

PRZEGLĄD CHEMICZNO-TECHNICZNY.

C Z A S O P I S M O

POŚWIĘCONE SPRAWOM PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I HANDLU PRZETWORAMI CHEMICZNYMI.

Wychodzi w Warszawie pod redakcją D-r. St. Weila, ze współudziałem D-r. A. J. Goldsoble i D-r. St. Tarczyńskiego.

Z historii barwników azowych.

Historja sztucznych organicznych barwników nie sięga dalej lat pięćdziesięciu kilku.

Wprawdzie już w r. 1832 Reichenbach, a w r. 1834 Runge otrzymali z produktów suchej destylacji smoły substancje barwiące (pittakal i kwas rosolowy), lecz odkrycia te pozostały się bez następstw i na razie nie zwróciły na siebie uwagi szerszego koła chemików.

Pierwszy sztuczny barwnik, który znalazł zastosowanie w przemyśle — mauweina — został wynaleziony w 1856 r. przez Perkinsa. Na tenże sam rok przypada odkrycie rozaniliny przez Jakóba Natansona, który ją otrzymał działaniem chlorku etylenu na anilinę.

We dwa lata później (w r. 1858) A. W. Hofmann zdawał sprawę akademii francuskiej ze swych spostrzeżeń nad czerwonymi barwnikami, tworzącymi się przy działaniu czterochlorku węgla na anilinę.

Odkrycia te wywołały sensację, to też następne dziesięciolecie wypełniają prawie wyłącznie badania nad aniliną i jej pochodniami.

Za właściwego twórcę i ojca przemysłu barwników azowych należy uznać Piotra Griessa, który donosił swe badania nad połączeniami azowymi i dwuazowymi, w latach 1859—65, streścił w obszernej i wyczerpującej pracy, ogłoszonej w 1866 roku w tomie 137-ym *Annalen für Chemie*. Na razie jednak zdawało się, że badania Griessa mogą mieć li tylko teoretyczne znaczenie.

Wprawdzie w 1863 r. podjętą już została fabrykacja wynalezionego przez niego aminoazobenzolu (żółtej anilinowej), ale barwnik ten nie doznał powodzenia. Większej doniosłości był wynalazek fenylovej brunatnej (triaminoazobenzolu), dokonany w 1865 r. przez C. A. Martiusa; były to wszakże luźne spostrzeżenia, które nie wzbudzały większego zainteresowania i którym nie nadawano donioślejszego znaczenia.

Minęło jeszcze lat dziesięć, zanim O. N. Witt, a następnie i Z. Roussin nie położyli trwałych podwalin pod nową gałąź przemysłu barwników azowych i nie zapewnili tym ostatnim należnego im miejsca w farbiarstwie.

Jak wiadomo podstawową reakcją, na której opiera się cały ten przemysł, jest zamiana pod wpływem działania kwasu azotawego grupy NH_2 w zasadach szeregu aromatycznego na dwuazową grupę $\text{N}:\text{N}$ o charakterze chromoforowym i na łączeniu się wytworzonego w ten sposób związku dwuazowego z zasadami lub fenolami, jak również z ich kwasami sulfonowymi i innymi pochodniami.

Zasadniczą tę reakcję można urozmaicać i zmieniać do nieskończoności. Jest to kopalnia wynalazków, która mimo, że całe szeregi chemików czerpią z niej pełnami garściami od lat trzydziestu kilku, dotąd plon daje bogaty.

P. Griess, któremu nie obcą była chęć wyzyskania odkrytej przez siebie reakcji w kierunku praktycznym,

usiłował — przeważnie bez powodzenia — otrzymać barwniki, działając różnymi odczynnikami na dwuazowe związki, pierwszym atoli, który zauważył doniosłą ich pod względem praktycznym własność łączenia się w alkalicznym roztworze z fenolami, był A. Kekulé. Wspólnie z Hidegh otrzymał on (Berl. Ber. III 1870) działaniem dwuazobenzolu na sodową sól fenolu: oksyazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}:\text{NC}_6\text{H}_4\text{ONa}$, ale i ci dwaj chemicy zatrzymali się na pół drogi, ograniczyli się na tem jednym spostrzeżeniu, nie badając, czy może ono mieć ogólniejsze zastosowanie. Krok dalej uczynili dopiero wspomniani Witt i Roussin, stając się przez to założycielami nowej obszernej gałęzi przemysłu. Tak to i w danym wypadku powtórzyła się zwykła historia, że materialna korzyść przypada w udziale nie właściwym wynalazcom, lecz tym, którzy do gotowej już budowy dodają ostatni kamień, uzupełniając wynalazek jakimś szczegółem, który ze względów natury czy to finansowej, czy też technicznej, nadaje mu praktyczną wartość.

W 1876 r. firma angielska Williams, Thomas i Dower, której technicznym doradcą był w owe czasy O. N. Witt, wprowadziła na rynek chryzoidynę, barwnik zasadowy o pomarańczowo złocistym odcieniu. Barwnik ten, powstający, jak wiadomo, przez kombinację dwuazobenzolu z m-fenylenodwuaminą, zwrócił na siebie powszechną uwagę i tem bardziej zaintrygował świat chemiczny, że skład jego był trzymany w tajemnicy. Za dowód zainteresowania, jakie wzbudził, może posłużyć ta okoliczność, iż A. W. Hofmann, stojący wtedy u szczytu sławy, uważał zbadanie tajemnicy za zadanie, godne siebie. O wyniku swych dociekań ogłosił on w roku następnym obszerniejszą pracę w Berl. Berichte, wywołując tem replikę i gorzkie utyskiwania ze strony O. N. Witta, który mu zarzucał, iż dla zadowolenia swej ciekawości i wykazania, iż niema takiej tajemnicy chemicznej, której nie zdołałby on przeniknąć, pozbawia młodszych swych kolegów owoców ich pracy.

Zale Witta były jednak już po niewczasie; poszukiwania A. W. Hofmanna wskazały drogę, po której należało kroczyć, by otrzymać dalsze związki azowe. Zwłaszcza płodnym w następstwa okazało się zastosowanie w przemyśle naftolów, użytych po raz pierwszy w 1876 r. przez Roussina do otrzymania pomarańczowych barwników, znanych w handlu pod nazwą Orange I i Orange II, a wprowadzonych na rynek przez firmę Poirrier. Był to, nawiasem mówiąc, jeden z niewielu sukcesów na polu barwników azowych firmy francuskiej, w następstwie szala zwycięstwa przechyla się coraz bardziej na stronę fabryk niemieckich. Jest to wogóle faktem godnym zaznaczenia, że gdy w pierwszym okresie fabrykacji sztucznych barwników, który można by nazwać okresem rozaniliny i jej pochodnych, większość doniosłych wynalazków przypada na Francję i Anglię,

w tych krajach powstają pierwsze większe fabryki sztucznych barwników i opracowane zostają techniczne metody ich otrzymania, — w następnym okresie, rozpoczynającym się w końcu siódmego dziesięciolecia ubiegłego wieku, który może być scharakteryzowany, jako okres alizaryny i barwników azowych, Niemcy, mimo brak, szczególnie w porównaniu z Anglią, naturalnych warunków, biorą stopniowo górę nad swymi spółzawodnikami i w końcu biją ich do tego stopnia, iż, za wyjątkiem szwajcarskich fabryk, będących w specjalnych warunkach, wypierają ich z własnych rynków i w dobie obecnej monopolizują prawie wytwórczość i handel sztucznymi barwnikami. Na wynik taki złożył się cały szereg przyczyn, których wyjaśnienie przekraczałoby atoli zakres niniejszego szkicu.

Wszystkie tedy fabryki sztucznych barwników, jak już wspominałem, idąc za wskazówkami, danymi przez Witta, Hofmanna i Roussina, rzuciły się gorączkowo do rozrabiania i opracowywania dziedziny związków dwuazowych z naftolami oraz ich pochodniami. Korzyść materialną z podjętych w tym kierunku prac pierwsze odniosły zakłady Meister, Lucius & Brüning w Höchst, biorąc w 1878 r. patent na tak zwane patentowane ponsowe, które do dziś dnia grają wybitną rolę w przemyśle barwnikowym. Taniść ich oraz właściwy im piękny, jaskrawy wygląd, jakiego nie posiada ani jeden z później wynalezionych czerwonych barwników, farbujących wełnę, zapewnia im, zwłaszcza w handlu detalicznym, dotąd poczesne miejsce. Jak wiadomo, otrzymuje się je przez kombinację dwuazopojęcia aniliny i wyższych jej homologów, zwłaszcza zaś ksyliidyny z tak zwanym kwasem R (kwasem β naftolosulfonowym 2:3.6). Barwniki z Höchst (Höchster Ponceau, jak te dotąd zwykle nazywają w Niemczech), o czystym ponsowym odcieniu, utrwalające się na włóknie zwierzęcym w sposób nader prosty, stały się odrazu groźnym konkurentem koszeni i wraz z innymi sztucznymi barwnikami, wynalezionymi nieco później, w krótkim bardzo czasie wyparły ją prawie zupełnie z rynku.

Naturalnie, iż dążeniem wszystkich innych fabryk było nie dać się obiedz firmie Meister, Lucius i złamać monopol, jaki się wytworzył na jej korzyść. Pierwszą, której się to udało, była firma Fr. Bayer & C-o (dziś Elberfelder Farbenfabriken) w Elberfeldzie. W kwasie β naftolosulfonowym (2:8), tak zwanym kroceinowym lub Bayera, znalazła ona produkt, który w połączeniu z niektórymi zasadami sulfonowanymi, zwłaszcza zaś z kwasem naftionowym $(C_{10}H_6) \begin{matrix} (1)NH_2 \\ (4)SO_2H \end{matrix}$ i aminoazobenzolomonosulfonowym $(C_6H_4N_2C_6H_4NH_2) \begin{matrix} \\ SO_2H \end{matrix}$ dawał barwniki

przewyższające co do świetności barwy nawet ponsowe z Höchst. Prócz tego Bayerowskie barwniki posiadają cenną własność, której brakowało patentowanym ponsowym, mianowicie, iż utrwalają się — chociaż bardzo tylko słabo i powierzchownie — na włóknie roślinnym. Znalazłszy nowy, nader dogodny sposób oddzielania kwasu kroceinowego od tworzącego się przy sulfuracji β -naftolu jednocześnie z nim — izomerycznego kwasu Schäffera (kwas naftolosulfonowy 2.6), Berlińskie Towarzystwo wyrobu aniliny wkrótce potem również przystąpiło do wyrobu kroceinowych barwników. Tow. Fr. Bayer & C-o, posiadając patent na owe barwniki, odmawiało mu prawa do fabrykacji. Wynikiem tego sporu był długotrwały proces, który zaprzętał wszystkie z kolei instancje sądów niemieckich, i w którego czasie zasięgano opinii całego szeregu najznakomitszych chemików; skończył się on ostatecznie zwycięstwem berlińskiej fabryki.

W ciągu lat 1877—84 grupa barwników azowych na tyle już była opracowana, iż znaną była cała gama odcieni, począwszy od żółtych, a skończywszy na ciemnoczerwonych (tak zwany szkarłat z Biebrich, przygotowany według patentu Krügenera z 1879 r.) i bordo. Brakowało jeszcze barwników zielonych, niebieskich i czarnych; tych ostatnich zwłaszcza poszukiwano gorliwie.

W roku 1884, zrazu niedoceniany wynalazek P. Böttigera pchnął przemysł barwników azowych na nowe tory. Za wyjątkiem chrysoidydy i brunatnej fenylenowej, nie zawierających grup sulfonowych, wszystkie aż do owego czasu znane barwniki azowe farbowały li tylko włókno zwierzęce; jedynie kroceiny utrwały się nader niekompletnie na włóknie roślinnym. W lutym oznaczonego roku P. Böttiger z Łodzi zgłosił w Niemczech pa-

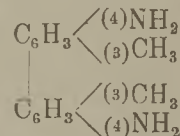
tent, polegający na tem, że benzydyna $(\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix})$ tetra-

zowana w połączeniu z kwasem naftionowym tworzy barwnik, który przy gotowaniu w alkalicznej kąpieli bez żadnych innych zapraw posiada własność zabarwiania bawełny na jaskrawy czerwony kolor, równający się co do świetności czerwieni alizarynowej. Niestety, barwnik ten obok niezaprzeczonych swych zalet wykazuje tak poważne braki, że nie wrócono mu długiego życia. Płowieje on nader szybko, prócz tego nawet słabe organiczne kwasy zmieniają zupełnie jego odcień. To też napróżno zaofiarowywał Böttiger swój patent po kolei różnym większym fabrykom, na wartości jego poznał się dopiero główny ówczesny kierownik berlińskiej fabryki C. A. Martius i za jego inicjatywą patent został nabyty przez berlińskie towarzystwo aniliny.

Rezultat przeszedł wszelkie oczekiwania. Łatwość zastosowania nowego barwnika obok piękności odcienia świeżo wyfarbowanego nim towaru zdecydowały o powodzeniu; stał się on kopalnią złota dla fabryki berlińskiej. Zapotrzebowanie na „czerwień Kongo“ — tak został on nazwany — było tak wielkie i tak szybko wzrastało, iż w pierwszych zwłaszcza czasach fabrykacja nie była w stanie podążyć za popytem. Naturalną było rzeczą, iż to niespodziewane i nadzwyczajne powodzenie zwróciło na siebie ogólną uwagę i wywołało żywą emulację ze strony fabryk konkurencyjnych.

W owym to czasie „ery Congo“ wstąpiłem jako chemik do berlińskiej fabryki barwników i byłem świadkiem gorączkowej pracy, jaką rozwinęło z jednej strony rzeczono towarzystwo, by zachować zdobytą przewagę, z drugiej usiłowania fabryk konkurencyjnych by wydrzeć mu palmę pierwszeństwa.

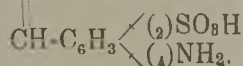
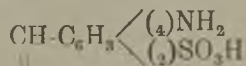
Nie zapomnę emocji, jaka się udzieliła całemu personelowi chemicznemu fabryki, w której pracowałem, gdy przyszła wiadomość, że Fr. Bayer & C o zgłosili patent na barwnik, nie ustępujący w niczem czerwieni Congo, zwłaszcza gdy w kilka dni później próby, dokonane z Bayerowską Benzopurpuryną (kombinacja o. tolidyny



z kwasem naftionowym) stwierdziły, że co do niektórych własności posiada ona nawet wyższość nad berlińskim barwnikiem. By uniknąć konkurencji, obie fabryki wkrótce porozumiały się między sobą, wymieniając licencje na Congo i Benzopurpurynę. Minęło jednak zaledwie parę miesięcy, gdy zjawilo się znów groźne niebezpieczeństwo ze strony, z której najmniej go się spodziewano. Niewielka i mało aż do owego czasu znana firma

A. Leonhardt & C-o w Mühlheimie zgłosiła do patentu cały szereg barwników, mających również własność bezpośredniego utrwalania się na bawełnie.

Z brzmienia opisu wynalazku w pateucie można było wywnioskować, iż przez alkaliczną redukcję kwasu p-nitrotoluolosulfonowego tworzy się ciało, dotąd nieznanne, dające się dwuazować i mające własność łączenia się, podobnie jak benzydyna i tolidyna, z kwasem naftionowym i innymi w związki, barwiące bezpośrednio bawełnę. Związek rzeczony był niewątpliwie nowy, odmienny od stosowanych aż do owego czasu zasad, o obaleniu patentu nie mogło tedy być mowy, uznano więc i tym razem, iż korzystniej będzie porozumieć się z Leonhardtem, niż walczyć z nim na noże. Ponieważ zaś widocznem było, iż wynalazca, któremu zależało na jak najrychlejszem opatentowaniu swego wynalazku, nie zdążył go opracować naukowo, zgodzono się, by dokończyć tego wspólnymi siłami. W tym celu przybył do Berlina wynalazca nowych barwników F. Bender (nie dawno zmarły) oraz jeden z wybitniejszych chemików elberfeldskich. W opisie patentowym nowy związek był nazwany kwasem tolidinsulfonowym; z góry można było powiedzieć, iż nazwa ta jest mylną, sposób otrzymania nie dawał jednak żadnych wskazówek, jaki jest jego skład właściwy. W celu oznaczenia struktury postanowiono wydzielić węglowodór, będący podstawą nowego kwasu sulfonowego; zadanie to zostało spełnione w ciągu kilku dni; okazało się, iż jest nim stylben. Z drugiej strony przez sulfurację i nitrowanie stylbenu, pochodzącego ze smoły gazowej, oraz redukcję nitrociała udało się otrzymać ciało identyczne ze związkiem, wynalezionym przez Bendera. W ten sposób niezbitnie zostało udowodnionem, iż takowy jest kwasem dwusulfonowym p-diaminostylbenu



Praca rzeczona była jedną z najbardziej zajmujących, jakich dokonano za bytności mej w laboratorium berlińskiej fabryki.

Głównym wynikiem badań, prowadzonych w rzeczonym laboratorium w latach 1885 i 1886 było ustalenie faktu, iż tetrazodwufenyl i analogiczne związki łączą się w alkalicznym lub octowym roztworze początkowo z jedną tylko cząsteczką drugiego składnika barwnikowego, tworząc tak zwany produkt przejściowy



o ogólnym wzorze $\text{XN} : \text{NCI}$, który dopiero przy

długotrwałem mieszaniu, popartem lekkim nagrzewaniem, reaguje z drugą cząsteczką kwasu naftolo — lub naftyloaminosulfonowego. Spostrzeżenie to było nader doniosłe i płodne w następstwa, gdyż dawało możliwość łączenia zasady typu benzydyny z dwoma różnymi składnikami. W ten sposób np. otrzymano w berl. laboratorium barwniki:

Kongo-Corinth o $\begin{matrix} / 1 \text{ cz. kw. naftyloaminosulfonowego} \\ \backslash 1 \text{ ,, ,, naftolosulfonowego 1.4.} \end{matrix}$
 Brylant. Kongo o $\begin{matrix} / 1 \text{ cz. kw. naftyloaminodwusulfonow.} \\ \backslash 1 \text{ ,, ,, naftyloaminosulfonowego 2.6.} \end{matrix}$
 i inne.

