



# PRZEGŁĄD CHEMICZNO-TECHNICZNY



**CZASOPISMO POSWIECONE SPRAWOM PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I HANDLU PRZETWORAMI CHEMICZNYMI.**

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

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

**TREŚĆ:** Synteza środków lekarskich.—Podsiarczynowe wywaby na indygu. *Dr. L. Barabasz.* — Wodór w technice i aeronautyce.—Przegląd literatury technicznej.—Przegląd literatury naukowej.—Przemysł i handel.—Wiadomości drobne.—Wiadomości bieżące.—

## Synteza środków lekarskich.

Istnieje olbrzymia gałąź przemysłu chemicznego, leżąca u nas zupełnie odłogiem, która na Zachodzie, a szczególnie w Niemczech świetnego doczekała się rozwoju. Gałęzią tą jest fabrykacja t. zw. „nowych” środków lekarskich, których dziesiątki i setki ciągle wyrzucane zostają na rynek handlowy, i które dziś stanowią materiał, w którym oryentować się nie zawsze jest łatwo.

Środków takich przywozi się rok rocznie do ziem polskich i do Rosji ilości niemal bajeczne, zazwyczaj zaś cena sprzedawanego produktu nie stoi w żadnym stosunku do kosztów własnych producenta, a więc zarobki z tego rodzaju fabrykacji małymi nie są. Ot na przykład aspirynę, kwas acetylosalicylowy, sprzedawało się i sprzedaje po rb. 20 za kilogram, podczas gdy konkurencja bez strat dla siebie mogła go zbywać po rb. 2 za kg.; tiokol, sulfogwajakolan potasowy sprzedawano po 40 rb. za kg., podczas gdy czas pewien firmy konkurencyjne sprzedawały go po rb. 4 za kg.

Nie więc dziwnego, że do fabrykacji „nowych” środków lekarskich zwraca się coraz więcej fabryk chemicznych, nieraz malutkich zupełnie, a zwracają się do niej nie tylko olbrzymie, renomowane zakłady niemieckie, jak na prz. Bayer, Hoechst lub Schering, rozporządzające olbrzymim kapitałem, znakomitemi pracownikami naukowymi, i wzorowo zorganizowaną aparaturą reklamową, ale mało znane, fabryczki drobne, szwajcarskie, węgierskie, czeskie. . . brak tylko polskich.

W jednym z artykułów, wydrukowanych w roku ubiegłym w „Przeglądzie chemiczno-technicznym” <sup>1)</sup> starałem się wykazać, że stworzenie u nas przemysłu chemiczno-farmaceutycznego nie jest niemożliwością, i że szczególnie należałoby skierować się ku fabrykacji t. zw. „nowych” środków lekarskich, które mielibyśmy możność tak samo wprowadzić na rynek handlowy, jak to czynią węgry lub szwajcarowie.

Preparowanie środków tych nie jest tak trudnem, albowiem większość, i to olbrzymia większość tych środków, które co rok wypływają na rynek farmaceutyczny są to pochodne, lub jakieś drobne odmiany poprzednio już znanych i wypróbowanych leków, które pod jakąś nową nazwą, szumnie reklamowaną zalewają rynek handlowy.

Jak wiadomo, dawniej leki jednolite wyosabniano

tylko z części roślinnych; o syntezie leków mówić właściwie dopiero można od chwili, gdy Kolbemu udało się otrzymać wygodny sposób preparowania kwasu salicylowego. Mniej więcej w tym samym czasie, odkryto właściwie pierwszy syntetyczny lek, antypirynę, którą, jak wiadomo, pierwotnie poczytywano za pochodną chinoliny, przypisywano jej bowiem ścisłą łączność z chininą; w poszukiwaniu za syntezą chininy, ewentualnie za syntezą związków zbliżonych do chininy, natrafir Knorr na antypirynę.

W dwa lata później, na skutek pomyłki, zaszedł w jednej z aptek w Strassburgu, gdzie zamiast nattałiny wydano pacjentowi podobny z wyglądu do naftaliny acetanilid, przekonano się o niespodziewanych właściwościach przeciwgorączkowych acetylowanej aniliny; i wówczas już pomyślano, że skoro nie tylko chinina, ale i acetanilid posiada właściwości przeciwgorączkowe, to niewątpliwie posiadać je będą i jej pochodne.

A w fabryce Elberfeldzkiej akurat leżało bezużytecznie coś 30 000 β-paranitrofenolu, z którym nie wiadomo było, co robić; otrzymano go, jako produkt uboczny przy fabrykacji dianizydyny, i zapasy tegoż, ułożone w starych beczkach cd nafty i t. p., wznęstały ciągle. Przyszło więc na myśl Duizbergowi, aby spróbować zamianę tego paranitrofenolu na pochodną acetanilidu. I w ten sposób ujrzała światło dzienne fenacetyna, która od razu w szary kąt zagnała swą poprzedniczkę—acetylowaną anilinę, zwaną antyfebriną.

W ten, mniej więcej przypadkowy sposób zapoczątkowała się synteza „nowych” środków lekarskich, która dziś stała się bardzo poważną gałęzią przemysłu chemicznego. Przekonano się wówczas, że istnieją i inne grupy chemiczne, obdarzone cennymi właściwościami leczniczymi, nie tylko te, które poprzednio znano; rzucano się więc z całą energią na te nowe grupy chemiczne, obdarzone właściwościami farmakologicznymi, i w ciągu stosunkowo bardzo krótkiego czasu otrzymano cały legion różnych homologonów, pochodnych soli podwójnych, produktów podstawienia i kondensacji—tych grup, których działanie okazało się dodatniem.

Jednem z odkryć, które przy tej okazji zrobiono, i które najbardziej zainteresowały koła chemików, było skonstatowanie faktu, że nawet związki należące do zupełnie różnych grup chemicznych, mogą być obdarzone podobnymi właściwościami leczniczymi. Niebawem bowiem skonstatowano, że takimi podobnymi właściwościami nie-

<sup>1)</sup> „Przegląd chemiczno-techniczny”, rok 1912, str. 97, art. „Przemysł chemiczno-farmaceutyczny”.



tylko odznaczają się chinina, antypiryna i fenacetyna, ale i naprzykład wodzian amylenu, acetal i sulfonal. Nasenne działanie sulfonalu też odkryto właściwie przypadkowo; po przekonaniu się o antypiretycznych właściwościach fenacetyny, badano działanie farmakologiczne najróżnorodniejszych produktów, i Kast otrzymywał do zbadania terapeutycznego te właściwie związki, nad którymi w danej chwili kolega jego, Baumann, pracował, a ponieważ tenże między innymi pracował nad merkaptolami i nad produktami ich utlenienia, więc natrafiono i na sulfonal, a wkrótce potem otrzymano i wprowadzono na rynek i trional i tetronal.

Nie wszyscy jednak w dążeniu do preparowania nowych leków kroczyli po linii najmniejszego oporu, t. j. zmierzali tylko do preparowania pochodnych związków znanych, ich soli podwójnych homologonów lub t. p. W syntezie nowych leków było nieraz i dużo celowości; starano się drogą pewnych zmian w budowie związku nadać nowemu leкови czy to zdolności działania intensywniejszego, czy to pewnych dodatnich cech fizycznych, naprz. rozpuszczalności związku i t. p., czy też starano się tą drogą pozbać dawniej używany lek pewnych cech ujemnych, pewnych działań ubocznych, którymi dany lek się odznaczał. Chociaż więc niewątpliwie w syntezie nowych leków poważnym czynnikiem rozwojowym było wyrachowanie ekonomiczne, chociaż preparowano dużo bardzo leków li tylko dlatego, aby nowy lek na rynek wypuścić, i korzystając z braku konkurencji na nim dużo zarabiać, chociaż dla wielu leków takich dopiero po ich syntezie *dobierano* cechy dodatnie leku tego, odróżniające je korzystnie od leków poprzednich, — jednakże i kierunek racjonalny, celowy reprezentowany był poważnie, i niewątpliwie oddał on niejedną usługę lecznictwu.

Nawet to masowe preparowanie homologonów, pochodnych i t. p. — leków, znanych poprzednio, nie było bezużyteczne, albowiem dało ono możliwość farmakologicznego zbadania całego szeregu przetworów, różniących się nieraz bardzo mało od siebie, a wskutek tego dało możliwość poznania własności fizjologicznych pewnych grup chemicznych.

Jak wiadomo, wślad za antypiryną pojawiły się jej pochodne, jako to tussol, tolipiryna, tolisal, ferropiryna, salipiryna i t. d. Obok chloralu pojawiły się: chloraloza, chloraluretan, chloralamid, chloralformamid, hypnal i t. d. Obok acetanilidu i fenacetyny pojawiły się tormanilidy egzalgina, tymacetyna, laktofenina, cytrofen, fenokol, termodyna, neurodyna, salofen itp. Obok antypiryny otrzymano z fenylohydrazyny pyrodinę, agatynę, antitermin i t. d. Lecz na ogół, za bardzo małym wyjątkiem, środki te nie zyskały sobie trwałego obywatelstwa w szeregu środków lekarskich; wiele z nich wkrótce znikło z widowni, pozostawiając po sobie jedynie pewną większą lub mniejszą ilość marek czy franków w kieszeni producenta, i nieco negatywnego doświadczenia terapeutycznego.

W każdym razie i to doświadczenie korzyść nie małą przyniosło, albowiem dało ono możliwość wyświeatlenia roli farmakologicznych, jaką odgrywają w danym kompleksie związku poszczególne grupy chemiczne, tak że zdawało się czas pewien, iż będzie można w analogiczny sposób usystematyzować zależność działania farmakologicznego od budowy danego związku, jak to ma miejsce naprzykład w chemii barwników, i że na wzór grup chromoforowych mówić będzie można o grupach farmakoforowych.

Chociaż nadzieje te nie spełniły się w całej rozciągłości, jednakże znamy dziś już szereg faktów, które pewne światło na zawilą tę sprawę rzucają.

Tak naprzykład zauważono, że metylosulfonal pozbawiony jest działania farmakologicznego, podczas gdy etylosulfonal, czyli trional, działa silniej nasennie, niż sulfonal. Metylowany w azocie acetanilid, t. zw. egzalgina, posiada w mniejszym stopniu działanie przeciwo-rączkowe niż antyfebryna, lecz zato obdarzoną jest działaniem kojącem, czem acetanilid poszczycić się nie może. Zamiana rodnika kwasu octowego w acetanilidzie rodnikiem kwasu mrówkowego potęguje toksyczne właściwości związku tego, podczas gdy zamiana grupy acetylowej na resztę kwasu wyższego, naprz. na grupę benzoylową, salicylową, anisylową i t. p. niweczy działanie przeciwo-rączkowe, i t. d. Takich, jak powyższe, i podobnych temu faktów znamy bardzo wiele, i bądź co bądź dają nam one możliwość celowego zmierzania do tego lub owego efektu farmakologicznego. Na ogół jednak jest to bardzo trudne, i wyrokowanie z góry o właściwościach pewnego związku chybić może z łatwością.

Nie należy zapominać o tem, że przetwór chemiczny, po dostaniu się do przewodu pokarmowego lub do krwiobiegu, styka się tam z zupełnie innymi czynnikami, niż w epruwetce; może więc on podlegać tam zupełnie innym przemianom, niż poza organizmem; przytem większość ciał zupełnie inaczej zachowuje się przy przejściu przez organizm, niż na skutek zetknięcia się z czynnikami chemicznymi, mogą więc w organizmie zachodzić rozkłady i syntezy wręcz przeciwne tym, jakie osiąga chemik w epruwetce.

Naprzykład, odporny bardzo na działanie czynników chemicznych, kwas bursztynowy, zostaje w organizmie z łatwością rozłożony; nie reagujący na alkalia sulfonal zostaje w organizmie całkowicie rozczepiony.

