

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMU

TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 2.

10 stycznia 1906 r.

Rok VI

O aldehydzie płynnym $C_{10}H_{16}O$ izokamfenilanowym.

Przez Kazimierza Sławińskiego.

Godlewski otrzymał aldehyd płynny przez ogrzanie bromku kamfowego z wodą i tlenkiem ołowiu ¹⁾. Aldehyd ten w obecności wody w temperaturze pokojowej, ulegał utlenianiu na kwas kamfenilanowy z p. top. 66—67°; ponieważ kwas kamfenilanowy powstaje również w tych samych warunkach przez utlenianie aldehydu kamfenilanowego stałego, z p. top. 70°, przeto Godlewski uznał aldehyd płynny za izomeron przypuszczalny przestrzeniowy aldehydu stałego. Ilość aldehydu czystego płynnego, jaką Godlewski otrzymał była bardzo mała i dlatego nie mógł on oznaczyć własności fizycznych aldehydu, ani oznaczyć w nim ilości węgla i wodoru, t. j. wykonać tych niezbędnych oznaczeń, które są konieczne do charakterystyki każdego związku nowego. To też Godlewski, mówiąc o stosunku aldehydu płynnego do stałego, wyraźnie zaznacza swoje wątpliwości co do tego, czy otrzymany przez niego aldehyd jest rzeczywiście izomeronem aldehydu stałego, pisze bowiem: „jeżeli dwa te aldehydy są izomeronami, to w takim razie są one izomeronami przestrzeniowymi ²⁾“.

Badając budowę produktów, powstałych przez działanie kwasu podchloraowego na kamfen, otrzymałem z chlorohydryny glikolu kamfowego również aldehyd płynny ³⁾. Mój aldehyd posiadał zapach nieprzyjemny, stęchły, nie zastygał nawet w temperaturze —20°, wrzał w atmosferze wodoru, pod ciśnieniem 12 mm, w 82—84°, pod ciśn. zwykłym wrzał w temp. 208—210° w tych jednak warunkach ulegał utlenianiu na kwas izokamfenilanowy, posiadał ciężar właściwy $D^{15}_0 = 0,9284$, $D^0_0 = 0,9571$, oznaczenie węgla i wodoru dało wyniki następujące:

C = 78,87% H = 10,66%

Obliczono dla $C_{10}H_{16}O$: C = 78,94% H = 10,53%.

¹⁾ Rozprawa po rosyjsku „O cyklenie i produktach przyłączenia bromu do pinenu i kamfenu“, str. 42. ²⁾ Ibid. str. 47. ³⁾ Bull. Int. De l'Academie des Sciences de Cracovie № 7, 1905 r.



Związek ten, niewątpliwie odpowiadający wzorowi $C_{10}H_{16}O$, wykazał następujące własności chemiczne: z roztworem siarczynu kwaśnego sodowego tworzył połączenie krystaliczne, roztwór fuksyny, odbarwiony zapomocą kwasu siarkawego, zabarwiał na fioletowo, utleniał się bardzo łatwo, bez względu jednak na to, w jakich warunkach odbywało się utlenianie, czy w temperaturze pokojowej, czy też w wyższej, zawsze powstawał kwas z p. top. 118° .

Oznaczenie węgla i wodoru dało wyniki następujące:

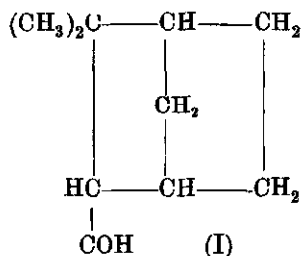
$$C = 71,43\%, \quad H = 9,52\%$$

$$\text{Obliczono dla } C_{10}H_{16}O_2 \quad C = 61,22\%, \quad H = 9,63\%.$$

Wyniki oznaczenia wskazują, że kwasowi z p. top. 118° odpowiada wzór $C_{10}H_{16}O_2$ i przeto uważać go musimy za kwas izokamfenilanowy.

Wszystkie własności chemiczne produktu ze wzorem $C_{10}H_{16}O$ zmuszają uznać go za związek o charakterze aldehydowym, który uważać należy za izomeron aldehydu kamfenilanowego. Dla odróżnienia aldehydu stałego kamfenilanowego, aldehyd płynny o wzorze $C_{10}H_{16}O$ nazywać będą izokamfenilanowym.

Pomimo tego, że z otrzymanego przeze mnie aldehydu płynnego zawsze powstawał kwas izokamfenilanowy, a Godlewski ze swgo aldehydu płynnego otrzymał kwas kamfenilanowy, uważam obadwa te aldehydy za identyczne, ponieważ powstawanie dwu tych kwasów nie może być uważane za dostateczny dowód różnorodności aldehydów, wiadomo bowiem, że i z aldehydu stałego dwa te kwasy powstają. Wprawdzie Bredt i Jagielki¹⁾ uzależniają powstawanie dwu tych izomeronów od warunków, w jakich odbywa się utlenianie aldehydu stałego, jednak wyniki otrzymane przez innych badaczy nie zawsze są zgodne z wynikami, otrzymanymi przez Bredta i Jagielkiego. Zienkowski²⁾, bez względu na warunki, w jakich utleniał aldehyd stały, zawsze otrzymywał kwas izokamfenilanowy, a więc ustalone przez Bredta i Jagielkiego warunki, które mają nadawać ten lub inny kierunek reakcyi, musimy uznać za niedokładne i może ustalić ich się nie da, ponieważ widocznie nieuchwytnie nawet dla badaczy przyczyny mogą wywoływać zmianę kierunku reakcyi, co znów świadczyłoby o niezwyklej łatwości izomeryzacyjnej aldehydu kamfenilanowego. Jeżeli aldehyd izokamfenilanowy jest rzeczywiście tym przestrzeniowym izomerem aldehydu kamfenilanowego, który odpowiada kwasowi izokamfenilanowemu, to oczywiście łatwość izomeryzacji powinna być jego udziałem. To też otrzymanie przez Godlewskiego kwasu kamfenilanowego z aldehydu izokamfenilanowego w tych warunkach, w których ja otrzymałem kwas izokamfenilanowy,