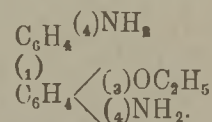
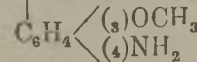
W późniejszych nieco czasach rzeczona reakcja została zastosowana w bardzo wielkiej ilości wypadków.

Pierwszy niebieski substancywny barwnik wyszedł z laboratorium elberfeldskiej fabryki. Była nim mała

już dziś używany błękit azowy o składzie tolidyna +2 czast. naftolosulfokwasu 1.4. Mimo swój dość brudny niebieskawo-fioletowy odcień została ona powitana z wielkim zapałem, jako sensacyjna nowość. Dla wykazania trudności, które nastęrcza wypracowanie metod fabrykacji każdego prawie nowego barwnika, wspomnę, iż pomimo, że skład błękitu azowego był znany z opisu patentowego, w berlińskiej fabryce przez dość długi czas nie udawało się otrzymać go w tym stanie czystości, w jakim dostarczała go elberfeldska fabryka. Ponieważ w wykonywaniu dwuazowania i kombinowaniu mieliśmy dużą wprawę, należało szukać przyczyny ujemnego rezultatu w niedostatecznej czystości stosowanych składników. Istotnie okazało się, że tolidyna, którą mieliśmy do swej dyspozycji, miała punkt topliwości bardzo niestały i źle się dwuazotowała. Wynikło stąd nowe zadanie, otrzymania czystej tolidyny, które sprowadzało się do wydzielenia czystego ortonitrotoluolu z surowego produktu nitryfikacji toluolu. Mimo długotrwałych prób nie udało się nam rozwiązać owego zadania w sposób zadowalający; berlińska fabryka przez dłuższy czas była zmuszona kupować czysty o-nitrotoluol od fabryki produktów chemicznych w Thann i Mülhuzie w Alzacji, której metoda, jak później dopiero stało się wiadomem, polegała na destylacji surowego nitrotoluolu w rozrzedzonym powietrzu, przyczem najprzód przechodzi o-nitrotoluol.

Gdym na początku 1887 r., po dwóch latach pobytu, opuszczał laboratorium berlińskie, znany już był cały szereg substancywnych barwników, żółtych, czerwonych i niebieskich. Fabrykacja ich spoczywała wtedy jeszcze wyłącznie w ręku trzech fabryk: berlińskiego akcyjnego towarzystwa, Fr. Bayera i S-ki oraz A. Leonhardta i S-ki.

Następną z kolei, której udało się zrobić wyłom w tem zwartem kole i zapewnić sobie również udział w fabrykacji substancywnych barwników była firma L. Cassella & C-o w Mainkur pod Frankfurtem, która w końcu 1887 r. wzięła szereg patentów na wytwarzanie barwników bezpośrednio barwiących bawełnę z methoksybenzydyny $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} (4)\text{NH}_2 \\ (3)\text{OCH}_3 \end{matrix}$ i aethoksybenzydyny $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} (4)\text{NH}_2 \\ (3)\text{NH}_2 \end{matrix}$

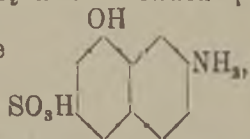


Najbliższe lata nie przyniosły donioślejszych wynalazków; znajdowano coraz to nowe zasady, dające substancywne barwniki, wciągano w zakres fabrykacji najróżniejsze pochodne naftolów, wogóle jednak prace poruszały się w wytkniętym już poprzednio kierunku. Krok naprzód uczyniła w 1889 roku dopiero ponownie firma L. Cassella & C-o, zastosowując w przemyśle barwnikowym kwasy aminonaftosulfonowe, zawierające grupy OH : NH₂ w dwóch różnych częściach jądra naftalinoowego. Był to poważny sukces, gdyż rzeczony wynalazek otwierał nowe zupełnie perspektywy, dawał możliwość osiągnięcia nieznanych do owego czasu efektów technicznych. Kwasy o wzmiankowanej strukturze posiadają mianowicie własność wytwarzania dwóch różnych szeregów barwników w zależności od tego, czy kopulacja następuje w kwaśnym, czy też w alkalicznym roztworze. W pierwszym razie grupa azowa N : N łączy się z kwasem w ortopozycji do grupy aminowej; w drugim w ortopozycji do wodorotlenku. Ponieważ barwniki, otrzymane tym ostatnim sposobem, zawierają swobodną

grupę aminową, można je ponownie dwuazować i kombinować z nowymi składowkami. Otwierało się tedy, jak łatwo wywnioskować ze słów powyższych, znów niezmiernie pole do pracy. Wynalazek był tem cenniejszy i tem bardziej godny uwagi, iż przy alkalicznej kombinacji kwasy aminonaftolosulfonowe dają tak bardzo pożądane i tak gorliwie poszukiwane czarne barwniki dla bawełny.

I znów w całym świecie chemicznym, związanym z przemysłem barwnikowym, zawrzała praca, rozpoczął się gorączkowy pościg za aminonaftolosulfokwasami, gdyż od wynalezienia nowego kwasu zależała dla poszczególnych fabryk możliwość wyrobienia czarnych substancywnych barwników, których znaczenie, jak było do przewidzenia, wkrótce miało przewyższyć doniosłość barwników wszelkich innych odcieni. Dzięki gorliwej pracy w ciągu kilku lat prócz pierwotnie zastosowanego przez Cassellę & C-o kwasu β -aminonaftolosulfono-

wego o składzie



znaleziono cały szereg innych o podobnej strukturze, jako to aminonaftolodwusulfonowy H 1 : 8 : 3 : 6 (Cassella), K 1 : 8 : 4 : 6 (Kalle & C-o), S 1 : 8 : 4 (Bayerowie i berlińskie Tow.) i inne.

Typowymi przedstawicielami czarnych substancywnych barwników są obecnie różne marki diaminowych czerni Casselli & C-o, czerni Columbia Berlińskiego Tow., bezpośrednich czerni (Directschwarz) Elberfeldskiej fabryki i t. d.

Mimo ogromną ilość patentów, wziętych na barwniki, pochodzące od aminonaftolosulfokwasów lub ich pochodnych, badań nad nimi dotychczas nie należy uważać za zamknięte; w zwolnionem nieco tempie trwają one nadal, dając zawsze jeszcze od czasu do czasu nieprzewidziane i ciekawe wyniki.

Z nieprzeliczonej prawie ilości substancywnych barwników, objętych patentami całego świata, mała zaledwie część utrzymała się w handlu; nie ma jednak tego odcienia tęczy, którego by dziś na włóknie roślinnem nie można było otrzymać za pomocą bezpośrednio farbujących barwników, to też zakres ich zastosowania w przemyśle jest nadzwyczaj rozległy. Ilość barwników tego rodzaju, wyrzucaną na rynek wszechświatowy przez główne fabryki, bez obawy pomylenia się można oznaczyć co najmniej na setkę milionów kilogramów rocznie.

Nie można jednak powiedzieć, by substancywne azowe barwniki bezwzględnie zapanowały w przemyśle farbiarskim; brak im świetności kolorów, jaką odznaczają się pochodne rozaniliny, a nadewszystko — za nielicznymi wyjątkami — trwałości w praniu i na działanie światła i powietrza. Gdzie więc zależy na tych własnościach, tam nie powinny one być stosowane, a w żadnym już razie nie mogą zastąpić takich barwników, jak alizaryna, indygo lub z nowszych — siarkowe i indantreny.

Naturalnie nie brak było usiłowań, by nadać substancywnym barwnikom większą trwałość i po części się to powiodło, lubo kosztem najcenniejszej ich własności, łatwości zastosowania.

Tak np. istnieje obszerna grupa barwników, zawierających grupę aminową, które po wyfarbowaniu dają się dalej dwuazować na włóknie i traktowane naftolem lub zasadami w rodzaju m-fenylendwuaminy i toluylendwuaminy, łączą się z nimi, wytwarzając nowe związki, odznaczające się zwykle ciemniejszą barwą i daleko większą trwałością, niż pierwotnie wyfarbowa-

ne substancje macierzyste. Rzeczony proces farbowania atoli jest już dość skomplikowany, wymaga paru kąpiei, pewnego doświadczenia i umiejętności, wskutek czego nie jest dostępnym dla większości drobnych farbiarzy, głównych konsumentów substancywnych barwników. Typowymi przedstawicielami tak zwanych wywoływanek barwników (Entwicklungsfarbstoffe) są diaminogeny Casselli & C-o, które wytwarzają na bawełnie bardzo trwałe czarne albo niebieskie odcienie. Każda prawie z większych fabryk posiada obecnie spory wybór tego rodzaju barwników (różne marki Sambesi Berl. fabryki, Diazo — Elberfeldskiego Tow. i t. d.)

Wreszcie od lat mniej więcej trzydziestu znana jest metoda wytwarzania nierozpuszczalnych barwników azowych bezpośrednio na tkaninie bawełnianej. Polega ona na tem, że nasycy się tkaninę β -naftolem i po wysuszeniu przepuszcza ją przez roztwór dwuazopojęcia, zneutralizowany octanem sodu. W zależności od użytej zasady, otrzymuje się cały szereg zabarwień, odznaczających się względnie dużą trwałością. Najczęściej stosowanymi zasadami są:

p. nitroanilina, która z β -naftolem wytwarza czerwień, co do świetności barwy i trwałości niewiele ustępująca czerwieni alizarynowej,

α -naftyloamina, która z β -naftolem daje brunatne bordeaux dianizydyna — niebieski odcień.

Wytwarzanie nierozpuszczalnych azobarwników na tkaninie nie jest zupełnie łatwe, wymaga przytem i kosztownych instalacji, to też częściej znajduje zastosowanie w drukarniach, na czele których stoją przeważnie ludzie inteligentni, z chemicznem wykształceniem, niż w farbiarniach. Wielkie ruskie drukarnie do wytwarzania tła w perkalach posługują się najczęściej kombinacjami β -naftolu z paranitroaniliną lub z α -naftyloaminą.

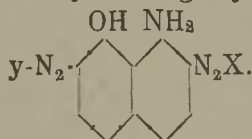
Mimo iż począwszy od roku 1884 t. j. od daty wynalezienia czerwieni Kongo, uwaga chemików zajętych w przemyśle sztucznych barwników, przez szereg lat była przedewszystkiem zwrócona na substancywne barwniki i inne pola tego przemysłu nie leżały odłogiem. I w dziale barwników azowych, przeznaczonych do farbowania wełny, postęp w ciągu ostatnich 25 lat jest ogromny. Jak już wspomniałem, na początku ósmego dziesięciolecia ubiegłego wieku, zwłaszcza gorliwie poszukiwano czarnych barwników. Pierwszymi barwnikami tego rodzaju, które wprowadzono na rynek, były fioletowo czarna Badeńskiej fabryki (1883 r.) o składzie kwas naftyloaminosulfonowy (2 : 8) + α -naftyloamina + kwas β -naftolodwusulfonowy R, wkrótce zaś potem: czerń dla wełny Berlińskiego Tow. (1886) kwas aminozobenzolodwusulfonowy + toluyl — α -naftyloamina i czerń naftolowa Casselli & C-o (1886) (kwas β -naftyloaminodwusulfonowy G (2 : 6 : 8) + α naftyloamina + kwas R).

Za wyjątkiem tej ostatniej rzeczony barwniki wkrótce znikły z widowni, zastąpione przez inne, tańsze i o lepszych własnościach farbiarskich.

Charakterystyczną cechą wszystkich tych czarnych barwników stanowi, iż zawierają α -naftyloaminę lub pochodną ich, kwas α -naftyloaminosulfonowy Cleve (1 : 6 lub 1 : 7) w środkowej pozycji, powstają więc przez kombinację zasady z α -naftyloaminą i powtórne dwuazowanie związku, jaki się utworzył. Prym między nimi trzymała przez długi czas czerń naftyloaminowa D. Cassella o składzie kwas α -naftyloaminodwusulfonowy (1 : 3 : 6) + α -naftyloamina + α -naftyloamina.

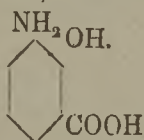
Od początku mniej więcej bieżącego stulecia jako tania czarne barwniki dla wełny, barwiące w kwaśnej kąpiei, najwięcej są w użyciu związki azowe typu palatynowej czerni Badeńskiej fabryki. Główną część

składową ich stanowi kwas aminonaftolosulfonowy H lub S, który ma własność kombinowania się z dwuazowiazkami dwa razy, najprzód w kwaśnym, następnie zaś w alkalicznym roztworze. Przy pierwszej kombinacji grupa azowa zajmuje ortopozycję do NH_2 , przy drugiej do OH, powstaje tedy związek o ogólnym wzorze:



Do barwników tego szeregu należą czerń dla wełny Berl. Tow., czerń naftolowa Casselli & C-o, czerń Boruta Śniechowskiego i Hordliczki i inne. Barwniki te bardzo są tanie i odznaczają się trwałością, w wielu razach zupełnie wystarczającą; ujemną ich stroną stanowi, iż zbyt szybko utralają się na włóknie, wskutek czego tylko przy zachowaniu pewnych środków ostrożności i dużej uwadze otrzymuje się wyfarbowanie zupełnie równomierne.

Z czarnych barwników, zawierających naftyloaminę w środkowej pozycji, szczególnego znaczenia nabrała opatentowana w roku 1889 przez firmę Fr. Bayer & C-o czerń djamentowa, gdyż była ona pierwszym z czarnych barwników do farbowania wełny, utralającym się na włóknie za pomocą metalicznych, specjalnie chromowych zapraw i przewyższająca dzięki tej własności co do trwałości wszelkie znane aż do owego czasu czarne barwniki, nie wyłączając i używanego od wieków odwaru kampegowego. Własność rzeczona djamentowa czerń (kwas o-aminosalicylowy + α -naftyloamina + kwas α -naftolosulfonowy 1:5) zawdzięcza pierwszemu swemu składnikowi, kwasowi aminosalicylowemu



Reguła, ustalona przez Liebermana i Kostaneckiego pierwotnie dla pochodnych anthrachinonu, iż barwniki o dwóch grupach wodorotlenowych w ortopozycji utrwalają się na zaprawach, ważną jest i dla barwników azowych i jak się okazało, należy ją rozszerzyć w ten sposób, iż rzeczona własność posiadają również barwniki, w których dwuazowa grupa znajduje się w ortopozycji do wodorotlenku.

Do wytwarzania chromowanych barwników używano z początku przeważnie kwasów amino-o-fenolokarbonowych, gdy atoli udało się przewyciężyć trudności, jakie nastroczało dwuazowanie aminoortofenolów, zaczęto w szerokim zakresie stosować i te ostatnie związki. Dają one chromowane czarne, odróżniane od zwykłych literą P (pottingecht), co ma oznaczać iż do innych cennych własności, spotykanych u zwykłych chromowych czarnych, dołącza się u nich jeszcze duża odporność na działanie wrzącej wody.

Jako przykład tego rodzaju barwników można nazwać Bayerowską djamentową czerń PV o składzie: kwas ortoaminofenolosulfonowy + dwuoksynaftalina 1.5.

Obszerne zastosowanie do wytwarzania barwników, utralanych na wełnie za pomocą związków chromowych, znajduje też od lat mniej więcej dziesięciu kwas

pikraminowy C_6H_2 $\begin{matrix} \swarrow (\text{NO}_2)_2 \\ \text{NH}_2 \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$, w którym grupy NH_2 i OH

znajdują się w pozycji orto względem siebie. Barwniki te farbują głównie na odcienie od brunatnego do brunatnozielonkawego. Wobec tego, iż wszystkie prawie armje zarzucają obecnie jaskrawe mundury i przechodzą

na odcienie khaki, wahające się między szaro, a brunatnozielonkawym, wspomniane barwniki, oznaczane np. przez Berlińską fabrykę mianem metachromowych, zyskują z każdym rokiem na znaczeniu. Niezadowolnienie wytwórców barwników wywołuje jedynie ta okoliczność, że do otrzymania jasnych odcieni khaki potrzeba zaledwie $\frac{1}{10}$ część ilości barwników, jakiej wymagałoby ufarbowanie sukna na ciemny np. czarnozielonkawy kolor, stosowany do niedawna prawie wyłącznie w rosyjskiej armji.

Na tem kończę swój pobieżny rzut oka na historję barwników azowych, Nieco dłużej zatrzymałem się li tylko na paru latach środka ósmego dziesięciolecia ubiegłego wieku, gdyż w pracach tego okresu, ważnego samego przez się, jako chwili powstania działu barwników substancyjnych, przypadł mi bezpośrednio skromny udział, znam więc tę epokę dokładniej, niż czasy późniejsze. Sądziłem przytem, iż wzmianka o pracach, dokonywanych w czasie pobytu mego w laboratorium centralnem Berlińskiej fabryki aniliny, dla niejednego może być ciekawa, jako charakterystyka biegu zajęć w tych wielkich centrach wytwórczości barwników; z nich to w ciągu ostatnich lat 30—35 wyszła większość doniosłych wynalazków, które stały się podwaliną tak wielkiego dziś przemysłu sztucznych barwników i z gruntu przekształciły całe farbiarstwo.