Na dobitkę, wiele substancji chemicznych zachowuje się niejednolicie w organizmach różnych zwierząt, naprz. inaczej reaguje na organizmy zwierząt ciepłokrwistych, a inaczej na organizmy zimno-krwistych; inaczej na organizmy ptaków, a inaczej na organizmy zwierząt ssących; inaczej nawet na organizm kota, a inaczej na organizm psa.

Naprzykład sulfonal jest znakomitym środkiem nasennym dla psa, podczas gdy na konie, bydło, owce nie działa on zupełnie; człowiek i pies reagują nadzwyczaj gwałtownie na działanie atropiny, podczas gdy na królika lub kurę atropina niemal nie działa zupełnie.

Wobec takiej różnorodności działania jednego i tego samego przetworu na rozmaite organizmy, można było tylko w niektórych przypadkach wnioskować o działaniu jakiegoś przetworu na organizm ludzki z działania tegoż na organizmy zwierząt. Naturalnie nie każdą własność wogóle badać można na zwierzętach, te bowiem nie są w stanie komunikować badaczom, jakie wrażenie po użyciu danego przetworu odczuwają.

Empirya więc musiała kroczyć ręką w rękę z teorią, z teoretycznymi przesłankami, dotyczącymi działania leczniczego tego lub owego środka, ale i ta empirya nieraz zmuszną bardzo była, zdawało się bowiem, że pewien lek dopiero po wieloletniej praktyce uznawano za godny zalecania, i że wówczas dopiero wykazywano w nim pewne cechy, których poprzednio w nim nie spostrzegano, lub nie doceniano. Tak naprzykład pyramidon dopiero po upływie 10 lat oceniono w właściwy sposób, i dziś w znaczeniu prześciga on swą substancję macierzystą — antypirynę.

O ile więc teorie wraz z empirją, krocząc razem, posuwały naprzód sprawę lecznictwa samego, — synteza samych środków tych nie zawsze kroczyła celowo, a często bardzo zależną była od tego lub owego czynnika przypadkowego. A więc naprzykład świeżo odkryty, lub świeżo udostępniony technicznie produkt wyjściowy, da-



wał impuls do wytwarzania z niego odpowiednich pochodnych; takimi związkami na przykład były gwajakol syntetyczny, aldehyd mrówkowy lub fosgen, których uprzystępnienie w praktyce przyczyniło się do syntezy całego szeregu przetworów nowych. Zdawało się, iż odkrycie pewnej własności jakiegoś związku, było tym impulsem, który prowadził do wytwarzania nowych związków, nieraz zupełnie różnych od tych, na których dostrzeżono daną właściwość. Tak na przykład, wskutek przeszczepienia t. zw. zasady salolowej Nenckiego na kwas węglowy doprowadziło do wytworzenia ze żrącego gwajakolu—duotalu, z kreozotu—kreozotalu, z gorzkiej chininy—pozbawionej goryczki Euchininy, lub aristochiny i t. d. Nieraz przypadkowe odkrycie nieprzewidzianego działania pewnego produktu służyło za punkt wyjściowy do wyrobu całego szeregu leków, zbliżonych do poprzedniego; tak na przykład skonstatowanie, że niby sztuczna spermina Majerta nie jest sperminą, lecz piperazyną, i że takowa posiada zdolność rozpuszczania kwasu mózgowego, dało impuls do wprowadzenia na rynek farmaceutyczny lizydyny, lycetolu, urotropiny, a następnie i cytaryny, helmitolu i t. p.

Nie pozbawione znaczenia, i obfite w skutki były dą-

żenia do wyeliminowania z pewnych leków już znanych — ich niepożądanych fizykalnych lub fizyologicznych własności, i dążenie otrzymania z produktów bezwartościowych — leków cennych.

Wybitnym pod tym względem zdarzeniem było otrzymanie tannigenu, przy którego pomocy drogą prostego acetylowania zdołano wyeliminować żrące działanie taniny na żołądek; wkrótce też po otrzymaniu tannigenu spreparowano i inne przetwory taninowe nierozpuszczalne w soku żołądkowym, a mianowicie tannoform, tannalbinę, tanokol, tannon i t. p. Tam zaś, gdzie chodziło o ułatwienie rozpuszczania się leków poszczególnych, starano się to skutecznie naprz. drogą wytworzenia odpowiednich soli podwójnych; w ten sposób powstały więc diuretyny, urofenina, aguryna i t. p. Ciała te działają silniej od teobrominy, nierozpuszczalnej niemal w wodzie, a dążenie do wytworzenia z nierozpuszczalnych — związków rozpuszczalnych w wodzie, w rezultacie doprowadziło też do syntez istotnych, w których nie tylko drogą wytworzenia soli podwójnych, ale drogą wprowadzenia do jakiegoś związku grup kwasowych aminoalkoholowych i t. p. miało do powyżej wzmiankowanego celu prowadzić. (d. n.).

## Podsiarczynowe wywabry na indygu.

Szersze zastosowanie wywabiania indyga przy pomocy podsiarczynów, jak to jest przy barwnikach bezpośrednich i azowych, datujemy od niedawna, t. j. od chwili wynalezienia takich połączeń podsiarczynowych, któreby z leukoindygiem dawały związek, niepodlegający powtórnemu utlenianiu się. Póki nie znano wyżej wspomnianych związków, próbowano używać rozmaitych sposobów, mających zapobiedz utlenianiu się zredukowanego indyga. Ponieważ biel indygowa przy temp. wrzenia nie posiada prawie żadnego powinowactwa do włókna, udało się na tej zasadzie, przez nadrukowanie na tło indygowe podsiarczynu w odpowiednim zagęszczeniu, parowanie i następnie możliwie natychmiastowe splókanie zredukowanego indyga za pomocą wrzącej alkalicznej kąpieli, otrzymać efekty białe. Jednakże trudności techniczne, jakie przy tym pierwotnym sposobie napotykały, nie pozwoliły na szersze zastosowanie tej metody. Dla tego też starano się przez dodanie różnych domieszek zapobiegać powyższemu usterkom, dodawano mydło, a nawet anilinę. Badeńska fabryka zalecała w początkach dodawanie do farby drukarskiej obojętnych siarczynów z domieszką różnych związków, w celu prędszego spierania bieli indygowej. Znane działanie antrachinonu przy wywabianiu barwników azowych okazało się również pożytecznem i przy redukowaniu indyga, gdyż antrachinon, jako przekaźnik wodoru, i w tym wypadku spotęgował działanie odtleniające podsiarczynu. Pomimo tych wszystkich udoskonaleń sposoby te nie dały jeszcze możliwości wywabiania indyga na szerszą skalę na drodze redukcji. Chodziło więc zawsze o utworzenie z bieli indygowej takiego związku trwałego, który z łatwością dałby się wypłukać z miejsc wywabionych. Pierwsze kroki w tym kierunku poczyniła Badeńska fabryka, która zalecała domieszkę bieli cynkowej, której działanie na podsiarczyn znane było już z poprzednich patentów; w tym wypadku biel cynkowa łączy się z bielą indygową, tworząc związek trudniej rozpuszczalny, i przeto mniej czuły na działanie czynników zewnętrznych. Pomimo różnych trudności, jakie napotymano z powodu wrażliwości miejsc nadrukowanych na działanie powietrza, wszystkie te sposoby

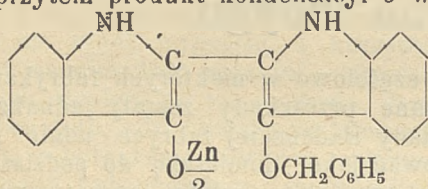
przyjęły się częściowo w niektórych fabrykach. Powyżej wspomniane przeszkody zostały jednakże usunięte z chwilą, kiedy Badeńskiej fabryce udało się w roku 1909 zastosować jako domieszkę do podsiarczynu, niektóre zasady amonowe z rzędu aromatycznego. Takie połączenia amonowe są skuteczne wówczas, gdy w swojej budowie posiadają przynajmniej jedną alkarylową resztę, która podczas parowania zostaje odszczepioną i umieszczoną na miejscu wodoru w wodorotlenowej grupie leukoindyga. Otrzymujemy wtedy w włóknie nierozpuszczalny pigment, zabarwiony na kolor żółty. Stosując jednakże zasady amonowe, zawierające z swej reszcie alkarylowej grupę sulfo, dostajemy na włóknie sposobem analogicznym barwnik kwaśny, nieposiadający żadnego powinowactwa do włókna roślinnego i dający się łatwo usunąć z miejsc nadrukowanych przy pomocy prania we wrzątkach. W pierwszym wypadku otrzymujemy efekty żółte, ewent. pomarańczowe, zaś w drugim białe. A zatem farba drukarska dla wywabiania indyga do białości zawiera w dowolnem zagęszczeniu mieszaninę hydrosiarczynu z połączeniem amonowym, zawierającym w swej reszcie alkarylowej grupę sulfo. To najprostsze zastosowanie farby drukarskiej jednakże dla celów praktycznych nie jest najlepszem. Należało przeto do farby drukarskiej dodać takich ciał, któreby zwiększały jej trwałość i równocześnie ułatwiały podczas parowania dwa procesy: redukcję barwnika przez podsiarczyn, oraz benzylowanie bieli indygowej przez wspomnianą już powyżej sól wywabową („Aetzsalz“). Do tego celu właśnie zastosowano biel cynkową i antrachinon, w których obecności cały proces wywabiania odbywa się daleko łatwiej.

Działanie bieli cynkowej jest wielostronne: jako zasada zobojętnia ona kwasowość farby drukarskiej, powodowaną częstokroć zagęszczeniem krochmalowym, lub też podsiarczynem, będącym w rozkładzie pod działaniem powietrza. Dla tego też biel cynkowa ochrania wywab drukarski od rozkładu i zwiększa jego trwałość. Następnie z powodu słabo alkalicznych własności dopomaga wywabieniu się indyga w parze, tworząc jednocześnie z bielą indygową nierozpuszczalną sól cynkową.



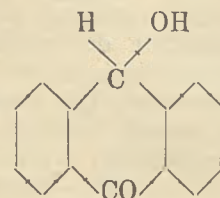
Benzylowanie indygowej bieli odbywa się wobec tlenku cynku jakościowo i ilościowo inaczej, niż bez niego. Jakościowo dla tego, że benzylowanie soli cynkowej leukoindygą odbywa się daleko łatwiej, niż samej bieli indygowej, zaś ilościowo dla tego, że ta ostatnia tworzy prawdopodobnie biel indygową dwubenzylowaną, podczas gdy przy obecności bieli cynkowej powstaje z indyga sól cynkowa raz benzylowanej bieli indygowej. Jednym słowem w obecności bieli cynkowej zużywamy połowę soli wywabowej, aby indygo zamienić na nieutleniające się ciało. Wreszcie biel cynkowa daje bardzo korzystny efekt, bo reszta niezwiązana podczas procesu wywabiania częściowo pozostaje we włóknie i jako biały pigment dodaje miejscom białym plastyczności. Dla zamiany bieli indygowej na sól cynkową potrzeba zużyć bardzo niewielką ilość tlenku cynku. Jednak w celu utrwalenia wywabu drukarskiego trudno jest uciekać się do teoretycznych ilości ZnO. Dowiedzionem jest praktycznie, jak podaje Badeńska fabryka, że dodatnie rezultaty osiągamy przy domieszce bieli cynkowej w ilości 7–8% od wagi gotowego wywabu drukarskiego.

Jak wykazały badania R. Budego (Frbztg. 1912 str. 470) bardzo korzystne wyniki przy wywabianiu indyga otrzymuje się, używając jako „soli wywabowej” chlorku benzylu  $C_6H_5CH_2Cl$ . Wobec tlenku cynku powstaje przytem produkt kondensacji o wzorze:



Produkt ten jest zabarwiony pomarańczowo i identyczny ze związkiem, powstałym przy wywabianiu indyga za pomocą „leukotropów”.

