varunder massan klinkras. Olikheten mellan denna rödbrännande lera och de vanliga murtégellerorna betingas tydligen av en viss halt av kaolin i den kambriska leran, medan lersubstansen i de kvartära murteggellerorna förekommer som starkt järnbunden allofan.

Kalk- och magnesiarika massor.

I det föregående har jag huvudsakligen uppehållit mig vid de sura massablandningarna. Återstår att kasta en blick även på de basiska mineralsubstansernas betydelse för keramiken.

Av basiska oxider äro för den keramiska massan CaO och MgO de viktigaste. Ensamma för sig äga dessa höga smältpunkter, men bilda såväl med SiO₂ och Al₂O₃ eutektika, som smälta vid temperaturer kring 1400°. Deras natur av flussmedel framträder dock bäst i blandningar med alkaliförande lerjordsmassor.

Kalkhaltiga leror, s. k. märglar, användas i den keramiska industrin dels enbart för sig dels som tillsats till andra massor för att hos dem framkalla vissa egenskaper. I stället för en kalkhaltig lera användes som blandningsämne vanligen finslammad krita, stundom även marmormjöl.

Kalciumkarbonatet verkar i en keramisk massa intill en viss temperatur som magringsmedel. Den åstadkommer en jämn porositet och ringa bränningskrympning hos massan. Emellertid inträder vid stegrad temperatur relativt plötsligt uppmjukning, som efterföljes av sintring och därefter snart följande sammanflytande. Såväl mjuknings- som sintringsintervallerna äro härvid mycket korta, varför dylika massor praktiskt taget icke kunna brännas inom sintringsområdet. I vissa fall ligga nämligen sintrings- och smältpunkt endast 2 segerkäglor (c. 40° C) från varandra. Endast kiselsyra eller ock lerjordsrika massor utan alkaliförande flussmedel bilda härifrån undantag. I dessa fall är kalktillsatsen av betydelse för åstadkommandet av hårda, eller tätbrännande massor.

Medan de kalkhaltiga massorna således icke spela någon större roll i den keramiska industrin, är förhållandet ett annat med de magnesiarika. Allmänt taget verkar en magnesiatisats till leriga massor i samma riktning som kalk, men såväl mjuknings som sintringsområdet är för magnesiahaltiga blandningar betydligt större än för de kalkhaltiga.

Den inom den keramiska industrin använda magnesian erhålles från i naturen förekommande, av mineralet magnesit uppbyggda bergartslager. I kemiskt mineralogiskt och strukturellt hänseende äro fyndigheterna dock något olika varandra. Olikheterna betingas främst av förekommande föroreningar.

Av dessa är särskilt järnet av betydelse som sintringsbe-
drande flussmedel.

Sintermagnesitens smältpunkt anges till 2165° C. Mate-
rialet är således högeldfast och användes som sådant till ba-
siskt ugnsfoder. Formstenarna förfärdigas av den sinterbrända
och krossade massan med lämpligt bindemedel, vanligen ett
organiskt sådant (tjära, schellack el. dyl., ofta dock även kalk-
mjölk).

Under bränningen förlorar $MgCO_3$ redan vid reaktivt låg
temperatur CO_2 . Detta sker vid 500—510° C, medan kalk-
karbonatet först ovanom 1000° är fullständigt kalcinerat.

Vid höga temperaturer (1470—1500° för av järn förorenad
 $MgCO_3$, 1600—1700 för rena varieteter) ombildas MgO till
periklas, en i små korn, reguliärt kristalliserande ombildnings-
form med eg. v. 3.7—3.9 och $H = 5 - 6$. Då omvandlingen
träffar järnhaltig magnesit, blir ombildningsprodukten upp-
fylld av ett mörkt stoft av *magnesiumferrit*, en med spinell
($MgO \cdot Al_2O_3$) analog järnförening $MgO \cdot Fe_2O_3$. Finnes åter
nämnvärda mängder SiO_2 i massan, uppstå magnesiasilikat,
olivin $(Mg, Fe)_2 SiO_4$ och enstatit $MgSiO_3$.

En dylik, på grund av sina basiska egenskaper, främst inom
den metallurgiska industrin använd massa, karakteriseras av
en mjukningskurva (resp. sintringskurva), som ligger den för
chamotte nära, i det att den visar ett långsammare sönderfall
än silikateglets.

