

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-ra St. Weila, ze współudziałem D-ra A. J. Goldsbla i D-ra St. Tarczyńskiego.

Działem kolorystyki i farbiarstwa kierują pp.: prof. Dr. Karol Dziewoński z Krakowa i inż. Karol Raczkowski z Oberlangenbielau.

Biały wywab na tle indygowym.

Nie biorąc pod uwagę rozmaitych dawnych, obecnie już z rzuconych sposobów wywabiania indyga, a także zupełnie nowych pomysłów Freibergera i Pomeranca, posiadamy cztery wywabowe metody—o niejednakowej wartości—używane w przemyśle kolorystycznym.

1. Metoda chromianowa, wynaleziona w r. 1825 przez Thompsona (napawanie towaru dwuchromianami; drukowanie mieszaniny kwasów winowego i szczawiowego), a w udoskonalonej przez C. Koechlina postaci (drukowanie chromianów; przepuszczanie przez kąpiel kwaśną) stosowana do dnia dzisiejszego.

2. Metoda chloranowa, opracowana w latach osmdziesiątych zeszłego stulecia (Jeanmaire i firma Frères Koechlin).

3. Metoda Freibergera (rok 1908), polegająca na drukowaniu azotynów z dodatkiem azotynów i przepuszczaniu przez kwas siarczany.

4. Metoda podsiarczynowa, opracowana po wielu próbach ostatecznie w 1909 r. przez Badeńską fabrykę sody i aniliny.

Zadaniem niniejszej notatki jest krytyczne porównanie tych sposobów wywabiania, zwłaszcza z punktu widzenia kosztów materiałów chemicznych. Ze względu jednak na rozmaite warunki fabrykacji i różnice w cenach chemikaliów w rozmaitych okręgach, dane poniższe jako zebrane w jednej fabryce, mogą mieć ograniczoną tylko wartość powszechną, chociaż zebrane zostały przy przerabianiu wielkich partij towaru.

Koszta materiałów chemicznych obliczone są na 100 sztuk perkalu, przeciętnej długości po 44 metry (62 arszyny), przeciętnej wagi 2.800 gr. Przytem wzięto pod uwagę:

A. Ciemne tło (około 50 gr indygotyny na sztukę)

B. Jasne tło (około 20 gr indygotyny na sztukę)

Również uwzględnione są dwa wypadki drukowania:

I Walec oddaje sztuce towaru 150 gr farby drukarskiej.

II Walec oddaje sztuce towaru 400 gr farby drukarskiej.

1. Metoda chromianowa

posiada jak wiadomo wiele zalet, z pomiędzy których najważniejszymi są: taniłość; niezmierna łatwość drukowania, co się zaznacza zupełnym prawie brakiem uszkodzeń waleca i rakli; wielka łatwość splukiwania z towaru zarówno farby drukarskiej, jak i kwasu; nareszcie—dobry odcień otrzymywanej bieli i to jednakowo na jasnych i na najciemniejszych tłach indygowych. Jednakże sposób ten powoduje częstokroć osłabienie tkaniny, co równoważy wymienione zalety, a nawet w wielu wypadkach czyni metodę chromianową nie do użycia, zwłaszcza gdy chodzi o drukowanie większych figur.

Koszta otrzymywania bieli chromianowej zależą nie tylko od cen materiałów chemicznych, ale również od tego, jaką receptę się stosuje.

Recepty zalecane przez fabryki barwników:

	na ciemne tło	na jasne tło
Dwuchromianu sodu	150	50
Sody Solveya	50	17
Zagęszczenia z wodą	800	933
	1.000	1.000

Cena jednego kilograma: 10.⁸⁷ kop. 6.⁹⁶ k.

Litr kąpeli zawiera 50 gr kwasu szczawiowego, 50 gr kwasu siarczanego 66° Bé, a kosztuje 2₄ kop.

Koszta chemikaliów na 100 sztuk:

	ciemne tło		jasne tło	
	150 gr.	400 gr	150 gr	400 gr.
Farba drukarska	1 rb. 63 k.	4 rb. 35 k.	1 rb. 04 k.	2 rb. 78 k.
Kąpiel	6 rb 70 k.	6 rb. 70 k.	6 rb. 70 k.	6 rb. 70 k.
Razem	8 rb. 33 k.	11 rb. 05 k	7 rb. 74 k.	9 rb. 48 k.

Jeżeli jednak powyższe recepty zmienimy, przenosząc część kwasu szczawiowego (w postaci szczawianów) z kąpeli do farby drukarskiej, to wówczas koszty chemikaliów będą jeszcze mniejsze i wyniosą na 100 sztuk:

	Ciemne tło		Jasne tło	
	150 gr	400 gr	150 gr	400 gr
Koszta:	5 rb. 33 k.	8 rb. 22 k.	4 rb. 66 k.	6 rb. 42 k.

2. Metoda chloranowa

aczkolwiek nie wyklucza możliwości tworzenia się oksycelulozy na włóknie, jednakowoż dużo mniej od poprzedniej osłabia towar. To też do niedawna używano jej w bardzo szerokim zakresie, zwłaszcza przy drukowaniu figur większych rozmiarów. Ciemnymi stronami zato są: nietrwałość samej farby drukarskiej; trudne drukowanie się farby przeładowanej solami, skłonności do krystalizacji; zmywanie towaru w roztworze sody kaustycznej jest dość uciążliwe; niekiedy zachodzą trudności przy wywabianiu bardzo ciemnych tła, a otrzymana biel ma nieco szarawy odcień. W końcu przypomnieć należy, że wywab chloranowy osłabia podkładkę, a zarówno podkładka, jak towar zapalają się czasami w suszarce.

Przeciętna recepta wywabu chloranowego:

Chloranu sodu	200
Żelazocyanku potasu	50
Kwasu winowego	40
Kwasu cytrynowego	40
Kaolinu	70
Zagęszczenia z wodą	600
	<hr/> 1.000

Cena jednego kilogr. wynosi 33,9 kop.

Na jasne tło używa się powyższej farby rozjaśnionej w stosunku 2:1, której cena wynosi około 25 kop.

Koszta chemikalij na 100 sztuk:

	Ciemne tło		jasne tło	
	150 gr	400 gr	150 gr	450 gr
Farba drukarska	5 rb. 09 k.	13 rb. 56 k.	3 rb. 75 k.	10 rb. 00 k.
Kąpiel (NaOH)	1 rb. 00 k.	1 rb. 00 k.	1 rb. 00 k.	1 rb. 00 k.
Razem	6 rb. 09 k.	14 rb. 56 k.	4 rb. 75 k.	11 rb. 00 k.

3. Metoda azotanowa.

Wiadomem było oddawna, że kwas azotowy utlenia z łatwością indygotynę. Reakcja ta używana jest nawet do stwierdzenia obecności indyga, ale dopiero M. Freibergger zauważył, że kwas azotowy in statu nascenti nie osłabia bynajmniej włókien bawełnianych. To spostrzeżenie stało się podstawą nowej metody wywabiania, według której drukuje się na towarze saletrę wraz z azotynem sodu, odgrywającym jak się zdaje rolę katalityczną, a po wysuszeniu przepuszcza się przez gorący i stężony roztwór kwasu siarczanego. Wywabianie sposobem Freiberggera, choć poprzedzone dość głośną reklamą, nie znalazło jednak szerokiego zastosowania, nie jest ono bowiem tak bardzo tanie jak utrzymywał wynalazca. Poza to — mimo że przy starannej fabrykacji osłabienie towaru daje się zupełnie uniknąć, to w każdym razie operowanie z kwasem siarczanym mocy 40°Bé, w temperaturze około 60°C, jest nader nieprzyjemne, ze względu na bezpieczeństwo robotników i na zużywanie się maszyna. Freibergger twierdzi wprawdzie (Ztsch. Farb. Ind. 1912, p. 357), że aparat do przepuszczania przez kwas i prania — przez niego skonstruowany — pozwala na regenerowanie kwasu siarczanego i na usunięcie wszystkich innych trudności; jednakże konieczność kupowania takiego aparatu jest już poważną niedogodnością, a przytem niebrak głosów (Ztsch. Farb. Ind. 1912, p. 344) nader sceptycznie wyrażających się o całej metodzie. Dziwnem jest także, że Freibergger pisze o regenerowaniu kwasu siarczanego, a nie mieszaniny tegoż z kwasem azotowym, bo wszak saletra dość szybko przechodzi do kąpeli. Zresztą sam Freibergger uznał bodaj słabość swej pozycji, skoro ostatnie numery pism fachowych (Przeł. Chem.-Techn. 1912, 195; Ztsch. Farb. Ind. 1912, p. 342, 343) przynioszą nowe modyfikacje, które Freibergger wprowadza do dawnych patentów.

W każdym razie metoda azotanowa, pomimo wszystkich braków, posiada doniosłe znaczenie i dla otrzymania pewnych kombinacji kolorowych wywabów odaje ogromne usługi.

Recepta wywabu.

Saletry chilijskiej	300
Azotynu sodu	100
Zagęszczenia z wodą	600
	<hr/> 1.000

Cena jednego kilograma takiej farby wynosi 12,2 kop.

Na jasne tła używa się farbę 1:1, która kosztuje 8,6 kop.

Koszta chemikalij na 100 sztuk:

	Ciemne tło		jasne tło	
	150 gr	400 gr	150 gr	400 gr
Farba drukarska	1 rb. 83 k.	4 rb. 88 k.	1 rb. 29 k.	3 rb. 44 k.
Kąpiel	8 rb. 54 k.	8 rb. 54 k.	8 rb. 54 k.	8 rb. 54 k.
Razem	10 rb. 37 k.	13 rb. 42 k.	9 rb. 83 k.	11 rb. 98 k.

4. Metoda podsiarczynowa

całkowicie wyklucza możliwość osłabienia tkaniny i stanowi wogóle najdoskonalszy wywab na indygu. Pracując tym sposobem nietylko nie napotyka się na żadne trudności przy drukowaniu, parowaniu i praniu, ale ma się możność bardzo długiego przechowywania towaru nadrukowanego i parowanego — bez splukiwania, gdy tymczasem wszystkie poprzednie metody nie pozwalają odkładać prania. (Dwuchromiany są jak wiadomo czułe na światło; wywab chloranowy trzeba splukiwać wkrótce po parowaniu, aby otrzymać dobrą biel; farby zawierające saletrę łatwo odplamiają). Przytem otrzymuje się wywab, odznaczający się pięknym i zawsze jednakowym odcieniem bieli; konsystencja zaś farby drukarskiej ułatwia wywołanie jaknajsubtelniejszych efektów na towarze. Szkoda tylko, że wysokie koszty farby stanowią przeszkodę dla ogólnego używania metody podsiarczynowej. Zaznaczyć bowiem należy, że ilość rongalitu CL w wywabi, podawana przez Badeńską fabrykę („Indigo rein, B. A. S. F., Rongalit-Aetze“), jest stanowczo zbyt mała dla wywabiania ciemnych tek. (Potwierdza to H. Sunder, Färber Ztg. 1912, p. 331). Stopień wilgoci pary w kotle Mat. Platta nie odgrywa bynajmniej tak decydującej roli, jak to twierdzi cytowana broszura Badeńskiej fabryki, której recepty — pomijając już względy handlowe — opierają się zapewne na próbach laboratoryjnych, przy których, jak wiadomo, łatwiej jest otrzymać dobre wywab.

Recepta:	ciemne tło	jasne tło
Rongalitu CL	300	200
Bieli cynkowej	60	40
Antrachinonu 30%	40	40
Zagęszczenia z wodą	600	720
	<hr/> 1.000	<hr/> 1.000

Cena jednego kilograma wywabu:

na ciemne tło — 55,1 kop.
na jasne tło — 40,1 kop.

Koszta chemikalij na 100 sztuk:

	ciemne tło		jasne tło	
	150 gr	400 gr	150 gr	400 gr
Farba drukarska	8 rb. 26 k.	22 rb. 04 k.	6 rb. 02 k.	16 rb. 04 k.
Kąpiel (NaOH)	60 k.	60 k.	60 k.	60 k.
Razem	8 rb. 86 k.	22 rb. 64 k.	6 rb. 62 k.	16 rb. 64 k.

Przyrządzając farbę drukarską nie z Rongalitu CL, ale z mieszaniny Rongalitu CR i Leukotropu W obniżamy poważnie koszty chemikalij, które wyniosą wówczas na 100 sztuk:

Koszta:	ciemne tło		jasne tło	
	150 gr	400 gr	150 gr	400 gr
	7 rb. 11 k.	17 rb. 96 k.	5 rb. 50 k.	13 rb. 64 k.

Zestawiając teraz powyższe uwagi i rezultaty kalkulacyjne — widzimy, że dla najczęściej używanej kombinacji, jaką jest drobny rzucik na ciemnym i jasnym tle (najwyżej 150 gr farby drukarskiej na sztukę towaru) racjonalnie jest stosować wywab podsiarczynowy, który w tym wypadku jest nawet tańszy od azotanowego. Z drugiej znów strony — drukowanie dużych figur wyklucza metody osłabiające tkaninę i pozostawia wybór między sposobem podsiarczynowym i azotanowym, tańszym ale mniej dogodnym. Każda zaś z powyższych czterech metod jest jeszcze na tyle żywotna, że nie tylko mogą być wszystkie używane w rozmaitych fabrykach, w zależności od miejscowych warunków, ale nawet może być wskazane stosowanie w poszczególnej fabryce równoległe różnych sposobów wywabiania, odpowiednio do wzorów, do artykułów, do istniejących urządzeń i do kosztów fabrykacji.

Należy wziąć pod uwagę jeszcze jedną stronę kwestyi, a mianowicie zbadać o ile jaśnieje tło indygo przy operacjach drukowania, parowania i zmywania wywabianego towaru. To zagadnienie było w ostatnich czasach przedmiotem szerokiej dyskusji, z racji „pli cachété“, złożonego w Miluzeńskim Towarzystwie Przemysłowem przez Taglianiego, który proponuje dla ochrony tła i dla ochrony samych włókien od osłabienia — napawać towar indygowy przed drukiem (głównie przy używaniu wywabu chloranowego) roztworem żelatyny i gliceryny. Fr. Noelting, któremu powierzono zbadanie doniosłości tej propozycji, nie stanął bodaj na wysokości zadania, gdyż przedewszystkiem opierając się tylko na małych próbkach wywnioskował, że preparowanie prawie zupełnie nie przynosi pożytku; a następnie uznał za nieaktualne wszystkie ulepszenia metody chloranowej, wobec istnienia wywabu podsiarczynowego. Było to zdanie ryzykowne, więc musiało wywołać gorące repliki (Färb. Ztg., 1912, p. 413.—Ztsch. Farb. Ind. 1912, p. 317). Faktem jest, że przy wszystkich sposobach wywabiania tło indygo nieco błednie i że najgroźniejszą operacją dla tła jest pranie; drukowanie i parowanie prowadzone prawidłowo mają wpływ niewielki. Ciekawe jest też, że ochronne napawanie żelatynowo-glicerynowe jest więcej nawet skuteczne przy wywabach podsiarczynowych niż przy chloranowych. Ponieważ nie może tu być mowy o działaniu chemicznym, bo ani klej, ani gliceryna nie przeszkadzają redukowaniu indyga, więc zapewne zachodzi tutaj mechaniczna ochrona tła. H. Sunder przypuszcza (Ztsch. Farb.