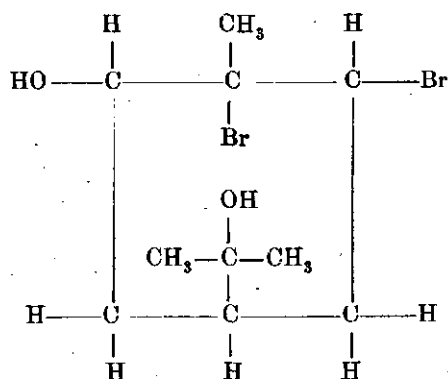
¹⁾ Lieb. Annal. 310, str. 122—127. ²⁾ Rozprawa po niemiecku, Göttingen 1905 r. Beiträge zur Camphenfrage, str. 54—56.



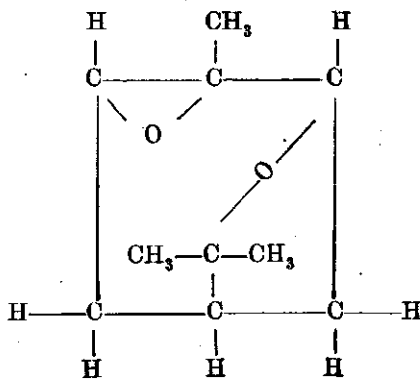
stwierdza tylko słuszność mojego przypuszczenia co do budowy płynnego aldehydu, przyczyna zaś warunkująca łatwość i zomeryzacji obudwu aldehydów leży bezsprzecznie w układzie ich cząsteczek (I). Ustaliwszy, że aldehyd płynny jest izomeronem przestrzeniowym aldehydu kamfenilanowego stałego i że aldehydy otrzymane przez Godlewskiego i przeze mnie są identyczne, chciałbym odpowiedzieć na pytanie, dlaczego Godlewski i ja otrzymaliśmy inny izomeron niż Wagner, Majewski, Bredt, Jagielki i Zienkowski, którzy zawsze otrzymywali aldehyd stały.

Różnica w otrzymywaniu dwu tych izomerów polegała na tem, że aldehyd kamfenilanowy powstaje, bądź jako bezpośredni produkt utleniania kamfenu w środowisku kwaśnem, bądź pośrednio przez odłączenie wody z glikolu kamfenowego, izokamfenilanowy zaś—z chlorowcowych pochodnych kamfenu. Taka różnica w otrzymywaniu jest zupełnie dostateczna do wywołania zjawiska izomerii przestrzeniowej. Znane są np. dwa izomery glikolów pinolowych. Jeden izomeron o p. top. 125° został otrzymany przez Wallacha z bromku pinolowego zapomocą metody Wurtza ¹⁾; drugi izomeron o p. top. 129° otrzymałem, utleniając pinol 1:3 roztworem nadmanganianu potasowego (metoda Wagnera ²⁾).

Rodzaj izomerii dwu tych glikolów został bardzo zwięźle wytłumaczony przez Wagnera ³⁾, na zasadzie następujących rozumowań: warunki powstawania sobrerolu z pinolu wskazują, że grupy wodorotlenowe w sobrerolu są w położeniu cis, z bromku zaś sobrerolu Wallach otrzymał bezwodnik glikolu pinolowego $C_{10}H_{16}O_2$, który z łatwością pod działaniem kwasów mineralnych, tworzy glikol pinolowy o p. top. 125° ⁴⁾, t. j. taki sam jaki otrzymany został przez Wallacha. Powstanie bezwodnika glikolu pinolowego z bromku sobrerolu jest możliwe tylko wtedy, jeżeli atomy bromu i grupy wodorotlenowe będą leżały po jednej stronie pierścienia t. j. w położeniu cis, a więc glikol o punkcie top. 125° otrzymany z bromku pinolowego należy uważać za izomeron cis, glikol zaś otrzymany przez utlenienie pinolu nadmanganianem za cis- trans-izomeron:



