

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. Goldsobla i D-r. St. Tarczyńskiego.

Zarys analizy jakościowej środków apreterskich.

Badanie przetworów apreterskich należy do bardzo ważnych, a jednak trudniejszych zadań praktyki chemicznej przemysłu włókiennego. W żadnej innej dziedzinie nie potrzeba może tyle doświadczenia i znajomości środowiska, a nawet sprytu, co w dziedzinie apretury, zwłaszcza w tych wypadkach, gdy mamy do czynienia z badaniem mieszanin złożonych lub gotowych tkanin z apreturą chemiczną. W wielu wypadkach jest wprost niemożliwym wykazanie istotnego stanu rzeczy dlatego, iż poszczególne składniki ulegają w mieszaninie przeobrażeniom chemicznym lub też wykazują identyczne własności chemiczne.

Z tych powodów analiza środków apreterskich jest do pewnego stopnia specjalnością, którą ująć można w pewną całość, jakkolwiek trudno jest nadać jej kierunek systematyczny z powodu wielkiej różnorodności stosowanych w apreturze związków chemicznych. W dalszym ciągu postaramy się zwięźle lecz praktycznie rzecz tę przedstawić.

Wszystkie środki apreterskie podzielić można przede wszystkim na nieorganiczne i organiczne. Pierwsze służą przeważnie do wypełniania i obciążania towarów, a wykrywanie i oznaczanie ich nie następuje wielkich trudności i odbywa się podług ogólnych zasad analizy nieorganicznej. Dlatego nie będziemy się niemi zajmowali.

Inaczej rzecz ma się ze środkami pochodzenia organicznego. Spotykamy tutaj ciała z różnych gromad związków chemicznych, a więc zarówno węglowodany, jak ciała białkowe, tłuszcze, jak i węglowodory.

Zależnie od własności fizycznych, lub od rodzaju zastosowania w apreturze, ciała powyższe podzielić można w następujący sposób:

1. Środki do gumowania (klejenia i usztywniania), do których należą: różne odmiany krochmalu i mąki, dekstryny, gumy roślinne, słuzy roślinne, cukry (glukoza—syrop kartoflany, cukier przemieniony—melasa odbarwiona), klej zwierzęcy (rybi i stolarski), ciała białkowe (albumina, kazeina, gluten mąki, diastaza).

2. Środki do zwiększania i udelikatniania: oleje i tłuszcze roślinne i zwierzęce, woski, żywice, gliceryna, mydła i różne przetwory tłuszczowe, parafina i niekiedy oleje mineralne.

3. Środki obciążające: ciała mineralne ciężkie i hygroskopijne, zwykle stosowane w mieszaninie z wyżej wymienionymi organicznymi.

Widzimy zatem, że zarówno apreter-praktyk, jak i dostawca gotowych przetworów apreterskich mają do rozporządzenia ogromną ilość ciał prostych, będących w rzeczywistości podstawą wszystkich obecnych przetworów rzuconych na rynek i poleconych do apretury i szlichtowania.

Mimo to wszakże, że natura tych ciał jest dobrze znaną, badanie takich mieszanin przekracza nieraz możliwość nie tylko ich oznaczenia ilościowego, ale nawet wykrycia jakościowego, a zawsze wymaga ze strony badającego dużej kompetencji i wprawy.

Jeżeli nawet zgrupujemy wszystkie środki na główne gromady chemiczne, jak niżej, to mimo łatwości stwierdzenia, z ciałami której gromady mamy do czynienia, nie zyskamy przez to wiele, gdy potrzeba ściśle wskazać rodzaje obecnych ciał chemicznych. Mimo tego wszakże zgrupujmy te ciała podług ich własności naturalnych i wskażmy reakcje poszczególnych gromad.

Gromada I — węglowodany.

1. Krochmal (kartoflany, pszenny, ryżowy, kukurydzowy, żytni, mąka żytnia i pszenna), krochmale rozpuszczalne.

2. Dekstryny jasne, żółte i ciemne.

3. Cukier (glukoza—syrop kartoflany), cukier przemieniony (melasa odbarwiona).

4. Gummy roślinne (guma arabska, g. tragankowa).

5. Słuzy roślinne (karragen, narżyna, siemie lnia-
ne, salep).

Jako odczynnik zasadniczy tej gromady służyć może roztwór Fehlinga. Przy dłuższym gotowaniu z 2 i 3 daje on żółto-czerwony osad. 1, 2, 4 i 5 redukują roztwór Fehlinga dopiero po inwersji: badaną próbkę zadajemy 15cm³ kwasu solnego, rozcieńczamy do 200 i ogrzewamy w ciągu 2 godzin z odwróconą chłodnicą. Po ostygnięciu i zobojętnieniu ługiem próbkę roztworu gotujemy z odczynnikiem Fehlinga.

Alkohol strąca przy mocnym nasyceniu wszystkie węglowodany (ale także i ciała białkowe) z roztworów. Z otrzymanym osadem wykonać można próbę Fehlinga.

Przy spalaniu węglowodany wydzielają zapach palącego się chleba i dają obfitą, porowatą masę węgla trudno spalającego się.

Gromada II — ciała białkowe.

1. Albumina (z surowicy krwi i jaj). 2. Kazeina.
3. Klej zwierzęcy (stolarski, rybi i roślinny—gluten mączny). 4. Diastaza (maleinit, unomalt, diastafor).

Do wykrywania służą ogólne reakcje ciał białkowych, a zwłaszcza reakcja biuretowa: ogrzewanie z mocnym ługiem, po ostygnięciu dodatek nieznacznej ilości roztworu siarczanu miedzi. W obecności ciał białkowych fioletowo-czerwone zabarwienie.

Przy spalaniu wszystkie ciała białkowe wydzielają wielce charakterystyczny i znany zapach spalonych piór lub włosów.

Gromada III — tłuszcze.

1. Oleje roślinne. 2. Tłuszcze roślinne stałe. 3. Tłuszcze zwierzęce. 4. Woski. 5. Żywice. 6. Przetwory tłuszczowe (oleje tureckie, mydła, oleina). 7. Gliceryna.

Obecność tłuszczów wykazać najłatwiej przez otrzymanie takowych in corpore, co skutecznie można przez wyklócenie badanej próby z eterem wprost lub po uprzednim zagotowaniu z kwasem solnym (w celu rozłożenia mydeł). Po odparowaniu wyciągu eterowego pozostaje masa tłuszczowa całkowicie zmydlająca się przy ogrzewaniu z ługiem alkoholowym, a następnie zupełnie klarownie rozpuszczalna w wodzie dest. Tylko w obecności wosków i węglowodorów masa tłuszczowa zmydla się niezupełnie, a roztwór mydlany z wodą daje mleczną zawiesinę.

Gliceryny poszukujemy osobno.

Gromada IV — węglowodory.

1. Parafina i cerezyna. 2. Oleje mineralne.

Masa tłuszczowa otrzymana po wyklóceniu próby z eterem i odparowaniu tego ostatniego zupełnie nie zmydla się ługiem alkoholowym. Parafina i cerezyna wydzielają się po ostygnięciu w postaci twardej masy. Oleje mineralne pozostają płynne i dają reakcję Schultz'a: jako odczynnik służy 2—3%-wy roztwór technicznego (nie czystego!) kwasu pikrynowego w benzolu. Równe ilości badanego oleju i odczynnika w obecności oleju mineralnego dają mieszaninę zabarwioną na kolor czerwony.

Gromada V — ciała mineralne.

Najpospoliciej stosowane są związki następujące: siarczany i chlorek magnezu, krzemiany magnezu (talk), siarczany sodu, chlorek sodu, krzemiany sodu, octan sodu, boraks, siarczany glinu, alun, krzemiany glinu, siarczany baru, sole amonowe i inne.

Badaną próbkę spalamy po ewentualnym odparowaniu wody i prażymy w mocnym płomieniu, aż do zniknięcia węgla. W razie trudności spalania dodać można nieco azotanu amonu. Ciała mineralne pozostają w postaci popiołu, który następnie bada się podług zasad analizy mineralnej.

Jak widzimy, wykrycie poszczególnych gromad nie jest rzeczą trudną; o wiele trudniejsze jest wykrywanie poszczególnych ciał, należących do każdej gromady, tembardziej, jeżeli w skład badanego przetworu wchodzi ciała z różnych gromad. W tych wypadkach pożądanym jest oddzielanie poszczególnych gromad, co skutecznie można w następujący sposób:

A. Oddzielanie gromady I i II od pozostałych. Próbkę badanego przetworu, możliwie zgęszczonego przez odparowanie, zadajemy alkoholem (można denaturowanym) w dużym nadmiarze. Alkohol strąca: krochmal,

dekstrynę, gumę arabską, tragakantę, słuzy roślinne i pewną część cukrów (glukozy); ponadto ciała białkowe: albuminę, kazeinę i klej. Po opadnięciu osadu i odstaniu się takowego, zlewamy ciecz, osad zaś zbieramy na sączku i przemywamy alkoholem, potem eterem.

Osad służy do badań na poszczególne węglowodany i ciała białkowe. Tylko cukrów poszukujemy w przesączu (po odparowaniu alkoholu) za pomocą odczynnika Fehlinga lub próby osazonowej (o czem niżej).

B. Oddzielanie gromady III i IV od pozostałych. Oddzielanie tłuszczów oraz związków pokrewnych od pozostałych przetworów apreterskich skutecznie się na zasadzie rozpuszczalności pierwszych w eterze etylowym lub naftowym.

Jeżeli obecne są tłuszcze w stanie wolnym, badany produkt wyklóconym być może z eterem wprost; jeżeli zaś obecne są mydła, należy produkt najpierw zagotować z kwasem solnym w celu rozłożenia mydeł i dopiero potem wyklócić z eterem i roztwór eterowy wyparować.

C. Oddzielanie gromady IV od pozostałych. Masę tłuszczową izolowaną poprzednio (B) zmydlamy ługiem alkoholowym na gorąco, alkohol odparowujemy i pozostałe mydło rozpuszczamy w wodzie. Jeżeli otrzymamy roztwór zupełnie klarowny—gromada IV jest nieobecna; jeżeli roztwór ma postać zawiesiny mlecznej, wyklócamy go z eterem. Węglowodory przechodzą do eteru.

D. Oddzielanie gromady V od pozostałych. Ciała mineralne izolujemy w postaci popiołu po spalaniu badanego produktu.

Badanie poszczególnych gromad.

Osad otrzymany po strąceniu alkoholem (A) badamy przez spalanie na obecność gromady II (ciał białkowych). Jeżeli te ostatnie są obecne (zapach spalonych piór), osad poddajemy badaniu bliższemu. W tym celu rozpuszczamy go w niewielkiej ilości wody.

Do roztworu przechodzą wszystkie węglowodany, kazeina i klej, pozostaje nierozpuszczalną tylko albumina oraz resztki tkanki komórkowej wodorostów śluzodajnych. Zebrany na sączku osad badamy przez spalanie lub za pomocą reakcji na ciała białkowe (reakcja Millona, ksantoproteinowa).

Przesącz badamy na klej: za pomocą reakcji biuretowej i reakcji Schmidta¹⁾. Odczynnik: 3g. molibdenianu amonu rozpuścić w 250g wody i dodać 25cm³ kwasu azotowego (c. wł. 1,20). Miesza się równe ilości badanego roztworu i odczynnika. W obecności 0,002g kleju powstaje jeszcze obfity osad; nawet przy 0,00001g kleju otrzymujemy jeszcze wyraźne zmętnienie.

Jeżeli albumina i klej są nieobecne, osad jednak zawiera ciała białkowe, należy przyjąć obecność kazeiny, która po zadaniu roztworu kwasem opada w postaci kłaczków.

(d. n.).

M. Dominikiewicz.

Barwniki siarkowe i ich zastosowanie.

(dok.)

O wiele częściej barwniki siarkowe traktuje się, w celu nadania im dodatniejszych własności, na włócznie dopiero.

Pojawieniu się na rynku barwników siarkowych w pierwszej chwili towarzyszył zachwyt; natrafiono nareszcie na barwniki tanie, łatwo barwiące, wprost ciągnące na bawełnę, a przytem nadzwyczaj trwałe. Wkrótce wszakże przyszło rozczarowanie. Produkty, dostarczane przez fabryki, barwiły nierównomiernie pod

względem mocy, barwy i odcienia; produkty te często były masami, rozpluwającymi się, obdarzonymi niemiłym zapachem, które nigdy nie dawały roztworów bez osadu; przedewszystkiem wszakże ujemną stroną nowych barwników tych była ta okoliczność, że równomiernego wyfarbowania w sztuce osiągnąć nie było można, albowiem cienkie warstwy barwników siarkowych, pokrywające powierzchnię tkaniny, w niejednakowym stopniu podle-

¹⁾ Chem. Ztg. 1910, 839.

gały utlenieniu, tak dalece, że materiałów barwionych nie można było otrzymać bez plam.

Dziś wszakże te niedogodności usunięto, i obecnie znajdującymi się w handlu barwnikami siarkowymi farbować możemy również łatwo i dobrze, jak to ma miejsce z barwnikami grup innych.

Przyczyna nierównomiernych wyfarbowań polegała głównie na niewłaściwym dawkowaniu dodatków do kąpieli barwiącej, i na niedostatecznej czystości dawniejszych produktów handlowych, które zawierały znaczne ilości soli nieorganicznych, jako to: tiosiarczan, wielosiarczan i t. p.

W celu osiągnięcia równomiernych wyfarbowań posilkują się w farbiarniach środkami mechanicznymi lub chemicznymi: — Pierwsze polegają na tem, że towar utrzymuje się w kąpieli podczas barwienia i unikamy wystawiania mocno mokrego towaru na działanie tlenu powietrza. W celu utrzymania towaru w kąpieli posilujemy się w wielu przypadkach zagiętymi drążkami, wprowadzonymi przez firmę Casella. Droga mechanicznego odprasowania zafarbowanego materiału możemy uniknąć oksydacji tlenem powietrza. Zastosowanie tych przyrządów do odprasowywania, pod postacią walców prasujących, jest charakterystycznym dla farbiarstwa barwnikami siarkowymi; każda kadź, każda maszyna do farbowania posiada jeden lub kilka walców takich, które pierwotnie w ten sposób były skonstruowane, że połowa ich zanurzona była w kąpieli; w ten sposób materiały zabarwione nie wydostawały się na powietrze w stanie zupełnie mokrym.

W miarę tego, jak poznawano stosunek dodawanych substancji do kąpieli i ich działanie, w miarę tego, jak stosować począto barwniki czystsze, urządzenie powyżej opisane zniknęło z użycia; dziś znajdują się walce prasujące na pewnej wysokości po nad poziomem kąpieli na przedniej ścianie kadzi, albowiem wiadomem się stało, że pewien nadmiar siarczku sodowego w kąpieli zapobiega utlenianiu się barwnika na krótkiej przestrzeni, jaka dzieli powierzchnię kąpieli od walców. Z tych samych względów można było ograniczyć używanie zagiętych drążków do farbowania przędzy, stosowanych dziś tylko do niektórych wrażliwych odcieni. Nieznaczny nadmiar siarczku sodowego w kąpieli czyni zbyteczną i metodę dawniejszą, polegającą na polewaniu materiałów, a szczególnie brzegów ich, podczas mijania przestrzeni, wystawionej na działanie powietrza, — wodą, zawierającą siarczek sodowy.

Proponowano też, w celu ochrony przed dopływem powietrza, zabarwione tkaniny traktować w kwaśnej kąpieli dwuwęglanem sodowym i siarczkiem sodowym, powlekając je tem samym cienką warstwą kwasu węglowego i siarkowodoru; inna propozycja zmierzała ku otoczeniu włókna zabarwionego cienką warstwą oleju roślinnego, dodawanego wprost do kąpieli. Metody te bodaj nie znalazły zastosowania zupełnie.

Środki chemiczne, dodawane do kąpieli w celu przeszkodzenia utlenieniu materiałów zabarwionych, służą do przekształcania nadmiaru znajdującego się w kąpieli siarczku sodowego na sole, nie utleniające się na powietrzu; czasami zastępują one wprost siarczek sodowy, rozpuszczając naprawdę barwnik siarkowy, lecz go nie redukując. W myśl różnych przepisów patentowych sulfowodorki potasowców (NaSH) dwu- i wielosiarczki sodowe (w przeciwstawieniu do jednosiarczku sodowego), sole trójtlenowęgłowe są w stanie rozpuszczać barwnik siarkowy; szczególnież wszakże domieszki w rodzaju soli amonowych, dwuwęglanu, alunu, octanu glinu, ługu dwusiarczynowego, a nawet wolne kwasy mineralne ułatwiają pożądany przebieg reakcji, ponieważ częściowo zobojętniają one siarczek sodowy, i tem wywołują

lepsze osadzanie się barwnika na włóknie. Sole te same przez siebie, lub w mieszaninie stanowią główną część składową znajdujących się w handlu t. zw. „wzmocniaczy“, które służą, jako domieszki do kąpieli barwiącej. Naturalnie nie można ich dodawać w ilości, powodującej strącenie barwników siarkowych; naogół wystarcza do dać taką ilość domieszki tej, aby kąpiel czuć było wyraźnie siarkowodorem, wówczas bowiem neutralizujemy nadmiar siarczku sodowego.

Słowem, istnieje cały szereg metod, umożliwiających równomierne i pozbawione plam barwienie dobrze oczyszczonymi barwnikami siarkowymi, nawet o odcieniach jasnych. Dziś barwimy barwnikami siarkowymi i wówczas, gdy rozechodzi się o artykuł masowy, tani, jak i wtedy, gdy pragniemy otrzymać barwy trwałe i odporne.

Bawniki siarkowe naogół należą do najbardziej trwałych barwników smołowych; są one odporne na wpływ światła, wody, alkaliów i kwasów, i nie zmieniają się przez dłuższe leżenie. Nie są wszakże odporne na działanie chloru. Z tego też względu niebieskie barwniki siarkowe nie są w stanie zastąpić indyga, aczkolwiek w niektórych przypadkach zamiast indyga barwią barwnikami siarkowymi.

Niektóre fabryki wprowadziły na rynek handlowy barwniki siarkowe, odporne na działanie chloru; do barwników takich należą: błękit bezpośredni immedialowy FCL, błękit bezpośredni kryogenowy G, indygo katigenowe CLGG stężone, i inne. Liczba wszakże tych, odpornych na działanie chloru, barwników siarkowych, jest tak nieznaczna, że giną one w masie zwykłych barwników siarkowych; zresztą nie można zupełnie ich odporności na działanie chloru porównać z odpornością niektórych barwników kadziowych; nb. pojęcie odporności na działanie chloru jest jeszcze bardziej względne, niż pojęcie odporności na działanie światła, trudno przeto wyrobić sobie obraz właściwy o danych tych, o ile nie podano równocześnie, w jaki sposób należy danym barwnikiem barwić.

Nader dodatnią cechą barwników siarkowych jest ich łatwa rozpuszczalność w wodzie; ujemną cechą ich jest słaba wydajność, ponieważ nie wylugowuje się nigdy barwników tych z kąpieli całkowicie; niedogodność ta wszakże obficie wynagrodzoną zostaje taniością tych barwników.

Gdy znano tylko barwniki Vidala, Cachou de Laval i produkty z nimi konkurujące, stosowano sposób nasycania barwnikiem, przebiegający w dwu fazach: materiały zanurzano we wrzący roztwór barwnika, i w ten sposób otrzymane niepozorne zielonkawe zabarwienie przekształcano w barwę właściwą drogą utlenienia przy pomocy jakiegokolwiek soli metalowej (szczególniej solami chromowemi i żelazowemi). Tą drogą otrzymywano ciemne zabarwienia o charakterystycznych odcieniach zielonkawej lub niebieskawo-czarnej czerni Vidala. Dawniej te kąpiele utralające były czynnikiem niezbędnym do wywołania zabarwień ciemnych i czarnych; dziś traktujemy również jeszcze zabarwienia na włóknie solami metalów, lecz manipulacja ta nie jest czynnikiem niezbędnym do wywołania zabarwienia ciemnego, lecz służy do nadania barwie trwałości i temu podobnych własności dodatnich.

Dziś barwimy barwnikami siarkowymi zupełnie w analogiczny sposób, jak to ma miejsce podczas barwienia innymi barwnikami; przyrządy stosowane w tym celu nie wiele różnią się od przyrządów, stosowanych podczas barwienia barwnikami niesiarkowymi.

Pierwszym warunkiem przy farbowaniu barwnikami siarkowymi jest bezwzględne unikanie części miedzia-

nych lub mosiężnych w przyrządach farbiarskich, w miejscach, podlegających zetknięciu z kąpielą barwiącą; powstawanie bowiem siarczku miedzi nieodzwrotnie prowadzi do zanieczyszczenia i zgęszczenia kąpeli barwiącej, i jest przyczyną wytworzenia się plam na materiale; drzewo, żelazo, a w pewnych przypadkach i nikiel nie są naruszane przez kąpiel siarkowo-alkaliczną, one przeto służą za materiał do wyrobu przyrządów do farbowania barwnikami siarkowymi.

Farbowanie barwnikami siarkowymi w przyrządach mechanicznych sprawiło początkowo znaczne trudności; — w skomplikowanych maszynach tych trudno było uniknąć miedzianych lub mosiężnych części; na domiar złego barwniki wówczas nie rozpuszczały się całkowicie, pozostawiając osad, który utrudniał dobre wybarwienie włókna. Dopiero w ostatnich latach, gdy otrzymywać zaczęto barwniki zupełnie czyste i gdy przyrządy, używane do farbowania barwnikami siarkowymi wyrabiać zaczęto wyłącznie z żelaza, — opanowano wszelkie trudności, i dziś barwienie takie nie jest związane ze specjalnymi niedogodnościami. Główną zaletą farbowania barwnikami siarkowymi w przyrządach mechanicznych jest możliwość ześrodkowania całkowitego procesu barwienia w przestrzeni, odciętej od powietrza; przyrządy te są w ten sposób skonstruowane, że po zafarbowaniu i ewentualnem przepłukaniu można natychmiastowo utleniać zabarwione materiały powietrzem, lub parą, zawierającą powietrze. Zależnie od istoty barwnika porusza się, a następnie usuwa się kąpiel przy pomocy pary lub ścięsnionego powietrza. Naprzykład w celu otrzymania klarownych odcieni, przy farbowaniu barwnikami immedialindonowymi, barwimy w temperaturze 30 — 60°; zastosowanie pary do usunięcia kąpeli jest przeto tu niedopuszczalnem, zarówno jak zastosowanie powietrza ścięsnionego jest niedopuszczalnem wówczas, gdy unikać należy zbyt wczesnego utlenienia; powietrze ścięsnione użyć wszakże możemy w tych przypadkach, gdy utleniający wpływ powietrza zubożony został pewnym nadmiarem siarczku sodowego.

Przy farbowaniu barwnikami siarkowymi kierujemy się naogół następującymi ogólnymi zasadami: barwić możemy na gorąco lub na zimno, w zasadzie barwi się wszakże na gorąco; zazwyczaj barwi się niemal w temperaturze wrzenia, a mianowicie zależnie od barwnika lub zależnie od pożądaných rezultatów manipulację tę dokonujemy bądź w lekko wrzącej kąpeli, bądź zgotowujemy raz jeden, umieszczamy w kąpeli towar, i podczas całkowitego procesu barwienia nie doprowadzamy ciepła więcej, lecz farbujemy w kąpeli, powoli stygnącej.