Ind. 1912, p. 320), że formalina wydzielająca się z wywabów przy parowaniu tworzy z żelatyną nierozpuszczalną powłokę, broniącą tła przy praniu.

Ze swej strony mogą dodać, że przy wykończaniu towaru nadrukowanego wywabem podsiarczynowym, można do minimum sprowadzić naruszenie tła, jeżeli splukać możliwie dokładnie zagęszczenie i nierozłożony rongalit przed przejściem towaru przez roztwór sody kaustycznej. Tylko połączenie bowiem w jednej kąpeli sody z sulfoksylatem, lub sody z resztkami zagęszczenia (krochmal, guma) działa silnie „obciążająco“. Sam wodzian sodu — w tem wielkiem rozcieńczeniu — nie jest niebezpieczny. Dla tego też pierwsze przedziały maszyny służącej do prania na szeroko powinny być napełnione wrzącą i przytem wciąż zmieniającą się wodą, a dopiero następny przedział niech zawiera kąpiel alkaliczną. Niepodobna zgodzić się z Sunderem (Färb. Ztg., 1912, p. 336), który zaleca przepuszczanie towaru przez roztwór ługu sodowego jako pierwszą operację prania, grożąc powrotnem utlenieniem się leuko-indyga w przeciwnym razie. Ja takiej reoksydacji nie zauważyłem.

W zwykłych warunkach preparować żelatynę i gliceryną może się nie opłacać, ale jeżeli riedzowne jest osiaganie tła indygowego bardzo ciemnego, prawie czarnego, to wtedy takie napawanie może oddać poważne usługi. W każdym razie — pomysły Taglianiego wzbogacają zasób naszych środków technicznych dla otrzymywania pięknych wywabów bez naruszania tła i dlatego nie zasługują na bagatelizowanie.

Przechodząc do świeżo ogłoszonych prac, dotyczących wywabiania indyga, spotykamy wspomniane już patenty Freibergera, które zalecają drukowanie azotanów (D. R. P. № 249327), lub też innych obfitujących w tlen soli, jak chlorany, chromiany etc. (D. R. P. № 250303) i przepuszczanie towaru przez atmosferę lotnych kwasów, naprz. przez parę kwasu octowego, mrówkowego, bezwodnika siarkawego i t. d. Nasuwają się teoretyczne i praktyczne wątpliwości. Przedewszystkiem — te lotne kwasy, nawet w wysokiej temperaturze i koncentracji, nie będą chyba całkowicie rozkładać wymienionych soli, a zwłaszcza azotanów, sprzeciwiałyby się to bowiem znanym własnościom kwasu azotanowego, bardzo silnego, to jest podlegającego daleko idącej dysocjacji elektrolitycznej. Niezupełne zaś zużytkowanie chemikalij, w związku z wysoką ceną kwasów octowego i mrówczanego, a także potrzeba budowania specjalnych parowni (z odpornych materiałów) dla środowisk gazowych — stawia smutne horoskopy ekonomicznej stronie projektów. Co do użycia chloranów i chromianów, to słusznie wypowiedziano obawę (Ztsch. Farb. Ind. 1912, p. 343), że sole te rozłożone przez lotne kwasy nie będą mniej osłabiały towaru, niż zwykły wywab chloranowy, gdzie rozkład następuje w obecności kwasu cytrynowego. Replikę Freibergera (Ztsch. Farb. Ind. 1912, p. 357), że właśnie lotne kwasy będą przeszkadzały tworzeniu się oksycelulozy — trudno brać na serio.

Więcej nadziei można pokładać na pomysł H. Pomeranca (pat. niem. № 253155; Przegląd Chem. Techn. 1912, p. 256), który redukuje indygo na włóknie wodzianem żelazawym. Wprawdzie — w obecnej prymitywnej postaci sposób ten nie jest wcale tani, a traktowanie towaru z początku skoncentrowanym ługiem w 80°C przez czas około minuty, następnie gorącym mydłem i w końcu gorącym kwasem siarczanym — byłoby uciążliwe i wpływałoby nader ujemnie na tło. Zważywszy jednak dobre rezultaty wywabu i redukujący — a więc nieszkodliwy jego charakter — można przypuszczać, że dalsza praca w kierunku ulepszenia przepisów nie będzie bezowocna.

E. Treпка.

O analizie zapomocą luminescencji czyli nowej metodzie badań substancji chemicznych w świetle ultrafioletowym ¹⁾

Oddawna znane są już aparaty, które intensywne, ultrafioletowe światło wydają; należą do nich np. lampa Uviol Schott'a z Jeny lub lampa kwarcowa Heraeus'a. Obie lampy dają coprawda silne ultrafioletowe światło, lecz zmieszane z widzialnymi promieniami, tak że działanie ultrafioletowego światła oddzielnie zapomocą nich obserwowanem być nie może. Chodzi tu zatem o urządzenie tego rodzaju, któreby promienie widzialne od ultrafioletowych oddzielało. Podziął taki promieniowania łatwo zapomocą dyspersji lub absorbcji przeprowadzić można np. przez rozkład światła mieszanego zapomocą pryzmatu oraz zgaszenie widzialnych promieni w otrzymanem w ten sposób widmie. Urządzenia powyższe mają jednak tę wadę, że po-pierwsze zmniejszają stopień jasności, po drugie pewna drobna domieszka widzialnych promieni jest w nich nieuniknioną. Daleko prostszem i bardziej celowem jest zastosowanie absorbcji zapomocą użycia t. zw. filtrów świetlnych. Filtry świetlne, które tylko pewne promienie widma widzialnego przepuszczają, ogólnie są znane. Są to płytki, które tylko czerwone, zielone i t. p. światło przepuszczają; podobnie istnieją filtry świetlne przezroczyste wyłącznie dla ultrafioletowych promieni widma. Cienka płytka srebrna, sporządzona przez prof. Straubel'a przepuszcza tylko niezmiernie drobną, bo zaledwie 320 μ , obejmującą część widma. Amerykański fizyk Wood skonstruował filtr świetlny, który tylko promienie krótkofalowe przepuszcza, niestety zmieszane nieco z widzialną częścią widma. Oba jednak powyższe filtry dla celów analizy luminescencyjnej się nie nadają. Zastosować do niej można tylko filtr taki, któryby wszystkie widzialne łącznie z czerwonymi i ultraczerwonymi t. zw. ciepłymi promieniami absorbował, natomiast możliwie dokładnie przepuszczał promienie ultrafioletowe, dla oka był zatem zupełnie nieprzezroczysty. Żądaniom powyższym jedno ciało załósuczynić nie jest w stanie: uciekamy się do pomocy całego szeregu filtrów. Z kombinacji tego rodzaju najlepsze usługi oddaje, zalecona przez Wood'a nitrozodwumetyloanilina, która dokładnie niebieskie promienie absorbuje, ultrafioletowe natomiast o długości fali 400—300 μ przepuszcza bardzo dobrze. Dla usunięcia zielonych oraz jasnoczerwonych promieni stosuje się płytkę z jenajskiego, wynalezionego przez dr. Zschimmer'a błękitnego szkła Uviol, przezroczystego nietylko dla niebieskich, lecz także i dla ultrafioletowych do 300 μ promieni. Przez kombinację zatem warstewki wyżej wymienionego żółtego ciała nitrozowego z płytką błękitnego szkła Uviol otrzymuje się filtr, doskonale przepuszczający światło ultrafioletowe. Czerwone, dostrzegalne dla oka oraz ciepłe promienie usuwa się zapomocą wodnego roztworu siarczanu miedzi. W ten sposób skonstruowanym jest filtr świetlny w aparacie, zbudowanym przez Zeiss'a w Jenie. Ma on tu kształt miedniczki o ścianach z błękitnego szkła Uviol. Na jednej ze ścian zewnętrznych znajduje się cienka, zabarwiona nitrozodwumetyloaniliną warstewka żelatyny, zabezpieczona płytką szklaną. Wnętrze miedniczki wypełnione jest 20% roztworem siarczanu miedzi. Filtr powyższy powinien być nie przezroczystym dla oka. Zastosowanie jednak światła, zawierającego znaczną ilość promieni o krótkiej fali, czyni wrażenie niebieskawo szarej bar-

wy, które wywołane jest z jednej strony przez działanie ultrafioletowych promieni na siatkówkę, z drugiej przez to, że pod wpływem ultrafioletowego światła, niektóre części oka, zwłaszcza soczewka poczynają fluoryzować.

Oddawna znany jest już fakt, że światło ultrafioletowe większość ciał pobudza do samoświecenia czyli luminescencji. Fluorescencją nazywamy ten rodzaj luminescencji, która ma miejsce tylko w czasie nasświetlania, podczas gdy fosforescencja trwać może nawet po usunięciu światła zewnętrznego, które ją wywołuje. Wogóle pod nazwą luminescencji rozumiemy t. zw. jarzenie się ciał, czyli świecenie ich w temperaturze niskiej w przeciwieństwie do promieniowania świetlnego ciał pod wpływem ich rozżarzenia. Objawy luminescencji znane i badane są już oddawna, zastosowanie jednak nowych środków pomocniczych, które intensywne ultrafioletowe światło dają, pozwoliło otrzymać nietylko cały szereg nowych zjawisk, ale i nową metodę badania t. j. wytworzyć analizę zapomocą luminescencji.

Naogół biorąc, prawie wszystkie ciała pod wpływem ultrafioletowych promieni poczynają fluoryzować. Jeden z wyjątków pod tym względem stanowi porcelana. Biała płytka porcelanowa, poddana działaniu promieni ultrafioletowych w zaciemnionym pokoju, wygląda jakby była czarnym aksamitem powleczone, podczas gdy kawałek białego papieru, znajdujący się w tych samych warunkach daje niebiesko-białe światło. Kontrast będzie jeszcze jaskrawszy, jeśli w doświadczeniu porcelanę umieścimy obok papieru. Bardzo ciekawem jest także fizjologiczne działanie promieni ultrafioletowych np. na ręce, które, zwłaszcza paznokcie, pod ich wpływem poczynają świecić niebieskawo-białem światłem. Przy nasświetlaniu twarzy i głowy włosy przyjmują dziwną nie-naturalną barwę, zęby zaś i tkanka łączna gałki ocznej, głównie soczewka, silnie świecą. Za wyjątkiem zębów przyczyną tego zjawiska jest keratyna. Cały szereg efektywnych doświadczeń można wykonać, poddając wpływowi ultrafioletowych promieni jenajskie szkła barwne, z których żółte świeci pomarańczowem, didymowe różowo-czerwonom, uranowe zaś—zielonem światłem. Do demonstracji tego rodzaju nadaje się również bardzo intensywnie świecący rubin, zarówno sztuczny jak i naturalny, a także fluszcypat, który daje światło jasnyniebieskie. Światła fluorescencyjne wszystkich tych ciał wykazują w spektroskopie bardzo ciekawe widma przerywane, co zwłaszcza wyraźnie występuje przy niektórych połączeniach aromatycznych. Pomiedzy widmem czystego antracenu, obserwowanem w spektroskopie, a widmem antracenu Kahlbaum'a widać znaczną różnicę. Prof. Goldstein, badając cały szereg substancji aromatycznych, znalazł, że widma ich fluorescencyjne silnie się różnią pomiędzy sobą. Jest to zatem nowy bardzo prosty rodzaj analizy spektralnej.

Okazało się dalej, że duża ilość minerałów daje ciekawe zjawiska świetlne. Zwłaszcza godną uwagi jest okoliczność, że kryształy tego samego gatunku minerału, lecz z różnych miejscowości pochodzące, mogą dawać różne zjawiska świetlne. Występuje to np. w fluszcypacie, aragonicie, szpacie wapiennym i t. p. Niektóre minerały w świetle zwyczajnym napózór jednorodne, poddane działaniu ultrafioletowych promieni, wykazują obecność licznych zanieczyszczeń.

¹⁾ Podług odczytu Dr. H. Lehmann'a z Jeny.

Wreszcie analiza zapomocą luminescencji ma także dla chemii technicznej duże znaczenie. Przy badaniu szeregu substancji chemicznych takich, jakie się zwykle znajdują w laboratorium, okazało się, że pewna ich liczba daje pod wpływem promieni ultrafioletowych zjawiska świetlne. Np. w czystym technicznie potażu widać ziarna świecące ognisto-czerwonem światłem. Przyczyny tego zjawiska świetlnego szukać należy w pewnej domieszce siarczanu potasu. W absolutnie czystym potażu nie znajdujemy ani śladu czerwono świecących cząstek. W ten sposób daje się skutecznie ilościowa analiza potażu. Oprócz ziarenek świecących czerwonom światłem, surowy potaż zawiera jeszcze inne zanieczyszczenia, lecz w mniejszej ilości. Należą do nich np. pewne ciała organiczne, które dają niebieskie światło. Analogiczne zjawisko występuje w sublimacie. Chemicznie czysty sublimat Merck'a wykazuje obecność pomarań-

czowo świecących domieszek, które są śladami karamelu. Absolutnie czysty preparat sublimatu Kahlbaum'a nie daje żadnych zjawisk świetlnych. To samo można powiedzieć o całym szeregu innych substancji chemicznych, w których zapomocą metody powyższej nawet ślady domieszek dadzą się wykryć. Ciekawym jest fakt, że w większości wypadków zjawiska świetlne nie są równomiernie w całej masie zanieczyszczającej rozdzielone, lecz ogniskują się w niektórych kryształach. Świecące cząstki mogą być przytem tak małe, że je dostrzec można tylko przy pomocy lupy lub mikroskopu.

Konstrukcja luminescencyjnego mikroskopu, która dotąd nie jest jeszcze ukończoną, umożliwi badanie mikroskopowe ciał w ich własnem fluorescencyjnym świetle, tak że w ten sposób dostrzec będzie można najmniejsze ślady luminescencji. Mikroskop tego rodzaju bezwątpienia odda duże usługi

Z. S.

BAKELIT.*

Za podstawę przeróżnych prób otrzymywania mas plastycznych z fenolów i formaliny posłużyły prace A. Bayera z r. 1872 nad kondensacją tych ciał, w rezultacie czego otrzymywał on gęste masy; wszystkie później według tych wskazówek przygotowane ciała są właściwie odmianą żywicy lub sztucznymi gumami, niż materiałem do wyrobów imitujących celuloid. Starano się oczywiście na tej drodze otrzymać właśnie taki pseudoceluloid. Naprzykład Story (P. fr. 1905) otrzymuje masę plastyczną, ogrzewając w ciągu 8 godzin w 100°C, mieszaninę 50 klg. fenolu handlowego (95%-go) i 30 klg. formolu. W r. 1909 Backeland wykazał tę samą reakcję w obecności ciał kondensujących. Znane już też były przedtem przygotowane przez Blumera sztuczne żywice, mające zastępować szelak: w tym celu kondensację fenolu z formaliną przeprowadza się w obecności oksy kwasów, naprz. winnego. W roku zeszłym fabryka Fr. Bayera wzięła patent (pat. niem. 237786) w tym samym przedmiocie, odznaczający się tem jednak, że kondensacyjnym ciałem jest dwuchlorohydrina.