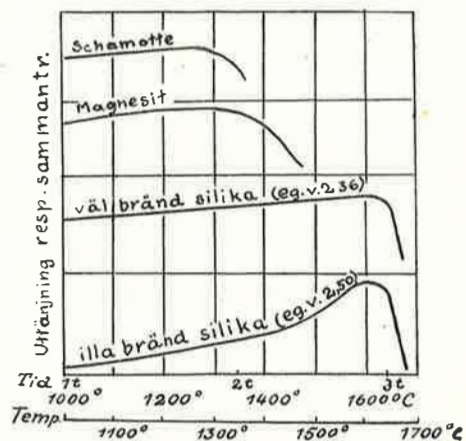


Fig. 3. Mjukningskurvor enl. Niederleuthner.

Ifall lersubstans tillblandas till en magnesiama-
ssa, åstadkommer tillsatsen en betydande sänkning av smältpunkten,
som för vissa kaolin-magnesitblandningar kan falla ned ända
till seg. k. 10 (1300°). Samtidigt sker en förtätning av massan,
som åtföljes av en anmärkningsvärt stor längdkrympning.
För att åstadkomma möjligast gynnsamma regleringar av
dessa fränsidor måste den riktiga blandningsprocenten mellan
lerjord och MgO genom ingående försök fastställas.

Fig. 4 åskådliggör smältpunktsvariationerna hos kaolin-mag-
nesia blandningar.

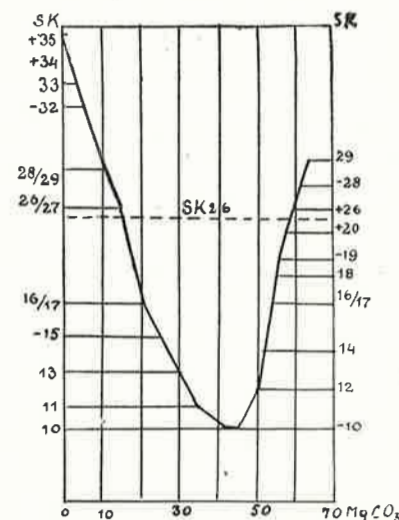


Fig. 4. Smältningsskurva för magnesit-kaolinblandningar, enl. Rieke.

$MgO - Al_2O_3$ systemet har emellertid sina stora tekniska
betydelser däri, att genom ett väl anpassat blandningsförhå-
llande mellan de båda komponenterna, till vilka även SiO_2 yt-
terligare kan fogas, kan erhållas en sintrande massa, som ka-
rakteriseras av stor mekanisk hållfasthet och hög motstånds-
förmåga för plötsliga temperaturdifferenser samt god elektrisk
isoleringsförmåga.

Till de magnesarika naturprodukter, som användas inom
den keramiska industrin, höra även några magnesarika silikat.
Av dessa har den s. k. steatiten särskilt fäst uppmärksamheten
vid sig, en mineralprodukt, på vilken under senare tider en

rätt så omfattande storindustri uppbyggts. Steatit är i kemiskt hänseende ett talksilikat vars molekylära sammansättning varierar mellan $3 \text{ MgO} \cdot 4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ och $4 \text{ MgO} \cdot 5 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. I större mängder förekommer den i Europa blott i Fichtelgebirge (Göpfersgrün) där den uppträder som lagerartade massor i sammanhang med kalksten och skiffrar. Den utmärkes av sin ringa hårdhet och en jordartad, tät struktur.

Uppmärksamheten blev ursprungligen fäst på denna mineralprodukts tekniska värde genom dess egendomliga egenskaper under upphettning. Det visade sig nämligen att föremål, som utskurits ur den lätt täljbara massan under bränning icke förändrades till form eller storlek, men erhöilo hög mekanisk hållfasthet och täthet. Vid den keramiska behandling, som numera fabriksmässigt sker, användes icke svarvningsförfarandet av råstenen utan tillämpas metoderna från porslinsindustrin, en *finmalad massa* framställes, som stansas eller svarvas till bestämde former.

I enlighet med $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ systemets diagram bör en massa av steatitens sammansättning utmärkas av relativt högt ligande eutektika, som ytterligare förskjutas nedåt, då kaolinblandning sker. I det rena $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ systemet finnes nämligen intet eutektikum under 1500°C . I systemet $\text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ligger åter lägsta eutektikum vid 1345°C . De talkrika massorna kunna därför icke hänföras till de eldfasta. Då för steatittillverkningarna i regeln lertillblandningar användas, sker hårdbränningen vid porslinets skarpbränningstemp. (c. 1380°) för en del varor dock ännu lägre.