Farbowanie trwa w większości przypadków godzinę. Stosunek kąpeli waha się pomiędzy 1:20 lub do 30, i 1:5 (dla materiałów w sztukach); równomierność osiągniętych zabarwień wzrasta naturalnie w miarę długości kąpeli, podczas gdy skracanie kąpeli sprzyja całkowitemu wyczerpaniu tejże. Kąpiel otrzymuje się w myśl pewnej odmiany, następującego zasadniczego przepisu:

Barwnik siarkowy rozpuszczamy wraz z $\frac{1}{2}$ —4-krotną ilością siarczku sodowego wyłącznie w wodzie miękkiej lub zmiękzonej, a mianowicie w odpowiedniem naczyniu drewnianem lub żelaznem, dodajemy część mieszaniny, złożonej z 10% sody, 60% soli glauberskiej kalcynowanej i 30% soli kuchennej, i wlewamy w ten sposób otrzymany płyn, ew. po przez sito włosienne do wrzątku; wówczas dopiero dodajemy do kąpeli pozostałą ilość powyżej wymienionej mieszaniny soli. Kąpiel powinna posiadać 6—7° Bé dla zabarwień czarnych, lub mniej więcej 3° Bé dla odcieni niebieskich; pod żadnym pozorem kąpiel nie powinna posiadać 9° Bé, wówczas

bowiem zajęć by mogła obawa nierównomiernego barwienia.

Powyżej wspomniane sole znajdują się w zmiennych ilościach w każdej kąpeli barwników siarkowych; w niektórych przypadkach zamiast sody stosuje się ług (naprz. podczas barwienia błękitem immedialowym C, błękitem nowym i t. p.) w celu wzmożenia alkaliczności kąpeli. Niezależnie od powyższych zasadniczych domieszek do kąpeli, zastosowanie znajdują i inne domieszki, przy których pomocy w poszczególnych przypadkach osiąga się łatwiejsze wyfarbowanie, większą intensywność zabarwienia, większą równomierność tegoż i t. p. Do tego rodzaju domieszek należą olej turecki, dekstryna i glukoza, stosowane przeważnie do farbowania niebieskimi barwnikami siarkowymi. Kąpiele z barwników siarkowych nigdy nie wyczerpują się całkowicie, barwi się wskutek tego w kąpeli takiej nowe ilości materiałów lub przędzy po dodaniu nowych ilości barwnika i domieszek.

Podczas barwienia na zimno, kąpiel jeszcze w mniejszym stopniu podlega wyczerpaniu, niż to ma miejsce podczas barwienia na gorąco, natomiast osiąga się tą drogą wyfarbowania równomierniejsze.

Zabarwienia, osiągnane przy pomocy dzisiejszych barwników siarkowych, niemal każdorazowo poddawane są dalszemu traktowaniu w celu wzmocnienia odporności zabarwienia, w celu uwydatnienia danego odcienia, lub w celu ochrony włókna przed uszkodzeniem, na które jest ono podczas barwienia barwnikami siarkowymi w wysokim stopniu wystawione. Zaliczyć tu należy metody, polegające na wywoływaniu barwnika na włóknie; już pierwsze barwniki Vidala trzeba było wywoływać, nie można ich bowiem było używać do wyfarbowań bezpośrednich. Vidal posiłkował się kąpielą z siarczanów, metoda ta nie utrzymała się wszakże na długo, wkrótce bowiem się przekonano, że włókno w ten sposób preparowane kruszało prędko i traciło na swej mocy. Zastępując kwas siarkowy kwasami organicznymi i zmniejszając ilość soli, udało się w znacznym stopniu te niedogodności usunąć; dziś stosuje się niemal wyłącznie w tym celu sole miedzi, chromu, niklu, a w specjalnych przypadkach — siarczan cynku. Lecz i w ten sposób traktowane materiały bawełniane tracą część mocy swej i kruszeją, albowiem chemicznie w barwniku związana, lub doń domieszana siarka, znajdująca się po wyfarbowaniu w włóknie, z czasem utlenia się na kwas siarkowy i w ten sposób przyczynia się do osłabienia włókna.

Wskutek tego większość wyfarbowań, szczególnie wyfarbowanie czarne traktujemy środkami neutralizującymi, umieszczamy je przeto w kąpeli dodatkowej, zawierającej octany lub sode; w tym przypadku naturalnie już więcej przepłukiwać nie można, i w ten sposób w włóknie osadzają się cząstki środka neutralizującego, i kwas siarczanowy, z biegiem czasu w włóknie wytworzony w chwili powstania zostaje zubożony. Podobny skutek wywołują i, jak się zdaje, środki utleniające, które z góry utleniają siarkę na kwas siarkowy, wskutek czego przy leżeniu towaru kwas ten więcej już wytwarzać się nie jest w stanie; w takim przypadku stosujemy nadmanganian, żelazocyjanek potasowy i t. p. w roztworze alkalicznym.

Jak się zdaje, pewniejszą jest metoda octanowa, ponieważ skuteczność metody oksydacyjnej zależy w pierwszej linii od tego, czy drogą utleniania w alkalicznym roztworze faktycznie całkowita ilość siarki została utleniona.

Nie należy mylić powyżej wzmiankowanej metody oksydacyjnej, przeprowadzanej przy pomocy soli metalów,

z wytwarzaniem laków, które również powstają przy pomocy soli metalów, naprz. soli chromowych i glinowych; sole te wszakże w tym przypadku nie wywiązują żadnego działania utleniającego. Niektóre z tych laków nierozpuszczalnych posiadają nadzwyczajną trwałość; opatentowano też metodę, na której podstawie otrzymano także laki siarkowe pod postacią barwnika gotowego.

Metody, polegające na posiłkowaniu się wodą utlenioną i parą wodną, zawierającą powietrze, stały się ważnymi środkami pomocniczymi przy farbowaniu barwnikami siarkowymi; w niektórych przypadkach parowanie jest wprost niezbędne dla wywołania pożądanych odcieni; metoda ta przytem jest nader tania, i nie wywołuje niepożądanych skutków.

O wiele rzadziej stosowana jest metoda droższa — utleniania wodą utlenioną; metodę tę stosują wówczas, gdy chodzi o odcienie jasne, żywe. W niektórych przypadkach daje bardzo dobre rezultaty rozmieszczenie lub umieszczenie wilgotnego, słabo alkalicznego towaru, w lokalu ciepłym; szczególnie dobre rezultaty wydaje metoda ta, gdy nasycimy zabarwione materiały uprzednio roztworami siarczynów lub dwusiarczynów.

Związkami dwuazowymi traktuje się materiały, barwione tylko niektórymi barwnikami żółtymi i brunatnymi; wskutek tej manipulacji materiały te zyskują na żywości barwy i na odporności.

Zastosowanie barwników siarkowych jest bardzo obszerne; istnieją one w najrozmaitszych odcieniach, można je między sobą łączyć, a wreszcie służyć one mogą do zagruntowania towaru, który następnie barwimy indygiem lub czernią anilinową. Barwiąc włókno barwnikami siarkowymi, nadajemy im rolę zaprawy, na którą następnie ciągnie indygo; osiągamy przez to większą odporność barwy na tarcie. Również tą drogą osiągamy upiększenie barwnika siarkowego, zmieniając jego matowy odcień, na odcień jaskrawszy, żywszy; barwnik siarkowy służy w takich przypadkach za zaprawę dla zasadowych barwników, na trwałości wszakże zyskuje zafarbowanie takie tylko wówczas, gdy warstwa nałożonego na wierzch barwnika nie przekracza pewnej granicy; z powodu szybkiego barwienia się barwnikami zasadowymi równomierne zafarbowanie osiągamy w tym przypadku tylko wówczas, gdy kąpiel jest dostatecznie długa.

Nadzwyczaj dodatnią cechą barwników siarkowych jest fakt nie wpływania pozbawionego celulozy materiału włókiennego na możliwość stosowania barwników siarkowych. Początkowo piętrzące się trudności barwienia barwnikami siarkowymi płócien, juty, słomy i jedwabiu sztucznego, dziś szczęśliwie przewyżczone zostały. Nawet przewyżczone zostały trudności, związane z barwieniem pół-wełny i pół-jedwabiu, które obecnie bez trudności farbować możemy barwnikami siarkowymi; posiłkujemy się w tym przypadku różnymi domieszkami do kąpeli, które chronią włókno zwierzęce podczas procesu barwienia przed rozkładem pod wpływem siarczku sodowego. I dawniej już probowano umożliwić farbowanie włókien zwierzęcych barwnikami siarkowymi, metoda ku temu prowadząca była wszakże skomplikowaną i niepewną; polegała ona na obserwacji, że mocny ług w temperaturze niskiej nie narusza jedwabiu i wełny; rozpuszczano więc barwnik siarkowy w możliwie małej ilości siarczku sodowego, do roztworu wprowadzano materiał, zawierający jedwab lub wełnę, barwiono w temperaturze nie przekraczającej 40—50° w możliwie długiej kąpeli, i natychmiastowo po wyfarbowaniu przeprowadzano towar przez kąpiel z kwasu octowego w celu uniemożliwienia pęcznienia włókna zwierzęcego. Dziś, jak wspominaliśmy, stosuje się jedynie metodę, polegającą na dodawaniu do kąpeli różnych domieszek (mrów-

czany, mleczany, cukier gronony, fosforany, krzemiany, dekstryna, klej, krew, kazeina i t. p.).

Zależnie od ilości, od temperatury kąpeli, od czasu trwania procesu barwienia i t. p., poszczególne domieszki posiadają cel rozmaity: bądź otaczają one włókno, nie dopuszczając siarczku sodowego do włókna, bądź zapobiegają one barwieniu się włókna zwierzęcego, wskutek czego otrzymujemy efekty czarno- lub kolorowo białe.

Farbowanie wełny przedstawia jeszcze większe trudności, niż farbowanie jedwabiu, wełna rozcepią się bowiem całkowicie w gorących rozcieńczonych alkaliach, podczas gdy jedwab w tych warunkach tylko pęcznieje. Wskutek tego do farbowania tkanin pół-wełnianych stosujemy oprócz powyżej omawianych domieszek, środki, neutralizujące w znacznej mierze wpływ siarczku sodowego, niezbędnego do rozpuszczenia barwników siarkowych, jako to dwusiarczyn lub salmiak; bądź też stosujemy tu środki, w rodzaju szkła wodnego, lotnych substancji, olejów, siarczku węgla i węglowodorów, które otaczają włókno wełniane i chronią je przed równoczesnym zabarwieniem się. Również i wełna chromowana, lub traktowana aldehydem mrówkowym jest zabezpieczoną przed rozłożeniem zapomocą siarczku sodowego; z tego samego względu jest aldehyd mrówkowy cennym materiałem pomocniczym przy farbowaniu skóry barwnikami siarkowymi, albowiem skóra traktowana aldehydem mrówkowym również nie jest wrażliwą na działanie siarczku sodowego.

Zastosowanie barwników siarkowych do drukarstwa również wymagało przewyciężenia całego szeregu trudności, wynikających z używania siarczku sodowego do rozpuszczania barwników tych.

Jak wspominaliśmy już, stosowanie przyrządów, w których skład wchodzi części miedziane, mosiężne lub bronzowe, jest niedopuszczalne wówczas, gdy kąpiel zawiera choćby ślady siarczków potasowców, albowiem siarczki te rozkładają się natychmiast, tworząc siarczki miedzi. Należało przeto bądź zastąpić jedynie dziś używane walce bronzowe walcami, zrobionymi z innego materiału, bądź też zastąpić siarczek sodowy innym rozpuszczalnikiem dla barwników siarkowych. Jak się okazało, obie drogi prowadzą do celu.

Nim wszakże omówimy obie te drogi, skreślimy w kilku słowach przebieg reakcji, jakie podczas procesu drukowania zachodzą.

Przy farbowaniu barwnikami siarkowymi, przechodzą one pod wpływem siarczku sodowego na związki leuko, które przenikają na włókno, i tam pod wpływem powietrza lub innych środków utleniających opadają pod postacią nierozpuszczalnego dwusiarczku barwnika. W druku natomiast używaną jest pasta, zawierająca odrazu barwnik pod tą nierozpuszczalną postacią; barwnik pod tą postacią z włóknem się nie łączy, przy płókanu przeto mógłby być zmyty. Dlatego też należy do pasty dodawać środków redukujących, pastę nadrukować, a następnie dbać o to, aby proces redukcji na związek leuko nastąpił w cieple, w przestrzeni, pozbawionej powietrza; wówczas włókno nasyci się tym związkiem leuko, w miejscach nadrukowanych, i następnie już barwę wywołać możemy na włóknie, utleniając związek leuko naprzykład parami, zawierającymi powietrze.

W praktyce zastąpiono w drukarstwie barwnikami siarkowymi walce bronzowe walcami z niklu, drzewa lub z gumy twardej, szerszej wszakże walce takie stosowane nie są, albowiem do wszelkich innych barwników, których w sumie jest o wiele więcej, niż barwników siarkowych, używa się wyłącznie walców bronzowych; nie-

praktycznie byłoby zaś stosować dwa gatunki walców: dla barwników siarkowych i dla pozostałych barwników.

O wiele częściej używana jest druga metoda, polegająca na tem, aby tak spreparować farbę drukarską, by ona nie czerniła walców. Z pośród wielu patentów, do tego celu zmierzających, na mniejszą uwagę zasługują te, które wykluczają w zupełności siarczek sodowy, zastępując go cukrem gronowym, silnie redukującym w alkalicznym środowisku, pyłem cynkowym, dekstryną i t. p.; siarczek sodowy jest niemal niezastąpiony wskutek swego równomiernego działania. Z tego też powodu nie znalazły szerszego zastosowania i inne środki, zastępujące siarczek sodowy, jako to ester ksantogenowy skrobi, który posiada zdolność rozpuszczania barwników siarkowych i utrwala ich chemicznie na włóknie.

Obszerniejsze zastosowanie posiadają metody, proponowane już przez Vidala, ulepszone wszakże w ostatnich czasach; metody te polegają na przekształceniu barwników siarkowych przy pomocy siarczynów, dwusiarczynów lub bezwodnika siarkawego — na rozpuszczalne tiosulfoniany, i na nasycaniu nimi lokalnie włókna. Najdonioślejszymi wszakże metodami stały się te, które nie wykluczają siarczku sodowego, lecz ukrywają jego cechę chemiczną podczas procesu drukowania, wywiązując ją dopiero podczas parowania, a więc po wydrukowaniu. Gdy na przykład dodamy do farby drukarskiej w temperaturze niskiej ługu sodowego i siarki, i na zimno mieszaninę tę nadrukujemy, wówczas wydzielają się zaledwie ślady siarczku potasowego, w parze wszakże ilościowo ze swych części składowych wytwarza się siarczek sodowy, który barwnik redukuje. Również zubożniają działanie siarczku sodowego podczas druku — łatwo rozceipające się na ciepło połączenia siarczku sodowego z aldehydem mrówkowym, lub mieszaniny ich z hydrosiarczynem.

Na wzmiankę zasługuje ciekawa metoda, polegająca na wiązaniu przez barwniki siarkowe pewnej ilości siarczku sodowego, tak jak to zachodzi z wodą krystalizacyjną; siarczek sodowy jest tam do tego stopnia związany, że wykryć go nie możemy, a farba drukarska, otrzymana tą drogą, walców nie czerni.

We wszystkich wyszczególnionych tu przypadkach należy stosować barwniki, specjalnie przeznaczone dla drukarstwa, i zupełnie pozbawione soli nieorganicznych, szczególnie zawierających siarkę, a zarówno siarki samej, albowiem tylko wówczas uniknąć możemy działań ubocznych podczas drukowania i parowania. Takimi barwnikami „drukarskimi“, pozbawionymi siarki, siarczku sodowego, wielosiarczków, tiosiarczanu i t. p., możemy drukować podług specjalnych przepisów przy pomocy walców brązowych; innymi barwnikami zaś drukować można tylko przy pomocy walców gumowych lub niklowych.

Specyalne efekty drukarskie, polegające na właściwości bawełny merceryzowanej, wchłaniania znacznie większych ilości barwników siarkowych, niż to ma miejsce z bawełną nie merceryzowaną, — osiąga się w sposób zwykły: najpierw drukuje się i po słabem parowaniu merceryzuje się lub też drukuje się mocnym ługiem i następnie farbuje. Ostatni sposób jest właściwie metodą „rezerwową“, t. j. wytwarza się tą drogą miejsca, w różnym stopniu zdolne wchłaniać barwnik.

Właściwe metody rezerwowe opierają się na rezerwującym działaniu niektórych soli, które z barwnikami siarkowymi dają nierozpuszczalne laki, dające się później zmyć, i w ten sposób chronią nadrukowane miejsca przed wpływem roztworu barwnika. W pierwszej linii stosuje się w tym celu sole cynkowe, stosowane są wszakże i sole antymonowe, manganowe, ołowio-

nikłowe, glinowe i chromowe. Pastą rezerwową drukujemy, barwimy w normalnej kąpieli siarkowej i zmywamy utworzone laki, pod którymi pokazuje się włókno niezabarwione; otrzymujemy więc białe miejsca na zabarwionem tle. W nowszych czasach zapoznano się też z metodami, opierającymi się na rezerwującej własności niektórych kwasów organicznych, naprz. kwasu mlekowego, lub niektórych aromatycznych związków nitrowych; bawełna nadrukowana temi substancjami zatracą zdolność wchłaniania barwników siarkowych. Również i koloidy zwierzęce strącają barwniki siarkowe z ich roztworów. Gdy nadrukujemy klejem i zafarbujemy barwnikami siarkowymi, to zadrukowane miejsca, zawierające barwnik strącony, lecz nie wsiąknięty w włókno, zmyć możemy i otrzymujemy rezerwy białe.

Nie należy mylić metody tej z metodą farbowania lub drukowania, w myśl której koloidy zwierzęce zamieniają się przy pomocy aldehydu mrówkowego na związki, umożliwiające barwnikom siarkowym podczas procesu barwienia wsiąkanie we włókno tak, że przy następnem parowaniu barwnik ten umacnia się na włóknie przy pomocy związków tych i zmyć się nie daje. Wreszcie można niedopuszczyć do przenikania barwnika siarkowego, umieszczając w danem miejscu wosk.

W celu otrzymania rezerw kolorowych do powyżej wspomnianej pasty rezerwowej z soli dodajemy roztwory dwuazowe, nadające się do wytwarzania barwników azowych, na przykład diazo-p, lub m-nitroanilinę dla barwy czerwonej lub pomarańczowej. Gdy nadrukujemy pastę taką na tkaninę, nasyconą naftolem, i po wywołaniu barwnika azowego zabarwimy barwnikiem siarkowym, najlepiej wobec glukozy i ługu, zamiast siarczku sodowego, wówczas otrzymamy efekty barwne na tle, zabarwionem barwnikiem siarkowym.

Trudniejszą znacznie czynnością jest otrzymywanie wywabów na tkaninie, zabarwionej barwnikami siarkowymi. Barwniki siarkowe są, jak wiadomo, bardzo odporne, trudno przeto wywabić je z włókna, nie naruszając tegoż przy tej okazji. Coprawda w wielu przypadkach można barwniki siarkowe na włóknie zredukować, ale pod tą postacią usunąć ich z włókna nie można; zadawalające rezultaty daje podobno tylko metoda Battegai-Heilmanna-Casselli, polegająca na manipulowaniu redukującą pastą hydrosiarczyno-glicerynową. Dla najbardziej odpornych barwników, które wywabiane być mogą i w mniej jasnych odcieniach, wchodzi tu w grę wywabienie utleniające, a w pierwszej linii wywab chloranowy. Zastosowanie i tych wywabów jest ograniczonym, albo wywabiać się tą drogą dają tylko zabarwienia niezbyt ciemne; nb. bez zachowania pewnych szczegółów i tą drogą białych wywabów otrzymać nie jesteśmy w stanie; często tworzą się równocześnie barwne produkty utlenienia, i trudno jest uniknąć osłabienia włókna wskutek tworzenia się oksycelulozy; często też cierpią na stosowaniu metody tej inne części barwne tkaniny, albowiem ten proces wywabienia zachodzi wobec wydzielenia się chloru i tlenku chloru. Zadawalające rezultaty osiąga się przy stosowaniu na przykład chloranu glinowego; dodajemy do pasty wywabowej sole żelaza, gdy pragniemy otrzymać efekty czysto białe, albowiem również wytwarzający się błękit pruski pokrywa żółtawy odcień tła wywabowego.

Barwniki siarkowe można też wywoływać na włóknie. W tym celu nasycamy tkaninę częściami składowymi normalnego stopu, parujemy mocno i w ten sposób otrzymujemy lepiej lub gorzej zabarwioną tkaninę. Metoda ta nie posiada wszakże praktycznego zastosowania, albowiem w tych warunkach barwnik wytwarza się nie-

równomiernie i nie daje równomiernych i czystych zabarowań.

Gdy retrospektywnie przyjrzymy się rozwojowi barwników siarkowych, to zadziwiać musi ogrom pracy, jaką w ciągu tych 15 lat, jakie upłynęły od chwili pojawienia się pierwszego barwnika siarkowego, dokonano.

Świadectwem tego jest 500 patentów, omawiających otrzymywanie barwników siarkowych, i 150 patentów, dotyczących zastosowania barwników tych. Jest to już zdobycz, która trwała podwalinę pod daną gałąź chemii i przemysłu chemicznego nam dała.

Dr. St. Weil.

O powstaniu i budowie ultramaryny *).

(O różnych zabarwieniach nadawanych przez siarkę).

Początkowo znanymi były 3 wypadki zabarwień, wywołanych przez siarkę; były niemi: błękitno zabarwiona siarka Wöhler'a, błękitny kwas siarkowy Buchholz'a i teoretyczna błękitna modyfikacja siarki Knapp'a, którą ten ostatni uważał za przyczynę błękitnego zabarwienia ultramaryny.

Teoria Knapp'a miałyby ogromne znaczenie dla rozwoju chemii teoretycznej i prawdopodobnie uczyniłyby zbytęcznymi wszystkie dalsze badania nad budową ultramaryny, gdyby nie była opartą na błędnych syntezach czarnej i błękitnej modyfikacji siarki.

Błękitne zabarwienie, spowodowane obecnością siarki Wöhler'a było już znane oddawna, dotychczas jednak nikt nie skonstatował, że chodzi tu o błękitną modyfikację siarki. Badania W. v. Gintla, sen. z Pragi oraz J. Hoffmann'a z Wiednia pozwoliły jedynie określić warunki, w jakich siarka Wöhler'a powstaje, a mianowicie obecność zmieszanego z wielosiarczkami siarkowodoru w skoncentrowanym roztworze wodnym oraz umiarkowanie stężonego roztworu chlorku żelaza. Prawdopodobnie tworzy się tu połączenie siarki z tlenem i żelazem, które bezzwłocznie z wydzieleniem siarki opada, przyjmując pozór siarki błękitnej.

Badania R. Weber'a nad kwasem siarkowym Buchholz'a, otrzymywanym przez rozpuszczanie siarki w dymiącym kwasie siarkowym, pozwoliły wyizolować S_2O_3 , który to tlenek rozpuszczając się daje podobno błękitne zabarwienie.

Studia, przedsięwzięte przez Knapp'a¹⁾ łącznie z Fr. Ebell'em, doprowadziły go do wniosku, że budowa ultramaryny nie odgrywa pierwszorzędnej roli przy jej zabarwieniu; przyczynę błękitnej barwy ultramaryny przypisuje on obecności specjalnej modyfikacji siarki, którą powstaje w granicach pewnych ściśle określonych temperatur.

Długoletnie studia autora nad zabarwieniami, wywołanymi przez siarkę lub jej połączenia, wykazały, że chodzi tu głównie o procesy rozpuszczania, którym towarzyszy błękitne zabarwienie.

Co się tyczy glinowo-krzemowych ultramaryn, które oprócz tlenowych połączeń siarki jeszcze składniki Na_2O, Al_2O_3, SiO_2 i S zawierają, to znaleziono, że SiO_2 może być w nich częściowo przez B_2O_3 zastąpione bez zmiany w zabarwieniu ultramaryny. Zupełne wyeliminowanie SiO_2 nie pozwala na wytworzenie ultramaryny, podczas gdy całkowita substytucja SiO_2 przez B_2O_3 sprzyja powstaniu jej błękitnego zabarwienia.