W jakibądź sposób jednak żywice te przygotowane zostały, czy z fenol-alkoholów (De Laire, Backeland), czy z fenolu i formaliny w obecności oksy kwasów (Blumer), czy w obecności wolnych kwasów (Delaire, Blumer, Thurlow, Bayer), lub z fenolu i formaliny bez obecności katalizatora, otrzymane produkty posiadają identyczne własności chemiczne i fizyczne. Ich punkt topliwości może się różnić, zależnie od ilości wolnego fenolu, jaki zawierać mogą. Ten wolny fenol znajduje się w stanie stałego roztworu w produkcie żywicowym, a można go stamtąd usunąć przy pomocy środków czysto fizycznych. Przez częściowe usunięcie tego wolnego fenolu zmniejszamy topliwość i rozpuszczalność żywicy. Zwyczajne ogrzanie do temp. 300—350°C, lub, lepiej jeszcze, ogrzewanie w próżni albo w strumieniu gazu obojętnego, naprz. azotu, usuwa ten wolny fenol z żywicy. Wreszcie użyć też można w tym celu przegrzanej pary wodnej, przepuszczając ją przez stopioną masę żywicową.

Przygotowując te rozpuszczalne żywice wprost z fenolu i formaliny możemy nie zwrócić uwagi na to, iż pierwszym stopniem reakcji jest utworzenie się fenol-alkoholu, albowiem pod wpływem dalszego ogrzewa-

nia te ciała fenol-alkoholowe (saligenina i m-lub p-oksybenzylalkohole) szybko są odwodnione, a zwłaszcza w obecności wolnych kwasów, tworząc salizetyny. Dr. Gotthelf wydzielił z masy reakcyjnej zupełnie czyste kryształy oksybenzylalkoholu, przed tem, oczywiście, nim pod wpływem ogrzewania cała masa zamieniła się na żywicę, a ten fenol-alkohol przez odwodnienie na salizetynę.

Przy użyciu nadmiaru fenolu lub niedostatecznej ilości formaliny otrzymujemy salizetynę topniejącą. Gdy nadmiaru fenolu niema i użyjemy ograniczoną ilość formaliny lub innego równoważnego związku metylenowego, otrzymamy salizetynę, która pod wpływem ogrzewania polimeryzuje się na salizetynę nietopliwą. We wszystkich tych wypadkach, gdy do reakcji przyczyni się dostateczna ilość formaliny, otrzymamy przez ogrzewanie produkt polimeryzacji nietopliwy, twardszy, wytrzymalszy i odporniejszy od salizetyny polimeryzowanej nietopliwej, otrzymanej powyżej wspomnianym sposobem.

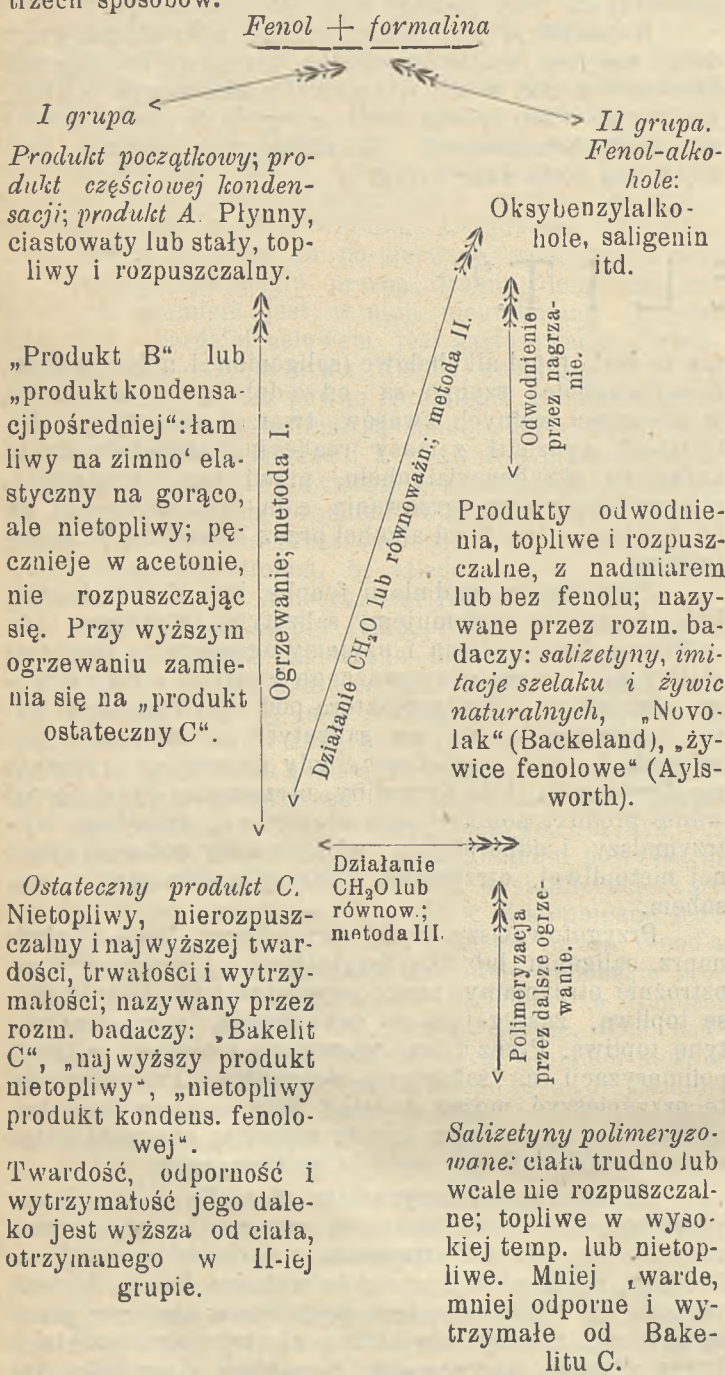
Przygotowawszy czysty krystaliczny fenol-alkohol, naprz. saligenin lub oksybenzylalkohol i ogrzewając go ostrożnie otrzymamy przez zwyczajne odwodnienie masę topliwą, zastygającą po ochłodzeniu, a więc salizetynę topliwą. Przez dalsze ogrzewanie zmienimy ją drogą polimeryzacji na salizetynę nietopliwą. Polimeryzację tę przyspieszyć można dodając nieznacznych ilości katalizatorów, w rodzaju kwasu solnego; obecność natomiast nadmiaru fenolu opóźnia polimeryzację.

Salizetyna polimeryzowana nietopliwa, otrzymana przez ogrzanie fenol-alkoholów, nie zawierających wolnego fenolu, jakoteż otrzymana z ogrzania topliwej salizetyny, nie zawierającej także wolnego fenolu, nierozpuszcza się w alkoholu, lecz pęcznieje w acetonie; przez ogrzewanie niszczy się bardzo nie topniejąc przytem. Przez dłuższe nagrzewanie nienabiera twardości ani wytrzymałości, jest jednak daleko bardziej twarda, odporna i wytrzymała na działanie czynników chemicznych i fizycznych, niż salizetyna topliwa, od której pochodzi i z tego względu przewyższa o wiele wszystkie żywice bardziej rozpuszczalne i topliwe, przygotowane przez Blumera, de Laire, Aylswortha itd. Dla nadania najwyższej odporności, twardości i wytrzymałości, trzeba do produktu polimeryzacji wprowadzić dostateczną ilość grup metylenowych przed lub podczas polimeryzacji. To wprowadzenie grupy metylenowej skutecznie

* Podług odczytu dr. L. H. Backelanda wygłoszonego na 8 zjeździe chemii stosowanej w New-Yorku.

można według trzech rozmaitych metod: a) poddając fenol bezpośrednio działaniu dostatecznej ilości formaliny lub ciał równoznacznych (metylalu, trójksymetylenu, heksametylenotetraminu itp.); b) poddając działaniu formaliny lub ciał równoznacznych produkt drugiego okresu reakcji, czyli utworzony najsamprzód fenol-alkohol; c) otrzymując przez odwodnienie topliwego fenol-alkoholu lub salizetynę i dopiero potem działać formaliną lub ciałem równoznacznym.

Poniższy schemat ilustruje dokładnie istotę tych trzech sposobów.



Metoda pierwsza. Bezpośrednie działanie fenolu na formalinę. Przez bezpośrednie działanie fenolu na formalinę lub ciała równoznaczne i w dostatecznie wysokiej temperaturze ogrzewania można otrzymać produkt polimeryzacji nietopliwy i nierozpuszczalny, z najwyższym stopniem twardości, odporności i wytrzymałości, czyli Bakelit C. Niezbędnym warunkiem tego sposobu jest, aby dostateczna ilość formaliny połączyła się chemicznie z co najmniej jedną częścią fenolu obecnego, a nawet pewna część tego ostatniego może zostać

niezwiązana. Przez użycie odpowiednich sposobów reakcja ta może być wstrzymana na pierwszym stopniu, a otrzymamy wówczas początkowy produkt kondensacyjny lub produkt częściowej kondensacji, topliwy i rozpuszczalny, o ile nie ogrzejemy go wyżej. Te pośrednie produkty kondensacji otrzymać można w rozmaitym stanie: jako płynne, ciastowate i stałe. Dodając naprz. niewielkiej ilości amoniaku lub heksametylenotetraminu otrzymamy produkt stały. Nie wpływa to jednak bynajmniej na rozpuszczalność tych ciał w spirytusie i acetonie, nawet gdy są stałe. Ogrzewając je wyżej, sprządzamy polimeryzację i wytwarzamy tym sposobem produkty ostateczne nietopliwe i nierozpuszczalne, bakelit C.

Bezpośrednia kondensacja chemiczna fenolu z formaliną, ogrzewanych w odpowiednich ilościach do stosownie wysokich temperatur i dość długo, następuje co prawda, ale nadzwyczaj powolnie, a przytem trudno jest kontrolować reakcję, przez co sposób ten nie nadaje się do użytku przemysłu. W obecności natomiast ciał kondensujących lub katalizatorów, naprz. kwasów lub soli kwaśnych, reakcja do tego stopnia jest przyspieszona, że staje się wprost gwałtowna. Z drugiej strony, obecność takich ciał kwaśnych wpływa na wytworzenie się bardzo niepożądanego ciał drugorzędnych, zmniejszających wartość techniczną produktu ostatecznego. Wreszcie, reakcja w środowisku kwaśnym, przy nadmiarze fenolu, nie daje ciał nietopliwych, lecz żywice w rodzaju salizetyń topliwych, znanych pod nazwą „sztucznego szelaku“, „Novolaku“ itd.

Zupełnie co innego zachodzi, gdy do mieszaniny dodamy nieznacznej ilości ciał o reakcji zasadowej. Obecność zasady zapobiega całkowicie wytwarzaniu się tych topliwych i rozpuszczalnych salizetyń i zapewnia otrzymanie produktów nierozpuszczalnych i nietopliwych, nawet wobec nadmiaru fenolu. W ostatnim wypadku znajdziemy ten nadmiar w produkcie ostatecznym w stanie stałego roztworu. W każdym razie, ciało to, zawierając wolny fenol, jest nietopliwe; innymi słowy, ogrzewanie, zwęglać i niszczyć produkt, nie może doprowadzić go do stopnienia. Ta niezwykła właściwość zasad wprowadza radykalną granicę pomiędzy produktami otrzymanymi przy udziale tych ciał o reakcji kwasowej. Skoro więc tylko reakcje te odbywają się w środowisku kwaśnym, z nadmiarem fenolu lub z niedostateczną ilością formaliny (co na jedno wychodzi), mamy wyraźną tendencję tworzenia się podczas reakcji żywicy topliwych i rozpuszczalnych; jeśli, przeciwnie, dodamy nieznaczną ilość ciała zasadowego, to pracując w tych samych warunkach i używając tych samych ilości fenolu i formaliny, jesteśmy pewni, że otrzymamy, jako produkt ostateczny, polimeron nietopliwy.

W każdym razie, w sposobie tym należy dodać zasadę w bardzo nieznacznej tylko ilości. Ograniczając ilość tej zasady potrafimy łatwo regulować reakcję poddając ją kontroli. Zasada działa tutaj jako znakomity katalizator, jednocześnie podczas kondensacji chemicznej i podczas polimeryzacji.

Zauważono, że celowi temu odpowiadają znakomicie niewielkie ilości amoniaku lub aminów. Dlatego też można bezpośrednio zamiast formaliny użyć heksametylenotetraminu lub nawet heksametylenotetraminotrój-fenolu (Beilstein, t. II, str. 651).

Bez względu na metodę podczas reakcji tej wydzielą się znaczna ilość ciepła (exotermiczna); i to przy obydwu stopniach reakcji: wprerw, podczas procesu kon-

densacji, kiedy wytwarza się chemicznie woda; potem podczas ostatecznego twardnienia, kiedy produkt przez polimeryzację staje się nietopliwym.

Pod wpływem tego wydzielania się ciepła masa się podnosi, produkty gazowe (woda, formalina, amoniak) muszą znaleźć ujście, tworzą pory w produkcie twardniejącym, obniżając zupełnie jego wartość techniczną. Był to kamień probierczy, o który rozbiły się wszystkie próby badaczy, pracujących według powyższych sposobów; starali się oni przeto z tego względu nadawać twardość produktom w najniższych temperaturach lub używali rozpuszczalników, których obecność miała regulować przebieg tej burzliwej reakcji. To burzenie się masy występuje także przy użyciu kwasów jako środków kondensujących, a nawet i bez katalizatorów. Zwłaszcza silnie objawia się ta tendencja tworzenia porowatych mas, gdy musimy szybko ogrzewać do temp. 140—150°C, jak tego wymaga fabrykacja przemysłowa. Koniecznym warunkiem powodzenia jest więc przeciwstawienie odpowiedniego ciśnienia temu wydzielaniu się produktów gazowych lub lotnych podczas polimeryzacji i twardnienia. To przeciwne ciśnienie może być rozmaicie zastosowane: ogrzewając naprz. w zamkniętych muflach lub wazach, lub w naczyniach, do których uprzednio napompowaliśmy powietrze lub inne gazy pod odpowiednim ciśnieniem, albo wreszcie ogrzewając zwyczajnie w prasie hydraulicznej.

Podczas gdy użycie amoniaku lub heksametylenotetraminu, jak już wzmiankowano, podwyższa porowatość masy, przeciwne działanie wywierają nieznaczne ilości stałych zasad, jak sody kaustycznej naprz., która bardziej jeszcze od amoniaku przyspiesza reakcję, a nie daje niepożądanych gazów. Stałe zasady pozwalają na otrzymanie szybkiego twardnienia w temperaturach stosunkowo niskich 70—95° (cała woda uchodzi w tej temp. a z chwilą, gdy twardnienie się rozpoczęło można szybko temperaturę podwyższyć do 110, 120 i 160°C.

Lepiej i prościej usunąć wodę w temp. poniżej temperatury polimeryzacji; osiąga się to przez osuszanie w próżni lub w suszarce dobrze przewietrzanej pod ciśnieniem atmosferycznym i temp. około 50°C lub poniżej. Wyszuszony tym sposobem produkt początkowy można, bez najmniejszej obawy wytworzenia się por lub pęcherzyków, ogrzewać wprost do temperatur stosunkowo wysokich. Metoda ta jest bardzo szybka i korzystna dla większości zastosowań przemysłowych. Zastosowanie stałych zasad sprowadza szybsze twardnienie i odlanie niż przy użyciu NH_3 a dostarcza przedmiotów odlanych znakomicie wytrzymałych na działanie ciepła, odpornych na działanie rozczynników, produktów chemicznych, a które po za tem posiadają w wysokim stopniu własności dielektryczne. Dodać wreszcie należy, że przedmioty te nie zawierają wówczas wolnego amoniaku.