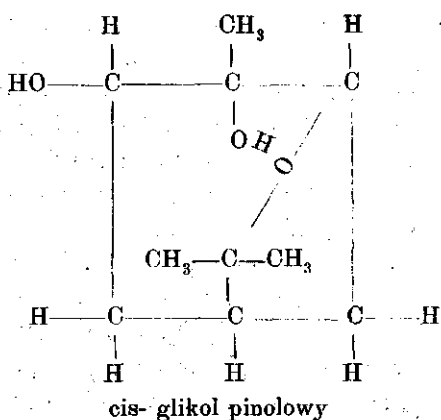
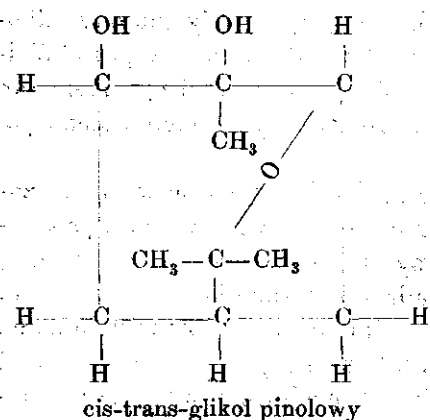
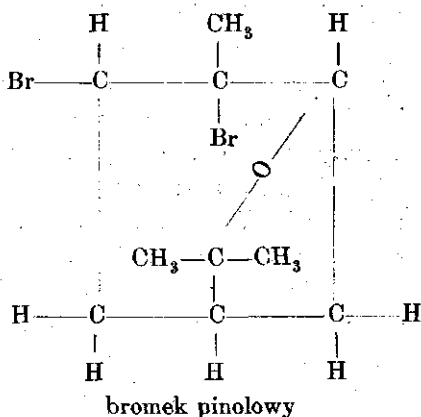
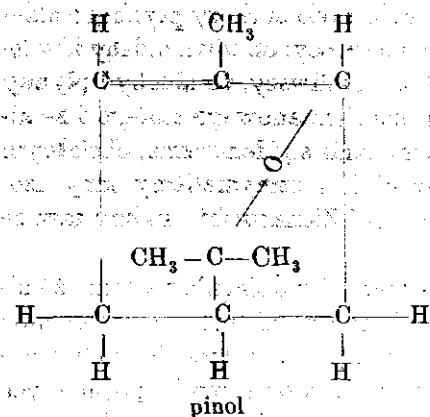
Bromek sobrerolu



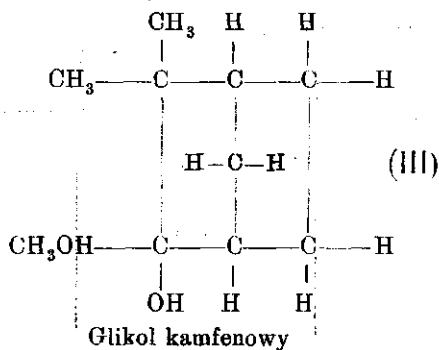
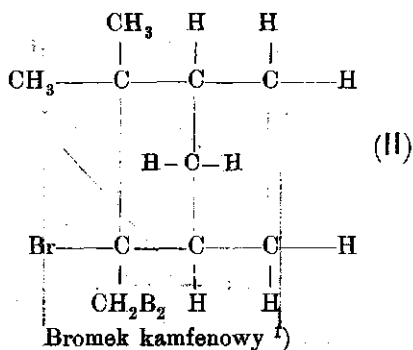
Bezwodnik glikolu pinolowego

¹⁾ Lieb. An. 259, 311. ²⁾ Ber. Ber. 27, 1644. ³⁾ B. B. 32. 2068. ⁴⁾ L. An. 291, 355.





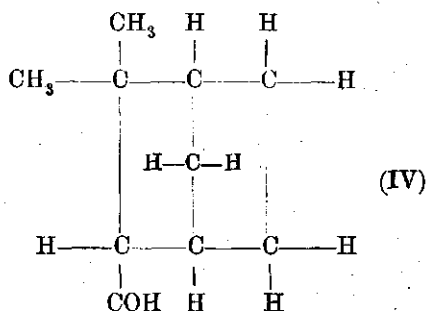
Na przykładzie glikolów pinolowych widzimy, że ze związków nienasyconych o budowie pierścieniowej, posiadających budowę niesymetryczną, mogą powstawać izomerony przestrzenne, zależnie od tego, które z dwu wią-



¹⁾ Wzory przestrzenne bromku i glikolu kamfenowego nie są ustalone, ponieważ nie znamy reakcji, która odbywałaby się kosztem atomów, stanowiących części tych związków i w ten sposób oznaczała rozmieszczenie atomów bromu lub grup wodorotlenowych, jak to określić mogliśmy w glikolach pinolowych.

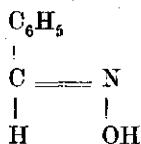


zań, stanowiących wiązanie etylenowe, zostanie rozerwane. Jeżeli to, cośmy powiedzieli wyżej, zastosujemy do pochodnych kamfenowych, to wzory bromku kamfenowego, glikolu kamfenowego i aldehydów kamfenilanowych powinny być następujące (II, III, IV, V):

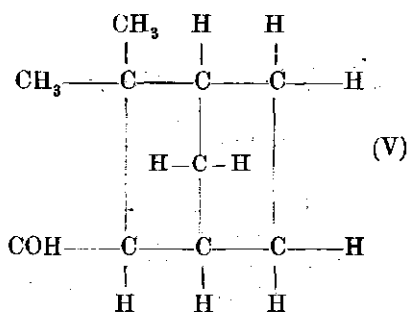


(IV)

Aldehyd izokamfenilanowy

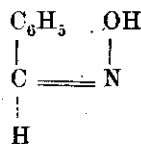


syn



(V)

Aldehyd kamfenilanowy



anty

Oksymy aldehydu benzoesowego.