Stąd można wnosić, że kwas krzemowy w ultramarynie może być zastąpionym przez kwas borowy.

Stwierdzonem zostało przez Guckelberg'a, że istota syntezy ultramaryny polega nie na występowaniu faz, przez jakie przechodzić mogą związki siarkowe lub tleno-siarkowe, lecz na stopniowem, a statecznem usuwaniu sodu. Otrzymujemy ultramarynę ze stopu Na_2S i B_2O_3 o składzie $Na_2B_4O_7$, przyczem w procesie tym wyróżnić możemy 3 fazy. Początkowo zależnie od

czasu trwania i wysokości stosowanej temperatury stop będzie posiadał barwę żółtą, brunatną aż do czarno-brunatnej. Później przy zastosowaniu środków, eliminujących sód na ciekły jeszcze stop, o składzie $Na_2B_{10}O_7$, barwa jego przejdzie w zieloną. W trzeciej fazie przy dalszem usuwaniu sodu otrzymamy barwę błękitną, skład stopu zaś będzie odpowiadał $Na_2B_6O_{10}$.

Ilość sodu zawartego w pierwszej fazie otrzymywania ultramaryny glinowo-sodowej (= żółta, brunatna i „t. zw.“ biała ultramaryna) do zawartości jego w ultramarynie zielonej i błękitnej będzie się miała jak 10:8:6. Spadek zawartości sodu w stopie borowym będzie się przedstawiał jak 10:8,5:4,89—7 (przeciętnie 6). To podobieństwo stosunków współrzędnie ze zgodnością innych własności pozwala nam uważać boraks $Na_2B_4O_7$ z pewną zawartością siarki, jako żółtą, stop $Na_2B_{10}O_7$ jako zieloną, a $Na_2B_6O_{10}$ jako błękitną ultramarynę.

Stąd wnioskujemy, że w ultramarynie borowej, całkowicie pozbawionej SiO_2 ,— B_2O_3 zastępuje zarówno SiO_2 jak i Al_2O_3 .

Analizy oddzielnych faz w powstawaniu ultramaryny oraz błękitnej ultramaryny borowej w chwili, gdy do stopu wprowadzamy grupę $3B_2O_3$, wykazały brak stałości składu, który w ultramarynie błękitnej waha się od $Na_2B_6O_{10}$ do $Na_2B_{10}O_{16}$ bez widocznych zmian w zabarwieniu.

Możliwość zmiany składników ultramaryny z jednej, a niestałość jej składu z drugiej strony przemawiają za tem, że główną rolę w syntezie odgrywają procesy rozpuszczania.

Pierwsze spostrzeżenie, dotyczące wpływu temperatury na powstawanie ultramaryny było uczynione przez Knapp'a, który odkryciu swojemu nie potrafił jednak nadać właściwego znaczenia. Prześledzenie powstawania ultramaryny, niezależnie od składu stopu, od chwili wyjścia z boraksu i elementarnej siarki aż do otrzymania przez dodawanie sproszkowanego B_2O_3 błękitnej ultramaryny, wykazało, jak doniosłe znaczenie w syntezie tej mają warunki fizyczne, a przedewszystkiem stopień płynności stopu. Ponieważ borany alkaliczne od trój aż do pięcioboranów mało różnią się od siebie, co do zdolności przechodzenia ze stanu stałego w ciekły, przeto udało się dla wszystkich boranów alkalicznych w granicach od $R_2B_6O_{10}$ do $R_2B_{10}O_{16}$ ogólnie oznaczyć skład dla otrzymania błękitnej ultramaryny najkorzystniejszy; w ten sposób bez podstawiania otrzymano K- i Li-ultramarynę. Stop alkaliczny $R_2B_4O_7$ z siarką, utrzymywany bez dostępu powietrza, nie będzie posiadał warunków, sprzyjających rozpuszczeniu siarki w boranie. Część siarki zostanie wówczas chemicznie związaną, częściowo zastępując tlen w boranie, skąd można ją w znacznym stopniu wyekstrahować.

* J. Hoffmann (Wiedeń, wyd. 28 marca, 1912) Zeitschrift für Chemie u. Industrie der Kolloide, tom X, zeszyt 6, 275—278, 1912.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 38, 88, 56 (1888).

Jeżeli dla rozwiązania problemu ultramaryny pójdziemy, jak to autor czyni, w innym kierunku, wówczas zgodzimy się z nim co do wniosku, że przyczyną powstawania ultramaryny jest rozpuszczona w dwuboranie żółta siarka. Punkt topliwości boraksu lub $R_2B_2O_7$ wynosi około 800° ; dodanie B_2O_3 o punkcie topliwości 200° czyni go ciałem łatwiej topliwym, przyczem punkt topliwości obniża się w miarę przechodzenia od dwu do trójboranu $R_2B_6O_{10}$, który przedstawia najniższą granicę dla błękitno zabarwionego, prawdopodobnie, koloidalnego roztworu siarki. Dodanie kwasu borowego aż do otrzymania $R_2B_{10}O_{16}$ stopnia rozpuszczalności nie zmienia.

Najlepszym dowodem jak wielkie znaczenie ma ciekłość stopu, jest to, że borany wapniowe, barowe i strontowe, które się topią tylko w bardzo wysokich temperaturach, nie wykazują ultramarynowego zabarwienia wcale lub też nabierają niewyraźnej szarej względnie szaro-błękitnej barwy.

Badania syntezy ultramaryny glinowo-krzemowej wykazały analogiczne warunki jej powstawania. Odkrycie, że skład ultramaryny może ulegać zmianom w pewnych granicach, o ile stosunek sodu do siarki po zostanie stałym, obaliło wszystkie dotychczasowe prace nad budową ultramaryny dokonane, które miały na celu ujęcie konstytucji ultramaryny w pewne ogólne formuły. Co się tyczy glinowo-krzemowej ultramaryny, to z zupełną pewnością możemy stwierdzić to, że dla otrzymania jej niezbędną jest obecność pewnej stałej ilości siarki oraz dowolnie złożonego krzemianu. Fakt, że zmiana zawartości alkaliów (K, Li) lub zastąpienie ich glino-krzemianami ziem alkalicznych wpływa niepomyślnie na syntezę ultramaryny stoi w związku z analogicznym zjawiskiem powstawania ultramaryny z boranów ziem alkalicznych. Również otrzymywanie potasowej i litowej ultramaryny przez substytucję zachwiało dawnymi pojęciami o stałości ultramaryny jako związku chemicznego. Dzięki znanemu pokrewieństwu B i Al z jednej strony, a Si z drugiej możnaby przypuszczać, że powstawanie ultramaryny jest zjawiskiem rozpuszczalności chemicznie spokrewnionych substancji; w rzeczywistości rzecz się inaczej przedstawia.

Przy ogrzewaniu naprzykład siarkocjanianu potasu stop po dokładnem odwodnieniu w temperaturze czerwonego żaru przyjmuje błękitne zabarwienia; z ostudzonego zaś stopu można siarkę jeszcze ekstrahować. Okoliczność ta przemawia za tem, że musiał tu zajść rozkład podług równania: $K-S-C=N-K-C=N+S$, przyczem w KCN względnie KCNS siarka znalazła odpowiednie podłoże dla wytworzenia błękitnego—prawdopodobnie—koloidalnego roztworu siarkowego.

Błękitne — prawdopodobnie — koloidalne roztwory siarkowe nie ograniczają się zatem do rozpuszczalników takich jak: Al_2O_3, B_2O_3, SiO_2 , lecz w temperaturze czerwonego żaru rozpuszczają się także w KCN, a w każdym razie w KCNS.

Tworzenie się błękitnego kwasu siarkowego, który powstaje przez rozpuszczanie S_2O_3 w H_2SO_4 lub przez dodawanie siarki do dymiącego kwasu siarkowego, ma być uwarunkowane dysocjacją półtorotlenku oraz wydzielaniem siarki w ilości tak minimalnej, że jedynie drogą ultramikroskopową nie analitycznie oznaczoną być

może. Możliwym jest, że szybka synteza ultramaryny z boraksu i alunu, względnie czystego $Al_2(SO_4)_3$ znajduje się w bezpośrednim związku z błękitnym kwasem siarkowym i że produkty rozkładu siarczanów wywierają i inne jeszcze działanie oprócz eliminowania sodu. Prawdopodobnie wytworzenie błękitnego zabarwienia ultramaryny opiera się w praktyce na 2 następujących podstawach: po pierwsze na zmniejszeniu zawartości sodu, po drugie na wytworzeniu pewnych tlenków siarki lub tychże soli, które analogicznie do wyżej wspomnianych rozpuszczalników służyłyby odpowiednim substratem dla stałych błękitnych koloidalnych roztworów.

Dalszą okolicznością, która wskazuje, że zabarwienie ultramaryny uwarunkowane jest procesem rozpuszczenia różnych części składowych, jest następująca. Jeżeli do odwodnionej i zawartej w tyglu soli fosforowej wprowadzimy jednocześnie Na_2S i P_2O_5 , to przy odpowiednim procentowym stosunku tych substancji stop w 900° przyjmie jasno-niebieskie zabarwienie, które przy ochłodzeniu znów znika (por. stop siarkocjanianu potasu).

Stąd może być P_2O_5 uważany jako nowy analogiczny do poprzednich rozpuszczalnik dla błękitnych koloidalnych roztworów siarkowych, znajdujących się w wysokiej temperaturze.

Reasumując wszystkie dane powyższe otrzymujemy następujący szereg rozpuszczalników dla koloidalnych roztworów siarkowych: $SiO_2, Al_2O_3, B_2O_3, P_2O_5, KCN$ względnie KCNS i prawdopodobnie SO_3 .

Pewna różnica pomiędzy wyżej wymienionymi rodzajami ultramaryny sprowadza się do różnej jej stałości. Składniki SiO_2, Al_2O_3 i B_2O_3 dają stałą ultramarynę. Otrzymana za pomocą P_2O_5 , KCN i jeśli wolno tu włączyć SO_3 , ultramaryna jest stałą jedynie w fazie ciekłej i istnienie jej zamyka się w wązkich granicach temperatury. Dalsza różnica polega na tem, że zawartość siarki w glinowo-krzemowej ultramarynie jest znacznie wyższą niż w borowej. Maximum zawartości siarki w pierwszej wynosi 8,42, w drugiej otrzymanej przy dostępie powietrza 1,2 procentów. Fakt, że ciemno-błękitna ultramaryna borowa wykazuje zawartość siarki od 0,12 do 0,14 procentów, kobaltowo-błękitna zaś zaledwie 0,05 do 0,07 przemawia za tem, że powyższe borany są odpowiedniemi podłożem dla wytwarzania ultramaryny. Przy jasno-błękitnej ultramarynie borowej bardzo często elementarna siarka nie może być drogą analityczną wykazana. Okoliczność ta, jeżeli oprzemy się na spostrzeżeniu Ruff'a i Geisela, że koloidalna siarka elementarna może wykazać silne błękitne zabarwienie nawet w bardzo rozcieńczonych roztworach, przemawia za koloidalnym stanem siarki w stałym roztworze ultramaryny borowej. Co się tyczy błękitnego kwasu siarkowego, to dotychczasowe metody analityczne nie wystarczają dla zbadania siarki w nim rozpuszczonej. Prawdopodobnie przedsięwzięte będą przez autora nowe próby dla zbadania ultramikronowej siarki.

Na zasadzie wyżej wyłożonych poglądów autora, problemat ultramaryny został oparty na znacznie szerszych podstawach: zdaje się, że nic nie stoi na drodze, wprowadzoną przez autora, zamiast dawnej ogólnej nazwy ultramaryny, określeniom takim jak: ultramaryna glino-krzemowa, borowa, fosforowa, siarkocjanopotasowa itd.

Zofja Sumowska.

Żuzle wielkopiecowe.

Jeden z produktów ubocznych w metalurgii nosi nazwę żuzli (szlaki). Ogromne ilości tego produktu daje metalurgia żelaza. Niektóre huty wytwarzają tyleż na wagę żuzli, co i żelaza, inne nawet więcej. Większe huty produkują nieraz do 3 milionów kg. żuzli dziennie. Podług Wendinga (Eisenhüttenkunde tom III, 1906) wszechświatowa wytwórczość roczna żuzli sięga 141 milionów tonn, z czego na Stany Zjednoczone Ameryki Północnej przypada 36 milj., na Anglię 27 mil., Niemcy 30 milionów.

Jako produkt zbyteczny wyrzucane z huty żuzle zalegały i zalegają ogromne obszary, tworząc tak zwane „hałdy“; „hałda“ w Oberlausen z huty Gute Hofnung zajmuje obszar większy od wyspy Helgolandu.

Dopiero od niedawna, rzec można, zaczęto racjonalnie użytkować na większą skalę nagromadzone masy produktu, interesującego nas tutaj. Obecnie największe zastosowanie żuzle znalazły w przemyśle cementowym; powstała, szczególnie w Niemczech, nowa gałąź przemysłu, cementu żuzlowego, która po walce z dotychczasowymi przedstawicielami cementu zdobyła sobie wreszcie prawo obywatelstwa. Sprawa użytkowania żuzli wielkopiecowych wysunęła przedewszystkiem na nowo potrzebę wszechstronnej ich zbadania.

Korzystając ze świeżej monografii o żuzlach wielkopiecowych H. Fleisznera, *) uwzględniając nadto i inne prace, pragniemy czytelników „Przeglądu“ zapoznać z ostatnimi badaniami żuzli i ze sprawą ich użytkowania.

Skład chemiczny, budowa, mianownictwo. Żuzle wielkopiecowe zawierają nietłone składniki ziemistych domieszek rudy i umyślnych dodatków, niezbędnych do procesu wytapiania żelaza; popiół z paliwa i okruchy ze ścian pieca, odrywane przez tarcie. Najważniejsze ze składników żuzli są krzemionka, glinika, wapno i zastępująca je często magnezja. Obok wymienionych składników, stanowiących główną część żuzli, stale w mniejszych ilościach występują w różnych połączeniach alkalia, mangan, siarka, no i oczywiście nigdy nie brak żelaza, choć przy dobrym biegu pieca zawartość jego bywa nieznaczna.

Węgiel spotyka się, jako taki, wkrapiany albo w postaci związanej. Nadto trafiają się związki baru, tytanu, chromu, wanadu, fosforu, fluoru i chloru.

Żelazo bywa w postaci tlenku żelazawego i siarczku, podobnież mangan. Bardzo interesująco przedstawia się sprawa występowania siarki; oprócz wspomnianych siarczków żelaza i manganu mamy tu siarczki wapnia i alkaliów; znajdująca w żuzlu siarka w postaci siarczku otrzymuje tę postać po wyjściu z pieca, gdyż w temperaturze pieca siarczany ulegają rozkładowi. Hempel i Haasy wykryli S w postaci siarkokrzemianów. Badacze ci przygotowali syntetycznie siarkokrzemian sodu Na_2SiS_3 i opracowali metodę oznaczania siarczku krzemu SiS_2 , którą następnie zastosowali do żuzli; zawartość SiS_2 w trzech rozmaitych próbach wynosiła 0,009%, 0,043%, 0,104%. Obecnością siarkokrzemianów w żuzlu tłumaczy się powstawanie zapachu siarkowodoru przy zetknięciu siarki z wodą lub z powietrzem wilgotnym. Zazwyczaj przypisywano tworzenie się siarkowodoru rozkładowi siarczku wapnia, lecz ten bardzo nieznacznie rozpuszcza się w wodzie, na czem polega zastosowanie jego w procesie Le Blanca wytwarzania sody.

Skład chemiczny żuzla zależy naprzód od rodzaju

ziemistych domieszek rudy i odpowiednich umyślnych dodatków, następnie od rodzaju wytwarzanego surowca i związanej z tym temperatury w piecu. Nie wdając się w bliższe szczegóły, możemy przytoczyć ogólny wniosek taki: im surowiec zawiera więcej węgla, krzemu i manganu i im wyższa temperatura w piecu, tym mniej żelaza w żuzlu. Nie bez wpływu na skład żuzla pozostaje rodzaj stosowanego paliwa; popiół z koksu posiada znaczną zawartość krzemionki i glinki; do żuzlowania ich niezbędny jest dodatek stosowny wapna; węgiel drzewny składa się głównie z wapna i alkaliów, stąd w żuzlach z pieców, pędzonych na tym węglu, większa obfitość alkaliów.

Podamy jeszcze przykłady procentowej zawartości głównych składników w różnych gatunkach żelaza, zaczerpnięte z Weddinga Eisenhüttenkunde (tom III, cz. I s. 872):

	<i>Surowiec szary</i>		<i>biały</i>		<i>zwierciadany</i>
	na węglu drzewnym	na koksie	na węglu drzewnym	na koksie	na koksie
krzemionka	41—67	23—48	43—49	28—48	29—42
glinika	3—14	7—25	6—11	4—20	6—12
magnezja	0,4—17	1—18	4—13	2—14	1—9
wapno	12—39	27—50	21—27	22—47	9—43
tlenek manganowy	0,9—6	0,3—11	5—12	0,5—12	3—40

Średnią zawartość składników w żuzlach z wielkich pieców podają, jak niżej:

<i>Składniki</i>	<i>na węglu drzewnym</i>	<i>na koksie</i>
krzemionka	47%	35%
glinika	7%	7%
wapno z magnezją	46%	58%

Dawniej panował pogląd, że żuzel każdy jest to jednolity związek kwasu krzemowego i zasady. Obecnie pogląd ten upadł, ale podział żuzli, oparty na nim, zachowuje się jeszcze w praktyce. Charakteryzuje go stosunek ilości tleny, zawartego w kwasie do ilości tegoż w zasadzie; stosunek powyższy zowią stopniem ukrzemienia i takich stopni różniąją pięć a mianowicie:

1 podkrzemiany, tlen w kwasie do tleny w zasadzie=	0,66:1
2 jednokrzemiany	=1:1
3 półtorakrzem.	=1,50:1
4 dwukrzemiany	=2:1
5 trójkorzemiany	=3:1

Krzemiany stopnia ukrzemienia 1:1 dają żuzle obojętne; te, których stopień powyższy mniejszy od 1, zasadowe, natomiast inne ze stopniem wyższym nad 1, — kwasne. Przez długi czas sądzono, że powyższy szereg wyczerpuje wszystkie możliwe przypadki krzemianów, występujących w żuzlach, lecz dziś wiemy, że tak nie jest. Znane są naprzykład krzemiany stopnia 1,39. Przy obliczaniu stopnia ukrzemienia sporną kwestję stanowi glinika. Jedni, przedstawiciele najdawniejszego poglądu, jak Mrazek, uważali ją za zasadę, inni późniejsi, między nimi Platz, wyznaczali glince rolę kwasu. Zulkowski, dzieląc pogląd Platza, wprowadza zmianę w sposobie obliczania, mianowicie, zamiast stosunku procentowego, bierze stosunek ciężarów cząsteczkowych składnika kwasowego do zasadowego, otrzymany iloraz zwię stopniem nasycenia. Dajmy na to, że ciężar czą-

*) Dokładny tytuł dzieła: Eisenhochofenschlacken, ihre Eigenschaften und ihre Verwendung (Halle 1911).

steckkowy zasad nazwiemy n , a kwasów m , wtedy $\frac{n}{m}$ wyrazi stopień nasycenia, $\frac{n}{m} = 2$ stanowi granicę nasycenia dla żuzli zasadowych, $\frac{n}{m} = 0,5$ — dla kwaśnych.

Oprócz wymienionych dwóch poglądów na zachowanie się glinki mamy jeszcze i trzeci, reprezentowany przez Bluma; ten przypisuje jej charakter obojętny; zatrzymamy się nieco dłużej nad tą sporną kwestją jeszcze przy omawianiu teorii roztworu, a teraz wrócimy do poglądów na budowę żuzli. Pierwszy Ledekier wskazał, że składniki żuzli nie zachowują względem siebie stosunku stechiometrycznego. Przeto żuzle należy raczej uważać za roztwory różnych związków, jednych i drugich, podobnie, jak to się dzieje ze szkłem. Niektórzy chcieli widzieć w żuzlach eutektyczne mieszaniny, ale wtedy taki pogląd byłby słuszny, gdyby żuzle posiadały stałe, ściśle określone temperatury topnienia; tymczasem Turner, który specjalnie prowadził badania pod tym względem, stwierdził, że okres czasu, w jakim żuzle ze stałego przechodzą w ciekły, wynosi do 100°. Tenże badacz uważa żuzle krzemianowe za niejednorodną mieszaninę, które wprawdzie topią się w wysokich temperaturach, ale nie posiadają określonej temperatury topnienia; zwykle zawierają one trzy składniki:

1. substancję macierzystą, albo nieczynny rozpuszczalnik, składający się z jednego lub więcej krzemianów metali.

2. ciało czynne, rozpuszczone z substancji macierzystej, zwykle jeden lub więcej tlenków metali.

3. produkt działania 2 na charakterystyczne „domieszki ciał obcych“ w naboju pieca. W razie połączenia metalu z temi „ciałami obcymi“, całą mieszanina ulega zmianie.

Z techniki hutniczej szkła wiadomo, że stopiona masa szkła pobiera różne substancje, jednak skład masy nie doznaje zakłócenia. Szkło stopione zachowuje się, jak ciecz rozpuszczająca; ciała, rozpuszczone w nim, wydzielają się zeń przy powolnym oziębianiu. Właściwość tę zużytkowano do wyrobu szkła matowego: fluorki, arseniany, antymoniany ołowiu, fosforan wapnia i inne, rozpuszczone w masie stopionej, wydzielają się następnie i sprowadzają zmętnienie.

Podobnież i żuzle w stanie ciekłym rozpuszczają różne substancje, stąd oprócz głównych składników: krzemianów, wykrywamy inne związki, jak tlenki, siarczki i inne. Bardzo interesujące jest zachowanie się siarczków; sprawę ich badał Grieshammer i stwierdził, że wolna siarka nie rozpuszcza się w stopie krzemianów, o ile niema w nim jakiej zasady, z którą mogłaby się związać, natomiast siarczki alkaliów, metali ziem alkalicznych, siarczek żelaza i manganu rozpuszczają się łatwo.

Tutaj będzie na miejscu omówić szanse poglądu Bluma na rolę glinki, o czem wzmiankowaliśmy wyżej. Teoria roztworów dostarcza pewnych dowodów na rzecz obojętności glinki. Tlenek glinu rozpuszcza się w stopie jednokrzemianów, nie wywołując zmiany w temperaturze topnienia ich. Dalej badania Theusnera z zakresu rozpuszczalności żuzli zasadowych w kwasie cytrynowym, cytrynianie amonowym i chlorku amonowym wykazały, że rozpuszczalność tych żuzli w powyższych odczynnikach była tem większa, im bardziej wapno przeważało nad krzemionką; nadmienić wypada, że kwas cytrynowy rozpuszcza najobficiej, zaś chlorek amonu — najskąpiej. Te dowody, przemawiające na korzyść poglądu Bluma, podziela i Zulkowski, jednak trafiają one na opór ze strony przedstawicieli techniki cementu, którzy glince przypisują raczej charakter kwasu.

Teoria roztworów święci tryumf w wyświetleniu i innej jeszcze kwestji, zdawałoby się zresztą dość prostej. Ze stopionej masy żuzli przy powolnym oziębianiu jej wydzielają się kryształy mniej lub więcej ukształtowane. Okazało się, że kryształy te wbrew dawniejszym poglądom posiadają skład chemiczny inny, niż masa główna; stanowią one związki, podlegające prawom stechiometrii; te odrębne minerały związane są o tyle luźno ze składem chemicznym masy stopionej, że czerpią wprawdzie z niej materiał, ale wiążą go stechiometrycznie, gdy podług nowych poglądów główna masa jest tylko roztworem, pozostającym w ściślejszej zależności od okresu oziębiania i temperatury. W razie szybkiego oziębiania masy stopionej wytwarzają się często nietrwałe kryształy, które następnie przechodzą w bardziej trwałe. Zjawisko to odbywa się zgodnie z prawem Ostwalda o stopniowym przebiegu reakcji.