Druga metoda przygotowania jest zwłaszcza ciekawa z teoretycznego punktu widzenia, pozwoliła bowiem głównie na stwierdzenie dokładne istoty tworzących się początkowo produktów kondensacji, czyli fenol-alkoholów, i salizetyn topliwych. Daleko ważniejsza dla praktyki jest metoda trzecia, także pośrednia, gdyż wprawdzie przygotowuje się salizetynową żywicę topliwą, a potem poddaje ją się działaniu formaliny lub ciał równoznacznych (paraformu, itp.). Po raz pierwszy metoda ta ogłoszona była przez Lebacha w grudniu 1907 r. (dwa patenty Knolla: belgijski 204811 i angielski 28009 są obecnie własnością Bakelit Gesellschaft w Berlinie).

W pierwszej metodzie, pewna część formaliny

działa na nadmiar fenolu, a przez kondensację chemiczną następuje wydzielenie odpowiedniej ilości wody. Wobec tego jednak, że ilość działającej formaliny jest niedostateczna, otrzymujemy salizetynę topliwą. Chcąc ją zamienić na produkt nietopliwy C, musimy dodać świeżą ilość formaliny lub paraformu; ztąd drugi stopień reakcji, polegający na dodaniu odpowiednich związków metylenowych do masy, nim podda się ją stwardnieniu lub polimeryzacji przez dalsze ogrzewanie. W tym drugim stopniu wydzielają się znowu odpowiednie ilości wody. Używając heksametylenotetraminu mamy także wielkie wydzielenie się amoniaku. W procesach odlewania, które ze względu na szybkość i dokładność polimeryzacji, przeprowadzamy w wysokich temperaturach, gwałtownemu wydzielaniu się amoniaku przeszkodzić można zastosowując odpowiednie ciśnienie przeciwne. Ciśnienie takie potrzebne jest nie tylko dla nadania przedmiotom odpowiedniej formy, lecz głównie dla zapobiegania tworzenia się por.

Oprócz śladów amoniaku i wody, wszystkie przedmioty odlewane, znajdujące się w handlu i sfabrykowane z tych produktów kondensacji, zawierają mniejsze lub większe ilości ciał włóknistych, zwykle miększu drzewnego (papier, karton) lub drobno zmielone strużki drzewne. Wszystkie przedmioty sfabrykowane podlegają ostatecznemu wysuszeniu w zwyczajnych suszarkach z cyrkulacją gorącego powietrza.

W jakim celu dodaje się ciał włóknistych, czy nie wystarczyłyby ciała bezpostaciowe lub sproszkowane? Dodaje się je w tym celu, aby zadośćuczynić surowym wymaganiom techniki. W rzeczywistości, specjalnym charakterem tych produktów kondensacji fenolformaliny jest to, że przy wysokiej wytrzymałości na łamliwość posiadają one niską elastyczność i giętkość, wskutek czego produkty te postawiać można pomiędzy stwardniałym kauczukiem a szkłem. Nagłe uderzenie lub lekkie wygięcie powodują pęknięcie i rozłamanie przedmiotu. Wszystko to zmniejsza oczywiście w wysokim stopniu możliwości techniczne i przemysłowe zastosowań tego nowego produktu. Backeland znalazł szczęśliwie, że wpływ uderzenia jest całkowicie zmieniony, zobojętniony, przez dodanie materiałów włóknistych w postaci strużek drzewnych lub włókien roślinnych, tworzących rodzaj szkieletu produktu (azbest nie nadaje się zupełnie do tych produktów). Z tego względu bakelit różni się zupełnie od innych ciał plastycznych, jak celulozoid, kauczuk itp., które tracą na swej wartości przez dodanie ciał zapelniających (filling materials). Własności ciał kondensacyjnych są natomiast przeciwnie nadzwyczaj podwyższone przez zapelnienie ciałami włóknistymi. Tracą wówczas swą delikatność, wytrzymują gwałtowne uderzenia bez pęknięcia i można im nadać więcej giętkości, a przytem zachowują zadziwiająco odporność na działanie czynników fizycznych i chemicznych.

Zastosowanie tych trzech faktów doświadczalnych, a więc: niewielkiej ilości zasady, ciśnienia przeciwnego i ciał włóknistych, pozwoliło zaprzęgnąć na potrzeby przemysłu reakcje wyłącznie laboratoryjne i to tak dalece, że powstał nowy przemysł, wzmagaający się z dniem każdym.

Równoległe z towarzystwem Bakelit w Ameryce powstało towarzystwo takie w Europie, w Berlinie, a z każdym rokiem powiększa się ilość patentów wziętych lub kupionych przez to towarzystwo na przedmiot wyrobów swoich.

Sposób przygotowania bakelitu przypomina bardzo metodę otrzymywania galalitu, który, jak wiadomo, wytwarza się pod działaniem formaliny na kazeinę. Z pa-

tentu Bakelanda, zatwierdzonego w Rosji, widać że bakelit można otrzymać w postaci ciała zupełnie przezroczystego i bezbarwnego, co jest ważne dla niektórych artykułów, które mogłyby stanąć do konkurencji z temi samemi artykułami z galalitu wyrobionemi, naprz. przy wyrobie grzebieni. Przewaga bakelitu na tym jeszcze polega, że przedmioty są odlewane z form gotowych, co jest niemożliwe dla galalitu.

Niewątpliwie jednak sfera zastosowań obydwu produktów stopniowo się rozgraniczy, każdy z tych materiałów okaże się odpowiednim do fabrykacji odmiennych przedmiotów. Galalit także nie potrafił zastąpić celuloidu w większości przypadków i dwa te przemysły rozwijają się pomyślnie, prawie niezależnie od siebie. We Francji istnieje obecnie około dziesięciu wielkich fabryk celuloidu, zatrudniających przeszło 2000 osób i wyrabiających rocznie przeszło 6 milionów kilo celuloidu. Fabrykacja ta wymaga odpowiednio wielkiej ilości produktów wyjściowych, a więc roczna produkcja francuska

wymaga przeszło 3 milionów kilo masy papierowej, około 20 milionów kilo kwasu siarkowego i azotowego stęż., 1250000 kilo kamfory i 50 tysięcy hektolitrów spirytusu. Rocznie fabrykacja światowa białizny (mankiety i kolnierzyki) z celuloidu wymaga około miliona kilo tego produktu. Wyrób zaś blonek kinematograficznych (200000 metrów dziennie) zapotrzebowuje dziennie materiału przeszło na 100 tysięcy franków. W wielkiem centrum francuskim Oyonnax w Ain, przy wyrobie grzebieni zajętych jest przeszło 5 tysięcy osób. Roczna produkcja rączek do lasek i parasoli z celuloidu wynosi w Niemczech 50 tysięcy.*) Przy jednakowej prawie cenie celuloidu i galalitu, wyrób celuloidu i przedmiotów z niego pozostaje jak dotąd większy, niż któregokolwiek z produktów sztucznych, mających go zastąpić. Jak dalece posunąć się wyrób przedmiotów z bakelitu tego na razie dowiedzieć się trudno; fabryki trzymają to w tajemnicy.

R. Alp.

Patenty udzielone w Rosji na wynalazki chemiczne.

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

№ 22032. Sposób wytwarzania produktu plastycznego z kazeiny. F. Lebreil i P. Desgeorge w Villebonne we Francji. 31 sierpnia 1912. Ochr. św. № 44675.

Przedmiot patentu: Sposób wytwarzania produktu plastycznego z kazeiny polegający na działaniu pod ciśnieniem acetonu na kazeinę z zawartością 50% wilgoci w temperaturze powyżej 100°C. Produkt działania wrzuca się w stanie rozdrobnionym do gorącej lub zimnej wody.

№ 22033. Sposób wytwarzania mieszaniny do polewania dróg. L. Sippel w Krakowie. 31 sierpnia 1912 r. Ochr. św. 37817.

Przedmiot patentu: Sposób wytwarzania mieszaniny do polewania dróg polegający na tem, że do mieszaniny surowej smoły węglowej z 12,5% krezotolu i 12½% smoły drzewnej dodaje się roztworu sody i ogrzewa do wytworzenia jednolitej jasno-żółtej cieczy rozpuszczalnej w wodzie w każdym stosunku.

№ 22034. Sposób wytwarzania nawozów fosforowo-amonowych. N. Caro w Berlinie i Th. E. Scheele w Emerich. 31 sierpnia 1912. Ochr. św. 37692.

Przedmiot patentu: Sposób wytwarzania nawozów fosforowo-amonowych, polegający na tem, że roztwór otrzymywany przy działaniu kwasu siarkowego na fosforany wapniowe zawierające wolny kwas siarkowy oddziela się od gipsu, zokojeżdżnia się amoniakiem i wyparowywa do suchości.

№ 22039. Sposób wyrobu kazeiny. Casein & Milk Industries, Limited w Londynie. 31 sierpnia 1912. Ochr. św. 36440.

Przedmiot patentu: Sposób wyrobu kazeiny, polegający na tem, że do mleka zciętego za pomocą fermentów dodaje się mieszając roztworu alunu lub siarczynu glinowego i podwyższa temperaturę, by otrzymać osad w postaci proszku nie zlepiającego się podczas suszenia.

№ 22061. Pozytywny papier fotograficzny z warstwą czułą ze szczawianu żelazowego. G. W. Leighton i Ch. S. Babcock w Chicago w St. Zjedn. Am. Półn. 31 sierpnia 1912. Ochr. św. № 43479.

Przedmiot patentu: 1) Pozytywny papier fotograficzny z warstwą czułą z szczawianu żelazowego, od-

znaczający się tem, że do warstwy czulej dodaje się azotanu srebra, tlenku rtęciowego i cytrynianu rtęci.

2) Odmiana tegoż papieru, odznaczająca się zastosowaniem zamiast części soli rtęciowej, szczawianu potasowego lub cytrynianu cyny.

№ 22081. Sposób wytwarzania preparatu z naparstnicy. Chemiczna fabryka Knoll & Comp. w Ludwigschafen n/R. Wydany 31 sierpnia 1912. Ochr. św. № 35146.

Przedmiot patentu: Sposób wytwarzania preparatu z naparstnicy, polegający na tem, że bezpośrednio do spirytusowego wyciągu liści lub po zgęszczeniu tegoż w próżni dodaje się eteru do zupełnego osadzenia.

№ 22085. Sposób wytwarzania masy plastycznej. Kammer i Rheinhardt w Waltershausen w Niemczech. Wydany 31 sierpnia 1912. Ochr. św. № 47423.

Przedmiot patentu: 1) Sposób wytwarzania masy plastycznej, polegający na tem, że do mieszaniny niepalonego rozdrobnionego gipsu lub szpatu islandzkiego (300—500 cz.), magnezji palonej (około 25 cz.) i wody (300—500 cz.) dodaje się gorący roztwór kleju (około 1000 cz.) w równej ilości wody, ogrzewa się do 60°C i dodaje gliceryny (250—400 cz.) i wosku (50—75 cz.) lub ciał podobnych do wosku.

2) Odmiana sposobu w p. 1 polegająca na zamiast części gipsu lub szpatu rozdrobnionem włókniem roślinnem np. bawełną.

№ 22088. Sposób wyrobu brykietów karbidowych. Barbier, Benard i Turenne w Paryżu, wydany 31 sierpnia 1912 r., Ochr. św. 44792.

Przedmiot patentu: Sposób wyrobu brykietów karbidowych, polegający na tem, że rozdrobniony węgiel pogrąża się nasamprzód w napełnieniu cieczach, następnie miesza się z mieszaniną syropu, glejty, sody i siarki, w końcu wyprasowywa w formy pożądane.

№ 22148. Sposób przygotowywania kapieli wywiązujących tlen itp. cieczy. Ake. tow. fabryk chemicznych von Heydena w Radebeul. Patent wydany 31. VIII 1912. Ochr. św. № 41774.

Przedmiot patentu. Sposób przygotowywania kapieli wydzielających tlen itp. cieczy z roztworów nadtlenków lub ich soli za pomocą katalizatorów (soli cięż-

*) Cyfry te notuję z książki W. Main'a: Le Celluloid et ses succedanes. Gauthier Villars. Paris. 1912.

kich metalów), polegający na tem, że sole te zastępują razem z gliceryną (lub innym spirytusem wieloatomowym), z arabską (lub inną) gumą w celu uniknięcia tworzenia się osadów nierozpuszczalnych.

№ 22234 Sposób oczyszczania olejów składających się z węglowodorów. W. W. Knottenbelt w Brukseli. Patent wydany d. 31. VIII. 1912. Ochr. św. 41398.

Przedmiot patentu. Sposób oczyszczania olejów zawierających węglowodory, polegający na działaniu na nie tlenku azotu nie zawierającego dwutlenku (praktycznie) i na zwykłym wymyciu.

№ 22235. Sposób oczyszczania olejów składających się z węglowodorów. H. W. Knottenbelt w Brukseli. Wydany 28. VIII 1912. Ochr. św. 44393.

Przedmiot patentu: Sposób oczyszczania olejów zawierających węglowodory, polegający na zwykłym traktowaniu kwasem siarkowym następnie zaś amoniakalnym roztworem lakmusu i odbarwianiu glinką foluszową.

№ 22252. Sposób otrzymywania antymonu lub arsenu i metalów szlachetnych z ich rud siarkowych. A. Tritonow i D. Gardner w Petersburgu. Wydany 28 VIII 1912. Ochr. św. № 46031.

Przedmiot patentu: 1) Sposób otrzymywania antymonu lub arsenu z ich rud siarkowych, polegający na jednoczesnym zastosowaniu następujących czynności: a) stopienia rudy z siarczanem sodu, węglem, sodą i siarczkiem żelazowym w celu wytworzenia sulfosoli i tlenku antymonu (lub arsenu), b) dodawania do stopu żelaza i węgla (po oddzieleniu od szlaki) w celu redukcji na antymon (lub arsen), które zwykłymi sposobami oddziela się od szlaki składającej się z siarczku żelaza i siarczku sodu i c) wylugowania tej szlaki i zużycowania siarczku żelaza do następnego topienia rudy.

2) W sposobie opisanym w p. 1 zużytkowanie odpadkowego siarczku sodowego do przeróbki biednych rud w celu otrzymania sulfosoli, przy której rozkładzie kwasem siarkowym otrzymuje się siarczki antymonu (lub siarczki arsenu), które zwykłym sposobem przerabia się na metal i siarczan sodu do topienia rud bogatych.

3) W sposobie opisanym w p. 1 w razie zawartości w rudach metalów szlachetnych dodatek do stopu antymonu w celu wytworzenia z metalem szlachetnym stopu opadającego na dno i usuwanego wraz ze szlaką. Górne warstwy ulegają redukcji na antymon, stop tegoż z metalem szlachetnym przerabia się zwykłymi sposobami.

4) W sposobie opisanym w p. 2, w obecności metalów szlachetnych, ekstrakcja tychże cyankami lub innym sposobem z pozostałości po traktowaniu rudy siarczkiem sodowym.