Reasumując etapy, przez jakie przeszedł przemysł azobarwników, za punkty wytyczne w jego rozwoju uważałbym:

- | | |
|-------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| w roku 1876 | wynalezienie pomarańczowych (Orange I i II) przez Roussina i chrysoidyne przez O. N. Wittę; |
| " " | 1878 otrzymanie patentowych ponsowych przez Farbwerke w Höchst; |
| " " | 1880 wynalezienie metody bezpośredniego wytwarzania nierozpuszczalnych barwników azowych na włóknie roślinnem przez Grässlera i firmę Read Holliday; |
| " " | 1884 wzięcie patentu na czerwień Kongo przez P. Böttigera; |
| " " | 1889 zastosowanie kwasów aminonaftolosulfonowych w przemyśle barwnikowym przez firmę L. Cassella i otrzymanie z niego pierwszego czarnego substancyjnego barwnika, czerni diamantowej; |
| " " | 1889 otrzymanie czerni djamentowej przez firmę Fr. Bayer & C-o. |

Wymienione wynalazki, po części niezbyt doniosłe, jeśli je oceniać z punktu widzenia naukowego, dla przemysłu miały znaczenie epokowe, gdyż, otwierając nowe horyzonty, na cały szereg lat nadawały określony kierunek pracy laboratoryjnej nad barwnikami azowymi i stawały się punktem wyjścia do nowych odkryć, uzupełniających i ulepszających pierwotny wynalazek.

Ilość sztucznych barwników, jakich przemysł obecnie dostarcza, jest prawie nieskończenie wielka, wskutek czego do najtrudniejszych bodaj zadań farbiarza należy, w zależności od celu, do jakiego mają służyć, uczynić między nimi odpowiedni wybór. Mniemanie, dość jeszcze rozpowszechnione w kołach laików, że jedynie naturalne barwniki dostatecznie są trwałe, dziś już pozbawione jest wszelkiej racji i podstawy, gdyż, jeśli pominąć nawet tę okoliczność, że najważniejsze prawie naturalne barwniki, jak alizaryna i indygo, obecnie wyrabiane są sztucznie, to i między wytworami przemysłu, których przyroda nam nie dostarcza, znajduje się znaczna ilość takich, które mogą zaspokoić nawet bardzo duże wymagania. Jeśli sztuczne barwniki w oczach szerokich kół publiczności do pewnego sto-

pnia zostały zdyskredytowane, to winę w znacznej części należy przypisać nieudolności lub złej woli farbiarzy, którzy nie umieli, lub nieraz i nie chcieli ich należycie zastosowywać.

O ile np. nie miałyby celu i sensu farbować lekkie perkaliki, ulegające zniszczeniu po jednym sezonie, barwnikami trwałszymi, niż sam materiał, o tyle jest nie do darowania, gdy do kosztownych dywanów i kobierców, przeznaczonych do długotrwałego użytku, doбира się płowiejących prędko kolorów, lub też gdy farbuje się przedzę bawelnianą, przeznaczoną do znaczenia bielizny, substancywnymi azowymi barwnikami, wyciekającymi na biel przy pierwszym praniu. Farbiarze, ludzie do niedawna przeważnie o niskim stopniu wykształcenia, dużo pod tym względem mają grzechów na sumieniu.

Mimo iż, jak wspomniałem, przemysł rozporządza

już dużym doбором barwników, dążeniem ostatnich czasów jest bez względu na cenę wzbogacać i uzupełniać przede wszystkim dział trwałych barwników. Usiłowania, podejmowane w tym właśnie kierunku przez najwybitniejszych przedstawicieli przemysłu barwnikowego, w ciągu ostatnich dziesięciu lat wydały plon obfity. W barwnikach siarkowych, zapoczątkowanych przez Vidala, różnych pochodnych aminoantrachinonów (indantren i inne nowsze barwniki kadziowe), zbliżonych co do własności farbiarskich do indyga, przemysł zyskał cały szereg barwników niezwyklej dobroci i trwałości. Praca w laboratorjach wielkich fabryk anilinowych nie ustaje ani na chwilę. Nie potrzeba być prorokiem, by przewidzieć, iż niedalekim jest czas, w którym barwniki, jakich dostarcza nam przyroda, wyjdą prawie zupełnie z użycia, zastąpione przez doskonalsze lub tańsze wytwory przemysłu.

D-r J. Strassburger.

Nowe gałęzie przemysłu chemicznego.

II. Celuloid.

podług E. Ichenhäusera opracował dr. A. J. Goldsobel.

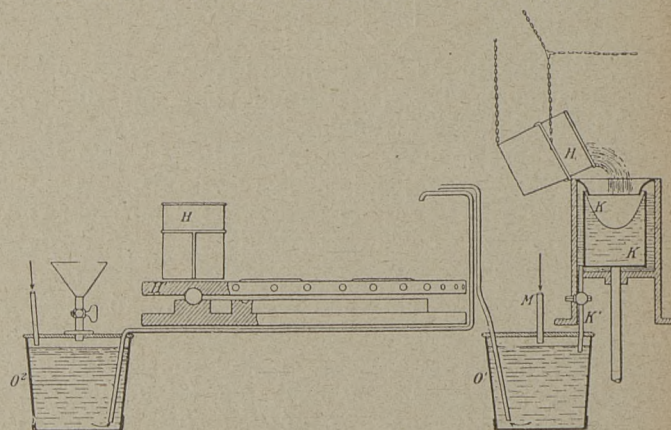
Gdy w łatwo rozpuszczalnym kolodjum poznano materiał do wytwarzania produktu celulozowego, przybierającego wszelkie pożądane postacie, a przeto przydatnego do wyrobu najrozmaitszych przedmiotów codziennego użytku, wówczas skierowano usiłowania do zmniejszenia wybuchowych własności tych nitrowych ciał. Szereg prób w tym względzie nie dał jednak wyników dodatnich, a pierwszy preparat, zalecany jako bezpieczny, ksylonit, także od wynalazcy Parkesa w Birminghamie parazytem zwany (mieszanina nitrocelulozy, węglowodorów, otrzymanych przy destylacji drzewa i oleju rycynowego) nie doznał przychylnego przyjęcia, jakkolwiek miał zastępować gumę, róg i kość słoniową.

Dopiero w r. 1869 braciom Hyatt udało się przez przymieszkę większych ilości kamfory do nitrocelulozy zmniejszyć w znacznym stopniu własności wybuchowe nitrocelulozy. Wytwór ich, celuloid, znalazł wnet nader szerokie zastosowanie. Początkowo zwracano się doń z wielką nieufnością, która i dziś nie znikła jeszcze całkowicie; w rzeczywistości celuloid jest ciałem względnie bezpiecznym, choć niezaprzeczenie łatwo palnym.

Celuloid otrzymuje się przez zmieszanie 3 cz. rozpuszczalnej nitrocelulozy z 1 cz. kamfory pod ciśnieniem, w podwyższonej temperaturze, najlepiej dodając rozpuszczalnika (np. alkoholu metylowego); dalej do mie-

szaniny powyższej dodają jeszcze innych ciał, nadających pewne szczególne właściwości, obciążających celuloid lub zabarwiających go.

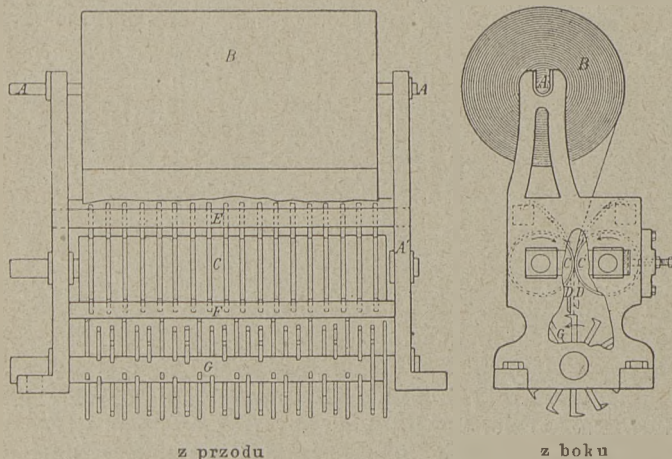
Nitrocelulozę do wyrobu celuloidu przygotowują rozmaitymi sposobami, ze względów ekonomicznych najczęściej z papieru cienkiego, który rozszarpują na odpowiedniej maszynie (rys. 1). Papier *B* z wałki *A* dostaje się na wałki *CC'*, zaopatrzone w żłobki, w które pasują druty *D*, dolnymi końcami sięgające poniżej *CC'*. Są one połączone z nożami, których ostrza stykają się z obracającym się szarpaczem *G*, tworząc z nim rodzaj nożyc. Szarpie z papieru poddaje się nitrowaniu przeważnie mieszaniną 2 cz. stęż. H_2SO_4 i 1 cz. HNO_3 , 36°Bé o temperaturze pokojowej. Czynność tę wykonywa się



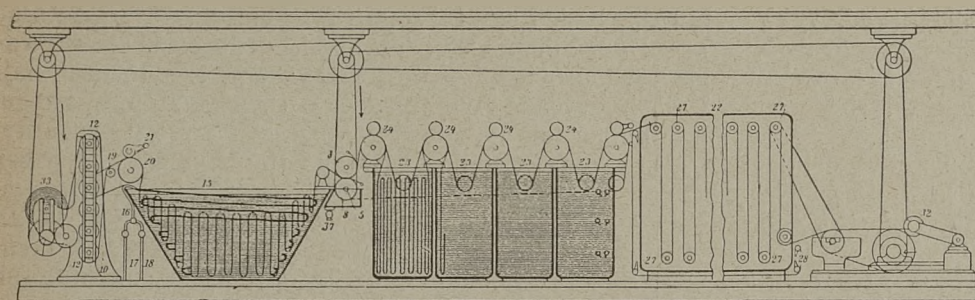
Rys. 2. Przyrząd do nitrowania podług Hyatta.

w naczyniu *H* (rys. 2) w przeciągu 5 minut. Zawartość garnka *H*, unoszonego zapomocą windy, przelewa się do wirówki *K*, z której ciecz kwaśna spływa do zbiornika *O*, by następnie, wzmocniona odpowiednio kwasem węglowym z O_2 , wrócić (ciśnieniem powietrza) do *H* przy następnym nitrowaniu.

Nieciągły ten sposób został przewyższony przez bardziej racjonalny Mowbrey'a; Mowbrey nitruje papier w całości tak, jak on schodzi z wałki, myje go, suszy i znów nawija na wałki. Rys. 3 uwidoczni aparaty tu używane, które posiadają jednak pewne niedogodności, ze względu na niedostateczną stałość nitrocelulozy. Nawinięty na 33 nieklejony papier, przechodzi przede wszystkim ponad ogrzany parą cylindrem 12 kalandru 10 i następnie, zapomocą wałków 19, 20 i 21 dostaje się do basenu 15, napełnionego kwasem do nitrowania,



Rys. 1. Maszyna rozdrabniająca masę papierową, podług Hyatta.



Rys. 3. Przyrząd do nitrowania podług Mowbrea.

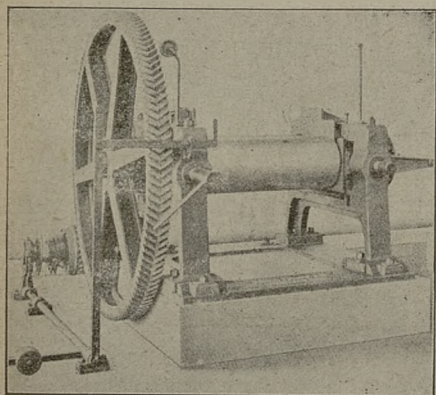
a ogrzanego rurami 16, 17 i 18. Taśma bez końca celulozy zostaje prowadzona przez wałki zaciskające 3 i 8 z taką szybkością, aby działanie kwasu trwało około 5 minut. Nitroceluloza zostaje za pomocą wyciskających wałków 24 przeprowadzana przez płótkę 23 i dostaje się w stanie szerokim do suszarni 22, gdzie działa prąd ogrzanego powietrza. W końcu nitrocelulozowy papier nawija się w suchym stanie na wałek 32.

Zawdzięczając pracom Willa i innych, nitrocelulozę utrwala się obecnie coraz staranniej, podobnie, jak to ma miejsce z bawełną strzelniczą, i również używa się tu jako materiału surowego bawełny (Z. f. angew. Ch. 1905, 1800). Nitrowanie i dalsza przeróbka wykonywana się tak samo, jak w fabrykacji ciał wybuchowych i w wyrobie jedwabiu sztucznego. (Ob. artykuł w Przegl. Chem. Techn. № 1, 2, 3 i 4). Używana tu nitroceluloza wykazuje zawartość 10—12% azotu.

Wyrób celuloidu polega na fackie rozpuszalności bawełny strzelniczej w kamforze z wytwarzaniem ciała wybuchowego. Zdaniem niektórych badaczy ciało to jest związkiem chemicznym, inni natomiast twierdzą, (i to jest prawdopodobniejsze), że jest to stały roztwór jego składników.

Wyrób celuloidu (według Böckmana: „Das Celluloid“ Wiedeń 1904) odbywa się albo w ciepłe, pod ciśnieniem, albo na zimno, przyczem używa się roztworu kamfory w eterze, alkoholu metylowego lub spirytusu.

Według metody braci Hyatt przemytą nitrocelulozę w postaci masy, dającej się ugniatać, prasują pod znacznym ciśnieniem, suszą, ponownie rozdrabniają i mieszają dokładnie z połową na wagę kamfory, poczem ogrzewają do temperatury topnienia tej ostatniej (rys. 4).

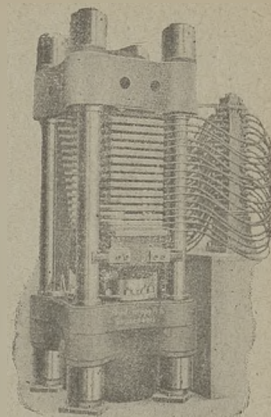


Rys. 4. Maszyna do mieszania i ugniatacia.

Odmiana powyższego sposobu polega na tem, że przemytą i wysuszoną bawełnę strzelniczą puszczają z wodą na kalandry i poddają znacznemu ciśnieniu w naczyniach dziurkowanych. Masę tę mieszają pod wodą z kamforą, ugniatają, wywalcowują, mieszają z barwni-

kami i innymi ciałami, nadającymi celuloidowi pewne własności pożądane, jako to: znaczną elastyczność, twardość i t. p. Następnie masę poddaje się w 130° znacznemu ciśnieniu w prasach hydraulicznych (rys. 5). W tych warunkach nader szybko następuje tworzenie się celuloidu i nitroceluloza rozpuszcza się w kamforze stopionej.

Według metody Tribouillet'a i Besancèlè'a rozdrabnia się 100 cz. nitrocelulozy i 42 — 50 cz. kamfory w obecności wody, miesza, otacza nader wytrzymałą tkaniną i w odpowied-



Rys. 5. Prasa hydrauliczna do fabrykacji celuloidu.

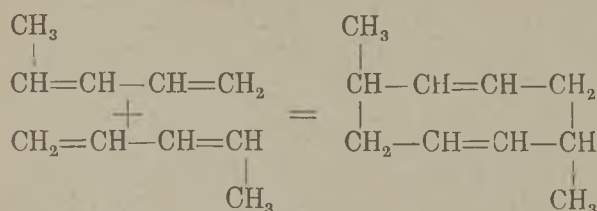
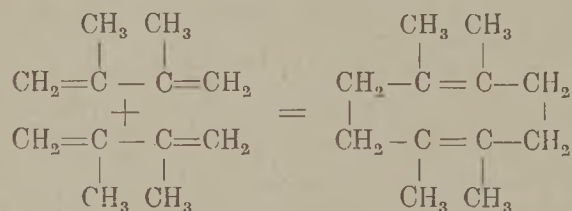
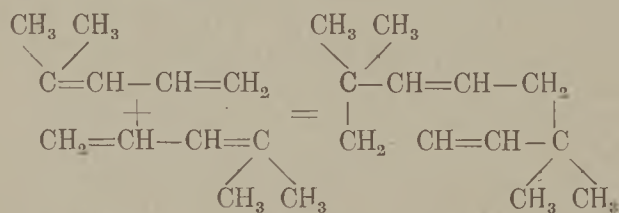
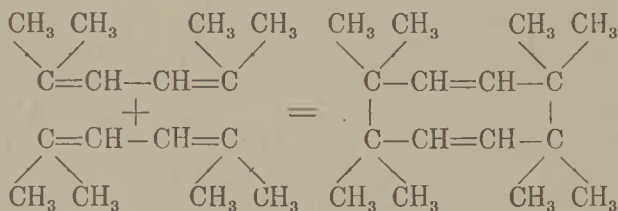
nim worku sprasowuje w prasie ogrzewanej. Pomiedzy ścianki prasy, otoczonej blaszaną powłoką wpuszcza się parę. Prasa posiada też urządzenie do kondensowania wytwarzających się par. Po kilku godzinach masę sprasowaną przenosi się do ogrzanej prasy tłokowej, następnie do aparatu osuszającego (chlerek wapnia lub kwas siarkowy usuwają wilgoć z celuloidu). Suszenie przyspiesza się przez wytwarzanie próżni. Według innego sposobu kamforę używa się w roztworze alkoholowym i również poddaje się ciśnieniu na ciepło.