Masa stopiona, raptem oziębiana zastyga na ciało szkliste; kiedy ją powoli oziębiać, kryształy się wydzielają w pewnym porządku; decyduje tutaj przedewszystkiem zdolność krystalizacji różnych składników, stopień gęstości masy stopionej; krystalizacja odbywa się wtedy, kiedy masa w temperaturze niewiele niższej od temp. topnienia zachowuje dostateczną płynność, aby ruch cząsteczek był wolny należycie. Zdolność krystalizacji pozostaje w związku z ruchliwością jonów; podług Doeltera krzemiany są dobrymi przewodnikami elektrycznymi w 1000; ponad temperaturę topnienia, ulegają one dysocjacji elektolitycznej; krzemany, zawierające glin dysocjują się znacznie, niż pozbawione jego.

Vogt zestawił w następującej tabliczce minerały, znalezione przez siebie w różnych żuzlach.

Stopień ukrzemienia	Typ wzoru	Minerał
0,67	$\bar{R}_3\text{SiO}_5$	golenit $(\text{RO})_3(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_2$
1.00	$\bar{R}_2\text{SiO}_4$	melilit $(\text{RO})_{12}(\text{Al}_2\text{O}_3)_2(\text{SiO}_2)_9$ oliwin $(\text{MgO})_2\text{SiO}_2$ fajalit $(\text{FeO})_2\text{SiO}_2$ tefroit $(\text{MnO})_2\text{SiO}_2$ monticelit CaO.MgOSiO_2 willemmit $(\text{ZnO})_2\text{SiO}_2$
1.50	$\bar{R}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}$	akermanit $\text{CO}_4\text{Si}_3\text{O}_{10}$
2.00	$\bar{R}\text{SiO}_3$	szmaragdyt CaSiO_3 wollastonit CaSiO_3 augitu odmiany $\text{Ca}(\text{Mg})\text{SiO}_3$ radonit, MnSiO_3 babingtonit $n(\text{MnR})\text{SiO}_3 + \text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ enstatyt MgSiO_3 hipersten } $(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_3$ bronzyt }

Żuzle z pieca na węglu drzewnym, zazwyczaj bardzo kwaśne, o wygładzie emalii wytwarzają przeważnie augit obok wollastonitu, natomiast żuzle z pieca na koksie — głównie melilit i galanit.

Zgodnie z ustalonymi nowymi poglądami na budowę żuzli musiało uleść, co zresztą już wyżej zostało zaznaczone, zmodernizowaniu dawne mianownictwo. Vogt i Akerman, zamiast dawnych jedno, półtora, dwu, trójkrzemianów, stosują nazwy orto krzemianów dla jedno—i meta krzemianów dla—dwu; wszystkie inne krzemiany sprowadzają do dwóch powyższych postaci. Oto zestawienie nazw dawnych i nowych obok odpowiednich wzorów cząsteczkowych.

Stosu- nek tlenu kwas zasada	Nazwa metalurgiczna		wzór cząsteczkowy dla zasady
	dawna	nowa	
0,66:1	podkrzemian		II wartościowej $3\text{RO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{R}_3\text{SiO}_5$
			III wartościowej $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 = \text{R}_2\text{SiO}_5$
			II wartościowej $2\text{RO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{R}_2\text{SiO}_4$
1:1	jednokrzemian	ortokrzemian	III wartościowej $2\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 = \text{R}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$
			II wartościowej $4\text{RO} \cdot 3\text{SiO}_2 = \text{R}_4\text{Si}_3\text{O}_{16}$
			III wartościowej $4\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 = \text{R}_8\text{Si}_9\text{O}_{30}$
1.5:1	półtorakrzemian		II wartościowej $\text{RO} \cdot \text{SiO}_2 = \text{RSiO}_3$
			III wartościowej $\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{R}_2\text{Si}_3\text{O}_9$
			II wartościowej $2\text{RO} \cdot 3\text{SiO}_2 = \text{R}_2\text{Si}_3\text{O}_8$
2:1	dwukrzemian	metakrzemian	III wartościowej $2\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 = \text{R}_4\text{Si}_9\text{O}_{24}$
			II wartościowej $2\text{RO} \cdot 3\text{SiO}_2 = \text{R}_2\text{Si}_3\text{O}_8$
			III wartościowej $2\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 = \text{R}_4\text{Si}_9\text{O}_{24}$
3:1	trójkorzemian		III wartościowej $2\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 = \text{R}_4\text{Si}_9\text{O}_{24}$
			II wartościowej $2\text{RO} \cdot 3\text{SiO}_2 = \text{R}_2\text{Si}_3\text{O}_8$
			III wartościowej $2\text{R}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2 = \text{R}_4\text{Si}_9\text{O}_{24}$

Reasumując wszystko, cośmy powiedzieli o składzie, budowie żuzli, dochodzimy do wniosku, że żuzle z wielkich pieców uważać można, na wzór szkła, za roztwory jednych krzemianów w drugich; w wyższej temperaturze—ciekłe, mogą one rozpuszczać inne związki, jak tlenki, siarczki itd.

Topliwość. Własność ta ma nader doniosłe znaczenie dla metalurgji; od niej zależy przebieg procesu w wielkim piecu. Wogóle temperatura topnienia żuzli winna być niezbyt różna od temp. topnienia metalu. W wielkim piecu żuzle muszą osiągnąć pewien stopień płynności, aby stopione żelazo możliwie dokładnie odzieliło się od nich; muszą one mieć dość wysoką temperaturę topnienia, żeby żelazo nie zżuzlało się; z drugiej strony ta temperatura nie powinna być zbyt wysoka ze względu na zbyt znaczne zużycie paliwa. Topliwość ma się w stosunku odwrotnym do ilości ciepła, niezbędnego do stopienia; ta ilość ciepła zależy od ciepła właściwego i temperatury topnienia. Gdy pierwsze waha się w granicach dość szczyplych, od 0.29 do 0.32, ostatnia bywa bardzo różna, zależnie od składu chemicznego. Właściwie o ściśle określonej temperaturze topnienia żuzli niepodobna mówić. Bardziej proste krzemiany, niż żuzle, topią się nie w pewnym punkcie od razu, lecz w ciągu pewnego okresu czasu. Nadto trzeba pamiętać, że temperatura zastygania stopionej masy bywa zwykle niższa od topnienia; pozostaje to w związku z przechłodzeniem. Neumann zaleca zamiast temperatury topnienia używać terminu zmięknienia, za taką uważać „temperaturę topnienia fizycznego“ kryształów t. j. tę temperaturę, w której kryształy zaczynają topnieć na kantach. Podług Doeltera temperatura ta odbiega zaledwie o 10—20° od masy macierzystej.

Sprawa topliwości żuzli wielkopieczowych była przedmiotem badań licznych uczonych, między innymi Sefströma, Berthiera, Bischofa, Plattnera, Akermana, Gredta, Hofmana. Akerman oznaczył kolorymetrycznie ilość ciepła, jaką żuzle pochłaniają, aż do chwili topnienia. Krzemiany wapnia i magnezji, bardzo mało zawierające glinki lub nawet wcale nie zawierające jej, należą wogóle do najłatwiej topliwych, o ile stoją w szeregu między dwu i trójkorzemianami. Jednokorzemiany, czyli orto topią się najtrudniej. Zwiększanie zawartości krzemionki, czy zasady podnosi potrzebną ilość ciepła do stopienia. Półtora krzemiany wykazują łatwą topliwość. Podsta-

wianie magnezji do pewnej granicy obniża temperaturę topnienia żuzli, skoro jednak stosunek $\frac{\text{CaO}}{\text{MgO}} = 1$ zostanie

przekroczony, krzemiany stają się trudniej topliwymi od czystych wapiennych. Dodatek glinki w ilości określonej ściśle sprowadza spadek temperatury topnienia znaczniejszy nawet, niż magnezji, ale następnie znów podnosi stopień topliwosci żuzli. Im żuzle bardziej obfitują w krzemionkę, tym wcześniej następuje to podwyższenie, i przeciwnie: do żuzli ubogich w krzemionkę trzeba więcej dodawać glinki, żeby je uczynić łatwo topliwymi. Wpływ tlenku manganowego poniekąd zbiega się z działaniem magnezji, ale jest on stalszy; im bardziej żuzle są zasadowe, tym potrzeba więcej tlenku manganowego do obniżenia temperatury topnienia.

Boudouard, Rieke, Mathesius, Day, Sheferd, Rankin i inni prowadzili liczne badania w zakresie topliwosci krzemianów z żuzli; nie możemy się wdawać w szczegółowe rozważanie ich i ograniczymy się jedynie do wniosków Neumanna, który podjął zadanie skontrolowania dotychczasowych wyników i ujednostajnienia wyników nieraz zbyt różnorodnych. Przedewszystkiem dla samych składników uznano za prawdopodobne następujące dane: dla kwarcu 1770°C, dla glinki około 2000°, dla wapnia przeszło 2000°C. Najwyższą temperaturą dla krzemianu glinu o składzie $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ podaje Neumann na 1850°. najniższą około 1600° dla mieszaniny 15 cząsteczek SiO_2 na 1 cz. Al_2O_3 . Krzemiany wapnia posiadają dwa maxima: dla metazwiązku, CaSiO_3 —1520°, a dla orto są Ca_2SiO_4 —2082°C; dwa minima dla mieszaniny z 35% CaO —1410°C i dla mieszaniny z 57% CaO —1490° Neumann oznaczył temperatury topnienia glinianów wapnia i otrzymał jedno maximum około 1400 dla $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, drugie 1590° dla $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, i minima 1385°, 1385°. Przytoczone dane można uważać za maksymalne wartości dla żuzli; należy nie zapominać o tym, że żuzle z wielkich pieców oprócz głównych składników, CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , zawierają inne jeszcze substancje, które występują w roli „topników“. O niektórych była już wyżej mowa. Głównymi topnikami takimi są różne tlenki, jak FeO i MnO , alkalia, fluorek i chlorek wapnia. Zagadnienie prawidłowości obniżenia temperatury topnienia żuzli przez odpowiednie topniki pozostaje jeszcze otwarte. W jakim stopniu daje się tutaj stosować prawo Raoulta o jednakowym obniżaniu temperatury zamarzania rozpuszczalnika przez równocząsteczkowe ilości wprowadzonych substancji, o tym w obecnym stanie badań podług Rieka byłoby za wcześnie wyrokować.

Wspominaliśmy już, że dla oddzielenia żelaza od żuzli w wielkim piecu wymagany jest odpowiedni stopień płynności żuzli; ten wiąże się ściśle z topliwością ich. Najczęściej żuzle w stanie stopionym rzadkopłynne, są zarazem łatwotopliwe, ale nie zawsze bywa na odwrót. Względnie do zachowania się żuzli stopionych rozróżniają „długie“, „ciągnące się“, te powoli zastygają, przytym dają się wyciągać na nitki, jak szkło; obfitują one w krzemionkę i glinę; „krótkie“ przechodzą ze stanu ciekłego w stały, szybko bez przejściowego stadium ciasta, głównie zawierają dużo wapna, natomiast nie wiele glinki.

Żuzle „krótkie“ posiadają zwykle niskie temperatury topnienia: Jeśli żuzle stopione są rzadkie, zowią je „świeżemi“. Tę własność wykazują zazwyczaj żuzle „krótkie“, FeO i MnO podnoszą stopień płynności osobliwie w żuzlach bogatych w krzemionkę.

Wygląd i barwa. Dwa czynniki decydują o powyższych własnościach: skład chemiczny i sposób oziębiania żuzli. Wygląd zależy prawie wyłącznie od drugiego czynnika. Stopiona masa, ostudzona raptem, (przez

wlewaniu do zimnej wody t. zw. granulowanie) zastyga prawie całkowicie w postaci szklistej.

Czynnik pierwszy wpływa na wygląd żuzli, powoli studzonych. Żuzle, bardzo bogate w krzemionkę, bywają szkliste, natomiast zawierające znaczne ilości ziem alkalicznych, kamieniste. Rozróżniamy wogóle żuzle szkliste, kamieniste, przejściowe między niemi emaljowane, zwykle przezroczyste; opalowe ze znaczną zawartością glinki, wreszcie krystaliczne. Ostatnie nigdy nie bywają całkowite, najczęściej kryształują się wkrapiane w masę szklistą. Do wyjaśnienia wpływu studzenia na wygląd żuzli pomocną może być teoria odszkliwiania z techniki hutniczej szkła. Szkło, przez dłuższy czas ogrzewane w temperaturze, w której mięknie, staje się mętne, mlecznym, nieprzezroczystym. Z amorfnej masy stopionej wydzielają się różne substancje, po pewnym czasie cała masa przybiera budowę promienisto krystaliczną. Doświadczenie wykazało, że zawartość 75% krzemionki sprzyja utrzymywaniu szklistości; wyższy procent działa opornie, również znaczna ilość glinki wywołuje nadzwyczajną skłonność do odszkliwiania. Powyższe uwagi stosują się i do żuzli. Niektóre z nich, a mianowicie ubogie w glinę, a zato bogate w wapno, podług Platza osobliwie te, które zawierają 45% zasad po wykluczeniu glinki, rozsypują się na powietrzu; magnezja a również szybkie studzenie powstrzymują ten proces, który podług wspomnianego Platza zależy od spiekania się. Koppen przyczynę rozsypania się upatruje w wytwarzaniu się krystalicznego minerału felitu; minerał ten podług Törnebohna znaleźć można w klinkrze z portlandcementu i, jak to stwierdził Passow, stanowi główny składnik rozsypanych się żuzli lub klinkra. Rozpadając się, żuzle wydzielają woń siarkowodoru, który powstaje z siarkokrzemianów w obecności wody (ob. wyżej).

Mamy jeszcze żuzle, które, polane wodą, przybierają postać pumeksu, są to przeważnie żuzle ze znaczną zawartością krzemionki, tak zwane ciągnące się, tlenki żelazawy i manganawy występują w nich w ilościach niepokąźnych. Z uwagi na trzy główne składniki żuzli CaO , Al_2O_3 i SiO_2 barwa ich powinna być biała, względnie mogłyby być przezroczyste jak szkło, tymczasem skala barw jest bardzo rozległa; najczęściej trafiają się zielona i czarna w żuzlach szklistych, szara w kamienistych. Barwa żuzli bywa wskazówką w sprawie biegu pieca. Tutaj najważniejszym barwnikiem jest tlenek żelazawy. Siła barwiąca jego występuje wobec 0,46% FeO , kiedy zaznacza się niebieskawe tło, wobec 0,682% FeO żuzle nabierają barwy jasnej niebieskawo-zielonkawatej, w miarę wzrostu zawartości FeO barwa staje się intensywniejszą; 0,927% nadaje ton niebiesko-zielony dość ciemny, 5,03% już prawie nieprzezroczysty, o 10,03% — zupełnie czarny. Ta czarna barwa żuzli jest postrachem hutników, wywołaną znaczną zawartością żelaza, świadczą o niedostatecznym odtlenianiu rudy, „surowym biegu“ pieca. Ale Fleissner zanalizował czar-

ne żuzle i znalazł zaledwie 0,33% FeO , barwa ich zależała od rozsianego węgla; takie żuzle sproszkowane są jasno szare, prawie białe, gdy żuzle z dużą zawartością żelaza wykazują barwę zielonkawą. Obok żelaza prawie stale występuje tlenek manganowy, ten względnie do ilości zabarwia masę na zielonkawo-żółtą, aż do brunatnego odcienia. Niektórzy przypisują czerwono-niebieską barwę żuzli obecności znacznej ilości manganu, ale objaśnienie nie zostało ugruntowane. Niepoślednią rolę wśród substancji barwiących posiadają siarczki, osobliwie siarczek wapnia, którego zawartość wynosi niejednokrotnie 5% i więcej, siarczki alkaliczne i ziem alkalicznych nadają barwę od żółtej do brunatnej, zaś siarczek żelaza — żółto-zielonawy do czarnej, a manganu czerwono-brunatny do czarnej. Barwa niebieska żuzli wywołuje często kontrawersy co do swej przyczyny. Jeśli żuzle okazują barwę niebieską w świetle padającym, co się najczęściej zdarza, wtedy mamy do czynienia ze zjawiskiem czysto świetlnym. Światło natrafia na ośrodek mętny, krótkie fale niebieskie ulegają odbiciu, długie czerwone, żółte przechodzą bezkarnie, dla efektu odcienia niebieskiego potrzebne jest tło czarne, które daje rozproszony w żuzlach węgiel. Barwę niebieską posiadają żuzle mniej więcej odszkliwione, emaljowe, ogrzewane przez dłuższy czas w temperaturze zmieknienia, takie żuzle po powolnym studzeniu stają się kamieniste, szare, ulegają całkowitemu odszkliwieniu. Z powyższej okoliczności wynika, że barwę niebieską należy uważać za symptom stanu przejściowego — od postaci szklistej czarnej do kamienistej szarej — znamionują one proces odszkliwiania się żuzli, różne rodzaje występowania jej świadczą o różnych warunkach studzenia masy stopionej. Barwa niebieska zdarza się względnie rzadko, a to dla tego, że żuzle albo zachowują swą postać szklistą, albo odszkliwiają się całkowicie. Różnorodnie zabarwione żuzle wykazują różne ciężary właściwe. Jasne nie miewają wyższych nad 25—27, natomiast c. wł. żuzli ciemnych czarnych z powodu znacznej zawartości żelaza przekraczają 3.0 niekiedy nawet 5.0.

O tym, w jaki sposób żuzle wytwarzają się w wielkim piecu, jak odprowadzają je z niego; zbyt znacznie byłoby rozwodzić się. Natomiast wypada zatrzymać się nam trochę nad losami żuzli po wydstaniu się ich z pieca, zanim dojdą do miejsca swego przeznaczenia. Z upustu, przez który masa stopiona wycieka na zewnątrz z pieca, spływa do wagonów albo skierowywana bywa do wody. Przy zetknięciu z wodą żuzle stopione granulują się, rozpadają się na ziarno okrągłe kilkumilimetrowe, które można już łatwo zemleć. Granulowanie wodne stosują tam, gdzie mają żuzle rzadko płynne i gdzie chodzi o rozdrobioną masę. Taka masa daje się łatwo przewozić, gdy tymczasem transport wagonów stopionych żuzli związany jest z niebezpieczeństwem. Szczegóły granulowania wodnego znajdzie czytelnik przy opisie wyrobu zapraw hydraulicznych z żuzli.

(dok. nast.).

J. Harabaszewski.

Patenty udzielone w Rosji na wynalazki chemiczne.

Podał Inż. Techn. Dr. A. J. Goldsobel.

Marzec 1912.

№ 21153. Sposób podwyższania punktu topnienia i zwiększania niepalności asfaltu, żywic, smół i t. p. K. L. V. Zimmer w Hamburgu. 17 III 1912. (Ochr. świadectwo № 43419).

Przedmiot patentu. Sposób podwyższania punktu topnienia i zwiększania niepalności asfaltu, żywic, smół

i t. p. ciał, polegający na działaniu sześcioclorooctanu na ogrzane mieszaniny asfaltu i t. p. z olejem lnianym, rzepakowym i in.

№ 21206. Sposób oczyszczania soli kuchennej. Ch. Glaser i G. J. Muller w Baltimore 29 III 1912. (Ochr. św. № 41890).

Przedmiot patentu. Sposób oczyszczania soli ku-

chennej polegający na tem, że w celu usunięcia tlenków żelaza, siarczanów sodu, wapnia i magnu, chlorków wapnia i magnu i wodorotlenków metalów dodaje się do roztworu soli kuchennej kolejno kwasu solnego, cjanu żelazowo-sodowego, chlorku barowego, węglanu sodowego wreszcie wodzianu sodowego lub ponownie węglanu sodowego.

№ 21238. Sposób oczyszczania przedmiotów metalowych zwłaszcza srebrnych i złotych. A. M. Kohler w Londynie 29 III 1912. (Ochr. św. № 42884).

Przedmiot patentu. 1) Sposób oczyszczania metalowych przedmiotów zwłaszcza srebrnych i złotych polegający na działaniu na nie ługu w obecności stykającego się z nimi glinu metalicznego lub stopu tegoż z borem, wapniem, sodą i krzemianem. 2) Sposób wykonania opisanej w p. 1 czynności polegający na uprzednim działaniu na wyroby metalowe gorącego roztworu sody.

№ 21243. Sposób wyrobu azotanu amonowego. Towarzystwo kopalń węgla „Lotaryngja”. 29, III 1911. (Ochr. św. 44232).

Przedmiot patentu. Sposób wyrobu azotanu amonowego z gazowych produktów suchej destylacji, polegający na tem, że gazy te po oczyszczeniu od dziegieciu przypuszcza się w obecności kwasu węglowego przez roztwór któregośkolwiek z azotanów wapniowców.

Punkt powyższy dotyczy zwłaszcza przerobu gazów wywiązujących się z pieców do koksovania węgla. Zawarty w tych gazach węglan i siarczek amonu dają z wydajnością ilościową azotan amonu, znajdujący zastosowanie w pirotechnice, a w rolnictwie jako nawóz azotowy przewyższający używany dotychczas siarczan amonowy.

№ 21251. Sposób otrzymywania bezwodnych hydro-siarczynów. Tow. Przemysłu chemicznego w Bazylei. 29, III 1912. (Ochr. św. 44315).

Przedmiot patentu. Sposób otrzymywania bezwodnych hydro-siarczynów, przez odciąganie wody z soli zawierających wodę krystaliczną, polegający na wykonywaniu tej reakcji za pomocą alkoholu wodnego.

№ 21254. Sposób barwienia półwełny. Tow. fabryk farb dawniej Fryderyk Bayer i S-ka w Elberfeldzie. 29, III 1912. (Ochr. św. № 43700). Patent dodatkowy do № 17019 z r. 1910.

Przedmiot patentu. Odmienna forma wykonania sposobu barwienia półwełny opisanego w patencie № 17019, polegająca na dodawaniu do kąpeli soli kwasu chromowego w celu umożliwienia dłuższego traktowania towaru wrzącą cieczą bez obawy barwienia się wełny bezpośrednimi barwnikami, przeznaczonymi jedynie dla włókna bawełnianego.

№ 21284. Sposób przemiany ciekłych olejów w produkty lepkie. A. de Hemptime w Gandawie. 31, III 1912. (Ochr. św. № 42091).

Przedmiot patentu. 1) Sposób przemiany ciekłych olejów w produkty lepkie, polegający na działaniu wyładowań elektrycznych na oleje roślinne lub zwierzęce a także na mieszaniny tychże z olejami mineralnymi w atmosferze jakiegokolwiek gazu rozrzedzonego.

2) Forma wykonania sposobu opisanego w punkcie 1, polegająca na tem, że nasamprzód poddaje się działaniu wyładowań elektrycznych oleje roślinne lub zwierzęce względnie ich mieszaniny aż do osiągnięcia pewnej lepkości, a następnie, w miarę wzrastania tejże, dodaje się olejów mineralnych, kontynuując działanie wyładowań.

№ 21314. Sposób otrzymywania alkoholu etylowego z opiółków drzewnych. Prof. L. Spasski w Dorpacie. 31, III 1912. (Ochr. św. № 45792.)

Przedmiot patentu. Sposób otrzymywania alkoholu etylowego z opiółków drzewnych, polegający na tem, że nasamprzód wygotowuje się je w roztworze dwusiarczynu wapniowego pod ciśnieniem 5 atmosfer i odfiltrowuje od cieczy, na którą działa się kwasem solnymi oddziela plyn od tworzącego się osadu. Następnie opiółki miesza się z oczyszczoną cieczą kwaśną z dodatkiem kwasu siarkowego i ponownie gotuje pod ciśnieniem 5 atmosfer. Otrzymaną ciecz zubożętnia się i przerabia na spirytus jak zwykle.