№ 22264. Sposób wytwarzania estru metylo-mentyloвого kwasu salicylowego. G. Blieberger w Nowym-Yorku. Patent wydany 28. VIII 1912. Ochr. św. № 45999.

Przedmiot patentu. Sposób wytwarzania estru metylo-mentylowego kwasu salicylowego, polegający na ogrzewaniu estru metylowego tegoż kwasu z mentolem pod ciśnieniem kwasu węglowego.

№ 22268. Sposób przygotowywania proszku wiążącego kurz ulic, dróg, plantów kolejowych, ujeżdżał. R. Houben w Brukseli. Patent wydany 28. VIII. 1912. Ochr. św. 48767.

Przedmiot patentu. Sposób przygotowywania proszku wiążącego kurz ulic, dróg, plantów kolejowych, ujeżdżał, polegający na mieszanii i rozcieraniu sosnowego igliwia, szyszek, drzewa i pumeksu.

№ 22287. Sposób oczyszczania olejów składających

się z węglowodorów. Richter i Richter w Berlinie. Patent wydany d. 28. VIII. 1912. Ochr. św. 45353.

Przedmiot patentu: 1. Sposób oczyszczania olejów składających się z węglowodorów, polegający na przepuszczaniu tlenu lub ozonizowanego powietrza przez mieszaninę olejów i węgla.

2) W sposobie opisanym w p. 1 zastosowanie pyłu węglowego odpadającego przy wyrobie brykietów po uprzednim usunięciu zeń produktów lotnych za pomocą suchej destylacji.

№ 22297. Sposób farbowania kadziowego. Farbwerke poprz. Meister, Lucius & Brüning w Höchst n/M. Patent wydany d. 28. VIII 1912. Ochr. św. № 41973.

Przedmiot patentu: Sposób farbowania kadziowego, polegający na dodawaniu do kadzi, lub do barwników kadziowych lub do ciał redukcyjnych antrachinonu lub jego pochodnych, otrzymanych syntetycznie.

№ 22299. Sposób oczyszczania nafty itp. olejów składających się z węglowodorów. Wohle Mineral Oil Products (1910) Limited w Londynie. Patent wydany d. 28. VIII 1912. Ochr. św. № 43246.

Przedmiot patentu: 1) Sposób oczyszczania nafty itd. odznaczający się traktowaniem tychże mieszaniną alkalicznego roztworu śluzu roślinnego (z wodorostów) i alkalicznego roztworu roślin mydlących (Quillaya i in.), następnie kwasem siarkowym w celu wydzielenia olejów z emulsji.

2) Odmienne wykonanie sposobu opisanego w p. 1 polegające na tem, że do roztworu śluzu dodaje się tlenku żelazowego lub soli kuchennej, do roztworu mydlącego natomiast siarczanu żelazowego lub żelazawego.

№ 22306. Sposób otrzymywania wodoru. Międzynarodowe tow. „Wodór“ w Frankfurcie n/M. Patent wydany d. 28. VIII 1912. Ochr. św. № 40088.

Przedmiot patentu: Sposób otrzymywania wodoru za pomocą kolejnego odtleniania i utleniania tlenku żelazawego i żelaza działaniem gazów redukujących lub pary wodnej, polegający na zastosowaniu jako materiału wyjściowego opaków pirytowych nie zawierających siarki, arsenu i cynku.

№ 22307. Sposób wytwarzania estrów celulozy z kwasami tłuszczowymi. Akc. tow. chem. fabryk von Heydena w Radebeul. Patent wydany d. 28. VIII 1912. Ochr. św. 45309.

Przedmiot patentu: Sposób wytwarzania estrów celulozy z kwasami tłuszczowymi, polegający na działaniu na celulozę kwasem mrówkowym lub mieszaniną tegoż homologonów z ich bezwodnikami w obecności chłobezwodników kwasu siarkowego lub pyrosiarkowego.

№ 22329. Sposób ciągłego wyrobu glinianu sodu. D. Peniakow w Selset w Belgji. Patent wydany 31 VIII 1912. Ochr. św. № 35579.

Przedmiot patentu: 1) Sposób ciągłego wyrobu glinianu sodu z mieszaniny mineralów zawierających glin i węgla z jednoczesną ciągłą przeróbką bezwodnika kwasu siarkowego i niezbędnej regeneracji siarczanu sodowego, polegający na tem, że materiał wypalany i paliwo w postaci proszku, gazu lub rozpylonej cieczy spotykają się ze sobą w piecu obrotowym, przyczem gotowy glinian opada z górnej części tegoż w dolną obracającą się norę, chłodzoną prądem powietrza, który następnie wchodzi do pieca; w górnym końcu tegoż gazy obfitujące w bezwodnik kwasu siarkowego wraz z przegrzaną parą i powietrzem przechodzą przez długi obracający się ogrzany przyrząd, gdzie się spotykają z ciągle wprowadzaną drobno sproszkowaną solą kuchenną i mieszają się z nią za pomocą łopatek; siarczan sodu spada do dolnej części przyrządu.

2) Odmiana sposobu w p. 1 polegająca na tem, że

mieszanina gazów zawierających bezwodnik siarkowy działa na mieszaninę soli kuchennej z bauksytem lub innym materiałem glinowym, zawierającym mało krzemionki i tlenek żelazowy, przyczem siarczan sodu znajduje się wówczas w mieszaninie, wymaganej do wyrobu glinianu sodu.

№ 22386. Sposób wytwarzania estru glicerynowego kwasu salicylowego. Boehringer & Reuss, właściciel W. Cavallo w Stuttgardzie. Patent wydany dn. 31. VIII 1912. Ochr. św. № 35761.

Przedmiot patentu: Sposób wytwarzania estru glicerynowego kwasu salicylowego, polegający na ogrzewaniu metylowego lub etylowego estru kwasu salicylowego z gliceryną ewentualnie w obecności nieznacznej ilości wodzianu sodowego.

№ 22389. Sposób wytwarzania stałych hydrosiarczynów. Badeńska fabryka aniliny i sody w Ludwigshafen. Patent wydany d. 31. VIII 1912. Ochr. św. № 39613. Patent uzupełniający do № 9616.

Przedmiot patentu: Odmiana sposobu wytwarzania stałych hydrosiarczynów opisanego w patencie 9616, polegająca na nasycaniu roztworów tych soli amoniakiem gazowym.

№ 22390. Sposób wytwarzania bezwodnych preparatów hydrosiarczynowych. Badeńska fabryka aniliny i sody w Ludwigshafen. Patent wydany d. 31 VIII 1912. Ochr. św. № 38329.

Przedmiot patentu: 1) Sposób przygotowywania bezwodnych preparatów hydrosiarczynowych, polegający na wyparowywaniu wody krystalizacyjnej z preparatów w próżni i mieszanii ich z bezwodnymi wodzianami potasowców lub innymi zasadowymi ciałami.

2) Odmiana sposobu opisanego w p. 1 polegająca na mieszanii krystalicznych preparatów z wodzianami potasowców lub innymi ciałami zasadowymi przed lub

podczas suszenia. i na wysuszeniu mieszaniny do zupełnego ulotnienia wody krystalizacyjnej.

№ 22418. Sposób konserwowania jajek L. A. Pichon w Paryżu. Patent wydany 27. IX 1912. Ochr. św. № 47720.

Przedmiot patentu: Sposób konserwowania jajek, polegający na obmywaniu ich wodą ozonizowaną.

№ 22608 Sposób wyrobu papieru metalizowanego. Gałaj, Bauer i Ska w Moskwie. Patent uzupełniający do № 16315 wydany d. 29. IX 1912. Ochr. św. № 46200.

Przedmiot patentu: Sposób wyrobu papieru metalizowanego polegający na zanurzaniu papieru w wodzie bezpośrednio po pokryciu go warstwą soli odpowiednich.

№ 22629. Sposób redukcji nienasyconych związków organicznych a także nasyconych nitrowych i chlorowcowych. S. Tokin właściciel, dom handlowy b-ci Krestownikow w Moskwie. Patent wydany d. 30. IX 1912. Ochr. św. № 38051.

Przedmiot patentu: Sposób redukcji nienasyconych związków organicznych a także nasyconych nitrowych i chlorowcowych, polegający na działaniu na nie wodoru w stanie gazowym w obecności palladu lub platyny w stanie koloidalnym, jako katalizatorów, przyczem w celu wytworzenia soli wymienionych metalów w środowisku ciał przerabianych dodaje się do nich podwójnej soli chlorowcowej tlenku palladowego $PdCl_2$, 2 NaCl lub wodzianu platynowego, otrzymywanego działaniem ługów na podwójną chlorowcową sól tlenku platynowego np. $PtCl_2$, 2KCl.

2) Sposób wykonania p. 1 w zastosowaniu do nasyconych ciał nitrowych i chlorowcowych, które nie posiadają własności tworzenia solów z palladem i platyną, polegający na dodawaniu do tych ciał przerabianych nienasyconych kwasów tłuszczowych lub ich glicerydów.

PRZEGLĄD LITERATURY TECHNICZNEJ.

Przemysł nieorganiczny.

Zagęszczanie kwasu siarkowego pod zmniejszonym ciśnieniem.

Chemiczna fabryka w Düsseldorfie opatentowała sposób zagęszczania kwasu siarkowego pod zmniejszonym ciśnieniem, za którego pomocą, nie stosując kosztownych i skomplikowanych instalacji, osiągnąć możemy pożądane stężenie, unikając przytem zanieczyszczenia kwasu masą naczyń koncentracyjnych. Zagęszczanie kwasu siarkowego pod zmniejszonym ciśnieniem przedstawiało dotychczas znaczne trudności, albowiem podczas zagęszczania większych ilości płynu tego następowały zjawiska na poły eksplozyjne, które przy zastosowaniu zmniejszonego ciśnienia jeszcze bardziej się potęgowały; z drugiej strony potrzeba było do tego bardzo skomplikowanych przyrządów, aby płyn można było w cienkich warstwach lub promieniach do danych przyrządów napuszczać, a i tak nie osiągnano przez to pożądane stężenia. Na skutek tego probowano już zagęszczać kwas siarkowy przy pomocy nagrzanego do wysokiej temperatury powietrza, przepuszczając powietrze to po przez subtelnie rozpylony kwas. Do tego potrzeba było jednak bardzo dużych ilości powietrza, nagrzanego ponad 200°, co przy zastosowaniu wentylatorów przedstawiało wiele trudności.

Patent fabryki w Düsseldorfie polega na tem, że najpierw zagęszczamy kwas w temperaturze 150—160°,

a następnie poddajemy go zmniejszonemu ciśnieniu, rozpylając go przytem w znany sposób, przyczem regulujemy temperaturę za pomocą doprowadzenia ograniczonych ilości umiarkowanie nagrzanego powietrza.

(Pat. niem. 252373 kl. 12 i. 14/8 1910; 18/10 1912). w.

Całkowite pochłanianie kwasu chlorowodorowego z gazów kwasu solnego.

Niemieckie zakłady ceramiczne w Charlottenburgu i Dr. T. Meyer z Offenbachu opatentowali przyrząd do całkowitego pochłaniania HCl z gazów pieca solnego, polegający na tem, że bezpośrednio po za aparaturą, w której większa część kwasu chlorowodorowego zostaje z gazów zaabsorbowaną, umieszczamy jeden lub kilka kolejno po sobie, lub obok siebie rozmieszczonych cylindrów, odpowiednio szerokich i wysokich, przez które gazy końcowe przepływają; gazy te w cylindrach owych zostają zwilżane pyłem wody, wypływającym z ponad cylindrów i zostają przez wodę tę pochłonięte. Cylindry te napęlić również można granulowaną, odporną na działanie kwasów masą, wskutek czego zatrzymywanie przepływających gazów może być bardziej całkowite.

(Zgł. pat. niem. D. 26820 kl. 12 i. 13/4 1912; 7/10 1912). w.

Przemysł farmaceutyczny.

Lecnicze przetwory radu.

Wassermann wykazał, że zastrzyknięte w krwi obieg połączenia selenu i telluru, głównie lub wyłącz-

nie skupiają się w komórkach narośli złośliwych, i tam podlegają redukcji na *Se* i *Te*; wszakże z powodu swej znacznej jadowitości sole sodowe kwasów selenowego i telurowego nie posiadają żadnego znaczenia jako środki lecznicze. Znanem też jest leczenie złośliwych narośli drogą skierowania na nie promieni soli radowych; tą drogą jednak reagować można tylko na powierzchni ciała.

Firma Mercka i D. r. Eichholz opatentowali sposób otrzymywania związków selenianu lub seleninu, teluranu lub telurynu radu z odpowiednimi solami alkaliów i ziem alkalicznych, jako to: Ba, Ca, Na i t. p., które łączyć mają w sobie zupełną nieszkodliwość ze specyficznym działaniem na komórki złośliwych narośli. Gdy związki te w roztworze wodnym lub pod postacią zawiesiny zastrzyknięte zostaną chorem osobnikom, to selen lub telur sprzyja przedostaniu się soli radowej do chorej tkanki i skupieniu się jej w tem miejscu, wskutek czego sól radowa jest w stanie wywiązać swe działanie we wnętrzu komórki.

Przetwory te otrzymuje się drogą traktowania roztworów soli radowych roztworami soli alkaliów lub ziem alkalicznych kwasu selenowego lub selenawego, telurowego lub telurawego, i drogą ewentualnego ostatecznego osadzenia strątu alkoholem.

(Zgł. pat. niem. 47066, kl. 12 m., 31/10 1912).

Otrzymywanie estrów uwodornionych alkaloidów kory chinowej.

W myśl nowszych badań, niektóre uwodornione alkaloidy kory chinowej obdarzone są specyjalnem działaniem na trypanozony i kokki, którem nie mogą się poszczycić niewodornione alkaloidy tejże kory; szczególnie etylohydrokupreina posiada o wiele dodatniejsze własności od chininy w przypadkach infekcji pneumokokkowej u myszy.

Uwodornione alkaloidy kory chinowej posiadają ten sam gorzki smak, co i zwykłe alkaloidy kory chinowej. Jak wiadomo, smak ten usunąć lub złagodzić można, zamieniając alkaloidy na odpowiednie estry.

Fabryka Zimmera w Frankfurcie opatentowała sposób otrzymywania estrów uwodornionych alkaloidów kory chinowej które po za swą zaletą nieposiadania gorzkiego smaku, obdarzone są jeszcze specyjalnem działaniem leczniczem. Związki te otrzymuje się drogą estryfikowania kwasami organicznymi lub kwasem węglowym uwodornionych alkaloidów chinowych, lub też drogą traktowania estrów alkaloidów chinowych wodorem w obecności rozpylonych platynowców lub w obecności koloidalnych roztworów tych metalów.

(Pat. niem. 253357 kl. 12 p. 9/5 1911; 6/11 1912 r). w.

Otrzymywanie czynnika działającego z Apocynaea.