Steatittillverkningarnas förnämsta bränningsegenskap ligger i massans och skärvans obetydliga bränningskrumpling och ringa porighet, som praktiskt taget kan sättas = 0. För ernående av sistnämnda egenskap bör massan icke uppblandas med vatten eller oljor, utan sker stansningen med torr massa. Att detta kan ske förklaras väl av det finpulveriserade materialets bindighet, i vilket hänseende den står lermassorna nära. Den ringa mängd vatten, som ingår i talksilikatet och som kan beräknas till högst 1 %, inverkar praktiskt taget icke på porigheten och krumplingen.

Ett anmärkningsvärt faktum framhålls vid beskrivningen av späckstenstillverkningarna, att nämligen varken den

lerjordsförande späckstenen (agalmatoliten), som fysikaliskt så liknar talksteatiten att den till det yttre icke kan skiljas från denna, eller den finmalade, fjälliga talken kan användas som råämne inom steatitindustrin. Ifall detta är riktigt, ligga sannolikt några egenskaper förborgade, som man ännu icke kunnat eller velat framhålla.

Innan jag slutar denna sista del av mitt anförande vill jag med några ord anföras en inhemska naturprodukt, som med stor sannolikhet har en keramisk betydelse. Jag åsyftar härmed de förekomster av magnesit och talkrika s. k. talkmagnesitstenar, som förekomma i rätt så mäktiga lager i vårt land. Mineralogiskt uppbyggas de till huvudsaklig del av ung. lika mängder fjällig talk och magnesit. Kemiskt karakteriseras bergarten av c. 32 % MgO och ung. samma halt av SiO_2 . Keramiskt hör bergarten således till $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ systemet. Som flussbildare bör emellertid en järnhalt av närmare 10 % tagas i betraktande. Lerjordshalten är obetydlig. Största delen av järnet är bundet vid karbonatmineralet, en mindre del i järnmalmsmineral, som äro inströdda i bergartsmassan. Även då dessa senare på mekaniskt sätt avlägsnats ur bergartsmassan, kvarblir således en väsentlig del av järnet som flussbildare.

Liksom den nyssanförlade steatiten utmärkes den naturliga råstenen av egenskapen att med fullständigt bibehållen form icke nämnvärt förändra volym under upphettning.

Först mellan 1400° och 1500° iakttages begynnande sintring och något över seg. k. temp. 26 visar stenen smältningens sönderfall. Liksom keramiska massor från $\text{MgO} - \text{SiO}_2$ systemet karakteriseras talkmagnesitstenen av relativt stark längdvidgning under stigande temperatur, vilken återgår under efterföljande avsvälning, samt av relativt kort mjukningsintervall.

Redan genast ovanom 1400° iakttages i råstenen begynnande enstatit (MgSiO_3) samt periklas bildning, varvid den brända stenens eg. vikt höjes från 3.19 till 3.21.

Medan råstenen vid upphettning till 1500° ännu väl bibehåller sin form inträder hos en av täljstensmjöl förfärdigad massa, även utan tillsats av flussmedel, sammansjunkning under denna temperatur. Detta anmärkningsvärda förhållande kan knappast förklaras på annat sätt än genom antagandet, att bergartens naturliga struktur förlänar densamma ett skelett,

som s. a. s. stöttar massan och förhindrar dess sönderfallande m. a. o. den kristallint uppbyggda råstenen kan icke direkt jämföras med den lösa massaprodukten.

Betraktad från keramisk synpunkt kan den magnesitrika talkbergarten således lika litet som de steatitartade produkterna betraktas som eldfast i egentlig mening. Dess användbarhet faller utom sintermagnesitens tillverkningsområde. Några av mig för mera än 20 år sedan utförda undersökningar¹⁾ att framställa keramiska massor med kvartära leror och finsk täljsten visa att en tillsats av talkmagnesitsten till vanlig murteggellera i nämnvärd grad förändrar bränningsproduktens karaktär. Resultatet av blandningarna består i huvudsak i tilltagande sintring av massan, en förlängning av bränningsintervallen och en betydande höjning av deformationstemperaturen, då större täljstenstillsatser användas. Täljstenstillsatsen får dock härvid icke understiga vissa gränser.

Emellertid visade redan dessa undersökningar att också en icke lerblandad täljsten kan användas som keramisk massa, varvid en vid c. 1400° belägen högsta bränningstemperatur kunde komma ifråga.