Rola antrachinonu przy wywabianiu indyga jest analogiczną do tej, jaką odgrywa podczas wywabiania naprz. bordo naftylaminowego. Jak wiadomo antrachinon działa tu jako przenośnik wodoru, gdyż nader łatwo redukuje się, tworząc oksantranol



ciało silnie redukujące, które w atmosferze pary działa skuteczniej na indygo, niż podsiarczyny. Przytem antrachinon regeneruje się na nowo, by znowu zamienić się na oksantranol. Proces ten powtarza się tak długo, dopóki obecne jest w danym miejscu indygo. Przy dłuższem staniu wywabu drukarskiego tworzy się oksantranol już na zimno, co można zauważyć po zabarwieniu się wywabu na różowo. Optimum działania antrachinonu jest przy zawartości 8% 30%-ej pasty. Jednak powyżej 4% działanie wzmacnia się tak nieznacznie, że ilość ta w praktyce najzupełniej wystarcza.

Warunkiem utrzymania czystych białych wywabów jest umiejętne parowanie. Zwracać uwagę należy na to, by parownik był pozbawiony powietrza. Nadto nie należy używać pary przegrzanej, jak to dawniej błędnie polecano, lecz przeciwnie nasyconej, gdyż przez to czas parowania się znacznie skraca, a ilość podsiarczyny, potrzebna do wywabiania, da się bardzo ograniczyć. Wogóle wywabianie zwłaszcza ciemnych wyfarrowań indygowych metodą redukcyjną da się skutecznie łatwiej i korzystniej, niż jakąkolwiek inną.

Dr. L. Barabasz.

## Wodór w technice i aeronautyce.

Rozwój aeronautyki wybitnie zwiększył popyt na wodór, — więc i technika, aby sprostać nowym zadaniom, rozwinęła energiczną działalność w kierunku uproszczenia produkcji tego gazu. Obecnie posiadamy do dwudziestu rozmaitych metod, z których każda jest równie sprawna i wydajna.

Do końca ubiegłego stulecia otrzymywano wodór prawie wyłącznie przez działanie żelaza na rozcieńczony kwas siarkowy. Później zaczęto stosować metody elektrolityczne, i po raz pierwszy fabryka chemiczna Griesheim Elektron w Griesheim nad Menem rozpoczęła na większą skalę produkcję wodoru elektrolitycznego, zwłaszcza dla celów aeronautycznych. Wodór nabijano pod ciśnieniem stu kilkudziesięciu atmosfer do flaszek stalowych i w tym stanie dostarczano go, i dziś jeszcze niekiedy dostarczają odbiorcom. Wobec dużego ciężaru stalowych flaszek transport wodoru był bardzo kosztowny, przez co wzloty balonów były związane z miejscem produkcji wodoru. Utrudniało to rozwój aeronautyki. Technika także utworzyła w krótkim czasie nowe metody, które pozwalają na produkowanie wodoru w wielkich ilościach w miejscu dowolnym i bez znacznych kosztów. Obecnie, z pośród dwudziestu wzmiankowanych systemów technika stosuje ten lub ów, ze względu na swe cele i warunki produkcji.

Aeronautyka wojskowa stosuje metodę akcyjnego towarzystwa Elektryczność dawniej Schuckert i S-ka w Norymberdze, która polega na działaniu gorącego ługu sodowego na krzem. Sześcienny metr wodoru tą

drogą otrzymany kosztuje nie mniej jak 35 kop. Wodór produkowany dla celów przemysłowych, kalkuluje się znacznie taniej, kosztuje bowiem metr sześcienny wodoru, otrzymanego z gazu wodnego metodą Franka, Caro i Lindego lub całkiem nową i odmienną metodą Bergiusa, od 3 do 6 kopiejek.

Tani wodór, produkowany w wielkich ilościach, wywołał większą jego konsumpcję w przemyśle. Przemysł zużytkowuje wodór w pierwszej linii w celu otrzymywania wysokich temperatur płomienia wodorotlenowego dla stapienia i krajania żelaza, lutowania ołowiu i glinu, topienia platyny i kwarcu, fabrykacji sztucznych kamieni szlachetnych i t. p. Przemysł lampek żarowych zużywa duże ilości wodoru w fabrykacji nitek metalowych do żarówek, naprz. dla redukcji tlenku wolframu lub obróbki sztab wolframowych, łatwo ulegających utlenieniu w wysokich temperaturach. Do poważnych odbiorców wodoru będzie należał wkrótce przemysł tłuszczów i mydeł, który wszedł w okres zupełnego przewrotu, od kiedy udało się otrzymywać z mało wartościowych olejów płynnych przy pomocy wodoru i substancji kontaktowych (nikiel, platyna, pallad) stałe białe tłuszcze o wysokiej cenie rynkowej. Nakoniec, synteza amoniaku z wodoru i azotu, w miarę rozwijania się tego nowego przemysłu, będzie pochłaniała coraz większe ilości wodoru elementarnego. Niewątpliwie, że konsumpcja wodoru, do niedawna w technice li tylko rzadka spotykana, w najbliższej przyszłości znacznie się spotęguje. Czyżby nasz ubogi przemysł chemiczny i w tej dziedzinie pozostał tylko niemy widzem?

T. O.



# PRZEGLĄD LITERATURY TECHNICZNEJ.

## Farbiarstwo, Drukarnstwo i Bielnik.

### Sposób wywabiania podsiarczynami tkanin farbowanych.

Przekonano się, że można otrzymać wywaby podsiarczynowe bez stosowania parowania towaru, a mianowicie, jeżeli tkaninę nadrukowaną przepuścimy przez ciepły rozcieńczony kwas siarkowy.

Np.: Wyfarbowanie 4% błękitu diaminowego *N B*, zdwuazowane i wywołane  $\beta$ -naftolem, nadrukować wywabem białym:

240 gr. gumy brytańskiej
264 „ wody, skłajstrować, dodać
200 — 300 „ Hyralditu C extra
1 K-o

Po druku i wysuszeniu przepuścić w ciągu 20—30 sekund przez gotującą kąpiel, zawierającą kwas siarkowy 1° *Be*, płukać i suszyć. *P. B.*

(Zgł. pat. niem. C 21910. kl 8n z 8/V 1912—L. Cassella).

### Wywaby na indygu, oraz na innych dających się redukować wyfarbowaniach, zawierające barwniki kadziowe.

Drukuje się następujący wywab:

112 gr. zagęszczenia z krochmalu pszennego
12 „ Rongalitu C
32 „ Rongalitu CL
8 „ Antrachinonu w paście
20 „ wody
16 „ tlenku cynku
25 „ błękitu indantrenowego RS 40%
30 „ siarczynu żelazowego
5 „ chlorku cynowego
70 „ gumy (1:1)

330 gr.

paruje bez dostępu powietrza 4—5 minut i przepuszcza w ciągu 15—20 sekund przez gorący ług sodowy 20° *Bé*, płucze i kwasi w gorącym  $H_2SO_4$  na 2° *Bé*. Użyć dadzą się wszelkie barwniki indantrenowe, alkolowe i helindonowe w połączeniu ze środkami redukującymi w alkalicznej kąpeli. *P. B.*

(Zgł. pat. niem. kl. 8n, 18287 z 29/VII 1912).

### Nowy sposób drukowania barwników kadziowych.

Celem uniknięcia niebezpieczeństwa przeredukowania barwnika kadziowego podczas parowania, proponuje Charczew zastąpić podsiarczyn w farbie drukarskiej przez związek, otrzymany działaniem siarczku sodu na połączenie formaldehydu z dwusiarczynem. Produkt ten jest odporny na działanie ługu i dopiero przy parowaniu rozkłada się, redukując barwnik kadziowy. Walce drukarskie nie czernieją.

Drukuje się np. farbą:

50 gr. czerwieni thioindygowej B w proszku
75 „ gliceryny
200 „ ługu 46° <i>Bé</i>
525 „ zagęszczenia
150 „ produktu kondensacji $Na_2S$ z formaldehydo-dwusiarczynem 50%

1 K-o

Po druku i wyparowaniu przepuszcza się przez ciepły (40—50°C)  $H_2SO_4$  — 5—10‰, potem ewentualnie chromuje, płucze i pierze. *P. B.*

(N. Charczew.—*Färberztg.* 1913. XII. 254).

### Utrwalanie barwników zasadowych za pomocą związków tanniny z alkali, lub ziemi alkalicznymi.

Jak wiadomo, barwne wywaby podsiarczynowe

z barwników zasadowych na tłach bezpośrednich powinny być względnie obojętne, gdyż obecność kwasu powoduje rozkład podsiarczyny, a wskutek tego farba musi zawierać środki, zohojętniające kwasowość tanniny, np. anilinę. Można to jednak osiągnąć na innej drodze, mianowicie używając obojętnych związków tanniny z alkali, lub ziemi alkalicznymi, które są rozpuszczalne w obecności gliceryny. Szczególnie korzystny okazał się związek barowy, który do rozpuszczenia wymaga stosunkowo niewielkiej ilości gliceryny. Nadto w czasie wywabiania bar zostaje stracony, jako siarczan, wskutek utlenienia się podsiarczyny, a tannina wydziela się w stanie wolnym.

Np. 400 gr. gumy 1/1

160 „ wody

100 „ gliceryny

40 „ barwnika zasadowego

100 „ Formaldehydo-podsiarczyny

200 „ soli barowej tanniny

1000 gr.

Sól barowa tanniny:

I. 375 gr. tanniny

187 „ wody

188 „ gliceryny

125 „ wodorotlenku baru kryst.

125 „ wody

1000 gr.

po rozpuszczeniu dodać na gorąco II do I. *P. B.*

(H. Pomeranz. *Buntrock* 1913. VII. 101).

## Różne.

### Środki do oczyszczania metalów.

Należy odróżniać mydła do czyszczenia metalów, pasty, proszki, kamienie i płynne środki do czyszczenia metalów; ostatnie dzielą się na zawierające wodę (wody do czyszczenia) i pozbawione wody (kremy do czyszczenia), czyszczące i rozpuszczające brud lub tlenki — działanie osiągniętem zostaje przy pomocy mydła, nadmiaru alkaliów, nafty i jej pochodnych, czterochlorku węgla, alkoholu i przy pomocy mechanicznego ścierania ziemnymi częściami składowymi (kreda krzemiankowa, ziemia okrzemkowa, Bolus, itp.). Substancją rozpuszczającą tlenki, jest w pierwszej linii oleina i domieszki kwasów szczawowego, a lepiej jeszcze — winowego. Połysk osiąga się przez polerowanie miałko sproszkowanymi lub szlamowanymi częściami mineralnymi, których drobne cząstki w mieszaninie z mydłami i olejami nie rysują powierzchni metalów. Znaczniejsza domieszka olejów mineralnych, parafiny itp. zmniejsza połysk. Scheemann podaje cały szereg przepisów na środki do czyszczenia metalów, co do których czyni uwagę, że z przepisami dzieje się tak, jak z młodem roślinami, które mają być przesadzone; jeżeli ogrodnik je źle przesadzi, lub jeżeli natrafią na złą glebę, to najsilniejsza nawet roślina nie przyjmie się; tak samo najlepszy nawet przepis na nie się nie zda, jeżeli praca podług przepisu tego będzie nieumiejętna, lub jeżeli materiał używany tu będzie nieodpowiedni. Przepis daje więc nam tylko pewną wskazówkę, jak postępować, ale nie — dane ściśle.