Otrzymane przez Moorea i Finmorea krystaliczne produkty: apocynina i cynotoksyna, ew. apocynamaryna nie są czynnikami działającymi rośliny Apocynaea. Opisana przez Moorea apocynamaryna jest produktem przemiany czynnika zawartego w roślinie, albowiem opuszczając lub skracając metodę Moorea usuwania olejków eterycznych przy pomocy kilkogodzinnej destylacji z parami wodnymi wyciągu alkoholowego, lub stosując ją dopiero po zubożeniu kwasów roślinnych—otrzymujemy produkt jednolity, krystalizujący się z alkoholu metylowego pod postacią bezbarwnych, błyszczących pryzm. Ten czynnik działający rośliny Apocynaea stosowany być może z korzyścią zamiast naparu lub wyciągu płynnego, albowiem umożliwione jest dokładniejsze dawkowanie i zastosowanie wstrzykiwań podskórnych. (Zgł. pat. niem. F. 33261, kl. 12 o, 24/10 1911; 16/9 1912). st.

Perboral.

Jak komunikuje C. Mannich i Schwedes w czasopiśmie Apoth. Ztg. (27, 573), perboral firmy Nassowia w Wiesbaden składa się przeważnie z dwuwęglanu sodowego, kwasu bornego i jakiegoś kwasu organicznego, prawdopodobnie winowego; oprócz tego przetwór ten zawiera nieznaczące ilości substancji, zawierającej jod, lecz nie zawiera kwasu nadborowego. Przetwór ten nie daje żadnego czynnego tlenu i należy do przetworów fałszywie zadeklarowanych. st.

(Apoth. Ztg. 27, 573).

Otrzymywanie łatwo rozpadających się tabletek dla celów leczniczych.

Łatwo rozpadające się tabletki dla celów leczniczych itp. otrzymać można, gdy do masy, z której przagniemy otrzymać tabletki dodamy produkty kondensacji krochmalu lub innych węglowodanów z aldehydem mrówkowym. Związki te, znane pod nazwą „Amyloform“ nadają się do tego celu znakomicie, albowiem są one zupełnie bezwodne i dla tego mogą być dodawane do substancji, rozkładających się pod wpływem wilgoci; dają się one łatwo pulweryzować i nawet domieszka 1% związków tych efekt właściwy wywołuje. Dla tego też możliwym jest przy pomocy związków tych otrzymać trwałe, łatwo rozpadające się tabletki nawet przy zastosowaniu substancji rozkładających się. st.

(Pat. niem. 250159, kl. 30 h; 5/3 1910; 6/9 1912).

Acydylowe związki teobrominy.

Po zażyciu teobrominy objawiają się zaburzenia żołądka i kiszek, jako to bóleści, wymioty, zawrót głowy i rozwolnienie, które często uniemożliwiają stosowanie teobrominy u wrażliwych pacjentów. Objawy te uboczne ustają, gdy zamiast teobrominy zadawać choremu pochodne acydylowe teobrominy. Związki te mijają żołądek nienaruszone, gdyż grupa acydylowa wzmacnia charakter kwasowy teobrominy, wskutek czego pochodne acydylowe odporne są na działanie rozcieńczonych kwasów. Natomiast na działanie alkaliów związki te są bardzo wrażliwe. Otrzymuje się pochodne te za pomocą zwykłego acydylowania teobrominy lub jej soli potasowców, ziem alkalicznych lub metalów ciężkich. st.

(pat. niem. 252641; kl. 12 p; 16/9 1911; 23/10 1912).

Przemysł organiczny.

Otrzymywanie bezwodnika octowego.

Jak wiadomo, bezwodnik octowy otrzymać możemy, gdy do mieszaniny octanu i siarki wprowadzimy chlor. Metoda ta wszakże nie jest dogodną, ponieważ reakcję tę przeprowadzić należy w bardzo niskiej temperaturze, otrzymywanej tylko przy pomocy maszyn chłodzących. Niedogodność tę wszakże usunąć możemy, gdy zamiast siarki zastosujemy tu chlorek siarki (S_2Cl_2, SCl_2 lub mieszaninę obu) i doprowadzać będziemy chlor; wówczas reakcję tę przeprowadzić możemy w temp. 20°, łatwo dostępną przy pomocy chłodnicy wodnej. Przytem absorbey chloru zachodzi tu bardzo szybko i otrzymuje się bezwodnik octowy (wydajność znakomita). Reakcję tę w tych warunkach przeprowadzać można pod ciśnieniem zwykłym.

(Zgł. pat. niem. 21632; kl. 12 o; 15/1 1912; 26/9 1912). i.

Otrzymywanie kwasu benzoowego z toluolu.

Mieszanina chromowa (wodny roztwór kwasu chromowego w kwasie siarkowym) utlenia toluol na kwas

benzoesowy; gdy utlenienia to wykonamy, nagrzewając toluol z mieszaniną chromową pod chłodnicą zwrotną, to nawet po kilkogodzinnem gotowaniu tworzą się tylko ślady kwasu będzwinowego, natomiast toluol utlenia się całkowicie na kwas węglowy. Otrzymywanie przeto tą drogą kwasu benzoesowego fabrycznie jest niemożliwym. W metodzie tej oba płyny nie mieszają się z sobą ściśle, i wskutek tego działanie wzajemne nie przebiega w sposób właściwy; nawet drogą mieszania mechanicznego niedogodności tej uniknąć się nie da. Trudność ta wszakże daje się podobno usunąć drogą metody, opatentowanej przez chemiczną fabrykę Buckau w Magdeburgu; w myśl metody tej do mieszaniny chromowej wprowadza się pary toluolu, a mianowicie w obecności lub bez płynnego toluolu. Wydajność kwasu benzoesowego podług metody tej dosięga 70—90%, licząc na wagę toluolu; otrzymany tą drogą produkt chloru nie zawiera i odpowiada wymaganiom farmakopei niemieckiej. (Zgł. pat. niem. C. 21257; kl. 12 o, 17/11 1911; 28/10 1912). *l.*

Otrzymywanie estrów kwasu węglowego.

Chemiczna fabryka dr. Scheuble i dr. Hochstetter w Tribuswinkel koło Badenu austriackiego, opatentowała sposób otrzymywania estrów kwasu węglowego, polegający na nagrzewaniu gliceryny z estrami kwasu węglowego, w rodzaju węglanu etylowego lub węglanu fenylowego, lub na działaniu fosgenem na glicerynę w obecności pirydyny, chinoliny, lub trójetyloaminy.

Węglany gliceryny różnią się w własnościach swych od gliceryny i jej estrów znanych dotychczas. Gliceryna rozpuszcza się w wodzie i alkoholu, lecz nie rozpuszcza się w eterze, benzolu, benzynie itp. Znane dotychczas estry gliceryny (glicerydy) rozpuszczają się natomiast w płynach, rozpuszczających tłuszcze, nie rozpuszczają się zaś w wodzie, a często i w alkoholu. Natomiast węglany gliceryny nie rozpuszczają się ani w płynach, rozpuszczających tłuszcze, ani w alkoholu i wodzie, przynajmniej w wodzie zimnej. Szczególniej cenne własności pod względem technicznym wykazuje podobno węglan zesteryfikowany we wszystkich grupach wodorotlenowych. Jest to ciało odporne na wpływ powietrza. Zmydla się ono w organizmie ludzkim, i jest nieszkodliwe; nadaje się więc ono, jako podstawa do pigulek, tabletek, pudru, przysypki itp. Również służyć ono może, jako środek utleniający się w mieszaninie wybuchowej.

(Pat. niem. 252758, kl. 12 o, 29/8 1911; 28/10 1912). *l.*

Analiza techniczna.

Oznaczenie siarki w pirytach.

W celu szybkiego i pewnego oznaczenia siarki „użytecznej“ w pirytach nadaje się bardzo metoda Dennstedta. Zastosowanie rur kwarcowych zamiast rur ze szkła jenajskiego jest korzystnym, gdyż takowe zupełnie nie zatrzymują kwasu siarkowego, lub zatrzymują go w ilości minimalnej; wypłukiwanie przeto rur do spalań za pomocą wody jest tu zbyt cennym. Strącanie kwasu siarkowego pod postacią siarczanu barowego powinno być dokonywane w odpowiednio rozcieńczonym roztworze, za pomocą nadmiaru chlorku barowego, odpowiadającego niemal ilości teoretycznej. Rezultaty tą drogą otrzymane są niemal identyczne z rezultatami, otrzymanymi za pomocą metody Lungego; na ogół są rezultaty te nieco wyższe od rezultatów metody Lungego.

Oznaczenie kwasu siarkowego odbywa się też szybko i dokładnie w sodzie, służącej jako środek absorbujący,

przy zastosowaniu objętościowej metody Raschiga przy pomocy benzydyny. Analizę całą metodą tą dokonać można w ciągu pięciu kwadransy. Rezultaty są dosyć zgodne. Próby oznaczania tą-że metodą „siarki, dającej się oddzielić przy pomocy kwasów“—zawiodły.

(Z. f. anal. Chem. 50, 748 oraz 51, 1). *w.*

Oznaczenie chromu w bronzach, zawierających cynę i antymon.

Prostą i szybką metodą oznaczania chromu jest metoda objętościowa Knorrego, która udaje się wszakże tylko wówczas, gdy uprzednio usuniemy miedź, która wskutek barwy roztworu jej soli, uniemożliwiałaby oznaczenie objętościowe. Badany bronz rozpuszcza się w wodce królewskiej, odpędza się takową kwasem siarkowym, utlenia się w przesączu chrom za pomocą nadsiarczanu, rozkłada się nadmiar tegoż i mianuje kwas chromowy siarczanem żelazawym.

(Chem. Ztg. 36, 697). *w.*

Oznaczenie pirydyny i amoniaku.

Ponieważ pirydyna zarówno na lakmus, jak i na fenoltaleinę nie działa, jak ciało alkaliczne, przeto Bayer próbował stosować tu wskaźnik inny, mianowicie rodanek żelazowy. Wolny amoniak lub pirydyna zostaje zamienioną na roztwór kwaśny za dodaniem $\frac{1}{10}$ norm. kwasu solnego. Wskutek domieszki kilku kropeł roztworu chlorku żelazowego i rodanku amonowego otrzymujemy znane czerwono brunatne zabarwienie, które znika po zneutralizowaniu roztworu $\frac{1}{10}$ norm. ługiem sodowym. Tytracye roztworów amoniaku i pirydyny wykazały użyteczność tego wskaźnika. Oznaczenie nieznacznych ilości roztworu pirydyny w amoniaku wykazuje Bayer w ten sposób, że wydziela on amoniak w alkalicznym roztworze pod postacią fosforanu amono-magnezowego, przesącz destyluje on z nadmiarem alkaliów i otrzymany tą drogą wodny destylat, zawierający tylko pirydynę mianuje przy pomocy powyżej przytoczonego nowego wskaźnika.

(J. Gasbel. u. Wasservers 55, 513). *w.*

Gazownictwo.

Ekonomiczna praca w gazowniach.

W czasopiśmie „Journal of Gaslight and Water Supply (118, 502) pojawił się artykuł, doradzający następujące ulepszenia, które zresztą częściowo już zaprowadzone po gazowniach zostały: 1) należy nagrzewać powietrze przy piecach generatorowych bądź za pomocą gorącego koksu, bądź za pomocą gazów odłotowych; 2) piece powinny być zaopatrzone w dobrą izolację cieplną dla zapobieżenia ułatniania się znacznej ilości ciepła przez promieniowanie; 3) całkowita ilość pary na fabryce winna być wytwarzana gazami odłotowymi: (ekonomizer); 4) całkowita ilość pary odłotowej winna być kondensowaną i woda z kondensatora winna być użytą do kotłów; 5) nie powinno opuszczać zakładów gazowych, jako nie użyteczny odpadek, oprócz szlaku i popiołu; 6) woda amoniakalna nie powinna być wcześniej użytą do wyrobu siarczanu, póki nie została ona (dla ułatwienia czyszczenia) całkowicie nasyconą kwasem węglowym i siarkowodorem; 7) przenoszona być winna jedynie tylko zagęszczona woda gazozowa; 8) należy możliwie zastąpić obecny pośredni sposób sposobem bezpośrednim otrzymywania siarczanu amonowego.

w.

Pozbawianie gazu nawet małych ilości siarczku węgla.

Knoevenagel, Reis i Kuckuk z Heidelberga opatentowali sposób pozbawiania gazu nawet małych ilości siarczku węgla, polegający na tem, że gaz stykamy w odpowiednich przyrządach z alkalicelulozą lub z alkalicelulozą i wapnem. Ta masa czyszcząca, wskutek swej porowatości specjalnie nadaje się do tego, aby g. zom umożliwić wolny przepływ i aby siarczek węgla wystawić na możliwie dużą powierzchnię absorbującą. W ten sposób gaz oswobodzonym zostaje od siarczku węgla, i o ile zwykle pozbawianie go siarkowodoru nie zostaje zaniechanem—nie daje on przy spaleniu niemal zupełnie kwasu siarkowego; wskutek tego potęguje się jego siła świecenia i ogrzewania, zmniejsza się natomiast jego ciężar właściwy, wskutek czego gaz taki stosowany być może do napełniania balonów.

(Pat. niem. 250909, kl 26 d., 5/3 1911, 12/9 1912 r) w.

Różne.**Utrwalacz kazeinowy Ostwald'a do rysunków pastelowych.**

50 gr świeżego, białego twarogu ucieramy w m. żdzierzu z 30 cm³ amoniaku (1 cz. NH₄OH o c. wł.=0.91 i 1 cz. H₂O); otrzymaną masę śmietankową rozcieńczamy 150 cm³ NH₄OH (c. wł.=0.91) i 200 cm³ spirytusu 50%. Mieszaninę tę wlewamy do butelki i pozostawiamy w ciepłym miejscu do osadzenia się. Ostrożnie zlewamy ciecz z nad osadu i kilkakrotnie filtrujemy. Przed użyciem rozcieńczamy tak otrzymany utrwalacz lekkiem spirytusem (np. 50 cm³ utrwalacza 30-a cm³ spirytusu 15%) i rozpylaczem наносimy na dany rysunek pastelowy. W razie nierozcieńczenia utrwalacza, barwy rysunku ciemnieją. Jeżeli utrwalacz ma odpowiednie zabarwienie, to niezmienia widocznie barw rysunku; w innym razie barwy występują mniej lub więcej ciemniejszemi. Jeżeli po utrwaleniu pastelli chcemy malować farbą akwarelową, to musimy przed malowaniem użyć jeszcze jednego utrwalacza, a mianowicie dammarowego. Utrwalacz dammarowy otrzymujemy przez rozcieńczenie 5 cm³ lakieru dammarowego 200 cm³ alkoholu. Pokrywając pastel za pomocą rozpylacza utrwalaczem kazeinowym, a następnie utrwalaczem dammarowym, mo-

żemy śmiało malować farbami akwarelowemi, nie obawiając się rozpuszczenia warstwy pastelowej.

Ludkoss.

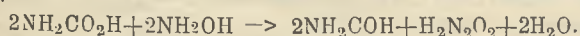
Jak wpływa ilość podsiarkonu sodu w roztworze na utrwalać klisz.