Under senaste tider utförda försök bekräfta detta och visa att täljstensmjöl i såväl bränt som obränt tillstånd med lämpliga bindemedel kan användas för framställandet av en tät och hård (H = 5—6) massa med hög alkalifasthet. Då dessa undersökningar ännu icke äro i tekniskt hänseende slutförda vill jag vid detta tillfälle dock icke gå närmare in på dem.

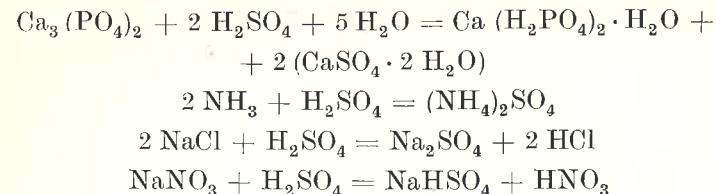
Emellertid kan det anses vara fastslaget att den talkmagnesitrika bergart, av vilka vi i vårt land hava stora förråd, har en keramisk betydelse för framställning av sinterbränt, hårt gods och alkalifasta tillverkningar.

I det föregående har jag översiktligt försökt anföra några grundsynpunkter, ifrån vilka man får lov att utgå, då den keramiska råmassan skall bedömas och behandlas. De kemiska och fysikaliska fenomen, som inom nämnda industri måste

¹⁾ Frosterus, B. Lertekniska studier. Geol. Kom. i Finl. Geo. tekn. medd. n:o 9. Helsingfors 1911.

beaktas, äro emellertid av invecklad natur och en massa frågor äro därför ännu olösta, men det framgår, att resultatet från den fysikaliskt-kemiska forskningens område lämnat så betydelsefulla bidrag för lösningen av en mängd förut dunkla spörsmål inom detta gebit, att man kan säga att detsamma numera befinner sig på en fastare grund än förr. Denna blir än säkrare, då de trevande experiment, som än så länge måste tillämpas, i allt större utsträckning kunna ersättas av beräkningar, som äro baserade på kunskap om de i de keramiska massorna ingående komponenternas betydelse för slutprodukten, den keramiska skärvan.

Det framhålles stundom från fabrikstekniskt håll att de praktiska försöken äro de viktigaste. Detta är, såsom jag tror, endast delvis riktigt, ty det är nog även inom det keramiska liksom andra industriområden främst de på riktiga teoretiska beräkningar baserade fabrikstekniska försöken, vilka föra till målet.



Svavelsyran som centralsubstans inom den kemiska industrien.

Föredrag vid Finska Kemistsamfundets årsmöte den 12 december 1928.

Av *Waller Qvist*.

Alltsedan den tid då den kemiska industrien i modern bemärkelse först framträdde har svavelsyran utgjort den centrala substansen inom densamma. För otaliga industriella produkter kan man sålunda påvisa ett direkt eller indirekt beroende av svavelsyra. Här må erinras om svavelsyrans betydelse vid framställning av olika bigödningsämnen, av natriumsulfat för vidare användning inom glas- och sulfatcellulosa-industrierna, av sprängämnen, inom naftaraffineringen, inom metallurgien, vid framställning av färgämnen och läkemedel samt inom fettindustrien, för att blott uppräknat några av de allra viktigaste användningsområdena. Det var sålunda ej utan orsak Gustaf Mattsson i en uppsats i *Argus* år 1908 betecknade »hans majestät svavelsyran» som jordens verkliga herre, utan vilken ej blott det moderna kriget, men även den moderna freden, hela nutidskulturen vore otänkbar och komme att reduceras till rena barbariet.

Om och svavelsyrans användning är ytterst skiftande kan man dock ur mångfalden av olika användningsområden utfinna några dominerande industrier. Hit höra framställningen av superfosfat, av ammoniumsulfat, av natriumsulfat jämte klorväte och av salpetersyra. Ur tillgängliga statistiska uppgifter har jag försökt få en viss uppfattning om de svavelsyremängder som före världskriget togos i anspråk av de nämnda industrierna. Håller man sig för detta ändamål till de gamla bekanta formlerna:

samt tager man hänsyn till de tekniska produkternas vanliga sammansättning, så kan man ur tillgängliga litteraturuppgifter angående producerade substansmängder bilda sig en ungefärlig uppfattning om de nämnda industriernas andel i svavelsyrekonsumtionen.