Metoda, według której pracowała fabryka Magnus i S-ka polegała na tem, że 50 cz. bawełny strzelniczej w naczyniach kamiennych traktowano roztworem 28 cz. kamfory w mieszaninie 100 cz. eteru i 5 cz. alkoholu. Naczynia zakrywano płytkami kauczukowymi. Mieszaninę mieszano od czasu do czasu. Surowy celuloid przepuszcza się przez kalandry do chwili wywołania plastyczności. Płyty wywalcowane pozostawia się działaniu powietrza; przytem twardnieją one; następnie zostają one ogrzane i poddane znacznemu ciśnieniu. Sposób stosujący eter przydatny jest jedynie do wyrobu niezbyt grubych płyt i pretów. Głównym warunkiem otrzymania dobrego celuloidu jest w tym wypadku zupełna objętność i suchość nitrocelulozy. Suszenie bawełny strzelniczej rozdrobnionej odbywa się z wielką ostrożnością w temperaturze 50—60° na płytach żelaznych. Aparat wysuszający, pracujący tanio i bezpiecznie zbudował France. Usuwa się w nim przeważną część wody zapomocą prasy hydraulicznej, następnie bez zmiany ciśnienia przepuszcza się przez materiał prąd powietrza ściśnionego, wreszcie 96% alkohol, który pochłania resztki wilgoci. Wobec wybuchowych własności eteru, Bert opracował sposób usuwania resztek kwasu z nitrocelulozy przez ogrzewanie jej do 38° w autoklawie ze stężonym roztworem kwasu siarkawego, następnie wyciskają ją, myje, bieli, ponownie myje na ciepło, suszy i traktuje roztworem kamfory w alkoholu metylowym.

Inny sposób fabrykacji jest przedmiotem patentu. № 163668.

Surowy celuloid jest prawie bezbarwny, niekiedy żółtawy, przejrzysty, a nawet przezroczysty, bardzo elastyczny, twardy, wytrzymały i niełamiwy; o ile jest cienki, daje się krajać nożem lub nożyczkami. Zapomocą odpowiednich dodatków powiększa się lub zmniejsza twardość celuloidu. Rozgrzane kawałki łączą się przy sprasowywaniu.

Plastyczny celuloid daje się inkrustować zapomocą metalów. W temperaturze 140° celuloid traci swą barwę, w 145° raptownie rozkłada się, całkowicie zamieniając się w dym. Nie eksploduje on ani od ogrzania, ani od uderzenia lub tarcia, zapala się jedynie przez zetknięcie z ogniem (Ob. Ch. Z. 1905, 128 i 188). Przy tarceniu celuloid staje się podobno elektrycznym (Bull. de la soc. ind. de Rouen); zaprzeczają temu jednak, zdaje się

3) *Piperylenokauczuk*¹²⁾:4) *Dwuwizopropenylokauczuk*¹³⁾:5) *α-α-Dwumetylobutadienokauczuk*¹⁴⁾:6) *α-δ-δ-Czterometyloerytrenomokauczuk*¹⁵⁾:

Z wyżej wymienionych rozdziałów kauczuku izoprenokauczuk jest jednym, spotykanym w przyrodzie—pozostałe są mu homologiczne, lecz nieznanne w stanie przyrodzonym.

Nowe światło na syntezę kauczuku rzuciły próby dokonane przez Silberrad'a¹⁶⁾, który za punkt wyjścia dla swoich doświadczeń obrał substancje, zawierające azot i działaniem akroleiny na amin metylowy, a następnie polimeryzując produkt kondensacji obu tych związków otrzymał ciało lepkie, z pozoru podobne do żywicy, któremu nadał nazwę pirydokauczuku.

Najnowsze badanie zwłaszcza chemików z Elberfeldu wykazały, że istnieje cały szereg substancji organicznych, które są w stanie polimeryzacji węglowodorów z rzędu butadienu przyspieszyć i wywołać ją nawet i w temperaturze niskiej. Do liczby ciał takich należą: białko, mączka, mocznik, gliceryna i inne.

Wyżej wymienionym kauczukom normalnym przeciwstawia Harries grupę t. zw. kauczuków anormalnych czyli sodowych, które pod względem mocy i sprężystości przewyższają wszystkie inne gatunki sztucznie otrzymanego kauczuku. Kauczuk sodowy powstaje z butadienu drogą polimeryzacji tego ostatniego w rurze zamkniętej w temperaturze 35—40° i obecności sodu metalicznego w postaci drutu, jako brunatna i gęsta masa, która następnie przez mycie alkoholem staje się jasnożółtą i przezroczystą. Ilościowo prawie całkowicie butadien przechodzi w kauczuk. Otrzymany produkt rozpuszcza się początkowo w eterze, chloroformie, później staje się zupełnie nierozpuszczalnym. Wulkanizacja jego zachodzi zarówno w temperaturze niskiej, jak i wysokiej i gdyby nie znacznie mniejsza zdolność przyłączenia ozonu możnaby go zupełnie z kauczukiem normalnym zidentyfikować. Kauczuk sodowy powstawać może z izoprenu, butadienu, dwumetylobutadienu, α-metylo-, α-fenyl-, β-izobutylo- i innych pochodnych butadienu.

Zofia Sumowska.

Otrzymywanie i zastosowanie ozonu.

(dok.)

Ozon znalazł zastosowanie w trzech kierunkach, jak to słusznie uwydatnił d-r G. Erlwein, a mianowicie: w przemyśle chemicznym, w wentylacji i sterylizacji.

W przemyśle chemicznym ozon znalazł w pierwszym rzędzie zastosowanie do fabrykacji sztucznej waniliny. W wielkiej fabryce w Paryżu (Courbevoi) oraz w jednej z fabryk nad wodospadem Niagara otrzymywane są za pomocą traktowania ozonem aldehydu olejku gwoździkowego, izoeugenolu, znaczne ilości syntetycznej waniliny. Metoda ta weszła w użycie w końcu XIX stulecia i była główną przyczyną tego, że cena waniliny spadła z 1000 do 100 franków.

W zakładach fabrycznych w Greiffenbergu na Śląsku ozon zużytkowany został do bielenia zarówno sukna, jak i przędzy lnianej. Do płótna, które nie może być tak jak bawełna bielone za pomocą roztworu chlorku, gdyż traci na mocy, stosuje się naprzemian chloru i bielenie na słońcu. Ponieważ to ostatnie zależy w znacznym stopniu od słońca i stanu pogody, starano się zna-

leźć metodę, która, usuwając wpływ zmiennych czynników meteorologicznych, udoskonaliłaby przez to i sam proces bielenia, czyniąc go krótszym i tańszym. Projekt zastosowania ozonu na razie zarzucono wobec trudności technicznych przy równomiernym rozprowadzaniu ozonu w komorach podczas bielenia. Dopiero w ostatnich czasach powrócono znowu do tej kwestji, dotychczas nie rozstrzygniętej przez fachowców.

Poważną była rola, jaką odegrał przez czas pewien ozon w wyrobie mączki kartoflanej. Stosując działania chloru i ozonu, udało się Siemens'owi znaleźć metodę otrzymywania nowej modyfikacji mączki kartoflanej, nieznannej wówczas zupełnie na rynku handlowym, dziś już spotykanej w ogromnych ilościach, modyfikacji, która w przeciwieństwie do dekstryny, w wodzie zimnej zupełnie nie rozpuszcza się, natomiast rozpuszcza się w wodzie gorącej bez tworzenia kłajstru, przechodzi łatwo na roztwór klarowny i przez czas dłuższy nim pozostaje. Po długoletnim owocnym zastosowaniu w przemyśle metoda ta jednak, stosowana tak skutecznie do otrzymywania za pomocą ozonu zarówno mączki kartoflanej, jak i pewnego gatunku białej dekstryny, ustąpiła miejsce innym tańszym metodom chemicznym, wynalezionym zresztą również przez Siemens'a & Halske'go.

¹²⁾ Tilden, *Annalen d. Chemie* 319, 227 (1901). Pat. niem. № 235686; Fabryki Barwników w Elberfeldzie.

¹³⁾ Pat. ang. 14281 (1910); pat. franc. 917768 Bad. Fabryki Aniliny i Sody; pat. niem. F. 290010.

¹⁴⁾ Pat. niem. Nr. 237686 Fabryki Barwników dawn. Fr. Bayer'a & C-o w Elberfeldzie.

¹⁵⁾ Pat. niem. Nr. 235686 Fabryki Barwników w Elberfeldzie.

¹⁶⁾ *Gummi-Zeitung* 25, 1958—60, 1911.

Prócz wyżej wymienionych wyliczyć można jeszcze następujące zastosowania ozonu: do fabrykacji sztucznej kamfory (D. R. P. 161306 Fabryki Chemicznej Akcyjnej dawniej E. Schering'a) z rozpuszczonego w eterze naftowym i strąconego wodą borneolu lub izoborneolu; do otrzymywania heliotropiny lub piperonalu z safrolu, jednego z eterów fenolowych oleju sassafrasowego; do utleniania celulozy dla otrzymania sztucznego jedwabiu z roztworów amoniakalnych tlenku miedzi (D. R. P. 187263 z r. 1905, Crumière); do otrzymywania środka zastępującego morfinę i kodeinę z tebainy (D. R. P. 201324 z r. 1907, J. D. Riedel) i produktu mogącego zastąpić olej terpentynowy z oleju smołowego (D. R. P. 202254 z r. 1907, O. P. Pellnitz); do otrzymywania produktu, zwanego „Fagacid“, zbliżonego własnościami do kolofonium i rozpuszczalnego w alkalicach, ze smoły drzewa bukowego podług D. R. P. 163446 Fabryki Chemicznej Flörsheim; do odnikotynizowywania tytoniu po uprzednim zwilżeniu liści tytoniowych roztworem podfosforynu sodowego lub uprzednim osadzeniu nikotyny przez wilgotne pary amoniaku; do otrzymywania nadmanganianu potasu ze stopu manganianów (D. R. P. 118 232 Fabryki Barwników w Elbertfeldzie z r. 1900); do nadawania napojom wysokowym smaku starego trunku, do czego nadają się zwłaszcza wina słodkie; do bielenia wosku i cerezyny, oraz wszelkiego rodzaju tranów, olejów i t. p.

Przez działanie ozonu na pewne nienasycone związki organiczne prof. Harries z Kiel otrzymał cały szereg bardzo ciekawych ciał, którym nadał ogólną nazwę ozonidów i scharakteryzował bliżej w swoich pracach naukowych. Dalsze badania nad temi ciałami, z których jedno (dwuozonid kauczuku) powstaje przez działanie ozonu na roztwór kauczuku, doprowadziły Harries'a do poznania budowy chemicznej kauczuku.

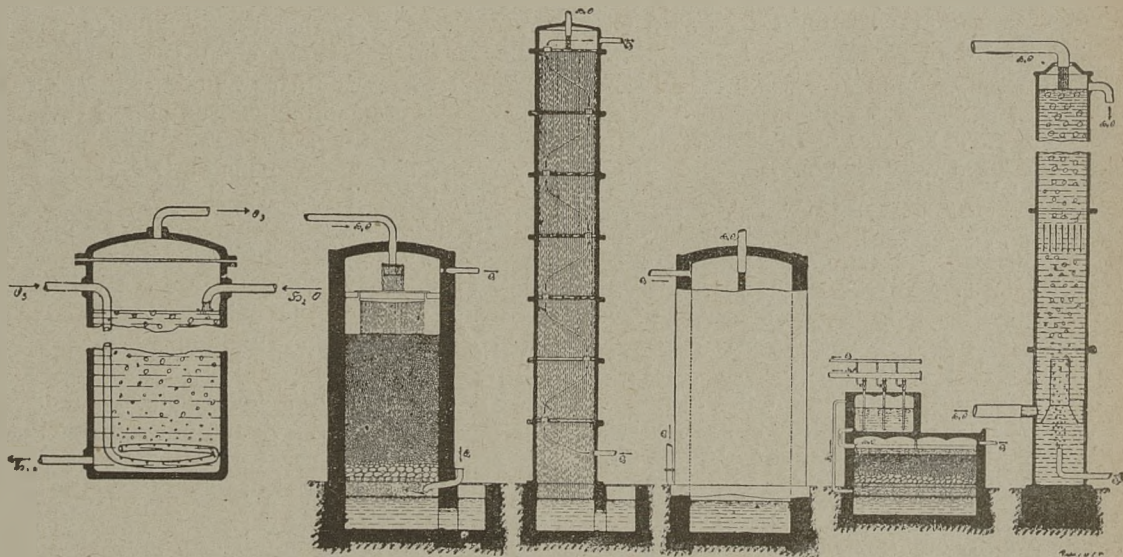
W ostatnich czasach dzięki swoim własnościom utleniającym i odwianającym ozon znalazł zastosowanie do wentylacji i oddał ogromne usługi w oczyszczaniu powietrza zepsutego. Wszędzie tam, gdzie w przestrzeni zamkniętej mamy do czynienia z wielkim zbiorowiskiem ludzkim, znajdujemy w powietrzu nadmiar kwasu węglowego, pary wodnej i pewną ilość organicznych lotnych substancji, które są w znacznej części produktami oddychania. Stwierdzono naukowo, że zawartość kwasu węglowego w powietrzu zepsutem rzadko przekracza 1%; z drugiej strony wiadomem jest, że nawet daleko większą ilość kwasu węglowego organizm ludzki znosi doskonale przez czas dłuższy. Podobnie rzecz się ma i z obecnością pary wodnej w powietrzu zepsutem, której większa lub mniejsza ilość ma znaczenie minimalne dla zdrowia. Natomiast zdawna już poznano i oceniono szkodliwy wpływ, jaki wywiera na organizm ludzki nadmiar nagromadzonych w powietrzu produktów oddychania, przypisując go wytwarzanemu jakoby przez człowieka jadowi, hypotetycznej antropotoksynie, która w rzeczywistości jednak, jak się okazało później, wcale nie istnieje. Obecnie przekonano się, że chodzi tu o wydzielane przy oddychaniu skórą i płucami produkty przemiany materji, których

najdrobniejsza nawet ilość rozpylona w powietrzu daje znać o sobie przykrym zapachem i utrudnieniem oddychania. Dłuższe przebywanie w takiej atmosferze doprowadzić może do mdłości, omdlenia i innych zaburzeń w obiegu krwi.

Zawartość kwasu węglowego, jak również pary wodnej daje się ograniczyć do minimum za pomocą odpowiednio urządzonych wentylatorów, wyżej wymienionych jednak produktów przemiany materji nie sposób jest usunąć bez użycia środków chemicznych. Nieocenione usługi w tym względzie oddaje ozon, którego drobna nawet domieszka do powietrza wystarcza dla zupełnego jego oczyszczenia i pozbawienia wszelkich niemiłych zapachów tak, że w większości wypadków zupełnie zbędnym jest posługiwanie się silnie skoncentrowanym gazem. W tym celu budowane są specjalne aparaty, z których wymienić należy t. zw. ozonizator kratowy. W kolejnym porządku idące sztaby, otoczone rurkami szklanymi i pręty metalowe dają tu kratę. Wszystkie pręty i wszystkie sztaby, zebrane razem tworzą względem siebie elektrody przeciwne, które połączone są ze źródłem elektryczności wysokiego napięcia. Powietrze, przechodzące przez kanały powietrzne, jest przepychane przez wyżej wspomnianą kratę, gdzie zostaje pozbawione wszelkich zanieczyszczeń, a jednocześnie wzbogaca się w ozon. W ten sposób zmieszany z czystym powietrzem ozon wywiera działanie na powietrze zepsute.

Jak się okazało najlepsze usługi przy wentylacji oddają te ozonizatory, które, utrzymując powietrze w bezustannym ruchu, jednocześnie oczyszczają je za pomocą ozonu. Są to bądź ściennie, bądź przenośne aparaty. Tego rodzaju wentylatory znalazły zastosowanie w teatrach, salach koncertowych, restauracjach, koszarach, a także w rzeźniach i halach dla przechowywania produktów spożywczych. W niektórych z tych instalacji zastosowano również własności sterylizacyjne dla oczyszczania powietrza od bakterji. Co się tyczy budowy wentylatorów, to najbardziej znanymi są ozonizatory systemu Siemens'a i Halske'go, Lahmeyer'a, Ellworthy Kölle'a i Ozonair C-o, oraz wentylator A. E. G.

Najważniejsze zastosowanie znalazł ozon przy otrzymywaniu czystej wody do picia. Ozon nie tylko niweczy wszelkie zapachy, nie tylko utlenia substancje organiczne, rozpuszczone w wodzie, lecz oddziałuje także zabójczo na bakterje i zarazki chorobotwórcze. Własności te ozonu zachęciły Werner'a & Siemens'a i D-ra O. Fröelicha do badań nad zastosowaniem

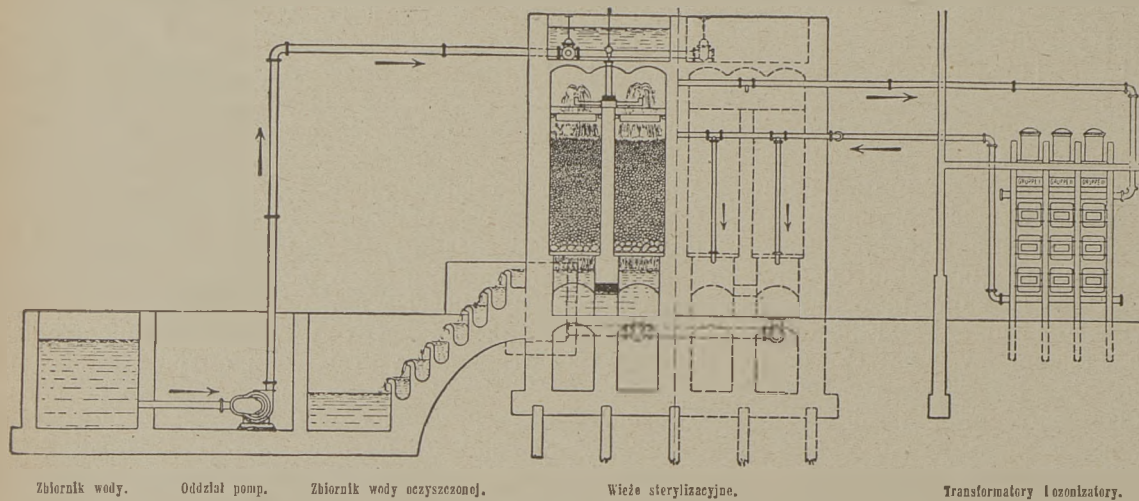


Steryliizatory rozmaitych systemów (rys. 1).

ozonu do oczyszczania, względnie sterylizacji wody do picia.