Najlepiej preparować płynne środki do czyszczenia metalów w miedzianym pobielonym, lub w żelaznym, emaliowanym kotle, zaopatrzonym w mieszałko. W celu



otrzymania dobrego preparatu najprzód rozpuszczamy mydło w przepisanej ilości gorącej wody i następnie dołajemy, mieszając stopniowo mineralne, drobno sproszkowane części rozkładowe, do chwili, póki nie powstanie masa jednolita. Jeżeli zastosowane ma być mydło oleiowe i zwykłe, wówczas nagrzaną do 40° oleinę, ewentualnie z domieszką oleju mineralnego lub parafiny, wlewamy do ostudzonego do 40° roztworu mydła, dodajemy następnie, mieszając stale, cienkim strumieniem amoniak lub ług sodowy, poczem już roztwór mydła skrzętnie mieszamy z mineralnymi składnikami. Dobry preparat w znacznej mierze zależny jest od starannego zmieszania wszystkich składników. Gdy przetwór jest już gotów, i ostygł, wówczas przykrywamy kocioł i zostawiamy całość w spokoju do dnia następnego, poczem dodajemy, mocno mieszając — lotne części składowe, jako to alkohol, benzynę, czterochlorek węgla, ewentualnie perfumy lub barwnik, który, zależnie od istoty owej uprzednio rozpuszczamy lub rozprawdzamy z wodą, spirytusem lub benzyną.

Gotowy produkt umieszczamy we flaszkach, które zalewamy nieprzepuszczalną masą klejową, otrzymaną przez rozpuszczanie na kąpeli parowej 100 cz. kleju w 100 cz. wrzątku i dodanie 10 cz. gliceryny i 5 cz. cukru; do masy tej można dodać jakiegos barwnika (bieli cynkowej lub barwnika anilinowego). Po wysuszeniu masy tej, możemy ją uczynić nierozpuszczalną przez zanurzenie w 40% aldehydzie mrówkowym.

### I. Płyny z mydła do czyszczenia metalów.

12 cz. mydła	15 cz. mydła szarego
60 cz. wody	50 cz. wody
20 cz. kredy szlamowanej	30 cz. Bolus w proszku
8 cz. spirytusu denat.	5 cz. denaturowanego spirytusu.
2,5 cz. mydła	
25 cz. wody	
5 cz. oleiny	10 cz. oleiny
2,5 cz. amoniaku 0,960	10 cz. nafty
20 cz. kredy szlamowanej	5 cz. amoniaku 0,960
7 cz. ziemi okrzemkowej w proszku	20 cz. wody
3 cz. benzyny lub nafty	38 cz. kredy szlamowanej
10 cz. spirytusu denaturow.	2 cz. spirytusu denaturowanego
25 wody	15 cz. wody.

### II. Płyny (bez mydła) do czyszczenia metalów.

70 cz. denat. spirytus.	10 cz. kwasu szczawiowego.
10 cz. oleiny	60 cz. wody
5 cz. kredy szlamowanej	30 cz. ziemi okrzem. sprosz.
15 cz. ziemi okrzemkowej sproszkowanej.	5 cz. kw. szczawiowego
	5 cz. " winowego
75 cz. amoniaku 0,960	50 cz. spiryt. denaturow.
25 cz. ziemi okrzemkowej sproszk.	10 cz. kredy szlamowanej
	15 cz. ziemi okrzem. sprosz.

### III. Kremy do czyszczenia metalów.

10 cz. mydła rozpuszczonego w:	16 cz. oleiny
50 cz. 50% spiryt. denaturowanego	20 cz. nafty
10 cz. Bolus sprosz.	9 cz. amoniaku 0,960
15 cz. kredy szlamowanej	23 kredy szlamow.
15 cz. benzyny cięż.	7 cz. ziemi okrzem. sprosz.
	15 cz. benzyny
	10 cz. spiryt. denaturow.

### Przetwory imitujące znane marki płynnych środków do czyszczenia metalów.

Sidol.	Geolin.
4 cz. mydła rozp. w:	5 cz. mydła
20 cz. wody	20 cz. wody
22 cz. kredy szlamowanej	5 cz. oleiny
8 cz. ziemi okrzem. sprosz.	2,5 cz. amoniaku 0,910
5 cz. kw. szczawiowego, rozp. w:	25 cz. kredy szlamowanej
10 cz. wody	10 cz. spirytusu denaturowanego
3 cz. oboj. tłusz. z welny	30 cz. wody
12 cz. denat. spirytusu.	
Kaol.	Solerm.
10 cz. oleiny	10 cz. oleiny
5 cz. nafty	6 cz. amoniaku 0,960
5 cz. amoniaku 0,960	5 cz. stearyny
30 cz. wody	5 cz. ciepłej wody
30 cz. kredy szlamow.	25 cz. nafty
5 cz. spirytusu denaturowanego	20 cz. ziemi okrzemkowej
15 cz. wody	15 cz. olejku terpentynow.
	14 cz. spiryt. denaturow.

### Dla tłuszczowych części metalowych.

6 cz. oleiny	8 cz. kredy szlamowanej
3 cz. parafiny 50/52	8 cz. ziemi okrzem. sprosz.
3 cz. amoniaku 0,960	4 cz. Bolus zmielon.
20 cz. benzyny	20 cz. denat. spirytusu
8 cz. czterochloru węgla	20 cz. wody.

### Dla gorących armatur przy kotłach i maszynach.

7 cz. mydła	3 cz. ługu sodowego 36 Bé
30 cz. wody	20 cz. kredy szlamowanej
4 cz. oleiny	4 cz. ziemi okrzemkowej sproszk.
2 cz. stearyny	20 cz. wody
10 cz. oleju mineral.	

### Do czyszczenia glinu.

40 cz. wyciąg z kory Panama (100 gr. na 10 L. wody)	
6 cz. oleiny jasnej	
4 cz. amoniaku 0,960	
3 cz. denatur. spiryt.	
15 cz. kredy szlamow.	
2 cz. Bolus rubr.	

### IV. Pasty do czyszczenia metalów.

Pasty wyszły niemal dziś już z użycia, zastąpione płynnymi środkami do czyszczenia metalów; pastami czyszczą dziś tylko gładze części metalowe, wystawiane na działanie gorącej wody, pary, zmian temperatury itp. Najlepsze pasty otrzymuje się przez stapianie z cerezyną, stearyną, parafiną itp. — oleiny, w której skrzętnie wymieszano surowiec ziemny; zwykle pasta składa się z 6 cz. cerezyny, 44 cz. oleiny i 50 cz. kredy szlamowanej; dla taniości można zastąpić  $\frac{2}{3}$  cerezyny przez parafinę, oraz  $\frac{1}{2}$  oleiny przez olej wazelinowy, ewentualnie także kwasy tłuszczowe.

### V. Mydła do czyszczenia metalów.

#### Dla żółtych metalów.

10 cz. mydła
40 cz. wody wrzącej
50 cz. czerwieni angielskiej.



## VI. Proszki do czyszczenia metalów.

## Dla glinu.

- 30 cz. magnezyi palonej
- 30 cz.  $\text{CaCO}_3$
- 40 cz. czerwieni angielskiej.

## Dla złota i srebra.

- 85 cz. magnezyi palonej
- 15 cz. czerwieni angielskiej.

## VII. Kamienie do czyszczenia metalów.

- 30 cz.  $\text{MgCO}_3$
- 30 cz.  $\text{CaCO}_3$
- 15 cz. ziemi krzemkowej sproszk.
- 1,8 cz. dekstryny
- 15 cz. wody.

## Dla glinu

100 cz. mydła rozp. w minimalnej ilości wody i dodajemy:

- 10 cz. magnezyi palonej
- 10 cz. kw. winowego sprosz.
- 10 cz. kredy szlamowanej
- 5 cz. ziemi krzemkowej

## Dla złota.

- 50 cz. kredy szlamowanej
- 20 cz. glinki sproszkowanej
- 20 cz. bieli ołowianej
- 5 cz.  $\text{MgCO}_3$
- 5 cz. czerwieni angielskiej.

Mieszanie proszków urabiamy z dekstryną i wodą na masę jednolitą, wtłaczamy ją do pudełka i dajemy wyschnąć. (Seifersieder Ztg. 40, 18).

## PRZEGŁĄD LITERATURY NAUKOWEJ.

## Chemia teoretyczna i fizyczna.

O wpływie dodatków koloidalnych na procesy katodowe i anodowe podczas elektrolizy roztworów soli metalów. R. Marc. (Zeitsch. für Elektrochemie, 1913, 431). Już poprzednio znanym był dodatni wpływ koloidów na jakość osadu metalicznego, otrzymywanego przez elektrolizę. Źródło tego wpływu upatrywano w adsorbowaniu koloidów przez powierzchnie wydzielających się kryształów, wskutek czego osad posiada strukturę bardziej drobnoziarnistą. W myśl tej teorii należałoby się spodziewać, że dodatni wpływ koloidów będzie tym mocniejszy, im dodane koloidy będą silniej przez osad adsorbowane. Doświadczenie wskazuje wnioskowi tego nie potwierdza, w parze bowiem ze zmniejszeniem ziarenek krystalicznych idzie częściej większa łupliwość, mniejsza spójność wydzielonych na katodzie warstw. Badania M. nad elektrolizą soli ołowianych i cynkowych stwierdziły, że zmniejszenie ziarenek osadu elektrolitycznego jest ogólną własnością dodatków koloidalnych, i że zmniejszenie to jest ceteris paribus tym znaczniejsze, im dodawane koloidy są silniej adsorbowane. Posiadają jednakże koloidy również i własność zmniejszania spójności warstwy elektrolitycznej, i ta właściwość dodatków koloidalnych jest również ich własnością ogólną i od ich adsorpcyjności zależną. W ten sposób, dodatnie i ujemne oddziaływanie dodatków koloidalnych wzajemnie sobie przeciwdziałają, a poprawa jakości osadu elektrolitycznego nie będzie już zależała od adsorpcyjności dodawanych do kąpeli elektrolitycznej ciał; raczej będzie ciało słabiej adsorbowane posiadać wpływ bardziej dodatni, niż dyspersoid o znacznej adsorpcyjności. Adsorpcja dyspersoidów przez osady katodowe wywołuje większą polaryzację ostatnich; na katodzie wydziela się wodór, ilość zaś wydzielonego metalu jest niższa, niż w myśl prawa Faradaya wymagała. Zmianom ulega również i polaryzacja na anodzie. to.

O otrzymywaniu stopów wapniowych i wapnia metalicznego przez elektrolizę. W. Moldenhauer i J. Andersen. (Zeitsch. für Elektrochemie 1913, 444). Dla technicznego otrzymywania wapnia metalicznego przez elektrolizę nadają się jedynie chlorki wapniowe, do których trzeba w celu obniżenia temperatury topliwości dodać sole potasowców. Według doświadczeń dawniejszych z mieszaniny  $\text{CaCl}_2$  z solami sodu lub potasu, wydzielają się jedynie potasowce. Rezultaty te stoją jednak w sprzeczności z wynikami badań Danneela i Stockema, według których w wysokich temperaturach jedynie sód, nie zaś potas, jest szlachetniejszy od wapnia. Doświadczenia M. i A. stwierdziły słuszność wniosków D. i S. Udało się również M. i A. otrzymać elektrolitycznie z mieszaniny soli

wapniowych i potasowych czyste wapno metaliczne lub też jego stop z metalem katodowym. to.