№ 21337. Sposób wyrobu brykietów z mieszanin twardych i ciekłych paliw bez substancji wiążących. Tow. akc. wyrobu brykietów w Amsterdamie 31, III 1912. (Ochr. św. № 44179).

Przedmiot patentu. Sposób wyrobu brykietów z mieszanin twardych i ciekłych paliw, polegający na tem, że mieszaninę twardego paliwa (węgla, koksu itp.) i ciekłego (nafta, naftowe odpadki i wogóle oleje mineralne itp.) rozdrabnia się aż do konsystencji umożliwiającej uformowanie brykietów bez ciał wiążących.

№ 21338. Sposób wytwarzania na włóknach zabarwień pigmentowych barwnikami azowymi. Tow. fabryk farb niegdyś Fryderyk Bayer i S-ka w Elberfeldzie. 31, III 1912. (Ochr. św. № 43425).

Przedmiot patentu. Sposób zabarwień pigmentowych na włóknach, polegający na kombinacji na samych włóknach acydylo m. amidofenolów lub krezolów z ciałami dwuazowymi lub dwuazowanymi barwnikami.

№ 21345. Sposób otrzymywania złożonych estrów alkilowych dwujodowanych kwasów tłuszczowych o znacznej cząsteczce. Tow. przemysłu chemicznego w Bazylei. 31, III 1912. (Ochr. św. № 44813).

Przedmiot patentu. Sposób otrzymywania złożonych estrów alkilowych dwujodowanych kwasów tłuszczowych o znacznej cząsteczce, polegającej na tem, że na sole tych kwasów działa się chloroneoalkilami lub złożonymi alkilowymi estrami kwasów mineralnych lub też dwujodowane kwasy esteryfikują za pomocą alkoholów i ciał wiążących wodę lub też do alkilowych estrów kwasów nienasyconych rzędu etylenowego o wysokim ciężarze cząsteczkowym przyłącza się jod.

№ 21348. Sposób otrzymywania metanu. The Cedford Gas Procers Comp. Ltd w Londynie 31, III 1911. (Ochr. św. № 44409).

Przedmiot patentu. 1) Sposób otrzymywania metanu wodnego od kwasu węglowego, gazu wodnego itp. gazów, polegający na uprzednim usunięciu tych zanieczyszczeń przez ochłodzenie mieszaniny gazowej do temperatury, w której ciała te przechodzą w stan stały o znikomej prężności par. 2) Forma wykonania sposobu opisanego w punkcie 1 polegająca na tem, że nasamprzód przy silnem ochłodzeniu gazu oddziela się wodór w stanie gazowym, następnie oddestylowuje się zgęszczoną mieszaninę tlenku węgla i azotu, poczem na mieszaninę tę działa się wodorem w obecności katalizatorów a tworzący się metan przez ochłodzenie i zgęszczenie oddziela się od azotu.

№ 21353. Sposób barwienia włókien. Tow. wyrobu farb dawniej Fryderyk Bayer i S-ka w Elberfeldzie. 31, III 1912. (Ochr. św. Nr. 43345).

Przedmiot patentu. Sposób barwienia włókien polegający na tem, że leuko-związkami otrzymywanymi przez redukcję acydylo-aminoantrachinonów traktuje się włókna, a następnie barwnik wywołuje się przez utlenienie.

Kwiecień 1912.

№ 21366. Sposób otrzymywania stopu glinu, niklu i magnu. A. Z. Brooka i P. D. Mackintosh w Mortleek w Anglii. 30, IV 1912. (Ochr. św. 21386).

Przedmiot patentu. Sposób otrzymywania stopu glinu, metalu i magnu, polegający na tem, że w tyglu pokrytym wewnątrz mieszaniną węgla i magnezji, do stopionego i następnie ostudzonego glinu, dodaje się tlenku niklu, pokrywa warstwą wymienionej mieszaniny i ogrzewa do temperatury około 1600°C, poczem dodaje się magnu z węglem w celu utworzenia warstwy ochronnej.

№ 21399. Sposób otrzymywania tlenku glinu. O. Serpek w Salindres (Francja) 30, IV 1912. (Ochr. św. № 437773).

Przedmiot patentu. Sposób otrzymywania tlenku glinu działaniem glinianu sodowego na materiały zawierające połączenia glinu stosownie do patentu Bayera (№ 89 z r. 1891) z tą różnicą, że zamiast baukrytu używa się nieoczyszczonego azotanu glinu.

№ 21404. Sposób otrzymywania gęstych lub twardej ciał z chińskiego oleju drzewnego. L. Lilienfeld w Wiedniu. 30, IV 1912. (Ochr. św. № 44363).

Przedmiot patentu. 1) Sposób otrzymywania gęstych lub stałych ciał z chińskiego oleju drzewnego, polegający na tem, że dodają doń aniliny, ortotoluidyny lub rezorcyny i ciał kondensujących (np.: chlorku cynku lub glinu) i mieszaninę poddają temperaturze 200—300°C, dopóki nie osiągnie się produktu o wymaganej konsystencji.

2) Odmiana sposobu opisanego w punkcie 1. polegająca na dodawaniu do mieszaniny gliceryny.

№ 21414. Sposób wytwarzania powłoki miedzianej na cienkich przedmiotach żelaznych i stalowych. W. G. Clark w Londynie. 30, IV 1912. (Ochr. św. № 44123).

Przedmiot patentu. 1) Sposób wytwarzania powłoki miedzianej na cienkich przedmiotach żelaznych lub stalowych, polegający na tem, że po traktowaniu tych przedmiotów kwasem (siarkowym lub innymi) osadza się na nich warstwę miedzi z roztworu zawierającego siarczan miedzi i kwasy siarkowy i borowy, suszy się je i przepuszcza przez piec aż do stopienia się warstwy miedzianej. Następuje powtórne przepuszczenie przez roztopiony kwas borowy i piec.

2. W sposobie punktu 1. traktowanie przedmiotów przed stopieniem warstwy miedzi zwilżoną mieszaniną kwasu borowego i sproszkowanego metalu, który ma wytrawiać stop z miedzią.

3. Odmiana sposobu w punkcie 1, polegająca na tem, że drobne przedmioty (szruby, gwoździe itp.) przed stopieniem pokrywającej je miedzi zanurzają w sproszkowanym kwasie borowym a następnie dopiero przepuszczają przez piec.

№ 21416. Sposób wytwarzania masy na bruki, trotoary, podłogi itp. Horst Graf von Hopffgarten w Charlottenburgu. 30, IV 1912. (Ochr. św. № 45948).

Przedmiot patentu. 1. Sposób wytwarzania masy na bruki, trotoary, podłogi itp. polegający na dodawaniu dziegciu drzewnego do mieszaniny cementu (nap. portlandzkiego), piasku, żwiru itp.

2. Forma wykonania sposobu w p. 1, polegająca na tem, że dziegieć dodaje się do mieszaniny wymienionych ciał zarobionej wodą i utrzymanej w stanie wilgotnym w przeciągu około doby.

№ 21427. Sposób wytwarzania zabarwień azowych na włóknach. Tow. wyrobu farb dawniej Fr. Bayer i S-ka w Elberfeldzie. 30, IV 1911. (Ochr. św. 44187).

Przedmiot patentu. Sposób wytwarzania zabarwień fioletowych do niebieskich na włóknach, polegający na tem, że bawełnę nasamprzód traktują barwnikami nieometrycznymi, wytwarzanymi z jednej cząsteczki dwuazowanych monoacydlofenilenodwuaminy lub jej pochodnych, z jednej cząsteczki 2. z dwuafitylamino—

5.5dwuoksy 77. dwusulfokwasu lub też z cząsteczki 2.5.7dwuaminonaftolosulfokwasu lub jego pochodnej poddanej w grupach aminowych, a następnie poddanej działaniu dwuazowanych nitroanilin.

№ 21428. Sposób barwienia futer, włosów itp. Berlińskie tow. akc. wyrobu aniliny. 30, IV 1912. (Ochr. św. № 44413).

Przedmiot patentu. Sposób barwienia futer, włosów itp., polegający na tem, że materiał surowy lub oczyszczony poddaje się działaniu kąpeli zawierającej mieszaninę paradwuaminy (np. dwufeniloaminy, paratoluolenodwuaminy, chloroparafenylenodwuaminy, metoksyparafenylenodwuaminy) z jedną z metadwuamin. metadwuaminoanizolem, metadwuaminofenetolem, metaaminodwumetyloparatoluidyną, monometylo2,4 dwuaminoanizolem, metaaminodwumetyloparaanizydyną, lub metaaminodwumetyloortoanizydyną i odpowiedni środek utleniający np. dwutlenek wodoru.

№ 21450. Sposób wytwarzania twardej, nierozpuszczalnych i nietopliwych produktów kondensacji fenolów z aldehydem mrówkowym. L. H. Backeland w New-Yorku. 30, IV 1912. (Ochr. św. № 36022).

Przedmiot patentu. 1. Sposób wytwarzania twardej, nierozpuszczalnych i nietopliwych produktów kondensacji fenolów y aldehydem mrówkowym, polegający na tem, że początkowe lub następne ogrzewanie tych ciał wykonywa się pod ciśnieniem zwiększonym.

2. W sposobie zawartym w punkcie 1. początkowe ogrzewanie olejstego lub półciekłego produktu kondensacji pod zmniejszonym ciśnieniem lub w próżni w celu usunięcia ewentualnej zawartości wody i ciał lotnych.

3. W sposobie zawartym w punkcie 1. usuwanie wody z produktów kondensacji fenolów i aldehydu mrówkowego, polegające na dodawaniu chlorku sodu, chlorku wapnia itp. ciał.

№ 21503. Środek do pokrywania drzewa, szkła, metali, obrazów itp. J. Köhler w Sztokholmie. 30, IV 1912. (Ochr. św. № 42857).

Przedmiot patentu. Środek do pokrywania drzewa, szkła, metalów, obrazów, składający się z roztworu betuliny (składowej części kory brzoźowej) w schnących lub lotnych rozpuszczalnikach jako takiego lub z dodatkiem żywic, lakierów itp.

№ 21504. Sposób wytwarzania masy na korkowe lub wyrabiane z linoleum chodniki. J. Köhler w Sztokholmie. 30, IV 1912. (Ochr. św. № 42858).

Przedmiot patentu. Sposób wytwarzania masy na korkowe chodniki lub wyrabiane z linoleum, polegają na tem, że zamiast naturalnego korka zastosowuje się sproszkowaną lub zmieloną korą brzoźową po uprzednim wyekstrahowaniu z niej betuliny i innych ciał rozpuszczalnych.

№ 21522. Sposób utleniania azotu atmosferycznego za pomocą elektrycznych wyładowań w postaci płomienia lub iskiei. K. Kaiser w Wilmardorfie pod Berlinem. 30, IV 1912.. (Ochr. św. № 43583).

Przedmiot patentu. Sposób utleniania azotu atmosferycznego za pomocą elektrycznych wyładowań w postaci płomienia lub iskiei, polegający na tem, że podczas działań tychże na powietrzu lub mieszaninę azotu i tlenu w celu zwiększenia wydajności produktów utleniania azotu dodaje się nieco amoniaku, przyczem tworzą się tylko nieznaczne ilości połączeń amonowych tlenków azotu.

№ 21557. Sposób przygotowywania brykietów z węglika wapnia. Carbic Limited w Londynie, 30 IV 1912. (Ochr. św. № 40749).

Przedmiot patentu. Sposób przygotowywania brykietów z węgliku wapnia, polegający na tem, że rozdrobniony ogrzany węgiel miesza się z siarką i cukrem, poczem masę formują, a gotowe brykiety pokrywają zewnętrznie marutem.

№ 21559. Sposób traktowania sztucznych kamieni zawierających wapno gaszone kwasem węglowym. The

British Stone and Marble Company Limited w Londynie. 30.IV.1912 Octr. Św. № 47232.

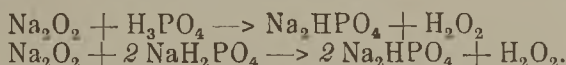
Przedmiot patentu. Sposób traktowania sztucznych kamieni zawierających wapno gaszone kwasem węglowym, polegający na tem, że doprowadzenie gazu do kamieni odbywa się początkowo pod zmniejszonym ciśnieniem, ostatecznie zaś pod zwiększonym.

PRZEGLĄD LITERATURY TECHNICZNEJ.

Przemysł nieorganiczny.

Otrzymywanie wysokoprocentowej wody utlenionej.

W celu otrzymania wysokoprocentowej wody utlenionej wprowadzamy Na_2O_2 do kwasu fosforowego lub do roztworu NaH_2PO_4 w ilości, odpowiadającej równaniom:



Wydzielenie fosforanu może być spotęgowane przez ochładzanie; wydzielony Na_2HPO_4 można zamienić kwasem siarkowym na NaH_2PO_4 , i odcedzić od Na_2SO_4 . Tą drogą otrzymać można wprost 10—20% H_2O_2 surową, z której po zakwaszeniu H_3PO_4 lub H_2SO_4 można drogą destylacji otrzymać czystą wodę utlenioną. w

(Zgł. pat. niem. F. 82880. 14/8 1911. 10/6 1912.)

Otrzymywanie sody z sody surowej.

The United Alkali Co, Ltd., w Liverpoolu opatentowało sposób otrzymywania sody z surowca sodowego (black-ash), i otrzymywania siarki z resztek po surowcu sodowym, polegający na mieszanii surowca tego z wodą i traktowaniu mieszaniny kwasem węglowym.

Po usunięciu siarki wydmuchujemy zawartość karbonatorów, w których traktowano kwasem węglowym mieszaninę pozostałości sody surowej i wody, i płynną część mieszaniny, wykazującą znaczną ilość rozpuszczalnej sody, odpuszczamy. Proponowano w swoim czasie, w celu wykorzystania tej zawartości sody, użyć wyżej wzmiankowane ługi do wylugowywania nowych ilości sody surowej; doświadczenie wskazuje wykazać, że tego rodzaju manipulacja jest niepraktyczną, albowiem otrzymane tą drogą ługi zawierają tak znaczne ilości związków siarkowych, łatwo utleniających się, że zwiększone wydatki na cynk i kwas azotowy, niezbędne do fabrykacji sody kaustycznej, zupełnie lub niemal zupełnie neutralizują korzyści, wpływające ze zmniejszenia się strat na sodzie i na zużytkowanej wodzie.

Obecnie zauważono, że jedną z głównych przyczyn obecności dużych ilości utleniających się związków siarkowych jest zawartość w ługach, wpływających z karbonatorów, dwuwęglanu sodowego i dwuwęglanu wapnia, które reagują z siarczkiem wapnia, znajdującym się w pozostałościach sody surowej.

W myśl nowego patentu, usuwamy przeto z ługów tych — dwuwęglany. w

(Pat. niem. 247006. Kl. 12 I. 6/8 1911. 17/5 1912.)

Sposób otrzymywania bezwodnego wodzianu sodowego.

Przy poruszaniu stopów wodzianu sodowego przy studzeniu wydzielają się stopniowo kryształy bezwodnego wodzianu sodowego i wodzianu, zawierającego 1 i 2 cząsteczki wody; stopniowo więc powstaje masa krystaliczna, która dopiero przy dalszym studzeniu zasycha na suchą masę. Gdy pragniemy wprost otrzymać czysty

wodzian sodowy, t. j. kryształy o 100% NaOH , to musimy obniżyć koncentrację ługu do 90%, o ile zamierzamy otrzymać ilość kryształów, odpłacającą się. Lecz 90%-y stop wodzianu sodowego, po ostudzeniu na 200°, (mieszając stop) staje się tak gęstym, że oddzielenie kryształów od płynu macierzystego nie jest możliwe. W temperaturze 220—230° możnaby je oddzielić, lecz jest to technicznie bardzo trudnym do uskutecznienia; niemożliwym naprzykład jest utrzymanie centryfugi, znajdującej się w ruchu, równomiernie w tak wysokiej temperaturze.

Wbrew przewidywaniom, wskutek dodania bardziej rozcieńczonego stopu wodzianu sodowego, rozpuszcza się tylko nieznaczna ilość pierwotnie wydzielonych bezwodnych kryształów. W tych warunkach możemy temperaturę obniżyć do tego stopnia, aby oddzielanie kryształów od płynu macierzystego nie przedstawiało żadnych technicznych trudności.

Opierając się na tem spostrzeżeniu Chemiczna fabryka Griesheim-Elektron opatentowała sposób otrzymywania bezwodnego wodzianu sodowego, polegający na tem, że zwykły handlowy ług sodowy zagęszczamy do chwili obfitego wytwarzania się bezwodnych kryształów w wodzianu sodowego, mieszając dajemy mieszaninie tej zastygnąć na gęstą masę, i do masy tej powoli, mieszając, dodajemy nisko-procentowego stopu wodzianu sodowego; następnie odcentryfugujemy w temperaturze, w której dodany stop nie przestaje być płynnym. w

(Pat. niem. 47896. Kl. 12 I. 24/12 1908. 7/6 1912.)

Sposób ilościowej absorpcji gazów nitrozowych.

Otrzymywanie kwasu azotowego i azotanów z powietrza zyskuje coraz bardziej na znaczeniu; metody, prowadzące do tego celu są tem korzystniejsze, im bardziej udaje się pochłonąć całkowicie wywiązujące się gazy nitrozowe. Szczególniej przy otrzymywaniu bezpośrednio kwasu azotowego, a także i azotanów, bardzo jest trudno zaabsorbować resztę gazów, ponieważ mocne rozcieńczenie, jakie osiąga gaz na drodze absorpcyjnej z dwóch przyczyn coraz bardziej utrudnia pochłanianie. Po pierwsze wskutek mocnego rozcieńczenia ciśnienie roztworu, wywiązujące przez rozpuszczanie się NO_2 , staje się coraz mniejszem; powtóre, jak wiadomo, przy absorpcji NO_2 , część tegoż zamienia się na NO , a oprócz tego już odrazu nie całkowita ilość NO gazów piecowych utlenioną została na NO_2 ; a więc po absorpcji głównej ilości gazów pewna część dość znaczna gazu utrzymuje się w stanie nieutlenionym.

Pod tą postacią gazy nie dadzą się pochłonąć; w celu uniknięcia więc strat dotychczas posilkowano się wyłączenie metodą, polegającą na rezerwowaniu gazom możliwie dużej przestrzeni, w której gazy posiadają dość czasu na dalsze utlenienie się na NO_2 , który następnie absorbowano.

Pochłanianie gazów wszakże odbywa się o wiele szybciej, jeżeli utlenienie nie doprowadzić tak daleko,

aby całkowita ilość NO zamienioną została na NO₂, lecz aby utlenienie to nastąpiło do połowy, gdyż wówczas w zetknięciu z roztworem alkalicznym, naprz. z roztworem sody lub ługu, tworzy się azotyn, i całkowita ilość gazu zostaje w ten sposób zaabsorbowana.

Posiłkowanie się tą reakcją umożliwia zatem przeprowadzenie utleniania resztek gazów w stosunkowo małej przestrzeni.

Na podstawie tego spostrzeżenia, opatentowało Towarzystwo przemysłu kwasu azotowego w Gelsenkirchen sposób absorpcji, polegający na tem, że pozostałe po utlenieniu i absorpcji, gazy nitrozowe, zależnie od tego, czy zawierają one nadmiar NO, czy też nadmiar NO₂, mieszamy z częścią gazów, opuszczających przestrzeń utleniającą, lub z odpowiednią częścią nieutlenionych gazów piecowych, a mianowicie w stosunku takim, aby na każde NO wypadło jedno NO₂; następnie gazy te poddajemy absorpcji płynem alkalicznym, kwasem siarkowym lub temu podobnymi środkami. w

(Pat. niem. 216712. Kl. 12 f. 18/41 1910. 9/5 1912).

Papiernictwo.

Wpływ wody fabrykacyjnej na sklejanie papieru.

W wodzie, używanej do fabrykacji papieru powinna się znajdować pewna ilość soli, nie dającej gruboziarnistego strątu z zawiesiną kleju żywicznego, powinny się więc w wodzie takiej znajdować siarczany; na skutek obecności soli tych lepiej zlepiają się z sobą części składowe, wchodzące w skład papieru. Gruboziarniste osady natomiast, naprzykład osady, wywołane chlorkami ziem alkalicznych (Ca, Mg) szkoda spójności papieru i zmuszają do zużytkowywania większej o 6% ilości żywicy i alunu, wobec 2,5%, używanych zazwyczaj. Cienkie papiery, których m² waży poniżej 50 gr, w obecności gruboziarnistych osadów nie posiadają dobrej spoistości.

Pomimo dodania soli do wody, używanej do fabrykacji papieru, można osiągnąć dobrą spoistość, lecz należy spreparować w tym celu specjalne gatunki kleju żywicznego, należy papkę z włóknami zakwasić rozcieńczonym kwasem siarkowym lub kwasem siarkawym, dodać większą ilość alunu, a również unikać należy wszelkiego nagrzewania masy w holendrze, w mieszalnikach kadziach i na papierniczej maszynie. Droga nagrzewania ułatwiamy łączenie się wolnej żywicy z solami wody fabrykacyjnej.

To zmydlanie wolnej żywicy, która w miarę rozcieńczenia kleju żywicznego wydziela się w coraz większej ilości, i łączy się z wrastającą, w miarę rozcieńczenia, ilością soli—zachodzi już w temperaturze zwykłej nader łatwo.

Możemy po części zrekompensować znaczną wartość soli w wodzie fabrykacyjnej, ograniczając konsumpcję sody i manipulując wobec nadmiaru kwasu.

Wskutek przesolenia wody fabrykacyjnej papier traci na spoistości; oprócz tego staje się czasami hygroskopijnym, a więc nabiera pewnej niepożądaney konsystencji; trudno barwić papier wobec chlorków w wodzie fabrykacyjnej; przytem papier taki bywa dwojako zabarwiony. Filce maszyny papierniczej działają jak filtry, zatrzymując sole, które rozkładają farbę na ogrzanej (na cylindrach) stronie papieru.

W przypadkach niedostatecznej spoistości papieru, zmuszeni jesteśmy zmniejszyć ilość dodawanych środków obciążających.

Z tego względu należy co godzina skrupulatnie badać wodę, używaną do fabrykacji, i do niej dobierać klej, preparowany przez chemika. w.

(Papier Ztg. 37; 300; 1912 r.).

Przemysł farmaceutyczny.

Jodowe pochodne kwasu cynamonowego.

Zjodowany w łańcuchu bocznym kwas cynamonowy i jego pochodne, możemy zamienić w zwykły sposób na amidy, ureidy lub estry, otrzymując w ten sposób (za wyjątkiem metylowego estru kwasu dwujodocynamonowego) związki, które z nadzwyczajną łatwością i szybkością oddają organizmowi ludzkiemu jod, a przytem pozbawione są smaku. Można je przeto stosować, jako leki, tembardziej, że znoszone są one przez organizm dobrze, i nie zdradzają trujących i drażniących własności wolnego kwasu. Stosowanie terapeutyczne estru metylowego kwasu dwujodocynamonowego nie jest wskazane, z obawy, aby oprócz jodu nie wydzielał się również i alkohol metylowy.

Związki powyższe otrzymać można również działając jodem lub kwasem jodowodorowym na pochodne kwasu feylopropiolowego. (Pat. niem. 246165, kl. 12-0 26/6 1910, 24/4 1912).

Mangan w Digitalis purpurea.

Mangan wykryto w popiele Digitalis purpurea; nie znaleziono go wszakże w Digitalis ambigua, Dig. lutea. Być może, iż niektóre nieudatne próby wytworzenia hodowli, cennej tej rośliny lekarskiej, spowodowane są brakiem manganu w roli uprawionej pod naparstnicę.