Jakkolwiek przyczyny, którym zawdzięczamy powstawanie dwu glikolów pinolowych i dwu aldehydów kamfenilanowych, są te same, trwałość jednak otrzymanych na tej drodze izomeronów jest bardzo różna. Izomerony glikolów pinolowych są trwałe, aldehydy zaś o wzorze $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ i otrzymane z nich kwas kamfenilanowy łatwo ulegają izomeryzacji i są nietrwałością raczej przypominają izomerony przestrzeniowe aldoksymów, które, jak wiadomo, znane są w dwu odmianach, syn i anty, i z łatwością przechodzą jedno w drugie. Podobieństwo, jakie wykazują izomerony przestrzeniowe aldehydów kamfenilanowych i oksymów nie jest prawdopodobnie przypadkowym, lecz warunkuje się pewnem podobieństwem w układzie cząsteczek dwu tych tak różnych związków.

Na przykładzie aldehydów kamfenilanowych widzimy, że zapomocą wzorów przestrzeniowych zdołaliśmy objaśnić nawet pozornie sprzeczne wyniki doświadczalne. Takich pozornie sprzecznych wyników ostatnie lata dostarczyły bardzo wiele, wszystkie jednak te sprzeczności dały się pomieścić w ramach teorii budowy, która od czasu do czasu musi tylko ulegać pewnym uzupełnieniom.

Jest to rzeczą zupełnie zrozumiałą, ponieważ teoria budowy ma za zadanie wytłumaczyć zapomocą symboli każdą funkcję chemiczną, uzależniając ją od układu cząsteczek, przeto w miarę poznawania funkcji różnych grup teorii budowy ulega ciągłej ewolucji i nie podobna zgodzić się ze zdaniem



niektórych chemików, którzy chemię organiczną uważają za dział chemii zupełnie zbadany pod względem teoretycznym i posiadającą tylko znaczenie nauki pomocniczej dla różnych gałęzi chemii stosowanej.

O zastosowaniu azotu powietrznego.

(Dok.)

Według A. Neuburgeta.

4) Otrzymywanie tlenków azotu i ich pochodnych (kwasu azotowego i azotawego). Już w 1784 r. Cavendish zauważył tworzenie się kwasu azotowego w powietrzu, przez które przesakiwała iskra maszyny elektrycznej. Puszczając iskry elektryczne przez mieszaninę 3 objętości tlenu i 7 objętości azotu, Cavendish otrzymał w dalszym ciągu swych badań nieco większe ilości kwasu azotowego, naturalnie obok kwasu azotawego, którego jednak ówczesnymi środkami nie można było wykryć. Analogiczne doświadczenia i z podobnym skutkiem wykonał następnie Davy, umieszczając w takiej samej mieszaninie gazów drut platynowy, rozpalony do wysokiej temperatury zapomocą prądu elektrycznego. Reakcyę tworzenia się kwasu azotowego z azotu powietrza Böttger zbadał bardziej szczegółowo, używając poraz pierwszy do swych badań przyrządu indukcyjnego. Böttgerowi chodziło głównie o wyświeetlenie okoliczności, sprzyjających tworzeniu się kwasu azotawego i podazotawego i wyjaśnienie roli, jaką w danej reakcyi odgrywa ozon, który, zdaniem tego badacza, w tych warunkach powinien powstawać. Od tego czasu rozpoczęły się pilne i szczegółowe badania nad reakcyą utleniania azotu powietrza; w badaniach tych jednak zauważyć można dość dużo sprzeczności, których jeszcze dotychczas nie usunięto. Sprzeczności te są tak poważne, że jeszcze w obecnej chwili trudno jest orzec kategorycznie, czy w łączeniu się azotu z tlenem pod wpływem wyładowań elektrycznych należy upatrywać proces termiczny, czy też elektryczny, czy może proces mieszany, odbywający się z udziałem czynników cieplnych i elektrycznych. Podobnie nie udało się usunąć z tego procesu pewnych stron ujemnych, głównie zaś nie można zapobiedz tworzeniu się kwasu azotawego, którego ilość wynosi 50% ilości otrzymywanej mieszaniny kwasów. Pierwszą myśl technicznego wyzyskania powyższej reakcyi utlenienia azotu powietrza w celu otrzymywania kwasu azotowego na dużą skalę rzuciła kobieta—pani Lefebre w Paryżu, biorąc w r. 1859 w Anglii, patent, zatytułowany: Manufacture of Nitric Acid. Aparat, w którym pani Lefebre proponowała wykonanie reakcyi utleniania azotu na kwas azotowy, jest pierwowzorem wszystkich późniejszych przyrządów, przeznaczonych do tego samego celu i patentowanych w różnych krajach przez cały szereg nowych badaczy. Przyrząd ten składa się ze szklanego balonu z czterema otworami: przez dwa z nich przechodzą elektrody kończące się drutami platynowymi, przez trzeci wchodzi powietrze, wreszcie przez czwarty otwór produkty reakcyi dostają się do wody. Elektrody łączy się z przyrządem indukcyjnym. Pani Lefebre zauważyła także, że wydajność kwasu znacznie wzrasta, jeżeli do powietrza domieszkamy tlen, dlatego też w patencie przewidziała urządzenie specjalnego przyrządu, który miał elektryzować wodę i zasilać tlenem prąd powietrza, skierowany do balonu z elektrodami. Nie ulega najmniejszej wątpliwości, że przyrząd, skonstruowany przez p. Lefebre, nadawał się w zupełności do technicznego otrzymywania kwasu azotowego, również niewątpliwie jest to, że pod wielu względami stoi on wyżej od przyrządów, podawanych dziś do opatentowania. Co do tego, czy sposób, opracowany przez panią Lefebre, był kiedykolwiek stosowany na szerszą ska-



łę, brak wszelkich wskazówek w literaturze. Jeżeli w samej rzeczy zabiegi p. Lefebre nie zostały uwieńczone pomyślnym skutkiem, to przyczyny tego należy chyba szukać w skromnym zasobie środków, jakimi rozporządzała ówczesna elektrotechnika.