O zawartości miedzi w wodzie destylowanej. E. A. B. e. l. (Zeitschr. für Elektrochemie, 1913, 477). Badając kinetykę reakcji pomiędzy wodą utlenioną a tiosiarczkiem sodowym, A. zauważył pewien niestały wpływ wody destylowej na szybkość reakcji. Dalsze badania pokazały, że wpływ ten pochodzi od przyspieszenia przebiegu reakcji przez ślady soli miedziowych, zawartych w wodzie destylowanej. Na mocy wzoru, wyprowadzonego przez A., można ze zmian stałej (K) reakcji wnioskować o ilości miedzi (Cu), znajdującej się w wodzie. Obliczenia A. są w zupełnej zgodności z wynikami znaczeń wagowych, udostępnionych przez odparowanie wielkich ilości (80 l) wody destylowanej. Z pracy A. wynika również, że zmienność miana roztworów tiosiarczku przypisać należy ich zawartości jonów miedziowych, wobec czego należy przy przygotowywaniu mianowanych roztworów tiosiarczku używać wodę, destylowaną z naczyń szklanych. to.

O ubiernianiu (passywowaniu) metalów w zależności od rozpuszczalników. N. I. s. g. a. r. i. s. c. h. e. w. (Zeitsch. für Elektrochemie 1913, 491). Klasyczne badania Nernsta, które stanowią podstawę teorii osmotycznej ogniw galwanicznych, ujmują procesy przejścia metalów w stan jonowy i odwrotnie bez dostatecznego uwzględnienia chemicznej roli ciał współdziałających. W istocie badania późniejsze wykazały, że procesy elektrodowe są zjawiskami w wielu wypadkach bardzo skomplikowanymi, orzeczem bierność (passywność) metalów odgrywa najważniejszą rolę. Dopiero badania nad biernością metalów umożliwiły niejaki wgląd w procesy, zachodzące na elektrodach. Zjawisko bierności metalów, — które polega na tem, że niektóre metale czy to wskutek polaryzacji anodowej czy to bez polaryzacji, opierają się elektrolitycznemu rozpuszczeniu silniej, niż tego wymaga ich miejsce w szeregu napięć, łączą jedni autorzy z powstawaniem na powierzchni elektrody nierozpuszczalnych tlenków, inni zaś z rozpuszczaniem w metalu wodoru. I. opierając się na przesłankach teorii Le Blanca, ujmując procesy elektrodowe jako określone i specyficzne procesy chemiczne, które jako takie muszą być zależne od rozpuszczalnika i od towarzyszących im reakcji ubocznych. I. badał bierność Ni, Co, Fe, Cd, Cu w alkoholach i częściowo w wodzie, uwzględniając w pierwszej linii szybkość ubierniania tych metalów w zależności od różnych warunków doświadczenia. Główną przyczyną ubierniania Ni, Co, Fe, Cd w roztworach alkoholowych ich soli upatruje I. w powstawaniu pokrywających elektrodę tlenków; powstawanie związków pośrednich nadtlennowych jest prawdopodobne. Bierność Cu w alkoholowych roztworach



chlorku miedziowego jest uwarunkowana powstawaniem połączeń pomiędzy elektrolitem i rozpuszczalnikiem. *to.*

**Widma absorpcyjne soli manganu o różnej wartościowości.** W. Jaeschke i J. Meyer. (Zeitsch. für physik. Chemie, 1913, 281). Znaną jest zależność zabarwienia roztworów soli z metalów od wartościowości tych ostatnich. Na ogół ze wzrostem wartościowości metalu idzie w parze pogłębienie tonu barwy. Uderzające są zmiany zabarwienia soli chromu: słabo niebieskie sole chromawe obok zielonych soli chromowych, intensywnie żółtych chromianów i pomarańczowych dwuchromianów i bardzo silnie niebieskich nadechromianów. Obserwowanie wszakże li tylko barwy soli w zależności od wartościowości barwiącego metalu, nie pozwala na głębsze wnikięcie w ten stosunek wobec tego, że zabarwienie jest zbyt skomplikowanym zjawiskiem. Do poznania tego zjawiska więcej się przyczynią badania widm absorpcyjnych.

J. i M. badali widma absorpcyjne wodnych roztworów soli manganu dwu-trójoctem, sześćo- i siedmio-wartościowego. Pomimo wielu różnic widma wykazują znaczne podobieństwo, gdyż niezależnie od wartościowości metalu wszystkie posiadają trzy wspólne linie. *to.*

**Konserwowanie wody utlenionej.** J. H. Walton jr. i Roy C. Judd. (Zeit. für physik. Chemie, 1913, 315). Wiele ciał posiada własność przyspieszania rozkładu wody utlenionej, są jednak i takie, które rozkład ten zwalniają. Według badań W i J., najskuteczniej przeciwdziałają rozkładowi wody utlenionej acetanilid, który już w stężeniu 0,00148 molów w litrze działa konserwująco, i kwas siarkowy. Konserwujące działanie posiadają również i stężone roztwory chlorku sodowego. *to.*

**O istocie i przyczynach sorpcji roztworów wodnych.** G. Georgievics. (Zeitschr. für physik. Chemie, 1913, 269). Przez sorpcję G. rozumie ogół zmian koncentracji roztworów płynnych przy zetknięciu się ich z fazą stałą (adsorbensem) powstałych wskutek rozpuszczenia w adsorbensie i zaadsorbowaniu przez adsorbens ciała rozpuszczonego (dyspersoidu). Przez teoretyczną interpretację wzoru rozdziału

Boedecker'a 
$$\frac{x}{V \frac{C_1}{C_2}} = K$$
 G. udowadnia, że adsorpcja uwarunkowana jest wstrzymywaniem procesu rozpuszczania dyspersoidu w adsorbensie, a najbliższym wyrazem jej wielkości są wartości  $X$ . Zgodnie z doświadczeniem G. wyprowadza, że adsorpcja kwasów rośnie w miarę zwiększania się siły kwasów i zmniejszania się lepkości ich roztworów. Natomiast większa lepkość roztworów sprzyja rozpuszczaniu się kwasu w adsorbensie. *to.*

**O pokrewnych krzywych adsorpcyjnych.** W. Mecklenburg. (Zeitsch. für physik. Chemie, 1913, 609). Już poprzednio, badając adsorpcję kwasu fosforowego przez dwutlenek cyny ( $\text{SnO}_2$ ) M. zauważył, że preparaty  $\text{SnO}_2$  różnego pochodzenia różnie adsorbują, jednak ilości zaadsorbowanego kwasu fosforowego przez jedną taką samą ilość adsorbentu ( $\text{SO}_2$ ) pozostają bez względu na koncentrację adsorbendum ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) do ilości zaadsorbowanych przez taką samą ilość  $\text{SnO}_2$  innego pochodzenia, w stosunku, dla każdego  $\text{SnO}_2$  stałym. W ten sposób krzywe adsorpcyjne zachowują bez względu na pochodzenie preparatu taki sam wygląd, a ilości zaadsorbowane przez jakikolwiek preparat  $\text{SnO}_2$  dają się obliczyć przez mnożenie odpowiednich wartości pewnej krzywej, przyjętej za podstawową, przez stały współczynnik, którego wielkość określili jedno tylko doświadczenie z innym preparatem. Krzywe takie M. nazywa powinowatymi (affin). W pracy obecnej M. opisuje te same prawidłowości dla adsorpcji kwasu arsenawego przez wodorotlenek żelazowy. Badania M. mają znaczenie jako prawie niezawodny problem „czystości” zjawisk adsorpcji, gdyż jedynie nieobecność procesów chemicznych i rozpuszczania adsorbendum w adsorbensie czynią możliwym istnienie powinowatych krzywych adsorpcji. *to.*

**Lepkość i teoria wodnianów.** E. C. Bingham, G. F. White, A. Thomas i J. L. Cadwell. (Zeitsch. für physik. Chemie, 1913, 641). T. i C. badali lepkość w różnych temperaturach następujących systemów: alkohol etylowy—woda, kwas octowy—woda, alkohol metylowy—woda, kwas mrówkowy—woda, dekan—heksan, alkohol metylowy—alkohol etylowy, kwas octowy—alkohol etylowy, alkohol etylowy—kwas octowy—woda, alkohol etylowy—alkohol metylowy—woda. Otrzymane wyniki przemawiają na korzyść teorii, że solwały są to indywidualne chemiczne o stałym składzie, wbrew ogólnemu mniemaniu, jakoby skład chemiczny solwatów był zmienny; między solwatem i jego składnikami istnieje równowaga dynamiczna. *to.*

**O adsorpcji.** G. C. Schmidt. (Zeitsch. für physik. Chemie, 1913, s. 674). S. uzasadnia wyprowadzoną przez niego

izotermę adsorpcyjną 
$$\frac{a-x}{v} S = K e^{\frac{S-x}{s}}$$
 (gdzie  $S$  oznacza ilość zaadsorbowaną w stanie nasycenia powierzchni adsorbującej,  $a$  koncentrację początkową,  $x$  ilości zaadsorbowane,  $v$  objętość cieczy—rozpuszczalnika,  $A$  i  $K$  stałe wzoru) i odpiera zarzuty R. Marca. *to.*

**O ciśnieniu osmotycznym koloidów.** Wilhelm Biltz. (Zeitsch. für physikalische Chemie, 1913, 683). B. oznaczał metodą obserwacji ciśnień osmotycznych wielkość cząsteczek różnych dekstryn. Wahały się one między 22200, dla amylodekstryny, a 1200, dla dekstryny dializowanej Mercka. Lepkość dwuprocentowych roztworów badanych dekstryn rośnie wraz z wielkością cząsteczek. Również i adsorpcyjność dekstryn (przez  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -gel) potęguje się w miarę wzrostu cząsteczek. *to.*

**O całkowitej adsorpcji arsenu przez wodorotlenek żelazowy.** G. Lockemann i F. Lucius. (Zeitsch. für physik. Chemie, 1913, 735). Wodorotlenek żelazowy in statu nascendi posiada zdolność adsorbowania bardzo znacznych ilości arsenianów z ich roztworów. Przez odpowiedni dobór warunków, można uwolnić w ten sposób roztwór od całkowitej zawartości arsenianów lub arseninów. Całkowita adsorpcja soli arsenowych lub arsenawych przebiega w niższych temperaturach łatwiej niż w wyższych. Sam proces wiązania arsenu daje się ująć w wykładnikowy wzór adsorpcji. Wodorotlenek żelaza nadaje się do celów praktycznych, o ile chodzi o całkowite oczyszczenie roztworów solnych od arsenu. *to.*

**O adsorpcji w roztworach i o towarzyszących jej reakcjach chemicznych.** T. Oryng. (Kolloid-Zeitschrift 1913, 9). O. badał adsorpcję dwuchromianu i chromianu potasowego w ich wodnych roztworach. Jako adsorbens służył węgiel ze krwi E. Mercka. Dwuchromian ( $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) jest silniej adsorbowany niż potas (K—) wskutek czego sól ulega hydrolitycznemu rozczepieniu. Dwuchromian reaguje z węglem ze krwi i redukuje się do  $\text{Cr}^{+++}$  kwasy przyspieszają reakcję chemiczną i zwiększają adsorpcję  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ —, zasady działają przeciwnie. Adsorpcyjność potasu (K—) zostaje przez dodatek kwasu zmniejszona; zaobserwowano słabą negatywną adsorpcję. Przy pewnej koncentracji ługu daje się zaobserwować negatywna adsorpcja  $\text{CrO}_4$ —. Działanie ługu polega, prawdopodobnie, na przesunięciu

równowagi  $\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{CrO}_4$  — na prawo, gdyż chromiany obojętne są bardzo słabo adsorbowane. Prawdopodobnie  $\text{CrO}_4$  — nie ulega adsorpcji; obserwowaną pozorną adsorpcję chromianu w roztworach obojętnych  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  należy przypisać adsorpcji dwuchromianów, które, jakkolwiek w ilości małej, są jednak obecne w wodnym roztworze  $\text{CrO}_4\text{K}_2$ . Nieadsorbowanie  $\text{CrO}_4$  — powoduje niereagowanie chromianów alkalicznych z węglem ze krwi. *to.*

**O adsorpcji negatywnej.** T. Oryng. (Kolloid-Zeitschrift 1913, 14). Zjawisko negatywnej adsorpcji polega na tym, że koncentracja fazy rozproszonej w warstwie pogranicznej jest mniejsza niż w systemie pozostałym. Wskutek tego zjawisko koncentracji dyspersoidu musi po wykluceniu z ad-



sorbensem uleść zwiększeniu. Zjawisko negatywnej adsorpcji nie zostało dotąd w warunkach wolnych od zarzutów stwierdzone. Przecząc wykluczenie alkalicznego roztworu chromianu potasowego z węglem ze krwi, O. skonstatował adsorpcję negatywną, której wielkość dla 15 gramów adsorbentu wynosi 6,5%. Szeregiem doświadczeń O. udowadnia, że zaobserwowane zjawisko jest wynikiem negatywnej adsorpcji, nie zaś procesu napęczniecia.