Obecność manganu w roślinie i wyciągu z naparstnicy zdradza się już zieloną lub niebieskawo zieloną barwą popiołu; roztwór popiołu tego barwi się po zakwaszeniu na fioletowo. (James Burmann, Bull. de la Sol. chem. 9, 957).

Wodne roztwory fenolów i ich produktów podstawienia.

Jak wiadomo, żółć posiada podobne emulsujące własności, jak mydło. Przy pomocy soli kwasów żółciowych można nadać fenolowi i jego produktom podstawienia własności rozpuszczania się klarownie w wodzie, czego naprzykład przy pomocy innych emulgujących ciał, jako to przy pomocy saponinów i roztworów gumy arabskiej osiągnąć nie można.

Sole kwasów żółciowych posiadają wybitne bakterjologiczne własności, połączenie przeto soli tych z fenolami, lub z ich produktami podstawienia nadają się znakomicie do celów dezynfekcji.

W tym celu należy więc do fenolów lub do ich produktów podstawienia dodać sole potasowe kwasów żółciowych; wskutek tej domieszki fenole klarownie rozpuszczają się w wodzie. (Pat. niem. 246043, kl. 30 i 14/3 1911 22/4 1912).

Cukrownictwo.

Wpływ ilości wody na plon i jakość buraka cukrowego.

Jak wskazują próby, wrastająca ilość wody zwiększa o 15—50% masę liści i korzeni, przyczem niemal bez wyjątku głównie zwiększają się liście, a nie korzenie.

Z wrastającą ilością wody zmniejsza się coprawda procentowość cukru lecz absolutna wydajność cukru wzrasta, zmniejsza się za to procentowość azotu, a także i absolutna wydajność azotu. Z wrastającą ilością wody zmienia się też wzajemny stosunek pomiędzy ogólną ilością azotu i azotem szkodliwym, jakość buraka staje się lepsza; burak daje w tych warunkach lepszą wydajność cukru, a mniej melasy. (Oester. Ung. Ztsch. f. Zuckerind, u. Landw. 41,1).

Różne.**Zużytkowywanie pokrzyw.**

Towarzystwo eksploatacyi patentów w Kolonji p. f. „Mutaba“ podjęło na większą skalę produkcję włókna z pokrzyw. Dzienna produkcya wynosić ma na początek 2000 kg czystego włókna. Po dłuższych studjach udało się Besenbruchowi, częściowo drogą traktowania chemicznego, częściowo drogą przeróbki mechanicznej przy pomocy specjalnych maszyn—otrzymać nadzwyczaj

subtelne włókno z pokrzyw, które konkurować może z innymi znanymi włóknami.

Włókno to nadaje się do cienkiej przędzy i tkanin. Można je farbować subtelnymi odcieniami farbiarskimi, i barwa dobrze trzyma się na takim włóknie. W praniu włókno to nie ściąga się i nie traci swego połysku, nadaje się więc do wyrobu koronek, firanek i t. p.; proponowano włókno to zamiast jedwabiu sztucznego. W mieszaninie z jedwabiem i wełną daje włókno to znakomitą przędzę do pończoch.

(Elsäss. Textiblatt 1912, 1042).

PRZEGLĄD LITERATURY NAUKOWEJ.**Chemia teoretyczna i fizyczna.****Wzajemny wpływ pól sąsiednich na płycie bromo-srebrnej.**

G. Eberhard. (Physical Ztsch. 13, 288) Czernienie pola na płycie zależnym jest od czernienia sąsiednich części na tejże płycie, a mianowicie w tym sensie, że czernienie pola zostaje osłabione przez sąsiednie uczernione części płyty; dlatego też małe, okrągłe miejsca, przy jednakowo silnem naświetleniu stają się bardziej czarne, niż miejsca duże. Zjawisko to podobne do działania kontrastów na oko ludzkie; płyta, jak i oko widzą przedmiot ciemniej na jasnym tle, niż na tle ciemnym. s.

Kataliza kationowa. Bror Holmberg. (Ztsch. f. physical. chem. 79, 147). Holmberg badał szybkość rozkładu—racemicznego kwasu dwubromobursztynowego w roztworach wodnych i alkalicznych. Reakcja przebiega bimolekularnie w myśl równania $\text{O} \cdot \text{COCHBr} \cdot \text{CHBrCOO} + \text{OH} \rightarrow \text{O} \cdot \text{COCH} \cdot \text{CBrCOO} + \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$. Wydziela się zatem HBr i tworzy się kwas bromofumarowy. Stałe szybkości zależne są nie tylko od początkowej koncentracji, lecz również od koncentracji jonu metalicznego (jon wapnia jest czynniejszy od jonu Ba, K, Na), a mianowicie stała jest proporcjonalną do pierwiastku trzeciej potęgi z koncentracji jonu metalicznego. Aniony natomiast nie posiadają praktycznie wpływu żadnego. W przypadkach większej ilości kationów działanie katalityczne jest wobec Na⁺ i Ba⁺ „Na⁺ i Ca⁺“ lub Ca⁺ i Ba⁺—mniejsze, niż to obliczono. Kwas izodwuchlorobursztynowy znajduje się w warunkach analogicznych, aczkolwiek szybkość reakcji jest mniejszą, niż to ma miejsce w przypadku racemicznej pochodnej dwubromowej. s.

Wpływ temperatury na pozaczerwona absorbcję gazów.

Eva v. Bahr. (Ann. d. Physik, 38, 206.) Badając absorbcję pozaczerwonych promieni przez gazy, zauważyła Bahr, że absorbcja w wysokim stopniu zależną jest od ciśnienia, a mianowicie nie tylko od ciśnienia częściowego, lecz i od ciśnienia ogólnego, pod którym gaz się znajduje. Obecnie poddano badaniu zagadnienie, czy również i wzmożone ciśnienie, spowodowane podwyższoną temperaturą, ten sam wpływ wywiera. Okazało się, że podwyższenie temperatury wywołuje zupełnie innego rodzaju skutek, niż odpowiednio podwyższone ciśnienie, a mianowicie znaczne rozszerzenie pasma absorbcyjnego. Jak się zdaje, wywołuje podwyższenie temperatury znaczne przytłumienie absorbujących cząstek, natomiast podwyższenie ciśnienia zwiększa do pewnej granicy ilość tych cząstek. Z tego wynika, że przytłumienie absorbujących cząstek nie zależy od uderzeń cząstek, lecz że przyczyny tego upatrywać należy w istocie cząstek, i że absorbcja gazów w widmie pozaczerwonym posiada charakter ciągły. st.

Tworzenie się złożonych związków w roztworze. N. Costachescu i Th. Apostoi. (Ann. scient. Univ. Jassy, 7, 101). Podczas gdy prace Vant't Hoffa nad pokładami soli oceanowych głównie dotyczą warunków, zachodzących w nasyconych roztworach soli, Costachescu i Apostoi badają własności nienasyconych roztworów soli, zdolnych wytwarzać związki

złożone. Do roztworu jednej soli o danej koncentracji dodawano wzrastające ilości drugiej soli, i w powstałym w ten sposób roztworze (stałe o tej samej objętości) oznaczano przewodnictwo elektryczne i refrakcję. Krzywe przewodnictwa zastosowanych soli przebiegały w badanych dosyć wysokich koncentracjach, niemal prostolinijnie; jeżeli po dodaniu drugiej soli nie wytwarza się związek złożony, to nie następuje zmiana kierunku linii prostej, w przeciwnym zaś razie wykazuje krzywa, przy danym stosunku cząsteczkowym, ostre załamanie. Z tego powodu krzywe przewodnictwa i refrakcji dla mieszanin roztworów chlorku potasowego i chlorku amonowego przebiegają prostolinijnie i bez załamania; natomiast krzywe dla mieszanin chlorku magnezowego i chlorku potasowego lub chlorku amonowego, w stosunku 1 MgCl₂ : 4 KCl, lub 1 MgCl₂ : 4 NH₄Cl, wykazuje załamanie, które odpowiada tworzeniu się soli podwójnych o typie R₄MgX₆. Analogiczne badanie mieszaniny roztworów chlorku magnezowego z HCl wykazało, że w roztworze tym znajduje się kwas złożony H₄MgCl₆. W ostatnim przypadku ujawnia się tworzenie się związku złożonego tylko zapomocą zmiany przewodnictwa; refrakcje przebiegają we wszystkich te go rodzaju systemach z wolnymi kwasami prostolinijnie. Powstawanie soli złożonej K₄MgCl₆ udowodniono w roztworach o rozmaitej koncentracji. Analogiczna sól złożona tworzy się w wodnym roztworze z chloranu magnezowego i chloranu sodowego. Zachowanie się ściśłego roztworu, i roztworu, spreparowanego przed 15 dniami jest identyczne. Dodatek wzrastających ilości NH₃ do systemów, złożonych z MgCl₂ i NH₄Cl, nie wykazywał zmiany w przewodnictwie, w tych więc warunkach nie wytwarza się żaden złożony związek amoniakowy. Dalsze badania wykazały jeszcze istnienie następujących związków złożonych: MgBr₂ · 4KBr; MgBr₂ · 4NH₄Br; MgBr₂ · 4HBr; Mg(NO₃)₂ · 4KNO₃; Mg(NO₃)₂ · 4NH₄NO₃; Mg(NO₃)₂ · 4HNO₃; MgSO₄ · 2K₂SO₄; MgSO₄ · 2(NH₄)₂SO₄; MgSO₄ · 2Na₂SO₄. Związku złożonego z siarczanu magnezowego i kwasu siarkowego, nie wykryto. Trwałość soli złożonych tego typu nie jest dostateczną, aby je można było wyosobnić z roztworów. st.

Chemia analityczna.

Nastawienie roztworów KMnO₄ za pomocą szczawianu sodowego. Mc. Bride. (Journ. Americ. chem. soc. 34, 383). W celu usunięcia błędów, wynikających podczas mianowania KMnO₄ szczawianem sodowym, Mc. Bride wykonał szereg prób, na których podstawie daje następujące wskazówki: 0,25—0,3 gr szczawianu sodowego należy rozpuścić w 200—250 gr gorącej wody (80—90°), dodać 10cm³ (1:1) H₂SO₄. Mianujemy 1/10 normalnym KMnO₄, mocno i stale kłęcząc. Nie można dodawać na minutę więcej, niż 10—15cm³ KMnO₄. Ostatnie 1/2—1cm³ należy dodawać kroplami. Najlepiej mianować w temp., nie przekraczającej 60°. Ilość KMnO₄, użytkowana przez wodę i kwas, ustalamy za pomocą ślepej próby. W ten sposób manipulując omyłką w oznaczeniu nie przekracza 0,05—0,17%. s.

Szybkie metody kombinacyjne w analizie hutniczej. A. T. French. (Chem. News 105, 89). W celu szybkiego i do-

statecznie dokładnego oznaczenia w kruszcach $\text{SiO}_2, \text{Fe}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{S}, \text{Cu}$ i w szlakach $\text{Fe}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{Zn}, \text{Cu}$, w obecności $\text{As}, \text{Sb}, \text{Mn}, \text{MgO}$ itd., zestawili French z poszczególnych znanych metod, następującą metodą kombinacyjną: kruszec rozczepiamy za pomocą HNO_3 i HCl i nagrzewamy z rozcieńczonym H_2SO_4 do chwili pojawienia się par kwasu siarkowego. Pozostałość nagrzewamy z HCl w celu oznaczenia $\text{SiO}_2, \text{Fe}, \text{CaO}$ i Zn , i z rozcieńczonym H_2SO_4 w celu oznaczenia Pb, Cu i Al_2O_3 . Z przesącem po SiO_2 , który rozczepiamy za pomocą $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$, strącamy wobec NH_4Cl za pomocą amoniaku— $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (wobec manganu, po dodaniu wody bromowej), następnie strącamy Ca pod postacią szczawianu i Zn pod postacią siarczku, Fe mianujemy nadmanganianem potasu lub dwuchromianem potasu, Ca —nadmanganianem potasowym, Zn —żelazocyankiem potasowym. Wydzielone PbSO_4 rozpuszczamy w octanie amonowym i mianujemy molybdenianem amonowym, miedź strąconą pod postacią siarczku, mianujemy KMnO_4 ; wreszcie strącamy Al_2O_3 amoniakiem i mianujemy fosforanem. W celu oznaczenia siarki rozczepiamy chloranem potasowym i HNO_3 i oznaczamy H_2SO_4 objętościowo za pomocą BaCl_2 . Traktowaną wodą zimną szlakę rozkładamy za pomocą HCl i HNO_3 i następnie badamy w dalszym ciągu. Pewność metody tej ustaloną została szeregiem doświadczeń. s.

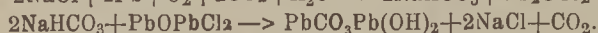
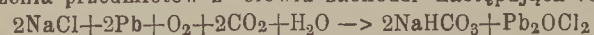
Oznaczenie kwasu fosforowego wobec koloidalnej krzemionki. P. Melikow i M. Beccia. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154, 775). Rozdzielanie obu kwasów udaje się, jeżeli posiłkować się odczynnikami permolybdenowym, t. j. równymi objętościami 30%-ej H_2O_2 i 15%-go roztworu molybdenianu amonowego w HNO_3 . s.

Objętościowe oznaczenie nienasyconych związków organicznych przy pomocy roztworu bromku i bromianu potasowego. G. Otto Gaebel. (Arch. d. Pharm. 250, 72). Metodę Klimonta i Neumanna rozszerzył Gaebel na apteczne tłuszcze i oleje, przy czem w charakterze rozpuszczalnika posiłkował się CCl_4 . Wobec oleju kakaowego, łożu owczego i świńskiego, oraz wobec oliwy, a więc wobec tłuszczów o niskiej liczbie jodowej, rezultaty metody bromku-bromianu są niemal identyczne z danymi, otrzymanymi podług metody Hübla. Inne oleje (migdałowy, sezamowy, lniany, tran) nie prowadzą do identycznych rezultatów; różnica w cyfrach jest, jak się zdaje tem większa, im większa jest liczba jodowa oleju. Tłuszcze pierwszej grupy wchłaniają całkowicie brom już po upływie $\frac{1}{2}$ godziny. s.

Chemia nieorganiczna.

Sprawdzenie ciężaru atomowego radu. O. Hönl i Gschmid. (Mon. f. chemie 33, 253). Z nie obfitujących w rad przetworów, drogą wielokrotnej krystalizacji w HCl i strącania alkoholem, otrzymano prawdopodobnie zupełnie czysty chlorek radu, który i od dalszej 50 okrotnej krystalizacji z HCl , i od dalszych strącań alkoholem nie uległ już zmianie żadnej. Chlorek radowy stapiano w prądzie HCl gazowym. Z dokonanej analizy wypadł ciężar atomowy $Ra=225,95$, przy czem za podstawę wzięto najnowsze ciężary Ag i Cl , a mianowicie $\text{Ag}=107,88$ i $\text{Cl}=35,457$. s.

Niszczenie niektórych przedmiotów z ołowiu. Camilla Matignon. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154, 1609). Niektóre stare przedmioty muzealne rozpadają się stopniowo na proszek, złożony głównie z węglanu ołowiu, podczas gdy inne takie same przedmioty trzymają się dobrze. Bliższe zbadanie takich przedmiotów, zrobionych z „chorego ołowiu“, wykazało, że zawierają one większą, lub mniejszą ilość chloru. Niewątpliwie podczas niszczenia przedmiotów z ołowiu zachodzi następująca reakcja,



Drogą powlekania przedmiotów takich lakiem kollojdowym nie zapobieżono dalszemu rozkładowi materiału, jak się zdaje wszakże, proces niszczenia został zwolniony. Również

i uprzednie przepłukiwanie przedmiotów takich wodą, do chwili zaniku odczynu na chlor, okazało się nieskutecznem. s.

Metale porowate. Hannover. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154, 1594). Stopy metalów na ogół nie zastygają w pewnym punkcie, lecz w pewnym mniej lub więcej rozciągniętym okresie temperatur. W temperaturach tych mniej więcej zastygła masa plastyczna składa się ze stałych ziarenek metalicznych, umieszczonych w płynnym jeszcze stopie. Hannover sprobował wydzielić tę płynną część stopu bądź za pomocą obojętnego gazu, jak CO_2 , bądź za pomocą pynu, jako olej, lub wreszcie za pomocą centrifugowania; w ten sposób pragnął on otrzymać porowaty metal. Wielkość porów zależną jest od pierwotnego stosunku części składowych. W ten sposób udało się ze stopów Pb-Sb , zawierających 90% Pb , otrzymać drogą odcentryfugowania napół zastygłej masy—ołów porowaty; ze stopu Pb-Sn , zawierającego 20% Pb , udało się otrzymać cynę porowatą. Hannover ma zamiar zużytkować technicznie te porowate metale. s.

Badania nad przebiegiem rozkładu siarczynu miedzi.

Siarczynu miedziowy otrzymano drogą zmieszania roztworów równocząsteczkowych ilości obojętnej soli miedziowej i siarczynu potasowego; produkt ten zawierał 2,6% siarczynu. Rozkład przebiega zupełnie inaczej, niż w przypadku siarczynu srebra, lub w przypadku siarczynu miedzi i sodu. Przy przemianie na sól miedziową za pomocą autoredukcji tworzenie się kwasu dwutlenowego jest nieznacznem wobec braku nadmiaru siarczynu potasowego; głównie tworzy się siarczynu miedziowy i kwas siarkowy, który działa na niezmienny jeszcze siarczynu miedziowy, regeneruje siarczan miedziowy i wytwarza SO_2 ; kwas siarkowy rozpuszcza część siarczynów i może działać redukująco na siarczan miedziowy. W ten sposób reakcja przebiega dalej i wreszcie siarczynu miedziowy powoduje wydzielenie się chloru miedziowego, o ile za produkt wyjściowy służy chlorek miedziowy, lub osadu czerwonego—siarczynu miedziowo-miedziowego $\text{Cu}_2(\text{OH})_2, \text{Cu}_2\text{SO}_4 + 5\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, o ile za produkt wyjściowy służyła sól miedzi, nie haloidkowa. s.

Przyczynę do poznania czerwonego fosforu. A. Stock.

H. Schrader i E. Stamm. (Ber. d. deut. chem. Ges. 45, 1514) W celu wykazania, które promienie powodują zmianę białego fosforu na czerwony, wystawiono na wldmo świetlne w ciągu 72 godzin rurkę kwarcową, opatrzoną cienką warstwą bezbarwnego fosforu; z rurki tej wypompowano powietrze; widmo otrzymano zapomocą lampy kwarcowo-rtęciowej po przez przyzmat kwarcowy. W długofalistej części widma nie utworzyło się niemal żadne zabarwienie; raz poczyniło się ono w środkowej części wldma niebieskiego, osiągnęło swe maximum w widmie fioletowem i rozprzestrzeniło się nieznacznie w widmo pozafioletowe. Nieznaczny wpływ promieni pozafioletowych stał się również widocznym, gdy rurę kwarcową, opatrzoną warstwą białego fosforu, do połowy umieszczono w rurce szklanej i poddano promieniom lampy kwarcowo-rtęciowej; zacierwienie w obu częściach rury było niemal jednakowe. Wpływ temperatury na fotochemiczną przemianę fosforu jest względnie nieznaczny; nawet w temperaturze płynnego powietrza barwi się biały fosfor. Gazy fosforu w temperaturze 200° nie zmieniają się ani pod wpływem promieni słońca, ani promieni lampy kwarcowo-rtęciowej. Przy fotochemicznej przemianie fosforu bezbarwnego, fosfor ten najprzód staje się żółtym i czerwonym, następnie staje się nieprzezroczysty i mniej lub więcej brunatny i czerwony. Niewątpliwie najprzód powstaje koloidalny stały roztwór. Gdy usuniemy zapomocą sublimacji z przezroczystej warstwy fosfor bezbarwny, powstaje wówczas fosfor czerwony o barwie żółtawo-czerwonej, pod postacią subtelnego osadu, w rodzaju mehu. Dalej przekształcone próbki są ciemniejsze; podobne są one do zwykłego czerwonego fosforu, lub składają się z cienkiej powłoki o błyszczącej metalowej powierzchni. Rozpylony preparat bardzo łatwo się utlenia. Punkt zapłnienia zwykłego czerwonego fosforu jest o wiele wyższy, niż

to się zwykle podaje, a mianowicie 430—440°. W temp. 380° zaczyna fosfor świecić się i dymić. Niewątpliwie nie sam fosfor czerwony, lecz pary fosforu białego zapalają się na powietrzu, fosfor czerwony, sam przez się, poczytywać więc należy jako przetwór nie palny. Czerwony fosfor z przegrzanej pary fosforu białego otrzymać można w następujący sposób: pary bezbarwnego fosforu przeprowadzamy w przyrządzie, z którego wypompowano powietrze, przez rozżarzoną rurę, i wówczas w odbieralniku obok bezbarwnego fosforu, kondensuje się też dużo fosforu czerwonego. Gdy zanurzymy nieostudzony koniec rury w powietrze płynne, wówczas oddzielić możemy całkowicie łatwo sublimujący fosfor bezbarwny od nie lotnego fosforu czerwonego. Wszelkie doświadczenia dokonane przez badaczy, wzmiankowanych w nagłówku, dowodzą niezbicie, że fosfor bezbarwny i czerwony różnią się od siebie chemicznie, i że różnica ta nie może polegać na polimorfizmie. Prawdopodobnie w żarze rozciągają się zwykle cząsteczki fosforu P₄ na mniejsze cząsteczki (może P₂), i te łączą się ze sobą, lub z cząsteczką P₄ na cząsteczki fosforu czerwonego. Wszelkie własności ostatniego przemawiają za tem, że cząsteczki jego składają się z większej ilości atomów, niż cząsteczki fosforu bezbarwnego. Powstawanie czerwonego fosforu przypomina naprzykład termiczne powstawanie ozonu. Fosfor czerwony otrzymany przez wzmiankowanych powyżej badaczy jest niewątpliwie krystaliczny; za tem przemawia przynajmniej, jego zachowanie się pod mikroskopem polaryzacyjnym. Na wpływ atmosfery preparaty, o których mowa, są bardzo odporne. *st.*

Chemja organiczna.