För år 1913 finner man sålunda att av världsproduktionen, vilken utgjorde c. 7,200,000 ton, räknat om monohydrat (H_2SO_4), c. 3,700,000 ton eller 51 % användes för superfosfatfabrikation, ett tal som dock måhända är något för högt genom att en del råfosfater fordra mindre svavelsyra än den angivna formeln förutsätter, samt c. 1,000,000 ton eller 14 % för framställning av ammoniumsulfat. Beträffande natriumsulfat och salpetersyra saknas säkra produktionstal för tiden före världskriget, men torde man komma sanningen ganska nära, om man antager att högst 5—7 % av svavelsyran användes för natriumsulfatframställning och ännu något mindre för salpetersyrebereidning. De fyra nämnda industrierna kunna alltså tillsammans antagas hava konsumerat i runt tal $\frac{3}{4}$ av all producerad svavelsyra.

Av orsaker, som jag strax skall komma till, intressera egentligen förhållandena i Tyskland betydligt mera än i den övriga världen, varför motsvarande tal för detta land ännu skola anföras. Den år 1913 i Tyskland producerade svavelsyremängden, ökad med skillnaden mellan import och export, utgjorde 1,800,000 ton. Härav konsumerades enligt samma beräkningsätt som nyss anförts c. 30 % för superfosfatframställning, c. 23 % för ammoniumsulfat- och c. 7 % för natriumsulfatberedning eller sammanlagt för dessa tre industrier något mindre än i övriga länder. För salpetersyreframställningen saknas även i Tyskland säkra uppgifter, men torde dock svavelsyrebehovet för denna industri varit mindre är för natriumsulfatframställningen.

En betydande svaghet, vilken man dock på den tiden knappast tillmätte samma vikt som nu, vidlådde redan före kriget Tysklands svavelsyreindustri. Såsom svavelhaltig råvara användes nämligen till c. 90 % pyrit och zinkblände och blott till c. 10 % andra råvaror, såsom elementärt svavel, svavelhaltiga rester från bariumkarbonatfabrikationen, använd gasreningsmassa, gips m. m. Emellertid var Tysklands egen produktion av zinkblände och i all synnerhet av pyrit otillräcklig, varför Tysklands svavelsyreindustri i mycket hög grad var beroende av importerad råvara. Uppskattningsvis torde omkring $\frac{2}{3}$ av svavelsyreindustriens råvarubehov sålunda hava täckts genom import, en omständighet som under kriget fick en mycket stor betydelse. Då det nämligen under kriget gällde för Tyskland att till varje pris reda sig med landets egna naturtillgångar, framförallt beträffande alla sådana varor som på sätt eller annat kunde rubriceras som krigskontraband, tilldrog sig även frågan om tillfredsställandet av svavelsyreindustriens råvarubehov stor uppmärksamhet. Detta allvarsamma problem försökte man i första hand lösa genom att införa olika metoder för framställning av svavelsyra ur gips, det svavelhaltiga råmaterial, som Tyskland äger i obegränsade mängder. Emellertid framträdde redan under kriget därjämte en tydlig strävan att lösa det för Tyskland så hotande svavelsyreproblemet även på ett annat sätt: genom att i olika industrier försöka komma till rätta utan svavelsyra och därmed för viktigare industrigrupper upphäva beroendet av denna jordens herre.

Granskar man förhållandena, sådana de gestaltat sig efter kriget, kan man konstatera, att svavelsyreproduktionen i huvudsak igen återgått till förhållandena före kriget. Enligt tillgängliga uppgifter täcktes sålunda den tyska svavelsyreindustriens råvarubehov under år 1925 återigen till närmare 90 % med pyrit och zinkblände. Genom att Tyskland förlorat Oberschlesien har för övrigt den inhemska produktionen av zinkblände starkt nedgått och därmed beroendet av utlandet, trots att användningen av inhemsk pyrit i någon mån ökats i förhållande till utländsk vara, ytterligare litet förskjutits i för Tyskland ogynnsam riktning. Fastän sålunda gipsen som råvara för svavelsyreframställning i huvudsak tyckes hava varit en krigstidsföreteelse, har man dock ej helt och håll-

let uppgivit tanken härpå och synes det ej alldeles uteslutet att åtminstone den s. k. Bayer'ska cementprocessen ännu skall komma att gå en ljus framtid till mötes. Vid sistnämnda metod försöker man, som känt, genom att bränna en blandning av gips, lera- eller lerskiffer och koks i cementrörugnar under tillsats av sand och slagg samtidigt med cementklinkers erhålla en för svavelsyreframställning tillräckligt koncentrerad SO₂-gas.