**O koloidalnych roztworach substancji promieniotwórczych.** Fritz Paneth. (Kolloid Zeitschrift 1913, 1). Z nasyconego roztworu azotanów radu-olowiu (mieszanki RaD, RaE, RaF i Pb) dyfundują do wody poprzez błonę dializującą tylko ołów i RaD; RaE i RaF (Polonium Po) natomiast nie dyfundują niezależnie od tego, czy użyto papieru pergaminowego, pergaminu lub pęcherza świńskiego. Jeśli dializa zachodzi nie w wodzie, lecz w rozcieńczonym kwasie azotowym, to dyfundują również RaE i RaF. To odmienne zachowanie się radiopierwiałków polega na tem, że RaE (chemicznie bizmut) i RaF (chemicznie tellur) ulegają w wodnych roztworach hydrolizie a powstałe wodorotlenki tworzą koloidalne roztwory o dyspersoidzie niedializującym. Hydrolizujące pierwiastki radio czynne nadają się z powodu nadzwyczajnej czułości analitycznych metod radiochemii do tych badań koloido-chemicznych, w których pożądaną są systemy koloidalne o nadzwyczajnie wielkim rozcieńczeniu. Z tej strony znajdzie koloidochemia wydatne poparcie w radiochemii.

## Chemia analityczna.

**Objętościowe oznaczanie chromu wobec żelaza** A. Kurtenacker. (Zeit. für anal. Chemie, 1913, 401). Żelazo zostaje, jak zwykle, wytrącone przez ogrzewanie z bromem w cieczy alkalicznej, odsączone i oznaczone zwykłymi metodami oksydymetrycznymi. W przesączu znajduje się chromian. Oznaczeniu jodometrycznemu chromianu stoi na przeszkodzie obecność bromianów (z bromu), które również utleniają związki jodowe. Nowym w metodzie K. jest odnalezienie warunków, w których bromiany reagują z BrK, chromiany zaś nie ulegają redukcji. K. zadaje przesącz, otrzymany po odsączeniu tlenku żelaza, 30% roztworem  $\text{KHSO}_4$  wobec KBr. W warunkach tych reaguje jedynie bromian, dając  $\text{Br}_2$ , który następnie przez pięciominutowe gotowanie cieczy zostaje z niej całkowicie usunięty. Ochłodzony roztwór chromianu, już wolny od bromianów i bromu należy zadać JK i mianować zwykłymi metodami ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ).

**O oznaczaniu organicznych składników w glinie.** P. Ehrenberg, C. Diebel i H. Veckenstedt. (Zeitsch. f. analyt. Chemie 1913, 407). Od zawartości organicznych substancji w glinie w niemałym stopniu zależne są jej fizyczne własności. Substancje te, produkty rozkładu żywych organizmów, znajdują się przeważnie w stanie koloidalnym, tworząc emulsoidy, i ochraniają suspensję i suspensoidy od zgrubienia i koagulacji. Wobec tego ilościowe oznaczanie składników organicznych w glinie, nie jest bez znaczenia dla obróbki gliny. D. i V. badali gliny różnego pochodzenia i stwierdzili, że zarówno utlenianie kwasem chromowym jak nadmanganianem w roztworze alkalicznym daje wyniki przeważnie dużo niższe, niż analiza elementarna. Wobec tego polecają wyłącznie metodę spalenia organicznych.

**O oznaczaniu kwasu węglowego w wodzie.** L. W. Winkler. (Zeitsch. f. analyt. Chemie 1913, 421). Metoda W., której praktyczne wykonanie nie daje się w krótkim referacie opisać—referent przeto musi skierować czytelnika do pracy oryginalnej, polega na tem, że odmierzoną próbkę wody zadaje się cynkiem i kwasem solnym: wydzielający się wodór wycisnia kwas węglowy, który zostaje chwytyany w odpowiednim aparacie do oznaczeń kwasu węglowego, i ważony.

**W sprawie oznaczania kwasu węglowego w winie.** C. von der Helde. (Zeitschr. f. analyt. Chemie 1913, 440).

Zawartość siarczanu w winie jest mniejsza niż w popiele z wina, gdyż przez spopielenie wina siarczyny i organiczne połączenia siarkowe przechodzą w siarczany. Bezpośrednie oznaczanie siarczanów powinno poprzedzać gotowanie wina z kwasem solnym w strumieniu kwasu węglowego w celu usunięcia kwasu siarkawego.

**Nowy czuły odczynnik na brom.** Icilio Guareschi. (Zeitsch. f. analyt. Chemie 1913, 451). W celu wykazania obecności najdrobniejszych ilości bromu wolnego G. posilkuje się odczynnikiem Schiffa (roztwór fuksyny odbarwiony kwasem siarkawym) w obecności bromu występuje natychmiast niebiesko-fioletowe zabarwienie. Jod nie reaguje wcale z odczynnikiem Schiffa, chlor zaś daje żółto-brunatne zabarwienie, wobec czego obecność tych haloidków nie utrudnia rozpoznawania bromu. Zamiast roztworu Schiffa można używać bibuły szwedzkiej nim nasiąkniętej. Metoda powyższa nadaje się, naturalnie, i do oznaczeń bromków (po utlenieniu ich kwasem chromowym lub t. p.).

**O oddzieleniu kadmu od cynku.** W. D. Treadwell i K. S. Guiterman. (Zeitsch. f. analyt. Chemie 1913, 459). Oddzielenie siarkowodorem należy uskuteczniać w obecności 4-5 normalnego w roztworze kwasu siarkowego; siarkowodór należy wprowadzać do gorącego płynu aż do ostygnięcia. Jeśli ilości kadmu są równe ilościom cynku lub mniejsze od nich, to osad należy rozpuścić w kwasie solnym, odparować z kwasem siarkowym i zadać ponownie siarkowodorem. Wygodniejsze są metody elektrolityczne—rozdział następuje w gorącym roztworze szczawianu (1 g siarczanów metali + 8 g szczawianu potasowego + 2 g szczawianu amonowego + 0,3—0,5 kwasu szczawowego); siła prądu 0,3 A, napięcie zaciskowe 1,4—1,6 V. Małe ilości kadmu wobec znacznych cynku należy elektrolizować na zimno z roztworu kwaśnych siarczanów (5 g  $\text{NaHSO}_4$  à 0,04—0,2 Cd.).

**Oznaczenie wagowe wolframu, chromu, krzemu, niklu, molybdeny i wanadu znajdujących się obok siebie w stali.** S. Zinberg. (Zeitsch. f. anal. Chemie 1913, 529). Metoda Z. umożliwia oznaczenie w jednej próbce wszystkich wspomnianych metali prócz niklu; nikiel oznacza się oddzielnie. Metoda ma znaczenie dla przemysłu stali, gdyż niektóre gatunki stali zawierają jednocześnie wszystkie wspomniane metale, które swą obecnością wpływają na jakość wytworów.

**Oznaczanie drobnych ilości kwasu selenawego.** J. U. Meyer i J. Jannek. Kwas selenawy zadany tiosiarczanem ulega redukcji, przyczem powstaje czerwony koloidalny roztwór selenu. Czulość reakcji zwiększa zakwaszenie. Po wystąpieniu barwnej reakcji kwaśną ciecz należy zubożyć. Jeśli ciecz zachowuje swą barwę, to zawiera ona selen (tiosiarczan tworzy żółty lub żółto-pomarańczowy kwas hydrosiarkawy— $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ —którego sole są bezbarwne). W celu stwierdzenia obecności selenu w stężonym kwasie siarkowym M. wyklucza badaną ciecz z naftą rafinowaną—w obecności selenu nafta zabarwia się od czerwono-brunatno do czarno-brunatno.

**Przyczynek do ilościowego oznaczania cynku i kadmu.** H. Weil. (Zeit. f. anal. Chemie 1913, 549). 25 cm.  $\text{CdSO}_4$  + 10 cm 1%  $\text{ZnSO}_4$  + 10 cm stęż.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  rozcieńczone wodą do 200 cm W. zadaje siarkowodorem, ogrzewa do 70°, przez godzinę pozostawia dla odstania, sączy i osad  $\text{CdS}$  przemycwa. Osad rozpuszczony na gorąco w rozcieńczonym HCl (cieczy 50 cm) miareczkuje roztworem żelazocynku potasowego (wskaźnik: kwas octowy). Przesącz (roztwór soli cynku) zagotowany w celu usunięcia  $\text{H}_2\text{S}$  z BrH, po utlenieniu, miareczkuje również żelazocynkiem (wskaźnik: kwas octowy). Wyniki zupełnie zgodne.

## Prace polaków.

**Badania ilościowe nad absorpcją promieni ultrafioletowych przez niektóre pochodne związków alifatycznych.** J. Bielecki i N. Henri. (C. r. de l'acad. des sciences 1913,



1860). B. i H. badali absorpcję promieni ultrafioletowych przez następujące grupy związków alifatycznych: aminy pierwszorzędne, drugorzędne i trzeciorzędne, dwuaminy, nityle, carbylaminy, aminy, ketoksymy i aldoksymy. Absorpcja molekularna wszystkich badanych ciał zwiększa się, jeśli długość fali światła się zmniejsza. Absorpcja wyższych homologów wszystkich aminów jest większa niż homologów niższych. Aminy trzeciorzędne absorbują znacznie silniej niż drugorzędne, te zaś silniej niż pierwszorzędne. Związki, w których azot jest potrójnie lub pięciokrotnie związany z węglem, absorbują bardzo

słabo. Amidy absorbują podobnie jak odpowiednie kwasy; oxymy silniej niż aminy. to.

O równowadze siarczanu litu z siarczarami potasowców w roztworach wodnych poniżej 100°. C. Spielreinówna. (C. r. de l'acad. des sciences 1913, 46). S., badając rozpuszczalność siarczany litu wobec siarczany sodu, potasu i amonu od 0° do 100° określa tworzące się sole podwójne i oznacza granice ciepła ich egzystencji. to.

## PRZEMYSŁ i HANDEL.

### Wywóz kruszczy z Boliwii w r. 1912.

Podług danych urzędowych wywieziono z Boliwii w roku ub. cyny 3861429 kg. (do Anglii 36618842 kg., do Niemiec 1702682 kg), w cenie mniej więcej 93 milj. marek. Miedzi wywieziono 4707189 kg, z czego do Francji 4597386 kg, do Anglii tylko 68259 kg a do Niemiec wszystkiego 31211 kg; do Belgii 10333 kg. Większa część miedzi pochodzi z kopalni Corococo, eksploatowanych kapitałami francuskimi. Srebra wywieziono 123940 kg, (z czego do Niemiec 90967 kg, do Anglii 32747 kg, do Argentyny 221 i do Francji 5,5 kg), w cenie 6,7 milj. marek. Złota wywieziono 78,3 kg w cenie 220000 marek, a mianowicie wywieziono je do Anglii. Pochodzi ono z kopalni Chuquibambilla.