Po długoletnich badaniach, przedsięwziętych przez firmę Siemens & Halske, przy współudziale najwybitniejszych sił naukowych i poparciu Instytutu Hygieniczno-Bakterjologicznego, otrzymano metodę, która wszelkim wymaganiom higieny i techniki zadośćuczynić mogła. Dalsze próby czynione w tym kierunku przez cały szereg badaczy, jak D-r Prall, Ohlmüller z Urzędu Zdrowotności Publicznej, lekarz sztabu Schüddler, Proskauer z Instytutu Koch'a i wielu in-

tego szeregu drobniejszych, wymienić należy urządzenia wodociągowe w Wiesbaden, Paderbornie, Nicei, Chartres, Hermannstadzie i Petersburgu. W tym roku projektowane jest również ukończenie budowy olbrzymich wodociągów w Paryżu. Co się tyczy systemów zużytkowywania ozonu, które zostały zastosowane w praktyce, to wymieniamy je w porządku chronologicznym ich powstania: a) Siemens'a & Halske'go, b) Tindal-de Frise'a, c) D-r Marius'a Otto i d) Abraham Marmier'a. Systemy te, różnią się między sobą zarówno konstrukcją aparatów, wytwarzających ozon, jak sposobami doprowadzania ozonu w zetknięcie z wodą, czyli, wyrażając się technicznie, różnią się budową ozonizatorów i sterylizatorów. Typy najważniejszych ozonizatorów były już poprzednio opisane. Co się tyczy sterylizatorów, (rys. 1) to w systemie Siemens & Halske oraz Abraham'a Marmier'a sę to wieże, wypełnione kamieniami, po których sęczy się woda w



Schemat urządzenia oczyszczania wody (rys. 2).

nych zostały uwieńczone pomyślnym skutkiem: stwierdzono niszczące działanie ozonu nawet przy forsownej sztucznej infekcji wody. Doniosłe to miało znaczenie dla urządzeń wodociągowych wielu miejscowości, zwłaszcza tych, które czerpią wodę powierzchniową z rzek lub jezior, lub muszą posiłkować się taką wodą źródłaną, która w swym biegu podziemnym ulega stałym lub perodycznym dopływom wody powierzchniowej, zawierającej bakterje. W ostatnich czasach powstała znaczna ilość instalacji (rys. 2) wodociągowych, w których spożytkowane są sterylizacyjne własności ozonu. Oprócz ca-

przeciwym kierunku niż płynący z dołu do góry strumień ozonu. Otto dla zmieszania wody z ozonem używa pompy wodnej t. zw. injektora Körtling'a. W systemie Tindal-de Frise'a powietrze, zawierające ozon, zostaje wtłoczone przez liczne otwory w ścianach poprzecznych do wody, która przepływa w wieży w kierunku strumienia ozonu.

Prócz wyżej wymienionych systemów spotykamy i najrozmaitsze ich kombinacje, mające na względzie jaknajbardziej celowe wyzyskanie własności oczyszczających i sterylizacyjnych ozonu. Dr. St. Tarczyński.

Przemysł nadboranów, nadsiarczanów i nadwęglanów.

II. Nadsiarczany.

(d. c.)

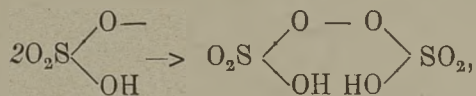
Nadsiarczany w przeciwieństwie do nadboranów otrzymują się przede wszystkim na drodze elektrolitycznej; wprawdzie w patencie francuskim 295538 podano sposób czysto chemiczny przyrządzania nadsiarczanu sodu, polegający na wymianie podwójnej między nadsiarczanem baru i siarczanem sodu, albo na wydzielaniu siarczanu baru z nasyconego roztworu podsiarczanu za pomocą kwasu siarkowego, a następnie na zobojętnianiu sodą lub wodzianem sodu pozostającego w roztworze kwasu nadsiarkowego, ale sposób ten nie ma doniosłego znaczenia, a nadto wymaga już gotowej soli nadsiarczanu. Przy każdym zetknięciu się nadtlenku metalu czy wodoru z kwasem siarkowym odpowiednio stężonym powstaje kwas nadsiarkowy. Podobny proces zachodzi przy ładowaniu akumulatorów u bieguna dodatniego. Ale stosowanie nadtlenków do fabrykacji nadsiarczanów nie zdobyło sobie takiego obywatelstwa, jak u nadboranów.

Metody elektrolityczne sprowadzić można do działania prądu elektrycznego na 50%-y kwas siarkowy, z warunkiem utrzymywania niskiej temperatury. Nad-

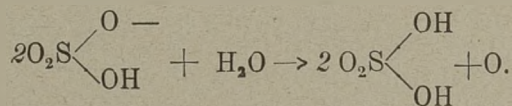
siarczany tworzą się podczas elektrolizy kwaśnych siarczanów metalów alkalicznych.

Historia nadsiarczanów związana jest z imieniem Berthelota; znakomity ten uczony zauważył w 1881 r., że przy ciemnych wyładowaniach elektrycznych z mieszaniny tlenu i dwutlenku siarki wytwarza się bezwodnik nadsiarkowy, S_2O_7 , w postaci cieczy oleistej, zastygającej w niższej temperaturze na masę krystaliczną. Nieco później Berthelot otrzymał również i kwas nadsiarkowy, $H_2S_2O_8$, przez elektrolizę H_2SO_4 . W 1888 r. Richarz ustalił szeregóły procesu tworzenia się kwasu nadsiarkowego. Sól potasową otrzymał Marshall podczas doświadczeń z utlenianiem kobaltu na drodze elektrolitycznej; następnie powiodło mu się wytworzyć sól amonową i inne. W sprawie wyjaśnienia przebiegu procesów elektrolitycznych w fabrykacji kwasu nadsiarkowego i jego soli zasłużyli się osobliwie Elbs i Schonherr. Zdaniem Elbsa elektroliza przebiega w niskiej temperaturze, kwas siarkowy posiada ciężar właściwy 1.35--1.5; dodanie siarczanu amonowego sprzyja procesowi; jak zobaczymy później i inne ciała odgrywają rolę katalizatorów dodatnich. Prąd stosowany wykazuje gęstość 2 amperów, napięcie 4 woltów. W takich wa-

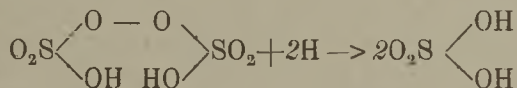
runkach u anody wydzielają się jony HSO_4 , które prze-
ważnie łączą się na kwas nadsiarkowy, w myśl rów-
nania:



a w mniejszej mierze reagują z wodą, tworząc H_2SO_4 i O:



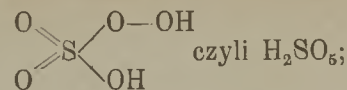
U elektrody ujemnej wywiązuje się H, który niszczy natychmiast kwas nadsiarkowy, jak wskazuje następujące równanie:



Niezbędnym więc warunkiem powodzenia elektro-
lizy jest kwestja natychmiastowego usuwania wodoru.
W tym celu stosują diafragmę, lub inne zapobiegawcze
środki, o których będzie mowa później. Erich Müller
i O. Friedberger przeprowadzali elektrolizę bez diafra-
gmy; kwaśny roztwór siarczanu potasu dawał 35% nad-
siarczanu; z siarczanem amonowym w roztworze obojęt-
nym z dodatkiem chromianu osiągnęto 80% wydajno-
ści. Levi badał wpływ temperatury i rodzaju elektro-
dy na wydajność elektrolizy. Wyniki tych badań upo-
ważniają do wniosku, że brak diafragmy nie zmniejsza
wydajności elektrolizy; temperaturę bez szkody można
podnosić do 30°; katoda nie wywiera żadnego wpływu
na wydajność procesu, przeciwnie rzecz się ma z anodą:
im lepiej anoda jest polerowana, tym lepsze mają być
wyniki; anoda z platyny okazuje się bez porównania
wydajniejszą od irydowej; Petienko, który badał różne
zjawiska katalityczne, zachodzące w procesach elektro-
litycznego wytwarzania nadsiarczanów, przypuszcza, że
platyna się tu utlenia; dodatek nieznaczny chlorowodoru
podnosi wydajność nadsiarczanu, gdyż prawdopodobnie
chlorowódor rozpuszcza tlenek platyny, który działa ja-
ko katalizator ujemny; niekorzystny wpływ irydu tłumaczy
się większą rozpuszczalnością jego; Erich Müller,
który skonstatował dodatni wpływ jonów F i Cl w pro-
cesie elektrolitycznego utleniania jodanów na nadjodany,
wykazał po dodaniu fluorowodoru znaczne zwiększenie
się wydajności nadsiarczanu potasu (20—30%) i sodu
(do 40%).

Po tych ogólnych uwagach przejdziemy kolejno do
rozpatrzenia wolnego kwasu nadsiarkowego, nadsiarcza-
nu amonowego, potasowego, sodowego, sposobu ich przy-
gotowania, własności, zastosowania, metod wykrywania
i oznaczania ich wartości.

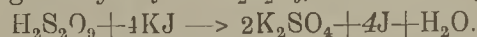
Kwas nadsiarkowy, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, którego proces two-
rzenia się rozpatrzyliśmy już wyżej, posiada głównie
znaczenie, jako materiał do przyrządzania kwasu Cara.
Kwas ten otrzymał Caro w 1898 r., mieszając czysty
nadsiarcezan potasu ze stężonym H_2SO_4 , do chwili nasy-
cenia. Można go otrzymać, traktując wogóle nadsiarcezan
stężonym H_2SO_4 ; działaniem nadtlenu na stężony H_2SO_4 ;
przez elektrolizę dostatecznie stężonego H_2SO_4 . Badeń-
ska fabryka aniliny i sody elektrolizuje mocny H_2SO_4
(c. wł. 1.35,—1.5) w niskiej temperaturze aż do chwili,
kiedy nie zniknie wytworzony z początku $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$; po
skończonej elektrolizie dodaje równą pierwotnej ilości
 H_2SO_4 o c. wł. 1.84. Kwas Cara, znany jedynie w wol-
nym stanie w roztworach, podług Bayera i Villigera
posiada budowę



Armstrong i Lowny, a za nimi Beltzer podaje wzór
 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_9$; wówczas kwas Cara zawierałby o jeden atom
tleny więcej, niż zwykły kwas nadsiarkowy. Niektóre
względy, zdawałoby się, przemawiają na rzecz wzoru
 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_9$; a więc reakcja z KJ, gdy przyjmujemy wzór
 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$, przebiega w myśl wzoru



gdy zaś zgodzimy się na $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_9$, równanie będzie:



Inaczej, w pierwszym przypadku na daną ilość wagową
kwasu mamy 2 jody, w drugim zaś 4 J, stosunek jodu
wydzielonego do kwasu zużytego wynosi 1:1 i 2:1. Bel-
tzer w sześciu mianowaniach kwasu Cara otrzymał ten
stosunek w granicach 1,9:1 i 2,07:1. Analiza zaś 92%
kwasu, zawierającego jeszcze nieco dwutlenku wodoru,
odpowiada raczej wzorowi $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Price z otrzymanej
soli potasowej kwasu jednonadsiarkowego również otrzy-
mał wzór $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$. Kwas Cara jest energicznym środkiem
utleniającym, osobliwie jeśli zawiera nieco nadmanga-
nianu potasu; grupy amidowe pierwszorzędnych jednoa-
minów utlenia bezpośrednio na nitrozowe, a następnie
i na nitrowe związki, anilinę utlenia na nitrobenzol.
Z roztworu jodku potasu wydziela natychmiast jod; reak-
cja ta służy do oznaczania objętościowego wartości kwa-
su nadsiarkowego.

Nadsiarcezan amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, udało się względnie
łatwo otrzymać na większą skalę. W 1891 r. Marshall
przyrządził go za pomocą elektrolizy z diafragmą z ro-
ztworu rozcieńczonego H_2SO_4 , nasyconego siarczanem amo-
nowym. Berthelot stosował prąd 3 amperów i otrzymał
24% wydajności, Schönher i Elbs badali warunki elek-
trolizy szczegółowej; z początku używali przegrody gli-
nianej, później Elbs pracował bez diafragmy. Ważną
kwestję usuwania wodoru, wydzielającego się u katody
i rozkładającego wytworzony nadsiarcezan Elbs rozwią-
zywał, umieszczając katodę tuż pod powierzchnią wody,
tak że H mógł łatwo uchość. Müller i Friedberger uży-
wają do elektrolizy obojętnego roztworu, a dla przeciw-
działania redukcji nadsiarcezanu u katody dodają chro-
mianu. Levi dopuszcza podniesienie temperatury pod-
czas elektrolizy do 30°. Niemieckie konsorcjum dla prze-
mysłu elektrochemicznego w patencie niemieckim
№ 195811 z 1907 r. zabezpieczyło sobie sposób otrzy-
mywania $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ bez dodatku chromianu i bez dia-
fragmy, elektroliza w kwaśnym roztworze daje dobre
rezultaty przy względnie nieznacznym zwiększeniu gę-
stości prądu na katodzie, wobec 10 Amp./dm² wydaj-
ność prądu dochodzi do 25%, wobec 50 amp./dm²—50%
a wobec 300 amp./dm²—do 70%.

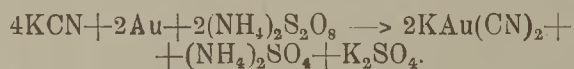
Nadsiarcezan potasu, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ otrzymuje Elbs sposo-
bem chemicznym na drodze podwójnej wymiany, dzia-
łaniem węglanu potasowego na nadsiarcezan amonu; ten,
jako bardzo mało rozpuszczalny w wodzie, wypada w po-
staci zbitych kryształów. Wprost przygotować można
sól potasową w drobnych pryzmatach za pomocą elek-
trolizy z diafragmą nasyconego roztworu kwaśnego siar-
czanu potasu; w przegrodzie anodowej znajduje się ro-
ztwór soli, w katodowej rozcieńczony kwas H_2SO_4 . Dia-
fragmę stosował Marshall, natomiast Deissler jeszcze
w 1898 r. w patencie niemieckim 105008 zarzucił prze-
pone; szkodliwy wpływ u katody wywiązującego się
wodoru usuwa się w ten sposób, że ciężki roztwór soli
pokrywa jakim lekkim płynem, przez który wodór ucho-
dzi z łatwością. E. Müller, jak wyżej wspomnieliśmy,
stwierdził dodatni wpływ fluorków na wydajność elek-

tolizy. Podług patentu niemieckiego 155805 z 1904 r. elektroliza odbywa się bez przerwy; do kąpeli dodaje się 5% na objętość 50%-wego H_2SO_4 ; gęstość prądu utrzymuje się 0,15 ampera na cm^2 ; 20% na objętość kwasu fluorowodorowego podnosi wydajność do 80%.

Fabrykacja nadsiarczanu sodu $Na_2S_2O_8$, w postaci stałej natrafia na trudności z powodu jej znacznej rozpuszczalności oraz z powodu tendencji do rozkładu podczas wyparowywania. Jeden z wcześniejszych patentów, a mianowicie niemiecki patent 81404 z 1894 r. Löwenherza zaleca elektrolizę z przeponą: anoda zanurzona jest w roztworze siarczanu, znajdującym się w komorze glinianej; od czasu do czasu dodaje się stałego węglanu sodowego dla zobojętnienia. W razie dostatecznego stężenia ma się wydzielać stały nadsiarczan sodu. Przytaczany już niejednokrotnie Müller mniema, że i tutaj dodatek fluorowodoru i H_2SO_4 winien podnieść wydajność elektrolizy bez diafragmy do 42%. Zbytniej rozpuszczalności nadsiarczanu sodowego winno zapobiedz zwiększenie stężenia jonów SO_4 . A więc roztwór 170g ($Na_2SO_4 + 10aq$) w 70g. stężonego H_2SO_4 zatrzymuje jedynie 6% nadsiarczanu. Związek zakładów chemicznych w Charlottenburgu w patentach niemieckich 205067—69 z 1908 r. zabezpieczył sobie podniesienie wydajności elektrolizy przez dodanie żelazocyanków. Podobny wpływ wywierają mają rodanki i cyanamidki, podczas gdy nieznaczna domieszka soli potasowych zapobiega tworzeniu się zbyt drobnego, szlamowatego osadu.