Dopiero w 23 lata po próbach p. Lefebre to samo zadanie zużytkowania azotu z powietrza do fabrykacji kwasu azotowego podjął Prim. Dzięki badaniom Prima ustalono, że do podniesienia wydajności przyczynia się w znacznym stopniu ciśnienie, pod jakim znajduje się powietrze, obecność większej ilości tlenu i obecność pary wodnej. Prim zastosował w swej metodzie i wyładowania zapomocą iskier i ciche wyładowania. Przyrząd indukcyjny zasilał on poraż pierwszy prądem z dynamomaszyny.

W przeciwieństwie do metody p. Lefebre, która poddawała powietrze działaniu iskry elektrycznej, i w przeciwieństwie do sposobu Prima, stosującego jednocześnie działanie iskry i cichego wyładowania, firma Siemens i Halske wypracowała metodę otrzymywania kwasu azotowego z powietrza z udziałem wyłącznie tylko cichych wyładowań. Wydajność, zdaniem autorów tej metody, nabiera wartości praktycznej tylko wówczas, gdy powietrze zawiera pewną ilość amoniaku (od $\frac{1}{100}$ do $\frac{2}{100}$ objętości na 1 objętość powietrza). Nadmiar amoniaku nie szkodzi bynajmniej.

Oprócz wymienionych sposobów wyładowywania elektryczności istnieje jeszcze wyładowanie zapomocą łuku Volty. Tego rodzaju wyładowanie zastosował Mac Dougall w celu otrzymywania kwasu azotowego z powietrza. Zdaje się, że ten sposób fabrykacji kwasu azotowego w obecnym stanie techniki w tej dziedzinie ma największe widoki powodzenia. Przyrząd Mac Dougalla składa się z jednego lub kilku naczyń kamiennych (sztajngutowych). Prądu dostarczają dynamomaszyny, a transformatory zmieniają go na prąd o wysokim napięciu. Naczynia, w których ma się odbywać reakcja, są połączone rurą ze zbiornikami powietrza, do którego dodaje się pewna ilość tlenu, i z wieżami kondensacyjnymi, w których para wodna pochłania tworzące się tlenki azotu. Aby uniknąć konieczności stężania roztworów otrzymanych kwasów, roztwory te puszcza się kilkakrotnie przez wieże kondensacyjne w celu zupełnego ich nasycenia tlenkami azotu. Dla całkowitego zakładu Mac Dougall zaproponował urządzenie baterii z 500 naczyń, w których ma się odbywać działanie łuku Volty na powietrze. Jako źródło prądu wskazał ten wynalazca maszynę o prądzie zmiennym, wytwarzającą prąd o 50 okresach i napięciu 7500 wolt; długość łuku Volty wynosi wówczas 38 do 50 mm. Mac Dougall otrzymywał w tych warunkach 25 g kwasu azotowego na godzinę i na konia parowego. Kwas ten zawiera jednak prawie połowę kwasu azotowego.

W dalszym ciągu usiłowano otrzymywać kwas azotowy przez elektrolizę powietrza, rozpuszczonego pod ciśnieniem w elektrolicie, np. w wodzie, zaprawionej kwasem siarkowym lub wodzianem sodowym. Przyrząd, przeznaczony do takiej elektrolizy i opatentowany swego czasu przez Cohna i Geisenbergera, składa się z szeregu szczelnie zamkniętych naczyń, wytrzymujących ciśnienie kilku atmosfer. Elektrody mają postać poziomo ustawionych płyt żelaznych, ponacinanych od dołu i zaopatrzonych w małe otwory; brzegi tych płyt są trochę pozaginane ku dołowi. Wogóle całe urządzenie ma na celu zmuszenie gazów do odbywania możliwie długiej drogi pod wodą. Prostopadle do płyt umocowany jest przewód, doprowadzający prąd. Naczynia połączone są ze sobą rurami w ten sposób, że powietrze, wydostające się z jednego naczynia, udaje się do drugiego, stąd do trzeciego i t. d. Rury, doprowadzające powietrze, przechodzą przez elektrody i kończą się pod wodą. W literaturze technicznej brak dotychczas danych co do rezultatów, jakie można było osiągnąć podczas stosowania powyższej metody na dużą skalę.