Oddawna już praktyka fotograficzna ustaliła, że mocny roztwór podsiarkonu sodu odpowiedniej kliszę utrwala niż roztwór umiarkowany. Wyjaśnienia racjonalnego jednak tego zjawiska dotąd nie dano. Praca P. F. Visick'a (British Journal) rzecz samą bez wyjaśnienia posuwa cokolwiek naprzód. Doświadczenia porobione z utrwalaczami o rozmaitej koncentracji wykazały, że roztwory o określonej słabej zawartości podsiarkonu działają najszybciej i że możemy przygotować roztwór tak mocny, że zupełnie na kliszę przestaje działać. I rzeczywiście roztwór 900 gr podsiarkonu w 560 gr wody, który jest prawie nasyconym roztworem i ośm razy silniejszym od zwykle używanych—wcale nie działa. Roztwór 110 gr Na₂S₂O₃ + 5 aq. w 560 gr wody działa bardzo szybko; koncentrację taką zazwyczaj używają. Mamy więc dowód, że wypróbowaniem praktycznym możemy dojść do rezultatu teoretycznie prawidłowego. Roztwór 1 : 8, jak również roztwór 100% utrwalają obydwu powoli. zużywając prawie cztery razy więcej czasu, jak roztwór normalny 1 : 5. To różne zachowanie się roztworów podsiarkonu sodu jest bardzo ciekawe, trzeba jednak przy działaniu utrwalacza zwrócić uwagę na temperaturę, od której czas utrwalenia jest zależnym. Przy określeniach czasu utrwalania należy temperaturę utrzymywać stałą—do 1°. Przy określeniach czasu utrwalenia należy również brać klisze jednej i tej samej fabryki; gdyż w jednym i tym samym utrwalaczu (co do zawartości podsiarkonu sodu) klisze jednej fabryki utrwalają się prędzej niż klisze innej. Przy utrwalaniu wogóle nie zwracać uwagi na jakiś czas określony. Gdy robota jest pilna, pozostawić kliszę na czas dwa razy dłuższy, niż czas potrzebny do sklarowania kliszy. W warunkach zwyczajnych, gdy nie chodzi o pośpiech, trzymać kliszę 1/2 godziny. Dłuższy czas utrwalania kliszy nie szkodzi; nawet po kilku godzinach trzymania w podsiarkonie sodu nie zauważono szkodliwego działania.

Ludkoss.

PRZEGLĄD LITERATURY NAUKOWEJ.**Chemja nieorganiczna.**

Elektrolityczne utlenianie amoniaku. Fichter. (Ztsch. f. Elektrochem. 18, 647) Utlenianie amoniaku wobec substancji organicznych naprowadziły F. do postawienia hipotezy, jakoby tworzenie się mocznika poprzedzało zawsze tworzenie się formamidu. Temu pozornie przeczy fakt powstawania mocznika na anodzie podczas elektrolizy roztworów karbaminianu amonowego, pomimo że mocznik jest w tym samym stopniu produktem utlenienia, jak i karbaminian amonowy. W celu wytlomaczenia tej sprzeczności F. przypomina, że elektrolityczn^o utlenienie amoniaku przebiega stopniowo, w myśl schematu NH₃—NH₂OH—H₂N₂O₂—HNC₂—HNO₃ Hydroksylamina, której zresztą wprost wykryć nie można, reaguje z karbaminianem, wytwarzając formamid i kwas azotawy w myśl następującego równania:



Utworzony w ten sposób formamid dalej utlenia się na mocznik. Powstawanie kwasu podazotawego jest prawdopodobne, gdyż podczas elektrolizy roztworów amoniaku wywiązuje się tlenek azotawy; ilościowe oznaczenie powstającego N₂O jest bardzo trudne, gdyż gaz ten rozpuszcza się w wodzie. Bezwod-

ny karbaminian amonowy reaguje z suchą również hydroksylaminą, wytwarzając nieznaczną ilość formamidu; mrówczan amonowy wytwarza również nieznaczne ilości mocznika podczas elektrolizy w płynnym amoniaku. Fakty te potwierdzają powyższą przytoczoną hipotezę.

s.

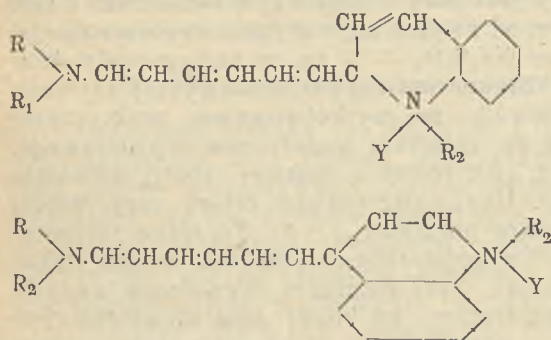
Chemia organiczna.

Budowa barwników cjaninowych. W. König (Journ. f. prakt. Chem. 86, 166). Decker poczytującyaniny i izocjaniny za pochodne N-alkylo- α chinolonenu, podczas gdy R. przyjmował dawniej spojenia części składowych w stanowisku γ -pierszczenia chinolinowego; Kaufmann zaś uważa barwniki te za normalne produkty kondensacji alkiłowanych o aminoaldehydów z solami chinaldiniumowemi i lepidiniumowemi. Najnieprawdopodobniejszym jest wzór Deckera, gdyż nie udaje się otrzymać cjaniny syntetycznie z N-alkylo- α -chinolonenu; K. zarzuca obecnie i budowę, przez siebie poprzednio postawioną. Wzór Kaufmana odpowiada wszystkim własnościom cjaninów. Jako chromofor poczytywać należy łańcuch, złożony w czerwień etylowej z 5 członów, w cjaninie niebieskiej — z 7 członów; najważniejszą grupą auksokochromową jest grupa alky-

laminową, znajdująca się na stanowisku orto. Paradwumetyloaminobenzaldehyd kondensuje się łatwo w obecności piperidyny z solami chinaldiniumowymi i lepidiniumowymi, tworząc barwniki zasadowe, niebieskawo-czerwone do fioletowych, które posiadają typową właściwość cyaninów odbarwiania się niemal całkowicie już pod wpływem słabych kwasów, podczas gdy na wpływ alkaliów są one o wiele odporniejsze. Znaczną ilość nowych barwników otrzymano drogą kondensacji aldehydów

o wzorze $\begin{matrix} \text{Aryl} \\ \text{Alkyl} \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} \text{Aryl} \\ \text{Alkyl} \end{matrix}} \right\} \text{N.CH:CH.CH:CH.CHO}$ z solami chinaldiniumowymi i lepidiniumowymi w obecności piperidyny. Również

na te same nowe barwniki zamienić można barwniki piridynowe (otrzymane zarówno z pierwszorzędowych, jak i z drugorzędowych aminów); barwniki te pod względem wrażliwości na kwasy ogromnie są podobne do prawdziwych cyaninów; barwnikom tym przypisują wzory następujące:



Produkty podobne do izocyjaninów otrzymamy, gdy sole dwuamimidów β -oksyakroleiny traktować będziemy w obecności piperidyny solami chinaldiniumowymi.

Jadowność alkoholu metylowego. Böeseken i Watterman. (Chem. Weckblad 9, 694). Jak wiadomo, alkohol metylowy jest silną trucizną, w odróżnieniu od względnie nieszkodliwego alkoholu etylowego. B. i W. tłumaczą fakt ten przypuszczalnym utlenianiem się alkoholu metylowego w organizmie głównie na aldehyd mrówkowy, podczas gdy alkohol etylowy, na skutek utlenienia, daje pożyteczne lub niewinne substancje, jako to kwas octowy, kwas glikolowy.

Chemia analityczna.

Oznaczanie jodu w syropie jodotaninowym. Goris i Wirth. (Ann. des Falsifications 5, 194). Metoda bardzo przydatna dla farmaceutów polega na całkowitem usunięciu taniny drogą dwukrotnego oczyszczenia syropu tlenkiem cynkowym, i drogą oznaczania w przesączu jodu w sposób zwykły. W tym celu 50 gr. syropu jodotaninowego umieszczamy w kolbie pojemności 250 cm³, dodajemy 100 cm³ wody, 3–5 gr. ZnO, pozbawionego chlorków, oraz 20 kropli kwasu octowego, skłócamy przez kwadrans, dopełniamy do 250 cm³ i filtrujemy. Do 200 cm³ jeszcze słabo zabarwionego przesącza, zawierającego co najmniej octanu cynku, dodajemy 10 kropli NH₃, dopełniamy na 250 cm³, odcędzamy osad ZnO, do 200 cm³ przesącza dodajemy kilka kropli HNO₃, pozbawionego azotynów, i 20 cm³ 1/10 norm. roztworu AgNO₃, zakwaszamy 5 cm³ HNO₃, gotujemy kilka minut i oznaczamy AgJ drogą wagową lub objętościową. Otrzymana ilość jodu odpowiada 16/25 próbki zużytej. Jeżeli syrop zawiera wolny jod, to należy go odtlenić nieznaną ilością roztworu SO₂, należy wszakże wówczas przy końcu co najmniej dłużej gotować, aby rozłożyć siarczyn srebra.

Wykrywanie chininy w obecności pyramidonu. C. Mannich i L. Schwedes. (Apoth. Ztg. 27, 343). Chinina daje w obecności pyramidonu przy reakcji thalleiochinowej po dodaniu amoniaku nie charakterystyczne zabarwienie zielone, lecz czerwone. W tym przypadku należy oba związki te oddzielić od siebie przy pomocy wody, w której pyramidonu rozpuszcza

się 5%, chinina zaś jest niemal nierozpuszczalną. Cachets du Dr. Faivre zawierają w każdym opłatkówku około 0,3 gr fenacetyny, 0,1 gr kofeiny, 0,15 gr pyramidonu, 0,135 gr siarczanu chininy i 0,04 gr MgO.

Konserwowanie prób mleka, przeznaczonych do analizy. X. Rocques. (Ann. des Falsifications 5, 338). Próbki mleka, konserwowane przy pomocy 1‰ K₂Cr₂O₇, posiadają nie zawsze trwałość pożądaną. Czasami barwią się one po upływie kilku tygodni na zielono, ścinają się i nawet fermentują czasami. Kwas mlekowy działa redukująco na K₂Cr₂O₇ i zamienia go na sól chromową. Laktoza sprzyja temu redukującemu wpływowi kwasu mlekowego, sama wszakże zostaje przez K₂C₄O₇ nie naruszona. Całkowite lub częściowe zobojętnienie kwasu mlekowego przyspiesza tylko te zjawiska rozkładu. Podczas gdy świeże mleko po dodaniu 1‰ K₂Cr₂O₇ konserwuje się znakomicie, należy próbki mleka, rozkładające się już, możliwie szybko poddać analizie, a w każdym razie, nim K₂Cr₂O₇ zredukuje się całkowicie.

Oddzielanie arsenu od antymonu i innych metali przy pomocy alkoholu metylowego w prądzie powietrza. L. Moser i F. Perjatel. (Monatshefte f. Chemie 33, 797). Lotność estru metylowego kwasu arsenawego, jak tego dowiedli Cantoni i Chautems, jest tak znaczną już w temperaturze zwykłej, że zapomocą zwykłego przepuszczania prądu powietrza ponad powierzchnię roztworu As₂O₃ w stęż. HCl po dodaniu alkoholu metylowego, — oddzielić można arsen ilościowo. M. i P. twierdzą wszakże, że w ten sposób manipulując, tylko nieznaczne ilości arsenu oddzielić można, oddzielić go wszakże można ilościowo, gdy przepuścimy prąd powietrza przez roztwór As₂O₃ w stęż. HCl w obecności CH₃OH w temperaturze kąpieli wodnej. Część arsenu destyluje pod postacią trójchlorku, inna część pod postacią metylowego estru kwasu arsenawego, który natychmiastowo zmydla się od wody odbieralnika. Antymonu nawet ślady w tych warunkach nie przechodzą do destylatu, a to nawet wówczas, gdy powietrze dosyć szybko przepływa przez płyn wrzący. Jeżeli arsen w badanej próbce znajduje się pod postacią trójwartościowego, to destylację wprost podjąć można, w przeciwnym razie należy wprerw go poddać redukcji, co najlepiej uskutecznić przy pomocy soli żelazawych. Alkohol metylowy w tych warunkach nie działa redukująco na pięciwartościowy arsen. Zwykłe utlenianie kwasu arsenawego przy pomocy KClO₃ w obecności stęż. HCl należy zarzucić, gdyż może ono prowadzić do strat. Szybkość reakcji jest tu nieznaczna, i pomimo nadmiaru chloru częściowo AsCl₃ zostaje nienaruszony i w temp. kąpieli wodnej łatwo ulotnić się może. Kwasu arsenowego od stęż. HCl redukują się tylko ślady; roztwory AsCl₃ nagrzewać można śmiało na kąpieli wodnej w stęż. HCl, bez obawy strat arsenu. Wykonanie destylacji podług powyższej metody trwa około 1 1/2 godziny. Kruszące siarkowe, dla oznaczenia w nich arsenu, najlepiej rozciepić HNO₃ i HNO₃ usunąć kwasem siarkowym. Nagrzewamy na kąpieli piaskowej, póki nie ukażą się pary SO₃, ostudzamy, dodajemy 5–8 gr siarczanu żelazawego, następnie 40–50 cm³ stęż. HCl (1,19), gotujemy 5–10 minut, dodajemy 30 cm³ CH₃OH, gotujemy 1/4 godz., potem wzwawym prądzie powietrza 1/2 godz. i co kwadrans dodajemy podczas tego jeszcze po 20 cm³ CH₃OH.

Wskaźnik nieorganiczny przy oznaczaniu alkaliów i węglanów. C. Reichard. (Pharm. Zentralh. 53, 1033). R. używa przy mianowaniu alkaliów i węglanów, jako wskaźnika — roztwór tlenojodku bizmutowego; związek ten z kwasami daje wybitne zabarwienie żółte, podczas gdy z alkalkami pozostaje niezabarwiony. Mianuje się stale z bezbarwnego na żółty kolor. Granica wrażliwości osiągnięta jest dla roztworu 1/4 normalnego.

Ilościowe oznaczenie alkoholu metylowego w mieszaninie z alkoholem etylowym. W. Koenig. (Chem. Ztg. 36 1025). Oznaczenia tego dokonuje K. w przyrządzie, opisanym

przez J. Königa (Die Chemie der Genussmittel, tom III, str. 480. wydan. 4-go) do oznaczania CO₂. Po usunięciu z naczyń, kolbki i chłodnicy CO₂, zapomocą przepuszczania, pozbawionego CO₂ powietrza, wstawiamy do przyrządu odważone rurki absorbcyjne. Do kolbki przy pomocy kroplomierza wpuszczamy mieszaninę alkoholów metylowego i etylowego i wody, oraz ostudzony na 5° roztwór 30 gr K₂Cr₂O₇ w 500 cm³ wody i 50 cm³ stęż.

H₂SO₄ o cięż. wł. 1,84. Kran lejka zakręcamy, zawartość kolbki dobrze skłócamy i pozostawiamy przyrząd w spokoju przez 4 godziny. Następnie ogrzewamy powoli zawartość kolbki do wrzenia i gotujemy przez godzinę. Następnie przyrząd łączymy z aspiratorem i przeciągamy powietrze przez przyrząd, aby całkowitą ilość CO₂ przeprowadzić do rurek absorbcyjnych. Ze wzrostu wagi obliczamy ilość alkoholu metylowego. a.

PRZEMYSŁ i HANDEL.

Niektóre dane, dotyczące rozwoju przemysłu chemicznego w Niemczech w ostatnich latach.