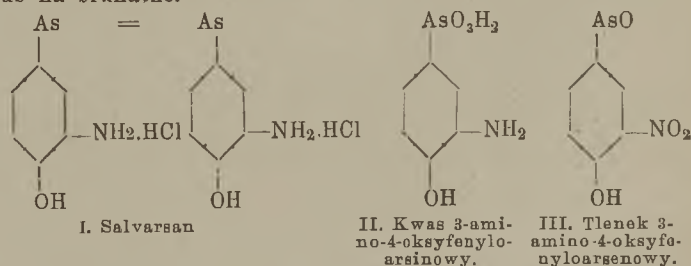
O pigmentach zwierzęcych. Ross Aiken Gortner (C. r. de l'Acad. des sciences 153, 782). Po kilkakrotnem zagotowaniu czarnej wełny z 0,2% ym ługiem sodowym, tworzy się roztwór, z którego strącić można czarny barwnik przy pomocy HCl o cięż. wł. 1,19. W celu oczyszczenia barwnika tego przemawiamy osad 1%-ym kwasem solnym, rozpuszczamy go, nagrzewając, w 1/2₀ normalnym HCl, ponownie strącamy za pomocą HCl o cięż. wł. 1,19, rozpuszczamy w 50% ym kwasie octowym, dializujemy do wody, wskutek czego pigment opada, filtrujemy, suszymy w temp. 100° i ekstrahujemy CS₂, alkoholem i eterem. Tak otrzymana melanoproteina rozpuszczalna jest niezupełnie w rozc. kwasach i alkaliach. Od gotowania z HCl (c. wł. 1,19) następuje hydroliza, przyczem tworzy się tyrozyna, lizyna, arginina i nowy czarny barwnik, rozpuszczalny w alkaliach, nie rozpuszczalny w kwasach. *s.*

Uwagi w sprawie cukrzenia krochmalu przez rozcieńczone kwasy. Fernbach i Schoen. (Bull. de la Soc. chim. de France 11, 303). F. i S. nagrzewali na 120° przez godzinę 5 gr krochmalu z 50 gr wody, zawierającej w litrze 0,125—2 gr kwasu, i produkt reakcji badali na obecność maltozy. W większości przypadków udało im się cukier ten wyosobnić pod postacią osazonu. Wynika z badań tych, że przy cukrzeniu krochmalu rozcieńczonymi kwasami lub maltazą, najprzód tworzy się maltoza, i że oba procesy, przynajmniej w pierwszej swej fazie, posiadają przebieg jednakowy. *s.*

Chlorowodorek 3'3'-dwuamino-4,4'-dwooksyarsenobenzol (Salvarsan). P. Ehrlich i A. Bertheim. (Ber. d. deut. chem. Gesel 45, 756). Salvarsan tworzy się z kwasu 3-nitro-4-oksyfenylo-1-arsinowego w wodnym NaOH [za pomocą 80%-go hydrosiarczynu sodowego w wodzie i krystalicznego MgCl₂ w temp. 55—60°; produkt surowy rozpuszcza się w alkoholu metylowym i w obliczonej ilości roztworu HCl w alkoholu metylowym. Można też otrzymać salvarsan z tlenku aminooksyfenoarsenowego przy pomocy 4% go amalgamatu sodowego w temperaturze pokojowej, za dodaniem kwasu octowego w ten sposób, aby płyn stałe posiadał odczyn słabo-kwaśny; następnie produkt reakcji traktuje się w podobny sposób, jak to opisano powyżej, roztworem HCl w alkoholu metylowym. Gotowy produkt zatapia się natychmiastowo w rurce, w próżni, lub w rurce, napełnionej gazem obojętnym. Po wysuszeniu w temp. 65° w strumieniu

czystego, pozbawionego powietrza, CO₂, rozkłada się substancja, zależnie od szybkości nagrzewania w temp. 185—195°, czerniejąc przy tem. Salvarsan rozpuszcza się w wodzie, w alkoholu metylowym, w etylenoglykolu, w glicerynie, mało rozpuszcza się w alkoholu, bardzo mało rozpuszcza się w kwasie octowym acetonie, eterze, stężonym HCl. Wodny, żółty roztwór posiad, kwaśny odczyn na lakmus; papier kongo zmienia się eokolwiek ku barwie fioletowej. Dwie cząsteczki NaOH strącają całkowicie dwuaminodwooksyarsenobenzol. Od większej ilości alkaliów utworzony osad rozpuszcza się znowu, tworząc fenolat. Ilość zużytego w tym celu ługu waha się w preparatach, o rozmaitym czasie otrzymanych; również gra tu rolę sposób rozpuszczania substancji stałej (w czystej wodzie, w wodzie zawierającej alkohol, w fizjologicznym roztworze soli kuchennej), oraz szybkość dodawania alkaliów, przyczem, jak się zdaje, zachodzą tu procesy koloidalne. Czysty, słabo alkaliczny roztwór fenolatu daje strąć od CO₂, mętnieje przeto przy staniu na powietrzu; wolna zasada bowiem mało jest rozpuszczalna w Na₂CO₃ a nie rozpuszczalna w NaHCO₃. Roztwór p-dwumetyloamidobenzaldehydu w rozc. HCl daje z roztworem salvarsanu osad pomarańczowy nawet w dość znacznem rozcieńczeniu, szczególnie po dodaniu nieznacznej ilości sublimatu do roztworu aldehydu; reakcja ta nadaje się więc do wykrywania salvarsanu w tkankach organizmów. Na powietrzu utlenia się salvarsan bardzo łatwo na tlenek aminooksyfenoarsenowy nawet podczas przechowywania proszku w zwykłych naczyniach szklanych. Dla praktycznego zastosowania salvarsanu, jako leku, fakt ten posiada kolosalne znaczenie, ponieważ tlenek ten jest o 20 razy bardziej trujący, niż czysty salvarsan. Posiłkując się różną rozpuszczalnością zasady arsenowej i tlenku arsenowego udało się w przybliżeniu oznaczyć ilość tlenku, znajdującego się w czystym przetworze. Przetwór, przechowywany przez 4 tygodnie w naczyniu szklanem, zaopatrzonem w doszlifowany korek szklany zawierał 2,4% tlenku arsenowego. Od energicznego działania tlenu powstaje kwas aminooksyfenoarsenowy, naprzykład po dodawaniu do roztworu salvarsanu—jodu tak długo, póki jod wchłanianym będzie, lub na skutek utleniania wodą utlenioną. Przetwór suchy w ampulkach przechowuje się dobrze, lecz roztwory wodne lub w alkoholu metylowym, a jeszcze więcej roztwory alkaliczne mono i dwufenolatów, nawet odcięte od dostępu powietrza, zmieniają się bardzo łatwo; przy staniu barwią się one na czerwono i dają wreszcie czerwono-brunatny osad, przyczem płyn odbarwia się całkowicie. Początki tego procesu rozkładowego, którego wykryć nie można ani na drodze chemicznej, ani na drodze fizycznej—ujawnić możemy na drodze fizjologicznej, na skutek spotęgowanej toksyczności przetworu.

Kwas 3-amino-4-oksyfenylo-1-arsinowy tworzy się z odpowiedniego związku nitrowego w alkoholu metylowym za pomocą 4%-go amalgamatu sodowego na wrzącej kąpiel. Roztwory alkaliczne związku tego barwią się na powietrzu na żółto lub na brunatno.



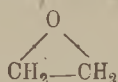
Tlenek (III)-3-amino-4-oksyfeno-1-arsenowy tworzy się z kwasu aminofenoloarsinowego (II) (46,8 gr) w 360 cm³ wody i 208 cm³ HCl (1,12) z 10 gr KJ drogą wprowadzenia SO₂. W celu szybkiego oznaczenia czystego tlenku, możemy produkt surowy mianować w słabo kwaśnym roztworze jodem. Produkt ten rozpuszczalny jest w węglanach, alkaliach, w kwasie octowym, bardzo łatwo rozpuszczalny w alkoholu. *s.*

O α-fylloheminie i o wzorze α-fylloporfiryny. L. Marchlewski i J. Robel. (Spr. Akad. Umiejętn. w Krakowie,

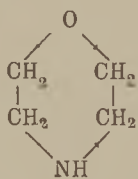
1912, A. 266). Według analiz krystalicznej fylloheminy, otrzymanej z α -fylloporfiryny, wzory C_{32} i C_{34} dla α -fylloporfiryny są wykluczone; jednakowe dane przemawiają za C_{31} i C_{32} . Lecz analizy fylloporfiryny raczej przemawiają za wzorem C_{32} : ($C_{32}H_{34}O_2N_4FeCl$); nie wykluczonym w zupełności jest i wzór $C_{31}H_{34}O_2N_4$. α -fyllohemina łatwiej jest rozpuszczalną w organicznych rozpuszczalnikach, niż hemina. W wodnych alkaliach α -fyllohemina nie rozpuszcza się. Przemawia to (zarówno jak i własności optyczne) roztworu alkoholowego za tem, że grupa karboksylowa jest ukryta. Sól sodowa α -porfiryny posiada analogiczne widmo do wolnej porfiryny. α -fyllohemochromogen nazywają M. i R. substancją, która powstała z fylloheminy w ten sam sposób, jak hemochromogen z prawdziwej heminy. Utworzenie się produktu tego jest dalszym dowodem wielkiego podobieństwa, jakie zachodzą pomiędzy α -fyllohemina i hemina krwi.

Przytynek do nomenklatury w chemii organicznej.

C. I. Istrati. (Bulet Societ. de Stiinta din Bucuresti 21, 14). J. stujował już sprawę nomenklatury w r. 1896, i ma niebawem wydać dzieło tej sprawie poświęcone. Ponieważ niektóre propozycje w tej mierze Béhala są identyczne z propozycjami I. przeto publikuje I. w krótkości zasady, na których oparł nomenklaturę swą dla chemii organicznej. Oto one: 1) Wszystkie ciała organiczne, niezależnie od funkcji im przypadających, należy pożytywać za pochodne węglowodorów. Należy więc najprzód wymienić szkielet cząsteczki, teoretyczny węglowodór, a dopiero potem wyszczególnić poszczególne funkcje cząsteczki. 2) Węglowodory dzielą się na nasycone i nie nasycone, nie zależnie od tego, czy są one niecykliczne, czy cykliczne. Nienasycone węglowodory uchodzą za pochodne węglowodorów nasyconych, i posiadają tą samą, co i one nomenklaturę, lecz wyraża się w nich brakujący stopień nasycenia. W węglowodoraach o łańcuchach bocznych przyjmuje się, jako nazwę wyjściową, nazwę najważniejszej części cząsteczki, a więc: propanmetyl, fenetyl, pentanpropylmetyl, fenmetietobutyl i t. d. 3) O, N, S, Se, As i t. d. tracą swą funkcję tylko wówczas, gdy występują w zamkniętych łańcuchach, a więc CH_3OCH_3 =metanmetol; CH_3NHCH_3 =metanmetamin; związek I=cyklopropanoksan; związek II=cykloheksoksaparazan.

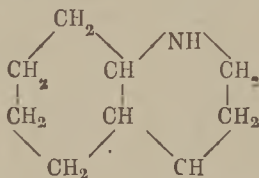


I.

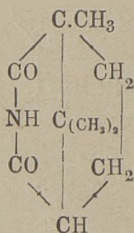


II.

4) Dla cyklicznych węglowodorów należy wybrać typy, aby skrócić ich nomenklaturę; związek III można nazwać: bicyklo (0,4,4) dekan—1 lub 2—naftazan lub 2 (o ile naftazan= $C_{10}H_{16}$); związek IV możnaby nazwać: bicyklo (1, 2, 3) oktan—4—trójmetyl—7, 8—dion—3,5.

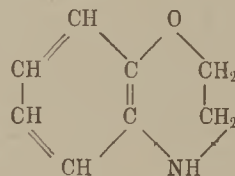


III.

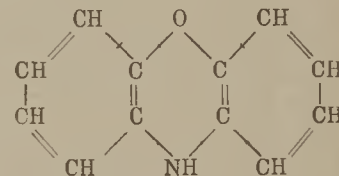


IV.

5) Jeżeli pochodne zawierają dwa lub więcej atomów N pomiędzy jednym lub szczególnie pomiędzy dwoma łańcuchami węglowodorów, to nazywamy je w następujący sposób: $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$ =etanwufen.; $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$ =etendwufenyl—1, 2; $C_6H_5.N::N.CH_3$ =dwuazfenylmetyl—1,2; salvarsan = diar-sendifenyldiol—3,10—diamin—2,9—6) Cykliczne węglowodory, nasycone lub nienasycone: $C_5H_{10}NH$ =fenazan (C_6H_4N =fenaz); $C_4H_8(NH)_2$ =fenortodiazan ($C_6H_4N_2$ =fenortodiaz); V=naftoksa-parazan—1; 4—trien—5, 7, 9; VI=trójcyklo (0, 0, 4, 2, 4)—tetradekoksazan—10,5—heksen—1. 3, 6, 8, 11, 13, lub też antrenao-ksaparazan—5,10.



V.



VI.

7) Zastosowanie nazw: meto, eto, i t. d., a więc pentanmetoetyl; w eterach naprzykład: $CH_3CH_2OCH_3$ =etanmetol; $(CH_3O)_2C_6H_2CH_2CH:CH_2$ =fenpropenyl—1,2 trójmetol—3,4,5; w aminach nap.: $CH_3CH_2NH_2$ =etanamin; $CH_3CH_2NHCH_3$ =etanmetamin; $C_6H_5N(CH_3)_2$ =fendimetamin; $CH_3CH_2N:(CH_3)_2$ =jodek etantrimetamonowy.

Związek otrzymany działaniem aldehydu mrówkowego na mocznik. Stefano di Palma. (Boll. chim. Farm. 51, 78). Do wodnego roztworu mocznika dodajemy cząsteczkową ilość 36% go roztworu aldehydu mrówkowego. Po kilku godzinach płyn ten lekko nagrzewamy, wydzielone kryształy odczujemy, i przemywamy ciepłą wodą, a następnie zimną wodą, pozbawioną aldehydu. Biały proszek, bez zapachu i smaku, bezpostaciowy; nie rozpuszcza się w zimnej wodzie, i większości organicznych rozpuszczalników. Stężony KOH wydziela NH_3 , stężony H_2SO_4 barwi się na gorąco, przyczem wydziela się gaz. Rozcieńczony wodny HCl wydziela aldehyd. Związek ten traci w eksikatorze po nad H_2SO_4 —50% wody, przy nagrzewaniu do 100—105°—jeszcze 6,7% wody; brunatnieje w temper. 244° i rozkłada się w temp. 245°, przyczem wydziela się gaz. Związek ten odpowiada wzorowi $C_2H_6N_2O_2$.

Wpływ wody utlenionej na kwas metylowy i na glukozę.

Jean Effront. (C. r. d. l'Acad. des sciences 154, 1296). Rozkład ciał białkowych i kwasów anilinowych na NH_3 i oksykwas pod wpływem H_2O_2 , następuje zarówno w roztworach obojętnych, jak i kwaśnych; H_2O_2 na oksykwas działa szybciej, niż na sole kwasów tych. Np. mleczan sodowy zostaje rozłożony powoli i nie całkowicie przez H_2O_2 , podczas gdy kwas mlekowy łatwo i całkowicie zamienia się na kwas octowy. Otrzymany w ten sposób kwas octowy zawsze zawiera nieznaczne ilości alkoholu i aldehydu. Wskutek nagrzewania 10% ego wodnego roztworu glukozy z H_2O_2 tworzą się kwasy mrówkowy, octowy i szczawowy, oraz alkohol i aldehyd; ilość alkoholu wynosi 1—9% ilość zużytej glukozy, zależnie od szybkości, z jaką utworzony produkt oddestylujemy. Wydajność lotnych kwasów (2 cz. kw. octowego i 3 cz. kw. mrówkowego) jest dość stała, i waha się zaledwie od 60—63% w stosunku do ilości cukru zużytego. st.

PRZEMYSŁ i HANDEL.

Nawozy sztuczne w Rosji.

Gdybyśmy brali za normę — konsumpcję nawozów sztucznych w Niemczech, to Rosja powinna spożytkować rocznie 800 milionów pudów. Tymczasem obecnie konsumpcja ta nie osiąga 40 milionów pudów, a więc zaledwie 5% normy niemieckiej. W porównaniu wszakże z latami ubiegłymi konsumpcja ta wykazuje znaczny wzrost w ostatnich 10 latach. W r. 1891—1900 przeciętnie Rosja spotrzebowywała 8½ milj. pudów rocznie, podczas gdy w r. 1901—1910 przeciętnie rocznie konsumpcja wynosiła 38 milj. pudów, główny wzrost konsumpcji nastąpił w ostatnim pięcioleciu.

Zapotrzebowanie Rosji na nawozy sztuczne pokrywane było głównie za granicą. Oto cyfry dające pojęcie o imporcie nawozów sztucznych do Rosji:

W r. 1907	przywieziono	7,294	milj. pud.	w cenie	2,6	milj. rub.
" 1908	"	7,478	"	"	2,5	"
" 1909	"	11,988	"	"	4,6	"
" 1910	"	17,00	"	"	6,2	"
" 1911	"	20,1	"	"	7,2	"

Przywóz powyższy rozkłada się na następujące poszczególne działy:

	<i>Fosforyty</i>	<i>Mączka Thomasa</i>	<i>Superfosfaty</i>
W r. 1907	776 tys. pud.	4053 tys. pud.	2433 tys. pud.
" 1908	1052 " "	4082 " "	2128 " "
" 1909	1414 " "	5641 " "	4589 " "
" 1910	1520 " "	7899 " "	7359 " "
" 1911	1770 " "	8513 " "	9425 " "

Pomimo, że Rosja rozporządza znacznymi ilościami mineralnych nawozów sztucznych, oraz posiada znaczne ilości odpadków zwierzęcych, konsumpcja nawozów sztucznych w Rosji jest zadziwiająco mała. Obliczono naprzykład, że Rosja mogłaby otrzymać z odpadków rybnych rocznie 1 milion pudów, a z odpadków rzeźni nawet 2 miliony pudów najlepszych nawozów sztucznych. Przytem Rosja wywozi jeszcze z granic swych cenne nawozy sztuczne, jako to — kości i mączkę kostną. Wywóz ten wyniósł:

W r. 1907—2067	tys. pud.	w cenie	1395	tys. rb.
" 1908—2089	"	"	1426	"
" 1909—2429	"	"	1482	"
" 1910—2944	"	"	1856	"
" 1911—2512	"	"	1600	"

Towary włókienne w Persji.

Persja jest poważnym rynkiem zbytu dla towarów manufakturowych. Wszelkie rodzaje znajdują tu zbyt, zależnie od miejscowych gustów i upodobań. Głównym zhytem cieszy się towar tani, dostępny dla szerokich mas ludności, a więc perkaliki kolorowe. Tak np. w okręgu Urmijkim prawie cała ludność ubiera się w perkaliki rosyjskie. Przeszło połowa całego dowozu perkali do tej prowincji pochodzi z fabryk rosyjskich przeważnie z okręgu Moskiewskiego. Wartość przywożonych towarów określa się sumą 1,500,000 rb., z czego na dobro fabryk rosyjskich przypada 800,000 rb. Największem powodzeniem cieszą się perkaliki koloru różowego fabryk Baranowa i Rabenka w cenie 9½—10½ kop. arszyn. Są też i inne — Zindla, Prohorowa, Kszyna i innych, sprzedawane, zależnie od gatunku, od 11—14 kop. za arszyn. W bardzo rzadkich wypadkach sprzedają się droższe perkale np. po 25 kop. Ceny zwykle wahają się od 9—15 kop.

Cło wwozowe wynosi od materiałów jedwabnych 30 rub. od wełnianych wyrobów — 13 rb., od perkali bawełnianych 1.25 kop. od puda.

Towar dostarczany bywa najlepiej przez Dżulfę drogą karawanową na wielbłądach przez Chon, Salmor, Urmiję i wów-

czas koszt transportu wynosi 60 do 80 kop. od puda w zależności od pory roku.

Wiele również towarów manufakturowych zbywa się w Azerbejdżanie. Idą tam: perkaliki i materiał bawełniany zwany „bjaż“, moleskiny, trykoty, i inne wyroby bawełniane, przeważnie w tanich gatunkach i półaksamity (welwety) różnokolorowe i t. p.

Wszystkie te materiały idą przeważnie z fabryk moskiewskich. W wykazie firm z Królestwa figurują tylko dwie firmy łódzkie mianowicie: Karol Steinert i T-wo K. Scheibler.

Ceny przyjęte na rynku w Azerbejdżanie są niższe od 3—5% od cen fabrycznych w Moskwie i w Łodzi w zależności od zwróconego cła, które wynosi: od towarów bawełnianych rb. 1.15, welwetów rb. 2.50, wyrobów wełnianych rb. 7.70, półwełnianych 10% od wartości towaru, określonej na zasadzie rachunku wysyłającego.

Do Azerbejdżanu towar kieruje się albo przez Dżulfę albo przez Baku, koleją do Baku i do Dżulfy, z Dżulfy dale Słównie na furgonach, a z Baku do Astory na statkach i następnie w głąb Persji na wielbłądach. Dostawa karawanowa od Dżulfy do Tebryzu wypada brutto od puda średnio 70—90 kop., zaś od Astary do Tebryzu po rb. 1.30—1.35 licząc wszelkie koszty oprócz cła.

Według mniemania konsula rosyjskiego, dla rozwoju handlu manufakturą rosyjską w Persji nie należy uciekać się do pośrednictwa agentów, lecz trzeba zakładać składy hurtowe w główniejszych punktach handlowych i tą drogą zaznajomić miejscowy rynek z wyrobami.

(Podł. „Przem. Kraj.“)

Wywóz zagranicę łódzkich wełnianych i bawełnianych towarów.

Wywóz zagranicę łódzkich wełnianych i bawełnianych towarów powiększył w latach 1903, 1904 i 1905, gdy wskutek nieurodzajów i nadprodukcji, zbyt ich na rynkach miejscowych ograniczony został do minimum, a wciąż wzrastające zapasy towarów zmuszały fabrykantów do szukania nowych rynków zbytu. W latach tych zbyt towarów łódzkich w Mandżurji, Persji, Turcji, w państwach na półwyspie Bałkańskim, przedstawia się w liczbach następujących: w roku 1903—40,000 pud. w r. 1904—45,000 pud. i w r. 1905—48,000 pud. Następnie, od roku 1906 gdy po ukonczeniu wojny i wskutek dobrych urodzajów zwiększyło się zapotrzebowanie na rynku wewnętrznym wywóz zagranicę chwał się w sposób następujący: w r. 1907 wywieziono 12,400 pud., w r. 1908 — 17,100 pud., w r. 1909 — 30,000 pud., w r. 1910 - 18,800 pud. i w r. 1911 — 21,315 pudów. W roku 1906, co prawda wywieziono 62,000 pud., ale przeważnie do Mandżurji i Syberji Wschodniej, gdzie z powodu ukończenia wojny i wielkiego napływu pieniędzy zapotrzebowanie na towary znacznie wzrosło. Ale przepełnienie towarami rynków Syberji Wschodniej wywołało poważne przesilenie i liczne bankructwa.

Wywóz towarów łódzkich zagranicę jest możliwy tylko przy zwrocie cła za surowe materiały (bawełna, wełna, farby i maszyny, potrzebne do wyrabiania tkanin), co też się uskuteczniła na zasadzie prawa z dn. 20 czerwca 1904 roku przez departament celny.

Z łódzkich towarów wywożone są przeważnie zagranicę tkaniny bawełniane cięższe, mianowicie: moleskin, lama i trykoty, od których wskutek wielkiej wagi zwraca się większe cło.

W ciągu ostatnich dwóch lat fabrykanci łódzcy zaczęli wysyłać swe towary za pośrednictwem rosyjskiego „Towarzystwa eksportowego“ w Moskwie, które założyło własne składy w Rumunji, Turcji, Persji i Mandżurji.

W roku 1905 i 1906, oprócz gotowych towarów, wywożono także zagranicę przędzę, wyrabianą w fabrykach łódzkich

W tym celu powstało nawet Towarzystwo p. n. „Łódzki związek eksportowy“. Wywieziono 13,524 pud. przędzy, prawie wyłącznie do Niemiec. Obecnie łódzki związek eksportowy nie istnieje już.

Przemysł chemiczny w Królestwie Polskiem.

Z danych, zestawionych przez p. Koszutskiego, a omawiających przemysł Królestwa Polskiego, podajemy poniżej kilka szczegółów, dotyczących przemysłu chemicznego.

Fabryk cementu i wyrobów cementowych, gipsu, tektury ogniotrwalej, szmerglu i wyrobów kamiennych jest u nas 176, z wartością produkcji 8.763.000 rb., i 3.880 robotników, Zakładów ceramicznych jest 280, z wartością produkcji 14,285.000 rb i z 13.375 robotnikami.

Z pośród przemysłu czysto-chemicznego, na pierwszym miejscu postawić należy fabryki produktów techniczno-chemicznych — razem 152, z wartością produkcji 23.218.000 rb. i z 7.468 robotników. W tej grupie pierwsze miejsce zajmuje gub. Piotrkowska, która ogarnia prawie połowę produkcji całego kraju. Drugie miejsce zajmuje gub. Warszawska, ostatnie zaś — Płocka.

Dalej idą: fabryki mydła i świec — 65 zakładów z wartością produkcji 2.473.000 rb. i z 417 robotn. (Wogóle cała ta gałąź produkcji nosi charakter przemysłu drobnego); fabryk, wyrobów kosmetycznych, perfumeryjnych i farmaceutycznych — razem 47 zakładów z wartością produkcji 4.140.000 rb. i z 1.268 robotn.