Pierwszem towarzystwem, które rozpoczęło fabrykację kwasu azotowego z powietrza, była Atmospheric Products Company nad wodospadem Niagary. Towarzystwo to rozporządzało kapitałem zakładowym, wynoszącym milion dolarów i posiadało



w swym składzie pierwszorzędne siły chemiczne. Pomimo to wszystko fabryki zamknięto w krótkim czasie, ponieważ poruszenie niektórych przyrządów wymagało za dużo siły. W trakcie tych prób poczyniono niektóre spostrzeżenia doniosłego praktycznego znaczenia. Powietrze, zmieszane z tlenem, musi płynąć dość szybko przez przyrządy w przeciwnym bowiem razie tworzące się produkty ulegają natychmiastowemu rozkładowi, a temperatura podnosi się powyżej 80° , co wpływa też ujemnie na przebieg fabrykacji. Jednocześnie zauważono, że jeżeli synteza tlenków azotu ma się odbywać w naczyniach metalowych, to reagujące gazy należy suszyć możliwie starannie, aby w naczyniach tych nie pozostawał kwas azotowy, który mógłby w sposób niszczący działać na materiał metalowy; w celu zaś zabezpieczenia tego ostatniego od zniszczenia powinno się go powlekać warstwą asfaltu. Tak czy inaczej, nawet po wprowadzeniu różnych ulepszeń, towarzystwo, które początkowo obiecywało wytwarzać taką ilość kwasu azotowego, która mogłaby całkowicie zaspokoić zapotrzebowanie w Ameryce, musiało zakłady zwinąć, gdyż nie było w stanie konkurować z kwasem azotowym, fabrykowanym z saletry.

Mniej więcej w tym samym czasie we Fryburgu w Szwajcarii wybudowano zakłady próbne w celu przekonania się o technicznej wartości wynalazku Kowalskiego i Mościckiego, którzy jeszcze w r. 1899 zauważyli, że wydajność kwasu azotowego znacznie wzrasta, jeżeli powiększymy ilość okresów prądu, wytwarzającego łuk Volty w przyrządach, wypełnionych mieszaniną powietrza i tlenu. Według danych tych autorów siłą prądu 0,2 amp. można otrzymać 73,5 g kwasu azotowego na każdy kilowat i godzinę; jeżeli ilość okresów prądu wynosi 5000—6000; podczas gdy według metody Mac Dougalla o takiej samej sile prądu na kilowat i godzinę powstaje tylko 33,6 g kwasu azotowego. Wysokie napięcie sprzyja też pomyślnemu przebiegowi reakcji; podczas prób napięcie podnoszono zapomocą transformatorów do 75 000 volt. Ponieważ jednak do fabrykacji kwasu azotowego według tej metody, jak zresztą i do innych sposobów, potrzeba mieć czysty tlen, więc do ceny otrzymywanego kwasu należy doliczyć jeszcze cenę użytego tlenu, licząc średnio 10 fenigów za litr. Z tego względu v. Lepel zwraca słusznie uwagę, że rozwój fabrykacji kwasu azotowego z powietrza jest ściśle zależny od postępów tej gałęzi przemysłu chemicznego, która ma na celu wytworzenie taniego tlenu. W tym kierunku rozpoczęto już próby w Anglii na szerszą skalę.

W nieco odmienny sposób starali się podnieść wydajność kwasu azotowego, otrzymywanego przez działanie łuku Volty na powietrze, Birkeland i Eyde w Chrystyanii. Inowacja, jaką wprowadzili ci badacze, polega na wyzyskaniu znanego wpływu magnesu na łuk Volty. Jeżeli w pobliżu łuku Volty umieścimy magnes, to łuk początkowo się odchyli, wydłużać, przez co wzrośnie opór i zmniejszy się siła prądu, wreszcie łuk się przerwie, lecz zaraz zjawi się w pierwotnej formie, zacznie się znowu wydłużać, przerwie się i t. d. Puszczając prąd zmienny przez elektromagnes, a zapomocą stałego wytwarzając łuk Volty, lub odwrotnie, można spowodować ciągle zjawianie się i przerywanie łuku, połączone z odchyłaniem się to w tę, to w drugą stronę. Przez naczynia, w których odbywają się powyższe zmiany w łuku Volty płynie powietrze, zamieniając się częściowo na tlenki azotu. Zdaniem autorów w tych warunkach można otrzymywać 900 kg kwasu azotowego na kilowat i godzinę, licząc jedynie energię, niezbędną do wytworzenia łuku. Kwas azotowy, fabrykowany według metody Birkelanda i Eydego, zawiera sporo kwasu azotowego i nie nadaje się wskutek tego do celów wyrobu materiałów wybuchowych; jeżeli zaś do kosztów jego fabrykacji doliczymy koszty przerobu kwasu azotowego na azotowy, to jeszcze wielkie pytanie, czy metoda norweska może przyjąć się w technice.

Ponieważ, jak to już niejednokrotnie zaznaczyliśmy, obok kwasu azotowego powstaje i azotawy, więc przedsięwzięto też próby otrzymywania czystego kwasu azota-



wego. W tym celu Helbich poddał elektrolizie zapomocą prądu zmiennego skroplone powietrze i otrzymał bezwodnik kwasu azotowego w postaci niebieskawego proszku o punkcie topnienia -110° . Technicznego zastosowania próba ta nie znalazła, pod względem naukowym jest ona natomiast bardzo ciekawa. Co zaś dotyczy dalszego opracowywania sposobów otrzymywania kwasu azotowego z powietrza, to na uwagę zasługują dwa patenty amerykańskie: Wernera i Mitchella. Werner proponuje puszczać powietrze pod ciśnieniem wzdłuż łuku Volty w ten sposób, aby w chwili zetknięcia się powietrza z płomieniami następowało rozprężenie. Sposób Mitchella ma głównie na celu zaoszczędzenie energii elektrycznej i polega na tem, że pompa, dostarczająca ściśnione powietrze do łuku Volty, działa synchronicznie z samym łukiem. W chwili, gdy pompa wciąga powietrze, prąd automatycznie się przerywa, łuk gaśnie; kiedy zaś pompa wydaje powietrze, w tej chwili łuk się rozpala.