Miarą w pewnym stopniu, rozwoju przemysłu chemicznego w Niemczech, mogą być kursa akcji fabryk chemicznych, oraz dywidendy przez nie wypłacane. Poniżej notujemy kursa niektórych akcji towarzystw chemicznych:

	Kurs w 1910 r.	Kurs w 1911	Kurs w VIII 1912
Akc. tow. fabrykac. aniliny	343 —394,75	374 —425,50	428,75
Albert, zakł. chemiczne	456,60—524,80	478 —518,90	475,90
Anglo - Contin. Guano-Werke	105,75 —111,90	109,0 —120,80	119,10
Badeńskie zakł. anilinowe	430 —508,9	455 —510	538,50
Chem. fabr. Buckau	191,25 —214	194 —208	183,75
Chem. przem. Gelsekirch Schalke	133 —170,50	152,50 —173	151,25
Concordia Leopoldshall	207 —232,75	207 —241,25	208,75
Farb. barw. w Elberfeld	460,10 —515	484 —531	542,25
Gerb. i Farbstoff Renner	234,3 —305	280,5 —314,8	284,25
Griesheim Elektron	251,50 —286	251,50 —280,25	257,50
Chem. fabr. Grünau	164,50 —195	185,60 —220	205 —
Chem. fabr. Heinrichshall	110 —168,9	122 —136	115,50
Chem. fabr. Hayden	165,25 —197,50	188 —274,75	280,60
Farb. barwn. Hoechst	444 —551	509,75 —563	654 —
Chem. fabr. Höningen	153,25 —182	152,25 —177,50	158 —
Milch i Co, Chem. fabr.	215 —239,75	229,10 —294	284,75
Nitritfabrik, Köpenick	235,25 —282,50	220,50 —260	199,10
Chem. fabr. Oranienburg	144 —167,50	136 —155	138,10
Rheinische Gerb. fabr.	233 —280,50	262 —309,50	279,50
J. D. Riedel	201,50 —228	214 —376	443,50
Rütgerswerke	181 —201	185 —205	198 —
Chem. fabr. Schering	220 —251	223,50 —245	233,90
Fr. Schulz jun.	298 —342	308 —336	317,75
Chem. fabr. Stassfurt	137 —150	145,25 —169,10	154,10
Stodick S-ka, Bielefeld	179,10 —210	199,50 —244	242,75
Chem. pod „Union“	218 —326,25	278 —319	299,90
Ver. chem. Werke	292,50 —314,25	330,50 —389,75	360,25
Weiler-ter-Meer	174 —242,25	217 —253	235,50
Zeitzer ver. chem. Fabr.	145,25 —171	143,75 —168,50	139 —

Oznaczamy też poniżej dywidendy (w procentach), wypłacane w ostatnich latach przez też towarzystwa akcyjne:

	1900	1907	1909	1910	1911
Akc. tow. fabr. aniliny	15	22	18	20	20
Albert, zakł. chem.	12 1/2	32	32	32	30
Anglo-Contin. Guano-Werke	5	7 1/2	6 1/2	7 1/2	7 1/2
Badeńskie zakł. anil.	24	30	24	25	25
Chem. fabr. Buckau	0	12	12	12	12
Gelsenkirch-Schalke	—	8	9	10	10
Concordia Leopoldstall	—	13	13	13	13
Fabr. barwn. w Elberfeldzie	18	36	24	25	25
Gerb. u. Farbstoff Renner	11	12 1/2	15	18	18
Griesheim Elektron	5	14	14	14	14
Chem. fabr. Grünau	14	10	10	10	10
Chem. fabr. Heinrichshall	12 1/2	10	5	0	3
Chem. fabr. Hayden	15	10	10	12	14
Farb. barwn. Hoechst	20	30	27	27	30
Chem. fabr. Höningen	10	10	9	9	9 1/2

Milch i Co, Chem. fabr.	11	15	12	12	15
Nitritfabr., Köpenick	—	16	16	16	16
Chem. fabr. Oranienburg	16	13	8	5	8
Rhein. Gerb. fabr.	—	14	15	18	18
J. D. Riedel	—	12	12	12	12
Rütgerswerke	8	11	11	11	12
Chem. fabr. Schering	15	17	10	12	13
Fr. Schulz jun.	12 1/2	23	23	23	23
Chem. fabr. Stassfurt	12	8	7	7	9
Stodick i S ka	—	12	12	12	12
Chem. prod. „Union“	10	15	14	25	20
Ver. chem. Werke	—	13	16	20	20
Weiler-ter-Meer	9	10	12	12	12
Zeitzer ver. chem. Fabr.	8	8	8	8	8

Z powyższego zestawienia widać, że renta fabryk chemicznych w Niemczech nietylko, że jest bardzo dobra, a nawet w wielu przypadkach bardzo wysoka, lecz że zdradza ona w ostatnich latach tendencję zwykłą. I to pomimo, jak się wydaje, ciężkich warunków, w jakich przemysł w Niemczech się znalazł. W ostatnich latach widzimy bowiem, że kraje, do których Niemcy przeważnie eksportowały wytwory swego przemysłu chemicznego, coraz bardziej z pod tego monopolu emanowały się poczynając; szczególnie da się to powiedzieć o Stanach Zjednoczonych Ameryki Północnej, o Francji i Rosji. W krajach tych coraz częściej powstają fabryki identycznie z temi, jakie istnieją w Niemczech, i jakie wywoziły tamże produkcję swą, nie obawiając się zupełnie konkurencji i ciągnąc z braku konkurencji odpowiednie zyski; również i cło zwiększone przez kraje różne, zdawałoby się, że przemysł chemiczny niemiecki w gorszej postawie było winno sytuacji.

Podobny obraz zwykły wykazuje ruch akcji fabryk chemicznych na giełdzie.

Gdy przyjrzymy się tym 142 towarzystwom akcyjnym przemysłu chemicznego, które publikują bilans swój, to okaże się, że kapitał akcyjny towarzystw tych wzrósł z 462,01 milj. marek w r. 1910/1 na 469,98 milj. marek w r. 1911/2. Jest to bardzo mały wzrost kapitału zakładowego, jak na ruch wzmożonej czynności przemysłowej, jakim był rok 1910/1. Lecz właśnie tej okoliczności, że przemysł chemiczny w Niemczech wówczas, gdy wpływały mu obfite zarobki, gospodarował oszczędnie i w miarę możliwości pokrywał nowe wydatki z zysków, nie powiększając do nieskończoności kapitału zakładowego, — zawdzięcza przemysł chemiczny fakt, że z kapitałem, wynoszącym niespełna 1 1/2 miliardów marek, robi obrót przekraczający 1 miliard marek (przemysł elektryczny nap. może obrócić kapitałem swym w ciągu roku najwyżej raz jeden); stąd też pochodzą duże zyski, jaki przemysł ten daje, wynoszący przeciętnie 15% (w r. 1910/1—15,45%); zyski te są najwyższe, jakie cały przemysł wogóle w Niemczech wypłaca. st. w.

WIADOMOŚCI DROBNE.

Import austriacko-węgierski do Królestwa Polskiego
 Według sprawozdania austro-węgierskiego konsulatu w Warszawie za rok 1911, całkowity import do Rosji wyniósł w roku 1911 sumę rekordową 1,022,690,000 rb. (wobec 952,540,000 rb. w r. 1910, a 785,912,000 rb. w r. 1909).

W r 1911 importowały Niemcy prawie za połowę tej sumy bo za 476 milionów rubli, a Austria tylko za 33,784,000 rb. Import niemiecki wzrasta się bez względu na konjunkturę: w roku 1907 wynosił 35 proc. całego importu, w r. 1911 już 46,6 procent.

Przeciwnie, import aust.-węgierski zmniejszył się w roku 1911 o 352,000 rb., co przypisać należy jedynie krytycznym stosunkom kredytowym w Rosyi, bo w rzeczy samej import ten ma stałą, choć niewielką, tendencję zwykłą.

Kupcy moskiewscy wypracowali projekt prawa, według którego nowy właściciel interesu odpowiada przez czas pewien za długi swego poprzednika i po dokonanej tradycyi. Przeszkodzić ma ta ustawa ulubionemu przepisywaniu majątku na nazwisko żony lub krewnych, aby uniknąć grożącej egzekucji. Rząd akceptował projekt i przedstawił go Dumie. Koła interesowane przyjęły krok ten z radosnem uznaniem.

Sprzedż fabryki „Soczewka“. Zamknięta od roku po bankructwie fabryka papieru „Soczewka“ w płockiem, w drodze licytacji publicznej przeszła na własność Banku handlowego w Warszawie. Robotnicy, straciwszy przy likwidacji upadłej fabryki 12,000 rb. oszczędności własnych, rozproszyli się po świecie. Część ich wyemigrowała do Ameryki.

Bilans tow. akc. lubelskiej fabryki cukru w Lublinie. W r. 1911/12 towarzystwo osiągnęło 281,378 rb. zysku, z którego odliczono: na kapitał zapasowy 14,069 rb., na umorzenia 30,000 rb., na dywidendę 189,020 rb., na wynagrodzenia zarządowi, urzędnikom i robotnikom 46,908 rb., na ofiary 1,380 rb.

Stan czynny bilansu w dniu zamknięcia rachunków wynosił 4,762,287 rb.

Stan bierny bilansu obejmował pozycje następujące: kapitał zakładowy 2,160,000 rb., akcyza 1,031,087 rb., depozyty 144,000 rb., wierzytele 1,145,822 rb., zysk 281,378 rb.

Rumuńskie biuro informacyjne. Rząd rumuński założył biuro informacyjne, które ma za zadanie udzielanie wszystkim zainteresowanym w handlu z Rumunją bezpłatnych informacji. Biuro prowadzi korespondencję w językach: angielskim, francuskim i niemieckim. Adres biura: „Bukareszt 147 ulica Wiktoryi, Ministerjum handlu i przemysłu, Biuro informacyjne“.

Wyjaśnienie senatu. 1-szy Departament Senatu wyjaśnił ukazem z dnia 2 (15) października 1912 r. za Nr. 10818, że na właścicieli zakładów przemysłowych, którzy nie przedstawili ksiąg dla określenia podług nich rzeczywistego dochodu z tych zakładów, podatki nakładają się stosownie do § 499 Ust. o podatkach bezpośrednich (§ 130 ust. o państw. podat. przemysł.) według średniej dochodowości zakładów, która oblicza się w przybliżeniu, a zatem nie jest zgodna z rzeczywistą dochodowością (post. Sen. z dnia 16/V 1901 r. za Nr. 4775).

Przytem ten, kto nie przedstawia wyżej wymienionych ksiąg, nie ma prawa żądać określenia obrotu i dochodu ani przez ekspertów (post. Sen. z dnia 31/V 1901 roku za Nr. 5310), ani przez delegatów handlowych (post. Sen. z dnia 13/VI 1901 r. za Nr. 5853).

Wojna na Bałkanach i przemysł włóknisty. Wpływ wojny na Bałkanach na przemysł międzynarodowy tkacki już się uwidoczniły. Fabrykom pończoszniczym w Szwajcaryi cofnięto zamówień na kilka milionów franków; w przemyśle jedwabnym zapanował zastój. Przemysłowi tkackiemu w państwie rosyjskiem wojna daje się o tyle we znaki, że zahamowała prawidłowy wywóz zboża z Południa a wraz z tem i dopływ gotowizny, co powoduje liczne niewypłacalności. Skutki wojny dla przemysłu jedwabnego we Francyi i Niemczech jeszcze się nieskrystalizowały. Najdotkliwiej odczuwa skutki wojny cały przemysł tkacki w Austro-Węgrzech. Przemysł włoski otrzy-

muje liczne cofnięcia zamówień od wywozowców, którzy operują na rynkach bałkańskich.

WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

Zjazdy w sprawie traktatów handlowych. Ministerjum handlu i przemysłu a także zarząd główny do spraw rolnictwa uznały za konieczne zasięgnąć opinii rolników, kupców i przemysłowców w sprawie odnowienia traktatu handlowego z Niemcami. W tym celu ministerjum handlu i przemysłu pozwoliło zwołać kilka zjazdów prowincjonalnych w celu omówienia postulatów, które powinny być uwzględnione przy odnowieniu traktatu handlowego rosyjsko niemieckiego. Pierwszy zjazd taki odbędzie się w Kijowie. Następne zjazdy mają być zwołane w Moskwie, Saratowie i innych miastach,

Projektowane jest zwołanie zjazdu i do Warszawy.

Czas pracy w zakładach handlowych. Do rady Państwa wpłynął referat komisji o projekcie prawa, w sprawie unormowania czasu pracy i handlu w zakładach handlowych. Projekt ten przyjęty został przez Dumę. Komisja rzeczona Rady Państwa uważa niektóre przepisy tego prawa dotyczące długości dnia roboczego za krępujące dla handlu. Uważa również komisja, że zakaz handlu, (poza małymi wyjątkami) we wszystkie niedziele i główne święta będzie bardzo niedogodny dla ludności; proponuje komisja rady Państwa ustalić zasadę ogólną, że handel w niedziele, święta główne i święta lokalne może być prowadzony tylko w ciągu 5 godzin.

W Kaliszu tworzy się tow. akc. „Kaliskiej manufaktury pluszowej“ z kapitałem zakładowym 900,000 rb. Tow. to będzie eksploatowało manufakturę, należącą do firmy „B. cie Miller w Kaliszu“.

Fabryka waty. W Zgierzu powstaje fabryka waty pp. Tymienieckiego i Hoffmana.

Fabryka cementu. Powstało nowe towarzystwo bezimienne w celu wybudowania cementowni obok stacyi Taus dr. żel. Zakaukaskiej Firma naftowa Lianosow i jeden z banków petersburskich biorą podobno bardzo znaczny udział w finansowaniu tego przedsięwzięcia.

Zamówienia. Podolskie ziemstwo gub. zamówiło na r. b. 140,000 pudów blachy, 4200 pud. oleju i 5600 pud. farby, na sprzedaż na raty właścicielom tych wsi, które nie mają w pobliżu odpowiedniego piasku do wyrobu dachówki cementowej. Do badania jakości piasku otwarto 4 laboratoria, które są w ręku instruktorów ziemskich.

Kwestya zespolenia cłowego Rosyi z Finlandyą jak donosi „Dien“ odłożoną została na czas nieograniczony, wobec różnicy zdań w tym przedmiocie w radzie ministrów.

XII-ty półroczny zjazd cukrowników w Warszawie, organizowany przez Związek zaw. cukr. Kr. Pol., odbędzie się 3 i 4 lutego r. 1913 w godzinach popołudniowych w lokalu Stowarzyszenia techników.

Została utworzona nowa fabryka cementu belgijsko-rosyjska, p. f. zakłady Aleksejewskie z główną siedzibą w Brukseli. Kapitał zakładowy 1800 tys. franków.

Wołyński gub. zarząd ziemski podjął starania u zarządu spraw gospodarki lokalnej o wyznaczenie ziemstwu wołyńskiemu 150 tys. rubli, na rok przyszły, na koszt budowy ziemskiej fabryki cementu.

Fabryce produktów chemicznych Liban i Powszechne. mu Bankowi depozytowemu w Wiedniu udzieliło Ministerjum Spraw Wewnętrznych pozwolenia na utworzenie Towarzystwa akcyjnego pod firmą „Fabryka produktów chemicznych Liban, Towarzystwo akcyjne w Podgórzu“.