En mera bestående framgång än försöken att framställa svavelsyra ur gips, hava redan nu de strävanden erhållit, vilka haft som mål att frigöra vissa viktiga industrier från beroendet av svavelsyran. Här kan man i själva verket redan nu konstatera att för framställning av många viktiga världshandelsartiklar utstakats nya vägar, från vilka en återgång till de gamla metoderna från tiden före kriget knappast mera är att förvänta. Man torde säkerligen ej misstaga sig, om man bakom dessa arbeten tycker sig spåra en allmän målmedveten och, såsom redan antytts, till stor del med framgång genomförd strävan från den tyska industriens sida att göra sig oberoende av utländsk råvarutillförsel och härvid i första rummet oberoende av de i Tyskland relativt sparsamt förekommande sulfidmineralen.

Strävanden av nyss antydd art, ehuru tillsvidare krönta med olika framgång, kunna iakttagas inom alla de fyra huvud användningsområdena för svavelsyra det tidigare varit tal om. För att börja med det måhända minst betydande bland dessa användningsområden, så kan man konstatera, att åtminstone i Tyskland salpetersyra knappast alls vidare torde tillverkas enligt den gamla metoden genom behandling av natriumnitrat med svavelsyra, vilket även får sin bekräftelse därav, att vid denna reaktion som biprodukt bildat natriumbisulfat tyckes hålla på att försvinna som världshandelsartikel. I stället framställes numera huvuddelen salpetersyra genom oxidation av kolugns- eller syntetisk ammoniak, vilken metod visserligen härstammar från tiden före kriget, men erhöi sin egentliga utveckling under detsamma, då den även räddade Tyskland från en hotande brist på salpetersyrans tidigare råmaterial, chilesalpeter, vilken brist annars lätt kunnat bliva högst ödesdiger. Den nya metoden vilade emellertid på så säker teknisk och ekonomisk grund, särskilt genom den samtidiga snabba

utvecklingen av den syntetiska ammoniakframställningen, att densamma, som sagt, ej vidare efter kriget kunnat trängas tillbaka.

Såsom den kemiska storindustriens åtminstone ur historisk synpunkt viktigaste reaktion torde man kunna betrakta den vid Leblanc-sodametoden förekommande dubbelomsättningen mellan natriumklorid och svavelsyra under bildning av klorväte och natriumsulfat. Det är intressant att se, att denna klassiska reaktion, vilken även efter det Leblanc-sodametoden blivit undanträngd, ännu ägt en ej ringa betydelse för framställning av natriumsulfat och klorväte på senaste tiden fått vissa högst allvarsamma konkurrenter. Klorvätet såsom moder-substans för den viktiga blekmedelsindustrien har ej vidare samma betydelse som förut, sedan kloralkalielektrolysen snabbt vunnit allmän spridning, och ej ens själva klorvätet är vidare enbart beroende av den anförda reaktionen, utan framställes detsamma redan på vissa håll syntetiskt ur elektrolytiskt utvunnen klorgas. Det kan hava sitt intresse att påpeka, att man, där sistnämnda syntes vunnit insteg, alltså genomför den motsatta reaktionen till klorvätet under 1800-talet så ytterst betydelsefulla oxidation till elementärt klor, vilken oxidation på sin tid lade grunden till hela blekmedelsindustrien.

Men även natriumsulfatet framställes numera i stora mängder utan tillgång till svavelsyra. Vid de tyska kaliverken har man nämligen utfunnit en metod, genom vilken en del hittills fullkomligt värdelösa avfallssubstanser från kaliframställningen kunnat användas för detta ändamål. Denna metod baserar sig därpå, att då vissa magnesiumsulfat- och natriumkloridrika råsaltrester upplöses i vatten och lösningen avkyles till c. -5°C , ur densamma utkristalliserar ett något orent natriumsulfat, varur man genom omkristallisation kan få en mycket ren och framförallt en praktiskt taget fullkomligt järnfri substans, vilken särskilt vunnit uppskattning inom glasindustrien. Vi hava alltså här ett nytt exempel på dessa dubbelomsättningsreaktioner mellan två lösliga salter, vilka reaktioner isynnerhet på senare tider med stor framgång använts för olika ändamål och vilka basera sig på en relativ svåröslighet hos något av de fyra i och för sig lösliga salter, som kunna tänkas utfalla ur de två utgångssubstansernas lösning. Att denna nya

metod för framställning av natriumsulfat ej är betydelselös framgår därav, att av Tysklands för närvarande till c. 200,000 ton uppskattade natriumsulfatproduktion vidpass hälften uppges härstamma från kaliindustriens nämnda rests substanser.