Nadsiarczany, jak i kwas nadsiarkowy są silnymi środkami utleniającymi; w obecności wody rozkładają się one podług równania: $M_2S_2O_8 + H_2O \rightarrow 2MHSO_4 + O$. Najtrwalszą jest sól potasowa, zarazem, jak wyżej nadmieniliśmy, i najmniej rozpuszczalna. $K_2S_2O_8$ można przemywać wodą i w suchym stanie przechować czas dłuższy. Levi i Migliorini, którzy wykonali liczne eksperymenty z rozkładem nadsiarczanów, formułują swe ostateczne wnioski w następujący sposób: 1) Reakcja rozkładu nadsiarczanów w wyższej temperaturze odbywa się podług prawa reakcji cząsteczkowych dla soli potasowej i sodowej, ale nie dla soli amonowej; 2) Roztwory nadsiarczanów nie zmieniają się czas długi poniżej 30—35°C; nadsiarczan amonu najprędzej ulega rozkładowi; 3) Kwasy i alkalia przyspieszają rozkład nadsiarczanów; 4) Czerń platynowa sprzyja rozkładowi, osobliwie w roztworze alkalicznym; analogiczny wpływ wywierają ołów i inne metale. Ci sami badacze włoscy studjowali proces utleniania amoniaku za pomocą nadsiarczanu amonowego. Podług nich reakcja utleniania zachodzi najlepiej w temp. 10—50°C w roztworze zarówno alkalicznym, jak i obojętnym i kwaśnym. Z początku dodatek alkaliów zwalnia reakcję, ale z chwilą przekroczenia pewnej granicy stężenia, proces wzmaga się znowu. Kempf stwierdził, że roztwór alkaliczny nadsiarczanu amonowego, pozostawiony w spokoju, wytwarza znaczne ilości HNO_3 z powodu utleniania wydzielającego się amoniaku. W obecności nadtlenuku srebra rozkład $(NH_4)_2S_2O_8$ prowadzi do wolnego azotu; jeszcze energiczniej idzie reakcja z nadtlenuku sodu. Jeżeli rozcierać obydwa suche ciała w równych ilościach w móżdżerku, mieszanina zajmuje się płomieniem, należy więc zachowywać ostrożność. Reakcja przebiega podług równania: $(NH_4)_2S_2O_8 + 2Na_2O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 4H_2O + N_2$; wydzielony pierwotnie amoniak utlenia się kosztem tlenu z nadtlenuku sodowego. Inne nadsiarczany nie dają podobnej reakcji; również nie można nadtlenuku zamienić wodzianem. Dittrich i Bollenbach wykazali, że nadsiarczany utleniają w słabo kwaśnych roztworach, w obecności azotanu srebra, jodki na jodany bardzo łatwo, chlorki i bromki na chlorany i bromiany nieco trudniej, ale

w żadnym razie nie wytwarzają związków nadchlorowcowych. Obecność azotanu srebra tłumaczy się przez to, że prawdopodobnie wytwarza się najpierw nadtlenek srebra, który właśnie prowadzi akcję utleniania. Tenże Dittrich z Hasslem zauważyli, że złożone cyanki, jak np. żelazocyanki itp., gotowane z zakwaszonym zlekką roztworem nadsiarczanu, ulegają rozkładowi aż do wydzielenia metalu. W podobny sposób można utleniać znaczną liczbę soli organicznych, przy czem związki szeregu alifatycznego łatwiej się utleniają, niż aromatycznego. Dittrich, Brauner, Baubigny i Charanre wykonali szereg badań utleniania pochodnych chlorowcowych, przyświecała im myśl zastąpienia metody Cariusa. Otrzymywano wyniki zadawalające osobliwie, kiedy po utlenianiu nadsiarczanami przepuszczano przez roztwór bezwodnik siarkawy w celu ewentualnej redukcji chloranów, nadchloranów itd. $(NH_4)_2S_2O_8$ w kwaśnym roztworze z siarczanem aniliny daje czerń anilinową; niektóre alkaloidy wytwarzają z nim barwne reakcje; z kwasu moczowego w obecności nadsiarczanów powstają mocznik i kwas alanturowy. Znamienne zachowuje się $(NH_4)_2S_2O_8$ wobec jądra benzolowego; wprowadza on wprost do niego grupę hydroksylową. Ortonitrofenol w alkalicznym roztworze utlenia się na nitrohydrochinon; kwas salicylowy na hydrochinonokarbonowy lub pyrokatichinokarbonowy; oksyantrachinon na alizarynę; alizaryna na purpurynę, bordo alizarynowe, alizarynocyaninę. Nadsiarczany, jak nadborany, nadwęglany mogą być używane do bielenia, do dezynfekcji, ale większa trwałość nadsiarczanów w porównaniu z innymi tego rodzaju solami, nadto wyższa cena ich niż nadboranów czyni zakres ich bardziej ograniczony. Stosują nadsiarczan amonowy w procesie ługowania złota, jako dodatek do cyanku potasu, zamiast tlenu z powietrza; reakcja przebiega podług równania:



Ale właściwą dziedziną zastosowania nadsiarczanów okazała się chemia analityczna; szczególnie sól potasowa i amonowa, jako otrzymywane w czystszyim stanie, zdobyły sobie uznanie u analityków. Nadsiarczany utleniają sole manganawe na dwutlenek manganu, chromowe na chromiany, cerawe na cerowe; własność tę zużytkowano do ilościowego oznaczenia manganu i oddzieleniu jego od cynku, magnezu, glinu, wapnia, chromu, kadmu, rtęci, miedzi. Oddzielanie najlepiej wykonywać w słabo kwaśnym rozcieńczonym roztworze. Obecność kwasów chlorowcowych działa szkodliwie; zakwasić należy więc kwasem siarkowym lub azotowym. Oto przykład: Siarczan manganu, rozpuszczony w 400 cm^3 wody, dodajemy 5 cm^3 10% normalnego kwasu siarkowego, ogrzewamy na kąpeli wodnej, zadajemy 15 cm^3 roztworu nadsiarczanu amonowego (100g. soli na 1 litr wody) znów ogrzewamy w ciągu 2—3 godzin, często mieszając, następnie sączymy. Otrzymany osad dwutlenku manganu prażymy w tyglu platynowym i ważymy jako Mn_3O_4 . Ponieważ świeży MnO_2 reaguje łatwo z chlorowodorem, wydzielając chlor, można ostatni wprowadzić do roztworu jodku i wyrugowany jod zmianować tiosiarczanem sodu.

Najlepszą reakcją jakościową na nadsiarczany jest działanie siarczanu aniliny w obojętnym roztworze; powstaje z początku osad pomarańczowo brunatny, ten rozpuszcza się w chlorze, zabarwiając roztwór na żółto, a po ogrzaniu na fioletowo (reakcja Cara). Ilościowo oznaczyć można nadsiarczany za pomocą jodku potasu i mianowanie tiosiarczanem sodu, ale ta metoda nie daje dokładnych wyników. Kempf do roztworu nadsiarczanu

dodaje nadmiar kwasu $\frac{1}{10}$ normalnego szczawiowego, nieco kwasu siarkowego z niewielką zawartością Ag_2SO_4 ; nadsiarzan wytwarza dwutlenek srebra, Ag_2O_2 , ten utlenia kwas szczawiowy (nieco ogrzać należy); po zmianowaniu pozostałego kwasu szczawiowego za pomocą nadmanganianu potasu, z różnicy otrzymujemy ilość czyn-

nego tlenu w nadsiarzanie. E. Pamain proponuje oznaczać azot, jaki wydziela hydrazyna pod wpływem nadsiarzanu; reakcja przebiega w myśl równania:



Azot można zmierzyć objętościowo w nitrometrze Lunego.

J. Harabaszewski.

PRZEGLĄD LITERATURY TECHNICZNEJ.

Farbiarstwo, Drukarstwo i Bielnik.

Studja nad farbowaniem bawełny.

Czysta sól nadaje barwom na bawełnie odcienia żółtego do brunatnego, sól Glauberska nadaje odcienia niebieskawego; zwykła sól powoduje odcień pomiędzy jedną a drugą barwą, osiąga się wszakże zafarbowanie mniej żywe. Fakt ten najlepiej uwidatnia się na barwnikach czerwonych. Zanieczyszczenia, znajdujące się w zwykłej soli nadają barwie odcień głębszy i bardziej mętny; często odcienie wychodzą bardziej niebieskie, niż to ma miejsce, stosując sól czystą.

Zabarwienia, otrzymane wobec zwykłej soli najmniej podlegają wpływom światła; cokolwiek wrażliwsze na światło są zabarwienia, otrzymane wobec czystej soli i soli Glauberskiej; te za to są bardziej odporne na pranie.

Barwiąc odcieniami jasnymi łatwiej osiągnąć można zabarwienia nierównomierne, niż stosując sole czyste.

Z pośród barwników bezpośrednich, zyskują przez dodanie siarczanu miedzi na trwałości w stosunku do działania światła, tylko te barwniki, które zawierają grupę wodorotlenową na stanowisku orto w stosunku do grupy azowej. (J. Dyers & Col. 28, 25) w

Zmiany zabarwień przy wykończaniu koronek.

Krochmal, używany do wykończania koronek, często bielony jest kwasem siarkowym, a wówczas wykończony produkt zawiera kwas siarkawy lub kwas siarkowy, które mogą osłabiać włókno. Kwas ten działać może również na ultramarynę, używaną do nadawania towarowi niebieskawego odcienia. Dekstroza, znajdująca się w krochmalu daje w obecności kwasu, podczas suszenia lub w kalandrach — karmel, który nie pozostaje bez wpływu na barwę.

Krochmal kwaśny lub spleśniały również jest szkodliwy; szkodliwie na barwę koronek działać mogą też bakterje, które się rozwijają podczas dłuższego pozostawiania wilgotnego towaru w ciepłych, parnych pomieszczeniach.

Wszystkie te względy należy mieć przy wykończaniu koronek na uwadze.

Podczas gdy używana w wykończalniach ultramaryna rozkłada się pod wpływem działania kwasów, smalt nie rozkłada się od kwasów i alkaliów, błękit pruski ulega rozkładowi pod wpływem alkaliów, barwniki zaś anilinowe rozkładają się: od kwasów i alkaliów. A więc ślady alkali lub kwasów mogą zniweczyć działanie środków, używanych do nadawania tkaninie odcienia niebieskawego.

Kwas w środkach apreturowych może powodować plamy metalowe; plamy ołowiane pochodzić mogą od kotłów bielących; zauważono raz zabarwienie różowe na towarze, przechowywanym w bliskości włókien,

świeżo zafarbowanych czernią anilinową. Zabarwienie czerwone włókna spowodowane też być może bakterjami „Bacillus prodigiosus”. (J. Soc. Chem. Ind. 30, 1294). w

Ostabianie włókien lnianych tlenkami metalów.

Mieszanki proszku bielącego z miedzią i tlenkiem miedzi wykazały, że tlenek miedzi jest czynnikiem katalitycznym przy wydzielaniu tlenu, miedź zaś działa tylko wówczas, gdy zostaje utlenioną przez proszek bielący na tlenek miedzi.

Higgins wykonał szereg prób równoległych, poddając działaniu roztworu proszku bielącego czystą tkaninę lnianą, oraz tkaninę przesyconą uprzednio tlenkiem miedzi lub tlenkiem żelaza; okazało się w tych warunkach, że po upływie 2 godzin tkanina czysta nie straciła nic na mocy swej; tkanina, traktowana uprzednio tlenkiem żelaza, była słabszą znacznie, tkanina zaś, traktowana tlenkiem miedzi, zniszonym była całkowicie.

Higgins zauważył, że i mydła miedziane działają szkodliwie na tkaninę lnianą. Cynk, znajdujący się w mosiądzu nie działa szkodliwie na tkaninę; zresztą cynk i żelazo usuwa kwas, którym traktuje się płótno przed poddaniem ich działaniu proszku bielącego.

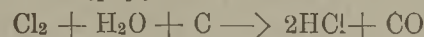
Należy więc baczyć, aby przy czyszczeniu maszyn nie dostawały się na tkaninę cząsteczki miedzi; również i oleje, zawierające miedź, mogą spowodować błędy w wyfarbowaniach. (J. Soc. Chem. Ind. 30, 1296). w

Przemysł nieorganiczny.

Otrzymywanie kwasu solnego z chloru.

Nadzwyczajny rozwój produkcji wodzianów potasowców i chloru na drodze elektrolitycznej obniżył znacznie cenę chloru i to do tego stopnia, że dziś opłacić się może fabrykacja kwasu solnego z chloru, podczas gdy, jak wiadomo, dotychczas opłacał się proces odwrotny.

W celu fabrykowania kwasu solnego z chloru Nagel proponuje w „Chemiker Zeitung” (1912 r., str. 54) oprzeć się na następującym równaniu:



Reakcja ta zachodzi wobec nadmiaru węgla, rozgrzanego do temperatury 1000°.

Metodę tę zaproponował już w 1894 r. Lorenz, lecz aparatura ówczesna była niedostateczną. Nagel radzi wykonywać proces ten w następujący sposób: w pionowo ustawionym naczyniu umieszczamy warstwę koksu na 60 cm., i przy pomocy miecha, koks rozżarzamy, a następnie przepuszczamy przez rozżarzony koks mieszaninę chloru i pary; obie manipulacje następują po sobie kolejno. Otrzymujemy w ten sposób obok kwasu solnego czysty bardzo tlenek węgla, który użyć można do innych reakcji chemicznych. w

Modyfikacja teorii Raschiga procesu komorowego.

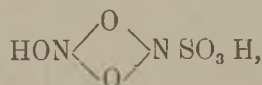
Divers omawia w artykule wydrukowanym w J. Soc. Chem. Ind. (30, 594), teorię Raschiga procesu komorowego; na podstawie prac własnych i prac innych badaczy, dochodzi Divers do następujących wniosków:

Nim powstaje kwas siarkowy zachodzi połączenie dwutlenku siarki z kwasem azotawym lub jego równoważnikiem. Jeżeli proces przebiega normalnie, to utworzone połączenie natychmiastowo znowu się rozpada; nie można więc istnienia tego produktu przejściowego dowieść.

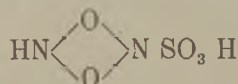
Związek HNSO_5 nie może być tym produktem przejściowym; kwas nitrozosulfonowy Raschiga (HN SO_4) prawdopodobnie nie istnieje wcale; kwas nitrozisulfonowy Raschiga ($\text{H}_2\text{N SO}_5$) istnieć nie może. Produkt przejściowy jest niewątpliwie związkiem o składzie równym substancjom, wyrażającym sumaryczne równanie procesu komorowego. Podwójny wyraz równanie to znajduje we wzorach:



Związek ten należy poczytywać za kwas nitroksy-siarkowy,

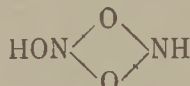


a więc kwas soli Pelouze'a jest kwasem nitroksy-siarkowym.



Kwas ten prawdopodobnie jest identyczny z barwnym kwasem, badanym przez Raschiga i Sabatiera, a obserwowanym w wieży Gay Lussaca.

Kwas nitroksy-siarkowy jest prawdopodobnie pochodną sulfonową kwasu, o wzorze



opisanego przez Thuma i Angeliego. w

Ceramika, Cement.

Oczyszczanie glinki, kaolinu i t. p. od żelaza.

Glina, kaolin i t. p., zazwyczaj zanieczyszczone są mniej lub więcej żelazem, które usunąć można przy pomocy kwasów solnego, siarkowego lub siarkawego. Metoda ta wymaga wszędzie znacznej ilości kwasu, który następnie trzeba wymyć; w dodatku manipulować tu należy w cieple. Słowem, pod względem technicznym metody te nie posiadają znaczenia, materiały surowy bowiem jest zbyt tani, i nie opłaca się go w ten sposób kosztownie i ambarasownie przerabiać.

Schultz i Gruber z Lipska opracowali sposób inny oczyszczania glinki, kaolinu i innych t. p. materiałów od żelaza i sposób ten opatentowali.

W myśl patentu tego należy materiał surowy rozetrzeć z wodą i nieznaczną ilością kwasu mineralnego w temperaturze zwykłej i dodać nieznaczną również ilość kwasu hydro-siarkowego lub jego soli. w

(Pat. niem. 245164).

Studja nad budową cementu portlandzkiego.

Shepherd i Rankin ustalili istnienie związków CaO.SiO_2 oraz 2CaO.SiO_2 . Krzemianu trójwapniowego w mieszaninach czystego wapna i czystego kwasu krze-

mowego stwierdzić się nie udało. Prawdopodobnie jest krzemian trójwapniowy nietrwały w temperaturze topnienia. W obecności Al_2O_3 krzemian trójwapniowy stwierdzić można. Przy tem znaleziono nietrwałą odmianę ortokrzemianu, prawdopodobnie o doniosłym znaczeniu dla cementu portlandzkiego.

W systemie $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ wyżej wspomnieni badacze ustalili linje graniczne różnorodnych faz; w ten sposób możliwym się staje przepowiedzenie związków, które wykryją z czystego cementu wapniowo-glinowo-krzemionkowego. Klinkry portlandzkie mogą istnieć w granicach koncentracji, ustalonej przez Richardsona, w następujących kombinacjach:

- I. $\text{CaO} - 3 \text{CaO.SiO}_2 - 3 \text{CaO.Al}_2\text{O}_3$
- II. $3 \text{CaO.SiO}_2 - 2 \text{CaO.SiO}_2 - 3 \text{CaO.Al}_2\text{O}_3$
- III. $2 \text{CaO.SiO}_2 - 3 \text{CaO.Al}_2\text{O}_3 - 5 \text{CaO.3 Al}_2\text{O}_3$
- IV. $2 \text{CaO.SiO}_2 - 5 \text{CaO.3 Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO.Al}_2\text{O}_3$
- V. $2 \text{CaO.SiO}_2 - 2 \text{CaO.Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO.Al}_2\text{O}_3$

Typowy cement Richardsons odpowiada kombinacji drugiej.