### Handel zewnętrzny Egiptu w r. 1912.

Ekonomiczny stan Egiptu był w roku ubiegłym z powodu dobrego plonu bawełny w r. 1911 i 1912—zadawalający. W ostatnich miesiącach roku ubiegłego wpłynęła na stan ten niekorzystnie wojna bałkańska i niepewność stosunków politycznych w Europie.

Podług danych urzędowych w roku ubiegłym przywieziono ogółem do Egiptu towarów za 25907759 funt. szterl. (w roku 1911 — za 27227118 funt. szterl.), wywieziono zaś za 34574321 f. szt. (w r. 1911 — za 28598991 f. szt.). Główna część handlu zewnętrznego Egiptu przypada na Anglię (wywieziono do Anglii za 8 milj. f. szt., przywieziono — za 16 milj. f. szt.)

Głównymi produktami przywozu do Egiptu są: cukier kryształ i rafinada (424 tys. f. szt.), nafta (339,8 tys. f. szt.), węgiel (1574,6 tys. f. szt.), nawozy sztuczne (667,9 tys. f. szt.), mydło zwykłe (257,4 tys. f. szt.), wyroby z żelaza i stali (1474,6 tys. f. szt.), barwniki, farby (280,7 tys. f. szt.), przetwory chemiczne, środki lekarskie, perfumerya (1872,1 tys. f. szt.), miedź, brąz, mosiądz, cynk (257,8 tys. f. szt.) itd. Wywieziono zaś do Egiptu w r. 1912 — napojów wysokokowych, napojów, olejów za 36,4 tys. f. szt., farb i barwników za 23,5 tys. f. szt., przetworów chemicznych, środków lekarskich, perfumeryi za 88,4 tys. f. szt. itd.

Wywóz bawełny był o 1/4 większy, niż w roku poprzednim i wynosił 373214 1/2 ton w cenie 27529277 f. szterlingów.

### Przemysł żelazny w Luksemburgu w r. 1912.

Jak widać z dopiero co opublikowanego sprawozdania Izby handlowej luksemburskiej rok ubiegły był bardzo korzystny zarówno pod względem przemysłowym, jak i handlowym.

W 86 kopalniach wydobyto w r. ub. 6533930 t. kruszczy żelaznego wartości 19427500 franków. Wywóz surowca tego zmniejszył się; podczas gdy Belgia w r. 1907 pokrywała jeszcze 55% całkowitego swego zapotrzebowania w Luksemburgu, w roku 1912 sprowadziła już tylko 21,3% zapotrzebowania swego z Luksemburgu. W roku ubiegłym po raz pierwszy przerobiono w Luksemburgu więcej kruszczy, niż go wydobyto z kopalń miejscowych, a mianowicie 7489215 t. Potrzebną ilość kruszczy sprowadzono z Francji, a wraz z rudą manganową z Indii angielskich i Rosji.

W roku sprawozdawczym pracowało 43 hut żelaznych, które w sumie wyprodukowały 2252229 t. surowca, wartości 135788758 franków. Odlewni pracowało 10, jak w roku poprzednim, w którym odlano 20892 t. żelaza w cenie 3046304 franków. Stalowni i walcowni pracowało 6 (w roku poprzednim 5), które wyprodukowały 947184 t. (w roku 1911 — 716193 t), w cenie 125481040 fr. (w roku poprzednim — 89239236 fr.)

### Eksploatacja minerałów w Kanadzie.

Podług sprawozdania departamentu kopalnianego w roku ubiegłym wydobyto w Kanadzie minerałów za 133,1 milj. doll., z czego przypada na metale 61,2 milj. doll., na nie metale zaś 91,9 milj. doll. W roku poprzednim te ostatnie cyfry wynosiły 103,2 i 46,1 milj. doll.

Na szczególną uwagę zasługują produkty następujące: złota wydobyto 608900 uncji (o 28,35 gr.) w cenie 12 1/2 milj. doll.; srebra wydobyto 31,9 milj. uncji w cenie 19,4 milj. doll.; ołowiu wydobyto 17000 t. = 1 1/2 milj. doll.; żelaza — 36300 t. = 451000 doll.; miedzi — 38900 t. = 12,7 milj. doll.; niklu wydobyto 22400 ton w cenie 13,4 milj. doll.; azbestu wydobyto 131000 ton w cenie 2,9 milj. doll.; gipsu — 576000 t, w cenie 1,3 milj. doll.; węgla 14,7 milj. ton w cenie 36,3 milj. doll.; nafty wydobyto 243000 beczek w cenie 345000 doll.; soli — 95 tys. ton w cenie 460 tys. doll.; cementu 7,1 milj. beczek (po 158,76 kg. każda) w cenie 1,7 milj. doll.

Prócz tego z importowanej rudy żelaznej wyprodukowano 978000 t. surowca, w cenie 14,1 milj. doll.

### Handel zewnętrzny południowej Afryki.

Do Afryki południowej przywieziono w r. ub. towarów na ogólną sumę 41524193 f. szterl. (w roku poprzednim 39584777 f. szt.), wywieziono zaś za 65065726 f. szt., z czego na produkcję miejscową przypada 63932419 f. szt., a na wywóz ponowny przywiezionych towarów — 1133307 f. szt.

Z pośród ważniejszych artykułów, przywiezionych do połudn. Afryki, wymienimy tu (cyfry, oznaczają tysiące funtów szterlingów): surowce apteczne 154,7, cyanek sodowy 389,9, wyroby gliniane i porcelanowe (za wyjątkiem rur i fajek) 157,6, mleko skondensowane lub śmietanka 437,1, cukier 264,3, gliceryna do celów technicznych 537,7, sole kwasu azotowego (do celów technicznych) 283,5, oleje smarne mineralne 150,3, parafina 311,4, papier drukowy 194,8, wosk parafinowy i stearynowy 240,3.

Z pośród wywiezionych z Afryki połudn. na wyszczególnienie zasługują (cyfry oznaczają tysiące funtów szterlingów): węgiel 1174, ruda miedziana 448,9, diamenty 9153,3, złoto surowe ze związku 38342,3, złoto z południowej Rodezyi 2626,6, żelazo chromowe 154,6, cyna 246,3, wełna oczyszczona 250,6 itd. Wywiezione towary przeważnie skierowywano do Anglii (za 58,8 milj. f. szt.; do Niemiec wywieziono tylko za 1,7 milj. f. szt., a do St. Zjed. Amer. Półn. za 629 tys. f. szt.

### Handel zewnętrzny Brazylii w r. 1912.

Najważniejsze produkty wywozu z Brazylii osiągnęły w roku ubiegłym cyfry następujące: bawełna 16773942 kg., cu-



kier 4726697 kg, kauczuk 42286679 kg, kakao 30468203 kg, kawa 12080303 worków, tytoń 24705584 kg itd.

Na uwagę zasługuje nadzwyczajne zmniejszenie się wywozu cukru (z 36 milj. kg w roku poprzednim wszystkiego na 4 milj. kg).

### Handel zewnętrzny Siamu w r. 1912.

Handel zewnętrzny Siamu osiągnął w 130-ym r. podług kalendarza siamskiego (od 1/4 1911 do 31/3 1912 r.) cyfrę 157772595 tikałów (1 tikał = około 75 kop.) Notabene cyfra ta dotyczy tylko towaru, idącego przez port Bangkok.

W porównaniu z rokiem poprzednim wywóz z Siamu zmniejszył się, a mianowicie z 108907821 tikałów spadł na 84633613 tikałów. Przywóz zaś wzrósł cokolwiek, z 68,2 milj. tikał. na 73,1 milj. tikał. Spadek wywozu przypisać należy głównie niekorzystnym plonom ryżu. Natomiast inne wytwory krajowe, których kulturze poświęca się coraz więcej uwagi, wywożone są w ilościach wzrastających; do tego rodzaju produktów należy przede wszystkim bawełna, jedwab, farbowane materiały jedwabne, pieprz.

## WIADOMOŚCI DROBNE.

Towarzystwa akcyjne zagraniczne w Państwie Rosyjskim w okresie od 1901 do 1911 r. Dwutygodnik „Torg. i Prom.“ na zasadzie danych urzędowych o zatwierdzonych ustawach towarzystw akcyjnych, zestawiał dane o nowych tow. akc. zagranicznych, dopuszczonych do działalności w Państwie Rosyjskim w dziesięcioleciu od 1901 do 1911 r. Dane te świadczą o przyпыłwie kapitałów zagranicznych.

W okresie omawianym zatwierdzono ustawy 184 towarzystw akcyjnych zagranicznych z łącznym kapitałem zakładowym 267,6 mil. rb., przy czem w ostatnich 2 latach powstała 1/3 ogółu nowych towarzystw, reprezentujące prawie połowę (114 mil. rb.) ogólnej sumy kapitałów zakładowych. W tem samym dziesięcioleciu powstały 1,322 towarzystw akcyjnych krajowych z łącznymi kapitałami 1,4 miliarda rubli.

Z ogólnej cyfry zatwierdzonych 184 towarzystw zagranicznych, 127 rozpoczęło swe czynności w Rosyi z kapitałem 211,8 mil. rubli.

Głównie lokują się kapitały zagraniczne w przemyśle górniczym (65% ogólnej sumy kapitałów zakładowych towarzystw zatwierdzonych, a 78,31% kapitałów towarzystw, które rozpoczęły czynności, następnie w przemyśle metalowym (10,95%) i w urządzeniach miejskich (9,77%).

Najwięcej kapitałów przyпыnęło z Anglii (64,1%), Francyi (18,6%) i Belgii (9,2%), najmniej z Włoch (0,3%) i z Austrii (0,04%). Angielskie i belgijskie towarzystwa powstawały co rok, niemieckie i francuskie z nieznaczniemi przerwami, inne—sporadycznie.

Porównanie liczby towarzystw akcyjnych zagranicznych i krajowych daje dla dziesięciolecia sprawozdawczego następujący obraz:

w roku	Zatwierdzono towarzystw				w o g ó ł e	
	liczba		Suma		towarz.	kapitałów
	krajowych	zagranicznych	towarz.	kapitałów		
			w mil. rb.	w mil. rb.		w mil. rb.
1901	127	106,4	24	30,2	151	136,6
1902	83	68,3	15	17,2	98	85,6
1903	72	42,1	13	10,8	85	53,0
1904	86	91,6	13	16,3	99	111,0
1905	69	73,2	8	7,4	77	80,6
1906	107	85,8	10	20,3	117	106,1
1907	126	162,7	17	28,8	143	191,5
1908	111	113,1	12	8,9	123	122,1
1909	115	92,4	15	13,1	130	105,6
1910	189	245,8	17	33,8	206	279,7
1911	237	276,6	40	80,2	277	356,9
Ogółem	1,322	1,361,5	184	267,6	1,506	1,629,2

Faktycznie rozpoczęło czynności 888 nowych towarzystw akcyjnych z kapitałem łącznym 1,012,572,000 rb. (w czem 766 tow. krajowych i 127 tow. zagranicznych).

**Wywóz rudy manganowej w roku 1912.** Rudy manganowej wywieziono pudów przez porty:

	w Batumie	w Poti
do Austrii . . . . .	635 215	4 004 237
„ Anglii . . . . .	1 763 252	12 063 891
„ Belgii . . . . .	2 353 823	7 532 058
„ Francyi . . . . .	1 248 518	1 351 265
„ Holandyi . . . . .	4 630 329	12 265 942
„ Niemiec . . . . .	2 748 439	310 136
„ Rosyi . . . . .	—	994 000
„ Stan Zjedn. Am. Półn. .	3 227 932	2 360 138
	16 607 508	40 881 667
	za ogólną sumę rubli	
	3 597 466	6 949 713

Wywóz rudy zwiększył się w stosunku do roku ubiegłego o 3915 tys. rubli.