Ogółem przemysł *chemiczny* liczy 264 zakłady z wartością produkcji 29.831.000 rb. i 9.153 robotników. W przemyśle tym pierwsze miejsce zajmuje gub. Warszawska z 50,8% i Piotrkową z 40% ogólnej produkcji; ostatnie miejsce zajmuje gub. Siedlecka.

W *przemysle produkcji zwierzęcej* na pierwszym miejscu stoją garbarnie; ogółem w kraju całym było ich 202 z wartością produkcji 95.780.000 rb. i z 5.280 robotnikami. Przemysł garbarki najbardziej jest rozwinięty w gub. Warszawskiej (przeważnie w Warszawie), w której się skupiła większa część produkcji całego kraju; drugie miejsce zajmuje gub. Radomska, a trzecie Suwalska. Wcałe zaś niema tej gałęzi przemysłu w gub. Kieleckiej. Dalej w dziale przemysłu zwierzęcego idą: sortownie szczeciny, fabryki pasów, szczotek i pendzli — razem 82 zakłady, z wartością produkcji 3.648.000 rb. i 1.754 robotn. Ogółem przemysł *zwierzęcy* liczy 284 zakłady w całym kraju z wartością produkcji 29.378.000 rb. i 7.034 robotn. Najważniejsze miejsce w tej grupie produkcji zajmuje gub. Warszawska 59,4%, Radomska 18,9% i Suwalska 12,3% produkcji ogólnej. Najślabiej przemysł zwierzęcy jest rozwinięty w gub. Płockiej, a wcałe go niema w gub. Kieleckiej.

Ogólny obraz przemysłu w Królestwie Polskiem w cyfrach, według danych z r. 1910, tak się przedstawia:

	Liczba zakładów	Wartość produkcji	Robotn.
Przemysł włóknisty	1166	341.266.000	150.308
„ spożywczy	3032	154.724.115	42.458
„ gór.-hutniczy	479	60.139.419	45.697
„ metalowy	1510	110.301.000	62.027
„ mineralny	520	30.433.000	23.075
„ chemiczny	264	29.831.000	9.153
„ prod. zwierz. . . .	284	29.378.000	7.034
„ drzewny	879	23.215.000	17.259
„ papier, i poligr. . . .	672	25.695.784	15.402
„ konfekcyjny	1918	47.919.600	25.438
Dział mieszany	229	7.246.000	3.077
Razem	10.953	860.148.918	400.922

Według gubernji:

	Zakładów	Wartość produkcji	Robotn.
Kaliska	534	29.522.469	16.896
Kielecka	294	11.565.205	8.955
Lubelska	989	36.533.435	15.529
Łomżyńska	290	5.037.288	2.316
Piotrkowska	1975	429.299.193	207.820
Płocka	623	12.011.834	6.807
Radomska	608	31.860.000	18.560
Siedlecka	397	7.925.340	4.451
Suwalska	237	6.939.575	3.688
Warszawska	5006	289.444.580	116.406
Razem	10.953	860.148.918	400.922

Rynek handlowy w Trebizondzie.

Ogólna wartość towarów, przywożonych do Trebizondy i pomniejszych portów okolicznych, wynosi 16.000.000 rubli. Z państwa Rosyjskiego przywożą przeważnie naftę i spirytus: Średnia ilość przywożonej nafty wynosi 185.000 pudów, wartości 170.000 rubli, spirytusu zaś 12.400 pudów, wartości 33.000 rb. Handel innymi towarami mógłby znacząco się rozwinąć, gdyby kupcy bardziej dbali o przystosowanie się do wymagań miejscowego rynku.

Cukier ma w Trebizondzie zbyt w ilości 500.000 pudów wartości do 1.200.000 rubli. Rosyjski cukier w głowach, aczkolwiek jest słodszy niż francuski i austriacki, wskutek wyższej ceny nie może konkurować z zagranicznym, a prztem spożywczy miejscowi wolą cukier łatwo rozpuszczający się, miękki, czego o rosyjskim powiedzieć nie można. W ostatnich czasach sprzedano 16.500 pudów kryształu, na sumę 34.000 rubli.

Manufaktury bawełnianej przywozi się tu około 1 1/2 miliona pudów, wartości przeszło 2.000.000 rubli, z czego zaledwie 40.000 rb. przypada na towary z Rosji. Przyczyną tego jest nieprzystosowanie towaru pod względem wymiarów, deseni, kolorów i gatunku do gustów miejscowej klienteli. Dział ten wymaga wszędzie wszechstronnego zbadania rynku, bez czego na sukces liczyć trudno.

Fajansu w roku 1911 przywieziono około 2.500 pud., wartości około 13.000 rubli. Udział rosyjski w tem wyraża się cyfrą 490 pudów na sumę 1.440 rb. Przeszkodę w handlu stanowi wysoka cena, w porównaniu z konkurencją zagraniczną.

Szklą przywieziono w 1911 roku 12.500 pud., wartości 14.500 rubli, w tem z Rosji tylko 82 pudy za 785 rubli. Towar ten idzie głównie z Belgji. W celu rozwoju handlu tym artykułem, koniecznym jest przystosowanie towaru do gustów, przyzwyczajęń i potrzeby miejscowej ludności.

Zapałki rozchodzą się w ilości 1.400 pudów, średniej wartości 142.000 rubli. Przychodziły dotychczas głównie z Włoch (przeważnie włoskie), obecnie wyparte zostały przez austriackie i niemieckie. Według opinji konsula rosyjskiego, zapałki t. zw. szwedzkie mogłyby wyrugować obcokrajowe, gdyby nie to, że papier do zapalania takowych, który nakleja się na pudełka jest lichy i odstrasza konsumentów od kupowania ich

WIADOMOŚCI DROBNE.

Rozwój produkcji kwasu siarczanego w Rosji. Przemysł kwasu siarczanego używa oprócz piryków uralskich także i zagraniczne. Produkcja własna piryków wzrosła od r. 1910 do r. 1911 z 32700 t do 57000 t, dowóz zaś piryków zagranicznych wzrósł z 90000 t do 118000 t. Wydobywania siarki z ziemi prawie zupełnie zaprzestano w Rosji, dowóz obcej jest minimalny, nie przewyższa 15000 t.

Obecnie produkcja kwasu siarczanego, według urzędowych danych, wynosi 12 mil. pudów, lub 205000 t, i przypada na:

gub. Petersburską	2800 tys. pud.
„ Moskiewską	2500 „
„ Warszawską	2200 „
prow. Nadbaltycką	2500 „
gub. wschodnie	1200 „
„ południowe	1000 „

Ogółem kwas siarczany wyrabia 60—65 fabryk, doliczając w to fabryki, które wyrabiają go jako produkt uboczny, a więc: rafinerje nafty, fabryki prochu i farb. Fabryki te są rozmieszczone w dzielnicach: 6 w nadbaltyckiej, 11 w Królestwie, 3 na wschodzie, 7 na Kaukazie, 21 w okolicach Moskwy, 6 w okolicach Petersburga, 4 na południu. Największą jest fabryka Tentelewska, która produkuje 24060 t kwasu siarczanego.

Candium, nowy pierwiastek wypełniający lukę między srebrem a złotem w układzie Mendelejewa, odkrył amerykańnik French. Metal ten spotykamy zazwyczaj wtłoczony w platynę i tylko wraz z nią, lub też z innymi platynowcami. Połysk posiada jasny, na powietrzu zmianie ulega, w ogniu nawet nie utlenia się. W szeregu elektrostatycznym zachowuje się wobec srebra jako element ujemny, punkt topliwości bliski do srebra. Siarkowodor nań nie działa, rozpuszcza się tylko w wodzie królewskiej.

Rozwój niemieckich wyższych szkół technicznych.

W *Zeit. V. D. I.* prof. Bach omawiał kryzys wyższych szkół technicznych w Niemczech, których wychowawcy zdobywają z coraz większymi trudnościami stanowiska społeczne.

Po przedstawieniu zarysu historycznego powstania wyższych szkół technicznych w Niemczech, autor rozpatruje kryzys, przypisując trudności, towarzyszące wchodzeniu w życie młodych inżynierów, niedostatecznemu wykształceniu w zakresie ogólnospołecznym, oraz konkurencji ze strony średnich szkół technicznych, wychowujących dobrych praktyków.

Aby inżynierowie dyplomowani mogli z powodzeniem zajmować stanowiska kierowników przemysłu, autor doradza zakładanie w wyższych szkołach technicznych katedry historii przemysłu, prawa i administracji handlowej i przemysłowej, wychowania obywatelskiego, ekonomii politycznej i nauk humanitarnych, w celu rozszerzenia widnokręgu umysłowego studentów, wzmocnienia energii i wytrwałości, wreszcie rozbudzenia twórczości technicznej.

Przemysł cukrowniczy w Stanach Zjednoczonych

przed kilku laty jeszcze był w kolebce. W roku 1875 istniały tam dwie tylko cukrownie. Obecnie cukrownictwo amerykańskie rozwija się nader szybko, zadając dotkliwy cios przemysłowi niemieckiemu.

W roku 1905 funkcjonowało w Kalifornji 5 cukrowni, przetwarzając buraki z 13,543 hektarów. W Colorado było 9 cukrowni na 20,060 hektarów. Michigan liczył 19 cukrowni na 40,000 hektarów.

W ostatnich latach rozpoczęto użytkowanie odpadków. Wytloki, wyrzucane dawniej używa się obecnie, jako karm dla bydła. Melas przerabiają na alkohol.

Eksploatacja cyny w Stanach Zjednoczonych.

Jak poważne wyniki daje dążenie obecnego przemysłu techniczno-chemicznego do zużytkowania wszelkich odpadków, ilustrują nam dochody z eksploatacji cyny w Stanach Zjednoczonych. Cynę użytą (do lutowania blaszank, puszek itd. oddzielają rozmaitemi sposobami, otrzymując pokaźną ilość, która według „La Nature“ wyniosła w roku 1909—5,515 tonn, wartości blisko 15 milionów franków. Jest to $\frac{1}{10}$ całkowitego przywozu cyny do Stanów Zjednoczonych.

Instalacja oczyszczania wody za pomocą ozonu.

Małe miasteczko Cotton Mills w Południowej Karolinie (St. Zjedn.) posiada przy swym wodociągu miejskim instalację oczyszczania wody za pomocą ozonu. Wody miasteczko spotrzebowywuje przeciętnie około 400m³ na dobę; wody tej dostarcza rzeka Catawba. Urządzenie składa się z dwóch małych przyrządów ozonizacyjnych systemu Gerarda, dostarczających 40 gramów ozonu na godzinę, co odpowiada zużyciu 1,8 litra ozonu na 1m³ wody.

Woda rzeczna jest bardzo zanieczyszczona i przed sterylizowaniem musi być oczyszczona zwykłym sposobem w zbiornikach osadowych. Sterylizacja odbywa się w zamkniętej komorze, do której woda dopływa z góry przez odpowiednie otwo-

ry, dzieląc się na mnóstwo strumieni oddzielnych. Ozon doprowadzony jest do komory z dołu, dzięki czemu miesza się on doskonale z wodą. Po przejściu przez przyrząd ozonizacyjny, woda jest gotowa do użytku.

Pomimo, że ilość ozonu, dostarczanego przez instalację, jest bardzo mała, przewyższa ona jednak znacznie sterylizację zapotrzebowanie; ze względu na niewielkie koszty sterylizacji, oczyszczanie odbywa się wobec nadmiaru ozonu. Stopień czystości wody jest bardzo wysoki: 1 cm³ wody rzecznej zawiera 6,000 drobnoustrojów. Po przejściu przez zbiorniki osadowe ilość ta zmniejsza się do 500. Z przyrządu ozonizacyjnego woda wychodzi zupełnie czysta, bez drobnoustrojów.

Koszta ozonizacji w opisanem urządzeniu wynoszą średnio 0,05 kop. na 1 m³.

Usuwanie siarki ze spalin pieców przemysłowych. Jak wiadomo powszechnie, spaliny, zawierające najmniejszą zawartość bezwodnika siarkowego, niszczą roślinność; większe zakłady metalurgiczne i odlewnie niszczą bardzo często całe miejscowości. Aby usunąć możliwość szkód tego rodzaju, S. W. Young, prof. uniwersytetu w Stranfordzie, opracował metodę usuwania siarki ze spalin, opartą na dodawaniu do spalin par węglowodorów, rozprażonych do wysokiej temperatury. Spaliny przechodzą przez komory, gdzie stykają się z parami węglowodorów powierzchnie stykania stanowią płyty gipsowe, odlewane z wiórami drzewnymi, a które po wypaleniu, stają się porowatemi. Reakcja wyswabia siarkę, która opada na dół w specjalnej komorze ze sztucznym deszczem.

Fabryki sody w Austrii tworzą od r. 1888 kartel, który znowu należy do wielkiego trustu europejskiego, znanego pod nazwą trustu Solvaya. Ów trust danego czasu zwrócił uwagę na dwie fabryki sody, istniejące w Galicji. Jedną z nich, istniejącą w Szczakowie, zakupił i zamknął,—druga zaś, braci Libanów w Podgórzu pod Krakowem, przeszła w r. 1909 pod zarząd trustu, który właścicielom fabryki płaci znaczną tenutę dzierżawną w sumie 450 tys. koron. Obecnie powstał w Krakowie projekt założenia w zachodniej części kraju nowej fabryki sody. Konsorcjum, składające się z Banku Przemysłowego i kapitalistów krajowych, zwróciło się niedawno do ministerstwa skarbu, zarządzającego monopolem solnym, z prośbą o przeznaczenie do projektującej się fabryki odpowiedniego kontyngentu soli. Otrzymało zaś odpowiedź, że kopalnie soli w Galicji, bez wprowadzenia rozmaitych ulepszeń kopalnianych, nie posiadają takiej produkcji, by mogły dostarczyć fabryce potrzebnej ilości soli. Ulepszenia wymagane zostały obliczone na 1700 tys. koron. Gdy obecnie konsorcjum zaproponowało ministerjum, że pożyyczy rządowi ową sumę, rozkładając zwrot na raty roczne,—otrzymało powtórna odpowiedź, że koszta nakładów technicznych wynosić będą 3 milj. koron, i zostaną tylko wtedy roboty te przedsięwzięte, gdy rząd otrzyma ową sumę jako pożyczkę bezprocentowo.

Obowiązkowe ubezpieczenie robotników. Prace organizacyjne w celu przeprowadzenia obowiązkowego ubezpieczenia robotników są w pełnym biegu i koncentrują się w Petersburgu w centralnym Komitecie przy radzie zjazdów przedstawicieli przemysłu i handlu, na miejscach zaś przy oddzielnych komitetach.

Jak wiadomo, dla Królestwa Polskiego (z wyłączeniem Chełmszczyzny) będzie zorganizowana osobna instytucja ubezpieczeniowa.

Z rozporządzenia ministra handlu i przemysłu do utworzenia warszawskiego komitetu organizacyjnego zostały powołane cztery instytucje krajowe: Towarzystwo przemysłowców Królestwa Polskiego, Warszawskie Towarzystwo wzajemnych ubezpieczeń od nieszczęśliwych wypadków, Łódzki komitet manufaktury i Dąbrowska rada zjazdu przemysłowców górniczych.

Ubezpieczenie obowiązkowe dotyczy wyłącznie fabryk, zatrudniających od 20 robotników, przy użyciu silników i od 30 robotników bez silników.

Jednocześnie z zawiadomieniem powyższych czterech or-

ganizacji o rozporządzeniu ministra handlu i przemysłu, oddział przemysłu dla ułatwienia pracy warszawskiemu komitetowi organizacyjnemu przesłał: dziennik rady przedstawicieli przemysłu, która się odbyła w Petersburgu 20 i 21 czerwca r. b.; wykładniki i taryfy bezpieczeństwa przemysłu, przyjęte przez towarzystwa ubezpieczeniowe w Niemczech i Austrii; dane statystyczne za lata 1904—1910 o rozmiarze dotychczasowych odpadków przemysłowców Królestwa Polskiego, według prawa z r. 1903, oraz polecił urzędnikom inspekcji fabrycznej dostarczenie warszawskiemu komitetowi organizacyjnemu informacji o tych zakładach, które podlegają prawu obowiązkowego ubezpieczenia.

Ubezpieczenie według prawa r. 1912 ma wejść w życie z dniem 1 stycznia r. 1913.

Destylacja suchego szlamu do otrzymania gazu świetlnego. Sprawa ta była przedmiotem obrad 38-go zjazdu techników gazowych w Marsylii w r. b. W sprawie tej znalazł się Hönlę z Brünn, co następuje: według jego doświadczeń, szlam z wód ściekowych, wysuszony do 25% zawartości substancji stałych, ma wartość nawozową wyższą niż nawóz stajenny. To właśnie nasunęło mu myśl, aby wyzyskać wartość opałową i zawartość amoniakalną tego ciała przez suchą destylację. Tu jednak okazała się konieczność dalszego osuszenia szlamu aż do zupełnego usunięcia wody, gdyż szlam surowy dawał niekorzystne wyniki doświadczeń. Proces gazowania prowadzono w tych samych reortach, w jakich prowadzi się go zazwyczaj przy otrzymywaniu gazu świetlnego z węgla, lecz przy znacznie niższej temperaturze od 600—700°C. Pod względem wartości opałowej gaz otrzymany mniej więcej odpowiadał gazowi świetlnemu; co się zaś tyczy wydajności, to otrzymywano 23,8 m³ gazu ze 100 kg substancji. Wydajność amoniaku wynosiła ze 100 kg 0,957 kg, a więc 3—4 razy więcej niż z węgla kamiennych; wydajność koksu wynosiła 52,63% suchej substancji; wartość opałowa tego koksu była bardzo niska, gdyż nie przekraczała 2300 ciepłostek. Otóż koks ten nie wystarczał do wysuszenia następnej porcji szlamu równej poprzedniej, tak, że musiano dodawać po 2 kg odpadków węgla kamiennego na 100 kg szlamu. Po wykonaniu tych doświadczeń, przekonano się, że proces ten jest korzystny, gdyż obecnie w mieście Brunn gazuje się dziennie 37 t szlamu z którego otrzymują 819 m³ gazu świetlnego, wartości 4500 ciepłostek na 1 m³.

Produkcja i wywóz nafty z Rumunji. Według informacji głównego zarządu górnictwa, w Rumunji wydobyto ropy w roku 1910 1 352 407 tonn, w r. 1911—1 543 350 tonn. Wywieziono zaś produktów naftowych w tonnach:

	1911	1910
Nafta i surowe odpadki naftowe	231327	116223
Olej oświetlający	323012	339282
Benzyna oczyszcz. i nieoczyszczona	125060	125751
Parafina	487	285
	<u>679886</u>	<u>581541</u>

Wytwarzanie wodoru z gazu wodno-węglowego. Składowymi częściami gazu wodno-węglowego są: wodór około 50%, tlenek węgla 40%, kwas węglowy 5%, azot 4,5% i tlen 0,5%. Aby oddzielić wodór od pozostałych części gazu wodno-węglowego, A. Frank w r. 1905 po raz pierwszy użył węglika wapnia który pochłania nie tylko tlenek węgla, ale także i inne części gazu wodno-węglowego, oprócz wodoru. Sposób Franka polega na przepuszczeniu gazu wodno-węglowego najpierw przez chlorek miedzi dla oddzielenia tlenku węgla, następnie przez węgiel wapnia. Chlorek miedzi pochłania większą część tlenku, pozostaje gaz z 90% wodoru, którego zawartość, po przejściu gazu przez węgiel wapnia, dochodzi do 90% i więcej. Inny, nowy sposób wytwarzania wodoru z gazu wodno-węglowego, sposób

Franka, Caro i Lindego, polega na sprężaniu i następnie ochładzaniu gazu do—200° C., wskutek czego wszystkie składowe części jego zostają oddzielone, pozostaje tylko czysty wodór. W ostatnich czasach w Niemczech zawiązało się Towarzystwo akcyjne, które buduje pod Berlinem zakład do wytwarzania wodoru sposobem Franka, Caro i Lindego.

Ogólna produkcja piwa. Do niedawna jeszcze Niemcy zajmowały pierwsze miejsce pod względem ilości wyprodukowanego piwa, ustąpiły jednakże obecnie pierwszeństwa Stan. Zjednoczonym. W r. 1910 wyprodukowano ogółem 300 mil. hl, z czego przypada na Stany Zjedn. 73, Niemcy 64, Anglię 56 Austro Węgry 23, Belgię 16, Francję 15,4 i Rosję 8,8 mil. hl. Pozostała ilość przypada na inne państwa, z których jeszcze pokazać ilość piwa wyrabia Dania, Szwajcaria i Szwecja.

Produkcja węgla kamiennego na Uralu wyniosła w r. 1911 — 33,8 mil. p. wobec 34,8 mil. w r. 1910, 43,7 mil. p. w r. 1909, ce się tłómaczy zmniejszeniem produkcji na kopalniach ks. Abamelek-Lazarewa z 38 mil. p. do 20 mil. pudów.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

Zniżenie taryfy przewozowej na siarczek sodowy w Niemczech. W obec nadmiaru produkcji w Niemczech siarczku sodowego, oraz z obawy przed konkurencją z fabrykami angielskimi i belgijskimi (które posiadają tańszy węgiel, niższe koszty produkcji i można taniego przewozu morzem), a także z powodu utrudnienia wywozu przetworu tego do Francji, Stanów Zjednoczonych A. półn. i Japonii, z powodu wprowadzenia w państwach tych wysokich ceł,—komisja taryfowa państwa niemieckiego postanowiła obniżyć taryfę na przewóz siarczku sodowego, i zamiast podług taryfy specjalnej I, na podstawie której liczyć zostaje za przewóz przetworu tego, poleciła stosować niską taryfę specjalną III-a.

Przy zarządzie wszechrosyjskiego Tow. cukrowników w Kijowie utworzona została specjalna komisja do uregulowania wywozu cukru miejscowego na rynki zagraniczne. Skład tej komisji stanowią pp.: M. Sachs (prezes), M. Owsiannikow, L. Piątkow, K. Fiszman i bar. M. Szeingel.

Towarzystwo dla gazu ziemnego zawiązało się w Drohobyczu z kapitałem 600000 kor. Podstawę założenia stanowiła umowa z rafinerją państwową w Drohobyczu, mocą której nowo powstałe towarzystwo ma zaopatrzyć rafinerję w gaz do celów opałowych. Rozpoczęto już prace wstępne, celem ułożenia rurociągu z Borysławia do Drohobycza i towarzystwo spodziewa się rozpocząć dostawę jeszcze tego roku.

Nowa cukrownia mająca powstać w Chodorowie, pobudowana będzie w posiadłościach br. De Vaux. Tworzy się Tow. akc. z kapitałem 5 milj. koron.

W okręgu Kubańskim tworzy się Towarzystwo udziałowe, w celu budowy pierwszej w tych stronach cukrowni i rafinerji. Miejsce pod budowę zostało wybrane przy stacji Gulkieviczy, dr. żel. Władykaukazkiej. Produkcja fabryki obliczona jest na 500 tys. pudów.

W d. 15 ub. m. odbyło się w Boryszewie pod Sochaczewem poświęcenie kamienia węgielnego nowej fabryki jedwabiu sztucznego Belgijskiego Tow. akc. sochaczewskiej fabryki jedwabiu sztucznego. Na uroczystość przybyło kilkadziesiąt osób: akcjonariuszów, zaproszonych gości i prasy. Poświęcenia dokonał ks. Skomorowski, akt założenia, spisany na pergaminie, podpisywany przez obecnych i zamurowany w ziemię kamiennym odczytał dyr. S. Gralewski.

Fabryka założona z kapitałem 3 milj. fr., który w trzech czwartych reprezentowana jest przez akcjonariuszów polskich, między innymi przez obywatelstwo okoliczne z księciem Pawłem Woronieckim na czele.