Względna wartość wiązania cementu należałoby jeszcze oznaczyć. Niezmiernie ważnym czynnikiem jest tu staranne zmieszanie i równomierne ogrzewanie. Stałe roztwory prawdopodobnie tworzą się tylko w nieznacznym stopniu; w każdym razie optyczne własności poszczególnych krzemianów nie podlegają zmianom. Fakt ten otwiera studjom nad własnościami wiążącymi klinkrów o podobnym składzie, lecz o różnej budowie chemicznej — nowe pole.

Stepherd i Rankin zauważyli też, że prawdopodobnie Fe_2O_3 nie daje stałych roztworów z CaO , 3CaO.SiO_2 , Ca_2SiO_4 , lub $3 \text{CaO.Al}_2\text{O}_3$; roztwory takie możliwe są tylko z $5 \text{CaO.3 Al}_2\text{O}_3$. (J. Ind, Eng. Chem. 3, 211). w

Metalurgia.

Otrzymywanie miedzi ze szlaki i kruszców prażonych.

Już dawniej proponowano kruszce miedziane rozkładać za pomocą amoniaku i powietrza; wówczas wszędzie chodziło tylko o kruszec miedziany, zawierający siarkę, tlen zaś służyć miał tylko do tego, aby siarkę utlenić. W ten sposób przytem otrzymuje się produkt, mocno zanieczyszczony siarką, niezdatny do otrzymywania żelaza miedzi.

Dr. Antoni Gadomski z Tyflisu opatentował sposób otrzymywania miedzi wyłącznie z utlenionych i pozabawionych siarki kruszców miedzianych, dla których dotychczas zastosowanie tlenu podczas ługowania amoniakiem lub węglanem amonowym uważano za zbyt ciężkie, nie znano bowiem wpływu, jaki w tym wypadku wywrzeć może tlen.

Patent D-ra Gadomskiego polega na tem, że po-tluczony wyprażony kruszec traktują amoniakiem lub węglanem amonowym przy udziale tlenu z powietrza, wskutek czego trudno w samym amoniaku rozpuszczalne połączenia miedziane przechodzą, przy pomocy cyrkulacji powietrza wobec amoniaku i węglanu amonowego — w połączenia łatwo rozpuszczalne; w ten sposób otrzymany amoniakalny roztwór tlenu miedzi i amoniaku oraz węglanu miedzianego podlega zgęszczeniu, w celu otrzymania tlenu miedzi, i z takowej otrzymuje się miedź czystą. (Pat. niem. 244973) w

Korzystny wpływ tytanu na żelazo.

Małe już ilości stopu tytanowego (1/10%), co odpowiada 0,01% Ti) przyczyniają się do usunięcia z żelaza zanieczyszczeń, nienaruszonych przez wapniak i fluoryt,

większa ilość natomiast tytanu nadaje żelazu większej ciekłości, odlewy przytem stają się wyrazistsze, bardziej drobno ziarniste i bardziej pozbawione pęcherzyków, i dają się łatwiej obrabiać.

Koszty dodatkowe wynoszą w tym przypadku na tonę odlewów (907,2 klg.) 25 centów, a najwyżej trzy dolary.

(Slocum, Chem. Engineer., 14, 327). w

Eksplzje ferrokremu.

W kwietniu r. ub. nastąpiła eksplozja szlaki w zakładach stalowych w Bismarckhütte, powodująca ciężkie oparzenia; we wrześniu tegoż roku nastąpiła druga eksplozja, która lekko zraniła 3 robotników, a jednego pisarza poraniła śmiertelnie. Gumberz wypowiada z okazji tej w czasopiśmie Stahl u. Eisen (1912 r. 267) pogląd, że eksplozja ta nastąpiła wskutek gwałtownej reakcji, jaka zachodzi przez otoczenie ferrokremu, rozpuszczonego w kotle, szlaką, obfitującą w tlenki i podtlenki. Wówczas ferrokremem styka się z powłoką szlaki i reaguje z Fe_2O_3 i FeO z taką gwałtownością, (przyczem podnosi się znacznie temperatura), że może nastąpić wyrzucenie szlaki, jeżeli reakcja ta zachodzi bezpośrednio pod powłoką szlaki.

w

Przemysł kosmetyczny.

Klarowne kąpiele tlenowe.

Stosowane dotychczas, jako katalizatory do wywiązywania tlenu z niestałych nadtlenuków, i soli nadkwasów, sole manganowe powodują wydzielanie się tlenków manganowych, brudzących ciało kąpiących się i zanieczyszczających wannę.

Obecnie zauważono i pomysł ten opatentowano (pat. niem. 244783), że organiczne sole manganowe, używane pod postacią katalizatorów w obecności kwasów kąpieli nie zanieczyszczają, i woda kąpielowa pozostaje przezroczystą zupełnie. Należy wszakże dodawać kwasy, wchodzące w skład soli manganowej, albowiem kwasy nieorganiczne przekształcałyby sól manganu organiczną na nieorganiczną i tlen wywiązywałyby się pod postacią dużych pęcherzyków. Jako kwasy wchodzi tu w grę kwasy winowy, mrówkowy, salicylowy i octowy.

w

Pasty do zębów.

Kalodont podług d-ra Drahen posiada skład następujący: węglanu wapnia 250, węglanu magnezowego 80, gliceryny 500, mydła leczniczego 150, Ol. Cassiae i Ol. Menthae pip. po 2, oraz cokolwiek karminu.

Inny przepis cokolwiek bardziej ambarasowny opiewa: 1 gr. karminu, 4 gr. amoniaku, 6 gr. alkoholu rozcieńczonego, 100 gr. węglanu wapnia osadzonego rozcieramy i suszymy w temperaturze pokojowej. Następnie dodajemy Calc. carbonic. praecip. 300 gr., Rhiz. Irid. 100 gr., Lap. Pumiers 50 gr., Sacch. Cumarin. 5 gr., Saccharini 0,1, Ol. Menthae pip. kropli 150, Ol. Aurant. flor. kropli 50, Ol. Citri kropli 50, Ol. Cinnamon. kropli 30, Ol. Mirban. kropli 15, Ol. Rosae kropli 5, Ol. Menthae crisp. kropli 5, Tinctur. Vanill. kropli 100, Bouquet S kropli 150. Całość skłócamy z roztworem złożonym z 50 gr. mydła lekarskiego, 200 gr. gliceryny i 200 gr. gummy arabskiej.

Pebecco, pasta do zębów, składa się zdaniem Almkvista, z 36 gr. chloranu potasowego, 3 gr. benzoanu sodowego, 4 gr. mydła białego, 8 gr. boraksu, 8 gr. gliceryny i 1 gr. olejku eterycznego.

Czynnikiem działającym *pasty givasanowej* jest sześciometylenotetramin, który pod wpływem alkalicznej oliwy wydziela aldehyd mrówkowy.

Salvolithowa pasta składa się z soli karlsbadzkiej ze Szprudla i z pasty, otrzymanej z soli źródlanej wiesbadeńskiej. Pastę taką można by otrzymać podług następującego przepisu: soli karlsbadzkiej lub wiesbadeńskiej 25 gr., Calc. carbonic. praecip. 25 gr., Rhiz. Irid. 10 gr., Sapon. medic. 15 gr., Ol. Menthae pip. kropli 25, Ol. Citri kropli 25 i dostateczna ilość gliceryny.

Krem do zębów *Kolynos* posiada, zdaniem d-ra Jenkinsa, skład następujący: mydła lekarskiego 33 gr., węglanu wapnia osadzonego 25 gr., alkoholu absolutnego 26 gr., gliceryny 15 gr., kwasu benzoowego 3 gr., olejku eukalyptusowego 2 gr., olejku miętowego 2 gr., sacharyny 0,5 gr., tymolu 0,25 gr.

(Pharm. Prax. 1912, 205).

Przemysł farmaceutyczny.

Nowy środek nasenny.

Firma Mercka w Darmsztacie w celu spotęgowania nasennego działania weronalu i t. p. otrzymała produktu połączenia kwasów dwualkylbarbiturowych z chininą. Produkty w ten sposób otrzymane zażywać można w dawkach mniejszych, przyczem podobno związki te lepiej są znoszone niż chinina i nie posiadają tak nie miłego smaku, jak chinina. Podług zgłoszenia patentowego niem. (M. 45957) w celu otrzymania tego rodzaju przetworów należy bądź stopić z sobą równocześnie ilości chininy i kwasu dwualkylbarbiturowego (naprz. weronalu lub proponalu) i otrzymany w ten sposób produkt rozetrzeć z odpowiednimi rozpuszczalnikami, lub też należy działać na chininę równocześnie ilością kwasu dwualkylbarbiturowego lub jego soli przez czas dłuższy w obecności odpowiednich rozpuszczalników.

w

Różne.

Niszczenie elektrolityczne przewodów rurowych podziemnych.

Przewody rurowe pod ziemią niszczą się bądź wskutek prądów, będących pod ziemią, bądź wskutek t. z. autoelektrolizy, która zachodzi, gdy naprzykład niedaleko położonych rur w ziemi znajdują się kawałki koksu lub t. p., wykazujące w stosunku do rur różnice potencjałów. W obu przypadkach skutek jest ten sam.

Jeżeli tego rodzaju zjawiska elektrolityczne przyczyniają znaczną szkodę, spowodować one mogą również i katastrofę, o ile zachodzą one wobec fundamentów żelaznych wysokich budowli.

Na podstawie tych przesłanek badano w amerykańskim Bureau of Standards środki, używane dotychczas w celu zapobieżenia zjawiskom elektrolizy i wykonano szereg prób nowych.

Badania te dadzą się ująć w następujących zdaniach:

Często używanym środkiem zapobiegawczym w tym wypadku jest pomalowanie rur, izolujące je od otoczenia, lub obwiniecie rur nasycionym papierem lub tkaniną; przytem głównym warunkiem celowości tej manipulacji jest odporność izolacji takiej na działanie wody. Jeżeli w jakimkolwiek bądź punkcie farba lub zawój naruszony zostanie przez wodę, wówczas niszczenie rury na skutek zaszłej elektrolizy odbywać się będzie w punkcie tym o wiele szybciej, niż gdyby cała rura nie była izolowana zupełnie.

Innym środkiem zapobiegawczym jest umieszczenie łączników izolujących, a więc przerywanie ciągłości rur. Metoda ta początkowa cieszyła się zaufaniem techników, z czasem wszakże ją utraciła, gdy pokazało się, że

i ona zawodzi. Rosa i Burton M' Collum zauważyli, że takie izolatory same przez się wystarczające nie są, lecz że muszą one umieszczane być w bardzo krótkich odstępach, a mianowicie głównie tam, gdzie mogą one najlepiej przeciwdziałać elektrolitycznym wpływom oto-

czenia; przytem łączniki te nie powinny być krótkie. Jeżeli w ten sposób izolowane rury połączone są z rurami nieizolowanymi, to obawa psucia się tych ostatnich jest znacznie spotęgowana.

(J. of Gaslight & Water Supply, 117, 217).

PRZEGLĄD LITERATURY NAUKOWEJ.

Chemia teoretyczna i fizyczna.

Wykrywanie bardzo małych ilości materji na drodze elektrometrycznej. A. Grunnbach (*C. r. d. l'Acad. des sciences* 154, 645). Dwie elektrody platynowe zanurzone są w dwu komunikujących się naczyniach, napełnionych kwasem siarkowym; elektrody te połączone są z elektrometrem kapilarnym. Gdy do jednego z naczyń dodamy nieznaną ilość dwuchromianu potasowego, to obecność soli tej niezwłocznie się uwydatni siłą elektromotoryczną, którą zmierzyć możemy. W ten sposób jesteśmy w stanie wykryć obecność materji w rozcieńczeniu $1:0,66 \times 10^8$.

Przebieg absorpcji gazów przez węgiel drzewny. F. Bergter (*Ann. der Physik* 37, 472). Szybkość absorpcji gazów przez węgiel zmierzyć możemy, gdy zastosujemy węgiel z łupin orzecha kokosowego, uprzednio wyżarzonego w temp. 550° . Bergter dokonał swych doświadczeń w temp. 0° i ilość zaabsorbowanego gazu mierzył objętościowo pod stałym ciśnieniem. Wielkość powierzchni węgla wchodzi w grę tylko podczas pierwszych kilku minut absorpcji. Bergter zmierzył szybkość absorpcji dla powietrza i azotu, i rezultaty ujął w formie wzorów. Dla maksymalnej absorpcji okazało się, że stosunek, w jakim rozmaite gazy absorbowane zostają przez węgiel, jest funkcją ciśnienia. Pod ciśnieniem 0,5—10mm. czysty tlen absorbowany zostaje przez węgiel 30 do 40 razy silniej, niż azot. Obecność tlenu zwiększa zdolność wchłaniania przez węgiel azotu.

Teorja rozpuszczalności. D. Tyrer (*Journ. of Physical Chem.* 16, 69). Dawniej dokonane badania eksperymentalne nad roztworami (*Journ. chem. soc.* 99, 871) stały się podstawą do teorji rozpuszczalności; w myśl teorji tej rozpuszczalność nie jest zależną jedynie od istoty składników roztworu i od temperatury, lecz i od siły przyciągającej, jaka zachodzi pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika i rozpuszczonej substancji, a która zależną jest od gęstości rozpuszczalnika. Wyprowadzonych z całości tych równań skontrolować doświadczalnie nie można, ponieważ nie znane są jeszcze prawa atrakcji molekularnej. Interpretacja Hardmana i Partingtona, w myśl której rozpuszczalność jest jedynie funkcją temperatury nie da się pogodzić z faktem, że rozpuszczalność w temperaturze stałej zależy również od gęstości roztworu.

Chemia analityczna.

Szybkie oznaczenie tlenu węgla. Leonard A. Levy (*Journ. Soc. chem. Ind.* 30, 1437, 1911). Oznaczenie to uskutecznia się za pomocą utlenienia pięciotlenkiem jodu. Utleniony gaz przeprowadzamy przez wymierzoną objętość mianowanego roztworu wodorotlenku barowego z fenoltaleiną jako wskaźnikiem do chwili zniknięcia zabarwienia różowego. Ponieważ wiadoma jest ilość przeprowadzonego gazu, można więc bardzo łatwo wylczyć odpowiednią ilość CO_2 , ewentualnie CO.

Biochemiczna metoda do oznaczania małych ilości kwasu salicylowego obok kwasu p-oksibenzoowego. J. Böeseken i H. Waterman. (*Koninkl. Akad. van Wetensch.* Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 20, 548, 1911). Kwas p-oksibenzoowy służy jako źródło asymilacji węgla dla *Penicillium glaucum*, podczas gdy kwas salicylowy powstrzymuje rozwój tego organizmu. By oznaczyć małe ilości kwasu salicylowego

obok kwasu p-oksibenzoowego postępujemy w sposób następujący: Rozpuszczamy w litrze wody 3 gr. kwasu p-oksibenzoowego, 0,5gr. NH_4Cl i 0,2gr. $MgSO_4$, roztworem tym napełniamy w równych ilościach kilka kolbek erlenmeyerowskich, dodajemy do nich wzrastające ilości kwasu salicylowego. Sterylizujemy przez wygotowanie i zaszcepiamy kulturę *Penicillium*. Przygotowujemy następnie w taki sam sposób 0,3% roztwór mieszkiny kwasów danej do zbadania i porównujemy otrzymane rezultaty.

Oznaczenie organicznych substancji w wodzie za pomocą nadmanganianu. Lucien Cavel. (*Revue gén. de Ch. pure et appl.* 15, 73). Opierając się na materiały, zgrupowanym w wielkiej ilości tablic, C. wykazuje, że przy tych oznaczeniach sposób gotowania nie gra żadnej roli, jednakże posiada wielkie znaczenie termin gotowania. Zużycie $KMnO_4$ nie daje żadnych wskazówek co do natury utleniających się ciał.

Chemia nieorganiczna.

O stereozomerach związków kobaltowych. A. Werner, (*Liebigs Annal.* 386, 1—272). Naokoło atomu centralnego 6 grup ulokowanych być może symetrycznie w przestrzeni w trojaki sposób: w płaszczyźnie, na podstawie układu pryzmatycznego i ośmiościennego. W złożonych rodnikach BCo_4 , wszelkie stanowiska są równoważnościowe w trzech tych układach; stale tworzy się jeden jedyny rodnik złożony, skonstruowany identycznie pod względem strukturalnym i przestrzennym. Doświadczenie wykazało, że żadne z licznych, zbadanych dotychczas połączeń tej kategorii, nie upoważnia do przypuszczenia o istnieniu izomerów, spowodowanych różnym ugrupowaniem B. Należy więc wnioskować, że wszelkie punkty koordynacyjne Co są sobie równe. Doświadczenie dokonane zostało na podstawie wszelkich możliwości ugrupowania przestrzennego; ugrupowanie asymetryczne jest wykluczone. Złożone rodniki B_2Co_4 istnieć mogą zarówno w płaszczyźnie, jak i w układzie pryzmatycznym w 3 odmianach, zależnie od wzajemnego ugrupowania grup B; w układzie oktaedrycznym upatrywać możemy tylko 2 takie odmiany. W celu wyjaśnienia, jak się rzecz ma w rzeczywistości, wykonano szereg prób; wszystkie dotychczas zbadane typy związków (27), otrzymano tylko w 2 stereozomerycznych szeregach; nie wskazywało na istnienie 3 takich odmian. Na tej podstawie wnioskować można, że 6 grup umieszczonych jest naokoło atomu Co w myśl układu oktaedrycznego. Ze schematu oktaedrycznego wypływa również, że izomery posiadają układ związków *cis* i *trans*; i tę przesłankę udało się za pomocą doświadczenia stwierdzić. Z pośród geometrycznie izomerycznych związków tylko grupy *cis* są w stanie przyjąć bezpośredni udział w zamykaniu się pierścienia. Rozmaite stereozomeryczne związki kobaltowe o wzorze $(Co_4B_2)_x$ zamieniono na związki, w których obie grupy B zastąpione są grupą pierścieniową; okazało się przytem, że każdorazowo ze stereozomerów otrzymywano związki identyczne. Wypływa z faktu tego wniosek, że tylko jedno z obu możliwych ugrupowań przestrzennych dwu grup X w $(X_2Co)_2$ nadaje się do utworzenia związku pierścieniowego, nasycając odpowiednią grupę dwuwartościową.