Om ock de svavelsyremängder, vilka kunnat inbesparas genom framställning av salpetersyra ur ammoniak och av natriumsulfat ur magnesiumsulfat, äro rätt betydande, understiga desamma dock högst avsevärt de mängder, som undandragits konsumtionen genom att en ny svavelsyrefri metod införts för ammoniumsulfatframställning. Den nämnda metoden grundar sig på följande reaktion mellan kalciumsulfat och ammoniumkarbonat, respektive ammoniak och kolsyra:



Reaktionen ifråga har redan länge varit bekant. Densamma har dock ej hittills lyckats vinna insteg i praktiken. Först under de senaste åren har vid I. G. Farbenindustrie utexperimenterats ett praktiskt genomförbart arbetsätt för densamma. Härvid finmalar man gipsen i kulkvarnar och utrör densamma med vatten till en gröt, som sedan införes i de egentliga reaktionsapparaterna. Dessa utgöras av upptill cylindriska, nedtill koniskt avsmalnande kärl, försedda med omrörare. Under kraftig omröring inledes sedan i dessa kärl vid en temperatur av 45°C en ström av koldioxid och ammoniak i gipsgröten. Härvid bildas i jämförelse med kalciumsulfat betydligt svårösligare kalciumkarbonat, som avfilteras, varefter den erhållna ammoniumsulfatlösningen i vakuumapparater indunstas till kristallisation. Utkristalliserat salt befrias slutligen genom centrifugering från medföljande moderlut. Enligt synliga tidskriftsnotiser bearbetas på detta sätt vid de stora tyska ammoniak-fabrikerna i Oppau och Leuna över 4,000 ton gips per dygn till ammoniumsulfat.

Ännu har det ej i detta sammanhang varit tal om den viktigaste svavelsyra konsumerande industrien, superfosfatframställningen. Emellertid förefinnes även inom denna industri eller rättare sagt i fråga om framställningen av lättlösliga fosfater ur i naturen förekommande svårösligt kalciumtrifosfat en allvarlig strävan att göra sig oberoende av svavelsyra, vilka arbeten dock beträffande teknisk tillämpning ännu ej

nått fullt så långt som inom de redan behandlade industrigrupperna. Försök hava blivit utförda enligt en mängd varandra rätt olika metoder, varav blott några få här skola omnämnas.

Vid framställning av s. k. Rhenania-fosfat sker trifosfatets uppslutning genom en glödning med alkaliska ämnen. Den erhållna produkten innehåller c. 27 % P_2O_5 , som dock ej är vattenlöslig, men i stället nästan fullständigt citratlöslig. Rhenaniafosfat torde i likhet med andra liknande substanser med fördel kunna användas isynnerhet för starkare sura jordarter, där en användning av superfosfat kan vara riskabel. — Enligt en annan av professor P a l m a e r framförd metod försöker man använda elektrokemiska reaktioner för framställning av lösliga fosfater. — Ett av de modernaste och som det förefaller mest lovande förslagen går slutligen ut på, att ur råfosfater först framställa elementärt fosfor på elektrotermisk väg och sedan låta fosfor vid 600—700° reagera med vattenånga i närvaro av en koppar-nickel-katalysator, varvid bildas fosforsyra och väte. Den erhållna vätegasen tänkes använd för ammoniaksyntes, medan fosforsyran antingen skulle användas för uppslutning av råfosfater till sulfatfritt vattenlösligt kalciummonofosfat, s. k. dubbelsuperfosfat eller också utnyttjas för framställning av de numera allt modernare blandade bigödningsämnen, såsom diammonfosfat, nitrofoska m. m. En uppgift i litteraturen vet berätta att man har för avsikt att enligt denna metod, vilken dragits inom I. G. F a r b e n i n d u s t r i e s intressesfär, vid Leunaverken uppbygga en fabrik för årlig framställning av c. 50,000 ton P_2O_5 i bunden form, vilket skulle motsvara inemot 250,000 ton superfosfat.