**Przywóz rudy żelaznej z południa Rosyi dla zakładów hutniczych w Królestwie Polskim.** podług danych charkowskiego komitetu dla wywozu paliwa, rudy itp. z południa Rosyi w okresie od 1908 do 1911 roku był następujący:

w 1908 r. —	13,204	tysięcy pudów
„ 1909 „	12 901	„ „
„ 1910 „	13,205	„ „
„ 1911 „	23,545	„ „

W porównaniu z rokiem 1910 i 1909 przywóz rudy rosyjskiej do Królestwa w 1911 r. podniósł się o dużą cyfrę—około 10 mil. pudów.

**Produkcya nafty w Baku** stopniczo się zmniejsza, widzimy to z poniższego zestawienia, obejmującego ostatnie lata. Liczby podane są w milionach pudów:

	1900	1910	1911	1912
Styczeń . . . . .	36,3	41,3	35,3	33,9
Luty . . . . .	35,6	37,4	32,4	31,9
Marzec . . . . .	41,0	41,2	36,2	34,7
Kwiecień . . . . .	39,8	39,9	36,3	33,6
Maj . . . . .	40,6	40,9	27,3	35,7
Czerwiec . . . . .	41,0	39,6	37,4	34,5
Lipiec . . . . .	43,3	43,8	35,9	35,3
Sierpień . . . . .	46,7	43,3	35,7	35,3
Wrzesień . . . . .	43,7	37,3	34,4	33,5
Październik . . . . .	41,8	38,2	35,2	34,5
Listopad . . . . .	39,6	38,8	34,1	33,7
Grudzień . . . . .	40,9	36,5	35,0	42,1
	490,3	478,2	425,2	418,8

**Znaki ochronne w Chinach.** Rządy republikańskie w Chinach zaznaczyły się akcją w kierunku wprowadzenia ochronnych znaków przemysłowych i handlowych. Ponieważ uchwalenie odpowiedniego prawa w najbliższym czasie natrafia na trudności, przeto rząd zezwolił władzom miejscowym udzielać tymczasowych zabezpieczeń znaków ochronnych za bardzo skromną opłatą.

**Przemysł gorzelniczy na Wołyniu.** W № 5-ym „Wiad. Wołyńskiego gubern. ziemstwa“ znajdujemy ciekawe dane o przemyśle gorzelniczym na Wołyniu za rok 1911. W roku sprawozdawczym było na Wołyniu 135 gorzelni, a mianowicie: w pow. Żytomierskim 17, Dubieńskim 15, Zwiąhelskim i Łuckim po 14, Rówieńskim 12, Ostroskim 11, Włodzimierskim 11, Krzemienieckim po 10, Starokonstantynowskim i Owruckim po 9, Zaslawskim i Kowelskim po 7. Wyprodukowały one spirytusu 213 497 tys. stopni. Średnia wytwórczość pojedynczej gorzelni wynosiła 1303 tys. stopni. Jak widzimy z powyższego, gorzelnie rozmieszczone są nierównomiernie, największą ich liczbą przypada na część połud.-zachodnią, i widzimy, iż na Wołyniu przeważa drobny przemysł gorzelniczy.

Rodzaj gorzelni przedstawiony jest ze statystyki za r. 1909



(w którym to roku było 129 fabryk), przeważał typ gospodarczy, mianowicie:

Gorzelní rolniczych . . . . .	118
„ mieszanych . . . . .	8
„ przemysłowych . . . . .	2
„ drożdżowni . . . . .	1

Jeszcze dobitniej ilustruje wykaz przerobionych produktów:

Zboże i ziemniaki przerabiało . .	124 gorz.
„ i melas „ . . . . .	1 „
Zboże, ziemn i melas „ . . . . .	3 „
Zboże—drożdżownia „ . . . . .	1 „

Gorzelnie typu mieszanego znajdują się w żyznej części Wołynia, gdzie cukrownie dostarczają melas. Drożdżownia zaś znajduje się w Żytomierzu.

## WIADOMOŚCI BIEŻĄCE.

**Fabryka cementu.** Obywatel ziemski i cukrownik p. B. I. Chanienko zamierza w majątku swoim, znajdującym się w pow. Bałckim, gub. Podolskiej, w pobliżu stacji Kodyma dr. żel. Połudn.-Zachod., pobudować wielką fabrykę cementu. Badania próbne i analizy marglu, gliny i pokładów wapiennych zostały już ukończone i dały pomyślne wyniki. Czynnione są już starania o przeprowadzenie kolei podjazdowej od stacji Kodyma do miejsca przyszłej cementowni. Będzie to trzecia już cementownia w tych stronach („For“ w Kijowie i „Wołyn“ w Zdołbunowie); dokąd, wobec wielkiego zapotrzebowania, wywołanego przez wzmógłony ruch miejski budowlany, dotychczas przywożono cement przeważnie z Królestwa.

**Fabryka elektrolityczna.** W celu wybudowania pod Moskwą fabryki do rafinowania miedzi i innych metali drogą elektrolityczną, utworzyło się towarzystwo akcyjne z kapitałem rb. 1,200,000, podzielonym na 2100 akcyi 5-rublowych.

**Produkcja krochmalu w Królestwie.** Ze Sprawozdania Centralnego Tow. Rolniczego dowiadujemy się, że w Królestwie Polskiem produkcja roczna krochmalu podniosła się z 650 000 pud. do 1 150 000 pud. W Królestwie znajduje się około 50 fabryk krochmalu, a przewidywać należy znaczne powiększenie tej liczby, wobec zabezpieczenia wywozu krochmalu przez należyte jego zorganizowanie. Tworzy się obecnie związek właścicieli fabryk krochmalu, który będzie się starał uregulować produkcję w stosunku do potrzeby rynków zagranicznych.

**Przywóz bez cła szmat dla papierni.** Minister finansów, na podstawie uwagi do p. 1-go lit. a art. 176 Ustawy Celnej, zatwierdził przepisy o przywozie szmat z zagranicy dla fabryk papieru. Treść tych przepisów jest następująca:

1) przywóz bez cła szmat, oprócz wełnianych, pozwolony jest dla wyrobu papieru i kartonu z warunkiem, że papiernie bezpośrednio zamawiają szmaty z zagranicy; 2) papiernia przedstawia na komorze, do której wysłano szmaty, zaświadczenie inspektora fabrycznego lub gubernialnego mechanika, że fabryka może przerobić zamówioną ilość szmat w czasie, wskazanym w zaświadczeniu; 3) szmaty wydawane są z komory za pobraniem zobowiązania opłaty cła; po przedstawieniu świadectwa inspektora fabrycznego lub mechanika gubernialnego, że szmaty przyszły do fabryki wskazanej przy wysyłce towaru, ustaje moc zobowiązania powyższego; 4) papiernie muszą mieć osobne pomieszczenie dla szmat przywiezionych z zagranicy; 5) szmaty zagraniczne nie mogą być sprzedawane bez opłaty cła; 6) winni niedozwolonej sprzedaży szmat lub zużytkowania ich do innych niż na wyrób papieru celów będą pociągani do odpowiedzialności na zasadzie postanowień, przewidujących nieprawny przywóz bez cła towarów, które opłacać muszą cło przywozowe.

**Fabryka masła kokosowego.** Grono obywateli w Małobądzu pod Będzinem wniosło do gubernatora podanie o pozwolenie założenia fabryki masła kokosowego.

**Na gruntach strzyżowickich petersburskie Tow. przemysłowo-górnictwo** zakupiło koncesję węgla i rudy żelaznej. To samo Towarzystwo na wiosnę r. p. ma przystąpić do otwarcia kopalni węgla, rudy żelaznej i budowy huty żelaznej.

**Fabryka sody.** Z wiosną roku przyszłego rozpocznie się w Wieliczce budowa nowej wielkiej fabryki sody, która będzie poważną placówką w akcyi uprzemysłowienia kraju. Nowa fabryka sody, która powołana jest do wytworzenia konkurencyi światowemu trustowi Solvaya (dotychczas wypowiedziały walkę trustowi jedna fabryka w Anglii i fabryka w Monfalcone pod Tryestem), powstanie kosztem sześciu milionów koron. Gmina m. Wieliczki, rozumiejąc doniosłość tego przedsięwzięcia, oświadczyła gotowość odstąpienia kilkudziesięciu morgów gruntu pod fabrykę na warunkach bardzo dla przedsiębiorstwa korzystnych.

**Rozszerzenie gazowni we Lwowie.** Rada m. Lwowa na posiedzeniu d. 17 b. m. uchwaliła rozszerzyć gazownię miejską kosztem 900000 koron, a mianowicie: zostanie wybudowana druga piecownia, w której wprowadzone będą „plece pionowe“ syst. angielskiego Glower Werta; zostanie wybudowana chłodnia dla 25000 m<sup>3</sup> gazu w ciągu 24 godzin; dalej nastąpi rozszerzenie kotłowni, rurociągów fabrycznych i podwórzowych, łączących nowe urządzenia, urządzenie do wyładowania transportów kolejowych, zwłaszcza węgla. Wszystko to da się dokonać na terytorium dotychczasowem gazowni przy rozszerzeniu na terytorium, należącym do gminy obok rzeźni. Potrzebę rozszerzenia gazowni wskazują liczby. Wobec tego, że przez dostawienie nowych aparatów zyska się zwiększenie produkcji o 5—6 mil. m<sup>3</sup>, przychód zwiększy się o 15000 kor. Wprowadza się ponadto przez ulepszenie aparatów, że produkcja ze względu na oszczędność na materyale, paliwie, robociznie zyska około 37000 kor.

**Przyszła do skutku sprzedaż kopalni nafty „Marya“** w Tustanowicach, będąca własnością p. Bronisława Rappaporta i spółki. Szyb ten, 1240 metrów głęboki, produkuje już od trzech lat i wydał kilka tysięcy cystern ropy. Teraźniejsza produkcja jego wynosi 10 cystern dziennie. Kopalnię nabyła spółka akcyjna dla produktów mineralnych, dawniej D. Fanto w Wiedniu, za cenę 1800000 koron.

**Zarząd cukrowni Gródek** uzyskał zezwolenie na zwiększenie kapitału zakładowego z 600 tys. do 1200 tys. rb.

**Zatwierdzone zostało tow. akcyjne dla budowy i eksploatacji nowej cukrowni p. n. Babino-Tomachowskiej.** Cukrownia ma powstać w bliskości wsi Babin, pow. rowieńskiego, gub. wołyńskiej, w majątku ś. p. Pawła Mogilewskiego. Kapitał zakładowy wynosi 600 tysięcy rubli. Założycielami towarzystwa są: D. P. Pichno, P. Mogilnicka, W. Talberg, W. Szulgin i Aleks. Bilimowicz.

**Nowe źródło ropy naftowej.** Z Drohobycza donoszą do „Gaz. wiecz.“, że w szybie „Sedno“, położonym w Popielach, obok Borysławia, odnaleziono ropę. Ze względu na położenie tego szybu, wysuniętego najdalej w kierunku południowo-wschodnim od linii borysławskiej, natrafienie na źródło ropne jest zdarzeniem wielkiej wagi, naprowadza bowiem na domysł, że linia naftowa obejmuje także i te obszary, o których wątplono już po długotrwałych a kosztownych próbach. Ślad ropy w szybie „Sedno“, bez względu na jej ilość, ma również i to doniosłe znaczenie, że wskazuje w jakim kierunku ciągnie się linia naftowa, będąca przedłużeniem ropodajnych obszarów Tustanowic i Borysławia i skieruje bezwzględnie ruch wiertniczy w tę stronę. „Sedno“ jest własnością firmy: „Montan, Schodnica i Zieleniewski“, ma 1,114 m głębokości, o 6" rurach