Werner oznaczał stanowiska przestrzenne grup poszczególnych w związkach stereozomerycznych, badanych przez się, i posługiwał się przytem metodą, czerpaną z metod chemji organicznej; badał on następnie charakter grup poszczególnych w zwią-

zkach tych; badał zależność, zachodzącą pomiędzy rozpuszczalnością soli kobaltiakowych, a ich budową; badał reakcje intramolekularne soli tych; analizował ich własności poszczególne, słowem opisał rezultat pracy swej na tem polu, wgłębiając się w różne szczegóły, wyjaśniające własności związków, do opisywanej przez się kategorii związków należących, i prawa, jakim one podlegają. Praca Wenera zajmuje w oryginale 272 stronie druku; krótkie zaś streszczenie w czasopiśmie *Chemisch. Centralblatt* (1912 r., t. I. str. 1181, obejmuje stronie 21 interesujących się więc pracą tą odsyłamy bądź do oryginału lub do szczegółowego streszczenia. Dodamy tylko, że dużo miejsca poświęcono opisowi przetworów, przy tej okazji otrzymanych. Ustalono też prawo, rozciągnięte w następstwie i na chemję organiczną, którego mocą miejsce, w którym umieszcza się grupa, podstawiająca, niezależnem jest od miejsca, które zajmowała poprzednio grupa podstawowa, lecz od maksymalnego kierunku działania siły przyciągającej, wywidywanej przez atom centralny. e.

Chemia organiczna.

Sulfurowanie β -nitronaftaliny. H. Kuppeler. (*Ber. d. Deutsch. chem. Ges.* 45, 633). Na skutek sulfurowania na zimno β -nitronaftaliny dymiącym kwasem siarkowym, otrzymujemy dwa kwasy monosulfonowe, które wyosobnić musimy za pośrednictwem ich soli sodowych i oddzielić je za pomocą krystalizacji cząsteczkowej chlorków, otrzymanych z ich soli sodowych

przez działanie PCl_5 . Okazało się, że w 2-nitronaftalinie grupa sulfonowa znajduje się częściowo na stanowisku 5, częściowo na stanowisku 8. A więc sulfurowanie zachodzi tu zupełnie analogicznie, jak to ma miejsce z β -naftyliną. e.

Ponowne badanie nad szybkością hydrolizy cukru. Rosanow, Clark, Sibley. (*Journ. Americ. Chem. soc.* 33, 1911). R. C i S. podjęli szereg prób w celu ustalenia stałych szybko-

ści inwersji cukrowej podług wzoru $k = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{\alpha_0 - \alpha_\infty}{\alpha - \alpha_\infty}$,

przyczem α_0 i α_∞ oznaczają skręcalność początkową i końcową. Okazuje się, że stałość współczynnika szybkości hydrolizy cukru nie jest zależną od specyficznego działania cukru przemienionego, który przy prostych doświadczeniach zastępuje cukier trzcinowy. Również mniej lub więcej zastąpić można cukier trzcinowy glukozą, mannitolem lub acetonem, a pomimo to współczynnik szybkości pozostanie ten sam, jeżeli tylko stężenie wody i kwasu pozostanie bez zmiany. Współczynnik szybkości od początkowej koncentracji cukru samego jest nie zależny. Krytyka prac Armstronga i Caldwell'a, i Meyera oraz pomiary, dokonane przez R. C. i S. dowodzą, że hydroliza cukru następuje w myśl prawa działania mas i przebiega dla cukru ściśle monomolekularnie. Reakcje uboczne, które porównałyby można z hydrolizą, objawiałyby się uchylaniem od równania monomolekularnego. e.

PRZEMYSŁ i HANDEL.

(dok.). Rozpowszechnienie i użytkowanie rud chromowych.

W wielu stanach Unji północno-amerykańskiej znajdują się niebogie pokłady rudy chromowej; eksploatacja ich się opłaca w większości przypadków. Znaczenie największe pod względem handlowym miały do ostatnich czasów pokłady w Pensylwanji, Marylandzie, Karolinie Północnej, Wyomingu i Kalifornji; pierwsze miejsce wśród nich zajęły tereny w Shasta Kalifornji, chromit tamtejszy zawiera do 42,45% Cr_2O_3 ; niedawno odkryto większe pokłady mineralne w Converse w stanie Wyominga. Cała produkcja chromitu w Stanach Zjednoczonych w 1908 r. użytą została do wykładania pieców. W Kanadzie głównie produkuje chromit prowincja Quebec; na wschodzie jej tereny kopalniane rudy chromowej obejmują obszar 6000 akrów; ruda, rozsiada na tych terenach, zawiera od 23 do 27% Cr_2O_3 , po skoncentrowaniu dochodzi do 50,35% Cr_2O_3 ; nadto znaleziono rudę na terytorjum Wolfestowan w licznych miejscowościach; niektóre skazy rudy zawierały 55% Cr_2O_3 ; poza tym wiadomo o pokładach chromu na terytorjum South Ham'a, zresztą nieeksploatowanych jeszcze, i o kopalniach na terytorjum Leeds'a. W ostatnich czasach wiele obiecywały pokłady chromitu na terytorjum Boltonu. Kanada wywozi przeważną ilość rudy chromowej do Stanów Zjednoczonych. W New-foundlandzie znane są kopalnie w Bluffhead; ruda tamtejsza wykazuje od 39 do 50% Cr_2O_3 , odnaleziono też nowe pokłady w miejscowościach nad zatoką Port-au-Port i u źródeł Gander Brivers; minerały z tych miejscowości zawierają podobno niewielkie ilości platyny.

W Afryce najpoważniejszym producentem chromu dotąd jest Rodezjo południowe; produkuje jej z każdym rokiem wzrasta; w 1900 r. wynosiła ona 55485 tonn; zawartość rudy osiągała do 46,36% Cr_2O_3 ; inne kraje, jak Natal, Transwal, znacznie mniej produkują chromitu; chromit z Kroondaalu pod Rustenbergiem wykazuje różne, acz drobne ilości platyny.

Wprawdzie znaleziono również chromit, lub rudę żelazną chromonosną w wielu krajach Australji, jak w Wiktorji, w Australji Zachodniej, w Queenslandzie, w Tasmanji, w Nowej Zelandji, ale znaczenie dla handlu wszechświatowego posiadały dawniej tylko pokłady Nowo-południowej Walji i Nowej Kaledonji, a dzisiaj głównie ostatnia. Produkcja Nowo-Południowej Walji rozwijała się szczególnie do r. 1899; od tego czasu za-

częła upadać i dzisiaj już utraciła swe znaczenie, zato Nowa Kaledonja pomimo pewnego upadku i wahań w produkcji zachowuje jeszcze swe stanowisko. Ruda surowa zawiera 30 — 40% Cr_2O_3 , stężona 54,50%.

Przed wprowadzeniem na rynek handlowy, rudę surową chromową dla wzbogacenia produktu i na skutek jej różnorodnej wartości, poddają pewnej obróbce. Surowy materiał tłuką ręcznie albo miłą mechanicznie, następnie sortują; przepuszczają przez siła. Produkt mielony zawierać winien około 50% Cr_2O_3 ; zwykle rozróżniają następujące gatunki: minerał surowy N 1, 2, 3, z zawartością np. minerał z Coleraine z Kanady 51,06%, 45,26%, 40,12% Cr_2O_3 , minerał stężony z 53,61%, odpadki z 2,86%—1,57%.

Cena chromitu w ostatnich 50 latach spadła znacznie; podług Bulletin of Imperial Institute z r. 1910, wynosiła ona w 1909 r. w portach angielskich za tonnę produktu pierwszej marki z 50% Cr_2O_3 45 szylingów, za każdy następny procent i sz. 6 p.

Od niedawna surowy chromit zyskał zastosowanie do wykładania wnętrza pieców; nadaje się do tego osobliwie chromit z zawartością 8% krzemionki: W tym celu mielony minerał formuje się w brykiety z dodatkiem smoły, wapna, bauksytu lub kaolinu. Brykiety takie z powodu swego charakteru obojętnego mają przewagę nad zwykłymi ceglami kwaśnymi lub krzemionkowymi; używają ją do pieców, w fabrykacji sody, w produkcji, miedzi, antymonu, stali. Wadą brykietów chromitowych jest wysoka cena ich; dwukrotnie przewyższa ona cenę brykietów magnezjowych. Główne pole zastosowania chromitu jest fabrykacja chromianów i farb chromowych; materiał używany tutaj, musi mieć co najmniej 48% Cr_2O_3 . Dwuchromian potasu używa się do wyrobu żółtej chromowej i oranżu chromowego; obydwie te barwniki mają zastosowanie w drukarstwie perkalkików, w procesie bielienia oleju palmowego, roztwarzania indyjskiego błękitu, przyrządzania ceramicznych zieleni. Sam tlenek chromowy jest doskonałym pigmentem zielonym. Znane jest stosowanie soli, jak siarczanu alunu chromowego w różnych procesach garbowania skór. Wreszcie doniosłe znaczenie zdobyły sobie stopy chromu, tak ferrochrom, wytwarzany najczęściej w piecach elektrycznych, który wchodzi w skład stali potrójnych, (żelazo, węgiel, chrom) lub poczwórnej (żelazo, węgiel, chrom, nikiel,

mangan, molibden lub wolfram); stal chromowa jest nadzwyczaj twarda i wytrzymała.

Na zakończenie przytoczę nieco dat statystycznych, dotyczących produkcji w różnych krajach; czerpię je z wspomnianego już Bulletin of Imperial Institute; obok liczb produkcji w tonach, podaję średnią zawartość Cr_2O_3 w handlowym produkcie:

	Rok.	Produkcja w tonach.	Średnia zawartość Cr_2O_3 .
Bośnia	1908	500	—
Grecja	1908	4950	—
Rosja	1907	26357	55.75%—49.49%.
Azja Mniejsza	1907	28860	60.14 —56.80.
Indje	1909	9398	—
Japonia	1908	2204	—
Stany Zjednoczone	1908	365	57.20%—42.45%.
Kanada	1908	6555	50.35%—42.95%.
Rodezja południowa	1909	26140	46.36%.
Nowa południowa Walja	1907	30	—
Nowa Kaledonia	1909	32006	54.50% h.

WIADOMOŚCI DROBNE.

Bilans Pabianickiego Towarzystwa przemysłu chemicznego. Od 1 lipca 1910 roku do 30 czerwca 1911 r. towarzystwo osiągnęło 131,133 rb. zysku, z którego odliczono: na umorzenia 64,298 rb., na dywidendę 56,250 rb. (7 i pół proc.), na fundusz zapomogowy 10,000 rb. Stan czynny bilansu w dniu zamknięcia rachunków wynosił 2,844,329 rb.; stan bierny bilansu obejmował pozycje następujące: kapitał zakładowy 750 000 rb., kapitał zapasowy 58,382 rb., fundusz umorzeniowy 430,529 rb., fundusz zapomogowy 20,600 rb., depozytowy 100,000 rb., dywidenda bieżąca 56,250 rb., wierzyciele 1,426,248 rb., pozostałość zysku 2,220 rb.

Przemysł papierniczy w Austrii. *La Paptr.* Nr. 15 donosi, że Austria posiadała w 1910 r. 160 papierni, 98 fabr. tektury, 43 fabr. celulozy, 3 fabryki celulozy słomowej, 292 fabryki masy drzewnej. Fabryki te pracowały na 242 maszynach sitowych ciągłych, 720 maszynach cylindrowych (tekturówki) i 755 defibrerach.

Papiery wyprodukowano około	24,000	tys. pud.
Tektury	2,480	" "
" drzewnej, bronz. i białej	4,800	" "
Masy drzewnej	9,960	" "
Celulozy	16,192	" "

Ekspedycje do Syberji północno-wschodniej podjął komitet geologiczny, w strony, dotychczas jeszcze nie badane zupełnie. Między innymi chodzi o zbadanie pokładów srebra i ołowiu nad zatoką Olsk. Ekspedycja rozporządza kredytem 230,000 rb.

Węgiel w Królestwie Polskiem. Węgla kamiennego w kopalniach Królestwa Polskiego, jak wykazują prowadzone obliczenia, wydobyto w styczniu b. r. 5,455,538 centnarów metrycznych. Produkcja tegoroczna w styczniu przewyższa produkcję styczniową w roku ubiegłym o przeszło 262,000 centnarów metrycznych.

Cukru wywieziono przez komory rosyjskie od 1 września 1911 do 25 lutego r. b. 13,997,435 pudów mączki (w r. ub. 5,762,846), oraz 2,022,712 rafinady (w r. ub. 2,124,533).

Rudy żelaznej w Królestwie Polskiem wydobyto w lutym r. b. 2,403,000 pudów, wobec 1,867,000 pudów, wydobytych w lutym r. z.

Export rudy manganowej przez Batum w r. 1911 jak podaje „Kaukaz“ jeszcze nigdy dotąd nie osiągnął takiej wysokości, jak w roku ubiegłym. Wywieziono mianowicie w r. 1911 wogóle 8012497 pudów rudy, podczas gdy w r. 1907 wy-

wieziono 1900000 pudów; w 1908 1240000 p.; w 1909 1931000 p.; w 1910 2662000 p.

Przy tak nadmiernie podniesionym wywozie dają się odczuć braki przystani w Batumie, szczególnie jej niedostateczna długość i mała ilość miejsc składowych.

Dywidendy. Tow. Akc. J. John osiągnęło w 1910/11 r. 306,787 rb. zysku, z czego wypłacono dywidendy 144,500 rb. Kapitał zakładowy wynosi 1,700,000 rb.

Kijowska rafinerja cukru osiągnęła w r. 1910/11 zysku 293,657 rb.; wypłacono dywidendy 220,000 rb.; kapitał zakładowy wynosi 2,200,000 rb.

Akc. Tow. francuskie, metalurgiczne „Ural — Wołyń“ osiągnęło w r. 1910/11 zysku 1,108,601 rb.; dywidendy wypłacono 188,086 rb.; kapitał zakładowy wynosi 2,812,500 rb.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

Zjazd chemików technologów polskich w Krakowie. W myśl uchwały stałej delegacji z d. 10 kwietnia r. 1911 i 8 stycznia r. 1912, VI zjazd techników polskich, który się odbył w Krakowie w czasie między 12 a 16 września r. b., został podzielony na samoistne grupy zawodowe. Komitet grupy VI o jej zjazdu chemików techników zwraca się do kolegów z usilną prośbą o wzięcie udziału w zjeździe, jak również o nadesłanie wniosków i zgłoszeń na odczyty. Termin do zgłaszania odczytów i podania tematów ustanowiony został do końca czerwca r. bież.

Wszelkich wyjaśnień udziela sekretarz komitetu ściślejszego zjazdu chemików-technologów i prof. dr. Andrzej Krzemecki, Kraków, Gołębia 20.

W fabryce „Strem“ w Strzemieszycach wybuchła w d. 27 b. m. w wielkiej kadzi benzyna. Wybuch zniszczył prawie zupełnie budynek fabryczny i maszyny, a i sąsiednie zabudowania fabryczne silnie ucierpiały. 3 robotników zginęło i kilku jest ciężko oparzonych.

Wybuch w fabryce dynamitu w Neumarkt pod Regensburgiem nastąpił w d. 2 b. m. Zabudowania zniszczone. Chemik ma oderwane obydwie ręce. Kilkunastu robotników ciężko rannych.

Fabrykę chemiczną pod firmą „Oliwa“, zakładają w Łodzi pp. Szper i A. Libiszewski. Fabryka wyrabiać ma oleje do maszyn, smary itp. preparaty.

Fabryka papieru czerpanego „Dąbrowica“, założona pod Szczekocinami, w pobliżu stacji Sędziszów, została uruchomiona.

Nowa fabryka kwasu winowego. P. Duchowski z Sosnowie, otrzymał pozwolenie na założenie fabryki kwasu winowego. Fabryka stanie w Starym Sosnowcu.

Pokłady soli czerwonej znaleziono we wsi Krucowczyzna, pow. słuckiego, gubernii mińskiej. Takież pokłady znaleziono i w sąsiedniej wiosce Capry. W Kocielnicach zaś, w pow. pociejkowskim, natrafiono przy kopaniu studni na rudę żelazną.

Jeszcze jedna fabrykę sztucznego jedwabiu projektuje wybudować grono kapitalistów francuskich w okolicach Grodziska. Toczą się podobno już układy o nabycie potrzebnych pod fabrykę gruntów.

Farbiarnia mechaniczna nowa ma powstać w Radogoszczu przy ul. Zgierskiej 116. Właścicielem jest p. St. Kazimierski.

Fabryka oleju i młyn amerykański p. f. „J. D. Potoka synowie“ w Małobądzu, przekształcona została na Tow. akc.

Projektowane jest założenie fabryki cementu we wschodniej Galicji. Konsorejum, które się tym projektem zajmuje, a do którego należy również i lwowska filia c. k. uprzyw. austr. Zakładu kredytowego dla h. i p., nabyło już w tym celu znaczny teren z odpowiednim materiałem surowym w pobliżu Złoczowa.