Pozostaje nam jeszcze w kilku słowach opisać sposoby, nie dotyczące wprowadzenia bezpośrednio syntezy kwasu azotowego z powietrza, lecz mające na celu wytworzenie tego kwasu z innych produktów, które można otrzymać z azotu powietrza. Przedewszystkiem chodzi tu o utlenienie amoniaku. Już Kuhlmann znalazł, że przez puszczenie amoniaku i powietrza przez rurę, zawierającą platynę gąbczastą i ogrzaną do temperatury 308° , można otrzymać kwas azotowy i podazotowy. Zupełnie tak samo działają drobno sproszkowana miedź i nikiel. W podobny sposób z zastosowaniem katalizatorów, jak platyna, iryd, rod, pallad, a także pewne tlenki metaliczne, udało się Ostwaldowi zamieniać amoniak na kwas azotowy. Wreszcie Marston podaje sposób, podobny do wyżej wymienionych. W celu otrzymania tlenków azotu puszcza on powietrze, wodór, lub powietrze i związki, zawierające azot, przez rury i retorty, wypełnione łatwo utleniającymi się substancjami ogrzane do wysokiej temperatury.

Zapoznawszy się z badaniami, mającymi na celu jedynie praktyczne wyzyskanie reakcji utlenienia azotu zapomocą wyładowań elektrycznych, należy jeszcze zwrócić uwagę na prace czysto naukowe, dążące do wyświetlenia istoty samego procesu i zależności jego przebiegu od warunków zewnętrznych. Tu jednak trzeba zaznaczyć na samym wstępie, że pomimo licznych badań dalecy jesteśmy od dokładnego poznania reakcji utlenienia azotu powietrza. Przedewszystkiem, jak o tem mówiliśmy już wcześniej nie można po dziś dzień powiedzieć, czy mamy tu do czynienia z procesem czysto termicznym, czy wyłącznie elektrycznym, czy też procesem mieszanym. Muthmann i Hofer upatrują tu proces termiczny, Lepel twierdzi, że główną rolę odgrywa w nim energia elektryczna. Na korzyść przypuszczenia Muthmanna i Hofera przemawia doświadczenie Bunsena, wykonane jeszcze w r. 1857, w którym podczas wybuchu mieszaniny powietrza i gazu piorunującego udało się stwierdzić powstawanie kwasu azotowego. Następnie Pauling opatentował sposób, według którego można otrzymać tlenki azotu, jeżeli mieszaninę powietrza i pary wodnej wystawimy na działanie bardzo wysokiej temperatury, w której zachodzi dysocjacja pary wodnej; wówczas powstają tlenki azotu.

Z drugiej znowu strony można twierdzić, że pod wpływem prądu elektrycznego odbywa się jonizacja gazów (tlenu i azotu), które wskutek tego nabierają większej zdolności do łączenia się.

Jeżeli jednak pomimo całej prostoty samej reakcji utlenienia azotu, o procesie tym wiemy tak mało, to przyczyny tego należy szukać przedewszystkiem w nieuchwytności warunków, w jakich on zachodzi i w trudności pomiarów doświadczalnych. Pominawszy już drobniejsze szczegóły, nie jesteśmy w stanie oznaczyć dokładnie dwu tak ważnych czynników, jak temperatura łuku Volty i częstość zmian okresów prądu. Dość powiedzieć, że dane, przytaczane przez licznych autorów i dotyczące temperatury łuku, wahają się w granicach od 6000° (Dewar) do 3480° (Muthmann i Hofer). Wskutek tej niemożności dokładnego scharakteryzowania warunków reakcji istnieje



mnóstwo sprzeczności we wnioskach, wysnuwanych przez różnych autorów. Jedni twierdzą np., że niezbędnymi do pomyślnego przebiegu reakcji są: możliwie najkrótsze działanie płomienia na powietrze, odprowadzanie powstających tlenków w pobliżu łuku, staranne regulowanie dopływu powietrza, krótki płomień i obecność pary wodnej. Tak formują swe wnioski Lepel, Muthmann i Hofer. Inni znowu są odmiennego zdania, co do niektórych z wymienionych produktów. Fichtner dowodzi, że obecność pary wodnej nie odgrywa najmniejszej roli i że wydajność wzrasta w miarę wydłużania się łuku. Tego samego bronią w swych dowodzeniach Birkeland, Kowalski i Mościcki.

Przykładów takich sprzeczności możnaby przytoczyć całe mnóstwo, niema jednak żadnej potrzeby tego, gdyż każdy łatwo zrozumie, że są one konieczną konsekwencją braku dokładnych pomiarów. Bardzo prawdopodobnie sprzeczność ta jest często pozorna, lub też autorowie dochodzą do odmiennych, wręcz sobie przeciwnych wniosków, dlatego że pracują nie w jednakowych warunkach, lecz różnicy tej uchwycić i uwzględnić nie są w stanie.