I det föregående har det varit tal om några viktiga industriella metoder, vid vilka svavelsyra tidigare kommit till användning, men där densamma numera övergivits. Det har synts mig vara av intresse att från publicerade statistiska uppgifter ännu försöka finna stöd för att dessa metoder verkligen fått en avgörande praktisk betydelse. Från tillgängliga tal över världsproduktionen är det svårt att draga några säkra slutsatser i detta hänseende, vilket ej heller är att undra över, då samtliga dessa metoder av naturliga och delvis redan framhållna orsaker främst vunnit insteg i Tyskland. Ur statistiska tal för sistnämnda land kan man dock draga några intressanta slutsatser, som fullt

bekräfta det ovensagda. Sålunda uppgick Tysklands produktion av superfosfat, vilken starkt sjunkit sedan tiden före kriget, under år 1925 till 700,000 ton och av ammoniumsulfat, vars produktion återigen befunnit sig i stark stegring, till 1,550,000 ton. Detta skulle enligt enahanda beräknings sätt som tidigare tillämpats för år 1913, motsvara ett svavelsyrebehov av 1,330,000 ton, räknat som monohydrat, medan Tysklands hela produktion, ökad med importöverskottet, uppgick till 1,250,000 ton. Då härtill kommer, att år 1913 blott c. 53 % av Tysklands svavelsyra användes för de nämnda två industrierna, blir den redan synliga svavelsyrebristen så mycket märkbarare. Observerar man emellertid det tidigare angivna sakförhållandet, att vid Oppau- och Leuna-verken över 4,000 ton gips per dygn eller sannolikt över 1,000,000 ton gips per år användes till framställning av ammoniumsulfat, så får den skenbara statistiska motsägelsen sin naturliga förklaring.

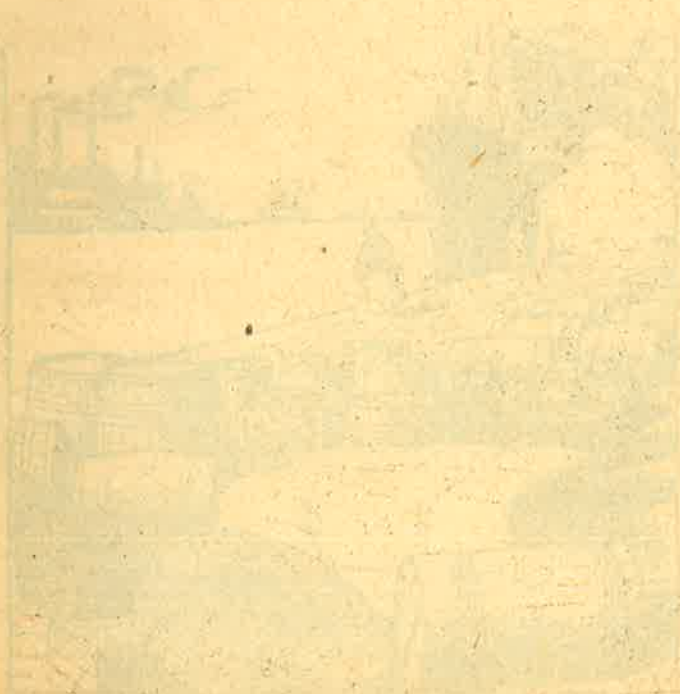
Vi hava i det föregående sett, att nya vidsträckta avsnitt av den s. k. kemiska storindustrin, avsnitt som man tidigare vant sig att betrakta såsom tämligen stabila, utgöra föremål för en genomgripande omvälvning, sådan den nyligen försiggått i fråga om kväveföreningar genom de syntetiska kväveprodukternas, framförallt den syntetiska ammoniakens, framträdande på världsmarknaden. Vi hava sett, hurusom framställningen av ammoniumsulfat ur gips ryckt bort ett viktigt användningsområde från den tidigare allhärskande svavelsyran. Vi hava berört framställning av salpetersyra ur syntetisk ammoniak och av natriumsulfat ur magnesiumsulfat utan förmedling av samma syra. Och slutligen hava vi dröjt vid försöken att framställa högprocentiga, ballastfria fosforsyregödningsämnen eller kväve- och fosfor-, eventuellt även kalihaltiga blandade gödningsämnen utan begagnande av svavelsyra. Förvisso befinna sig alla dessa industrigröner ännu under utveckling, men man torde dock utan att i alltför hög grad fara vilse kunna förutspå, att åtminstone i Tyskland den klassiska gången av den oorganiska storindustrin i framtiden skall bliva väsentligen omgestaltad. Det mest framträdande draget torde då bliva att svavelsyran förlorar sin tidigare oantastade centralställning inom den kemiska industrien.

KEMIK VÄRDER

for alla industrier

ALLINKO

Herstellers



KEMIKALIER

för alla industrier

ALINKO

Helsingfors.