A jednak pomimo tych wszystkich niewypełnionych jeszcze luk w badaniu reakcji utlenienia azotu powietrznego, możemy już dziś śmiało patrzeć w przyszłość, nie bojąc się bynajmniej wyczerpania zapasów saletry chilijskiej, które prędzej czy później nastąpić musi. Nauka i technika wspólnymi siłami wypracują do tego czasu cały szereg metod i sposobów fabrycznych, dzięki którym będziemy mogli ten dotychczas zupełnie bierny azot ujarzmić, zmusić do wiązania się z innymi ciałami i w odmiennej postaci oddać go na usługi ludzkości. Już z obecnego stanu kwestyi zużytkowania azotu powietrznego widać najdokładniej, że dziś otrzymywanie kwasu azotowego lub innych związków azotowych jest tylko kwestyą takiej lub innej ceny energii elektrycznej. Istnieją więc przeszkody natury raczej ekonomicznej, a nie chemicznej. Ze zmianą warunków zmieniać się będzie naturalnie i stan kwestyi zastosowania azotu powietrza do wytwarzania związków azotowych. Nie należy też zapominać, że i strona chemiczna tej kwestyi w miarę postępu nowych badań przybierać będzie nowe postaci, bo przecież wszystko to co dotychczas wiedza i technika w tak krótkim czasie zdziałały, stanowi zaledwie początkowe stadium w dążeniu do zupełnego ujarzmięcia azotu.

Fr. Zn.

• Nowe zastosowanie czerni dwufenylowej.

Niepospolite zalety czerni dwufenylowej były zaznaczone niejednokrotnie w „Chemiku Polskim“. W ostatniej dobie usunięta została przeszkoda do szerszego jej zastosowania, którą była cena niepomrotnie wysoka zasady dwufenylowej, przez szczęśliwie pomyślaną mieszaninę czerni dwufenylowej z czernią anilinową. Obniża ona znacznie koszt farby drukarskiej.

Jak zaświadcza p. M. Richard w pracy swej, pomieszczonej na czele grudniowego zeszytu pisma kolorystycznego¹⁾, pomysł powyższy pochodzi od p. L. Blocha, który na parę lat przed pojawieniem się produktu hoechsteńskiego, t. j. oleju dwufenylowego, stosował przytoczoną mieszaninę dwu czerni. Hoechsteński olej dwufenylowy jest, jak wiadomo, roztworem zasady dwufenylowej w anilinie—w równych częściach wagowych.

Autor pracy wspomnianej zapewnia, że stosując od roku przepisy własne, oparte na mieszaninie obu nasad, nie spotyka żadnych trudności. Barwy czarne uzyskane

¹⁾ Revue génér. d. Mat. Color. 1905, str. 345—6.



przez niego na tkaninie zarówno białej, jak zaprawionej naftolem, są bez zarzutu: posiadają pierwszorzędne zalety czerni dwufenylowej, polegające na tem, że nie nadwężają włókna i nie zielenieją, a żywocią swoją nawet górują nad barwą otrzymaną zapomocą samej zasady dwufenylowej, — zwłaszcza, gdy stosujemy mieszaninę na tkaninie naftolowanej.

Zadziwiające te wyniki daje mieszanina złożona z 1 cm^3 zasady dwufenylowej z 3 cm^3 aniliny.

Na tkaninie białej p. Richard drukuje farbą następującą: 40 g oleju dwufenylowego, 40 cm^3 kw. octowego, 10 cm^3 kw. mlecznego, 8 cm^3 kw. solnego 18° Bé, 20 g soli anilinowej, 30 g chloranu sodu, 100 cm^3 wody, 10 g żółtego żelazocyanku potasu, 5 g czerwonego żelazicyanku, 100 cm^3 wody, 15 cm^3 chlorku glinowego 25° i 622 g zagęszczalnika z krochmalu i adragantu.

Po druku przepuszczamy tkaninę przez kocieł Mathera i Platta, pierzemy i mydlimy.

Nie szkodzi jednak tej czerni mieszanej i długotrwałe parowanie, wymagane np. dla czerwieni alizarynowej, wydrukowanej obok czerni, co za tem idzie, że czerń przytoczona może być stosowana do druku na koszule („chemise“), atoli z zastrzeżeniem, ażeby do powyższej nie dopuszczać na miejsce żelazocyanków innych środków utleniających, takich, jak siarczek miedziawy, sole wanadu lub ceru.

Osobliwe to zapobieganie od ujemnego wpływu czerni anilinowej na moc włókna, — za pomocą wyżej przytoczonej stosunkowo małej ilości zasady dwufenylowej — możemy sobie objaśnić w sposób następujący:

Czerń anilinowa zawsze wydziela kwas mineralny, który w pewnem stężeniu i nadmiarze jest konieczny dla jej wytworzenia. W przypadku rzeczony mieszanki, zasada dwufenylowa zobojętnia nadmiar kwasu mineralnego i z niej czerń się wytwarza już pod wpływem kwasów octowego i mlecznego; gdy przeciwnie wielki nadmiar aniliny raczej szkodzi, hamuje bowiem prawidłowe wytwarzanie się czerni, pomimo nawet domieszki kwasu octowego.

Równie wybitne, jeżeli nie większe znaczenie ma powyższa czerń dwufenylowa dla tkaniny naftolowanej do drukowania obok czerwieni paranitroanilinowej i innych nierozpuszczalnych farb azowych, wytwarzanych wprost na włóknie, tembardziej że za pomocą tej czerni możemy otrzymać na tkaninie tła pełne. Dotychczas posługiwano się w tej ważnej gałęzi fabrykacyi czernią kampszową p. n. „czerni zredukowanej“, która wiele pozostawia do życzenia zarówno pod względem trwałości jak żywoci koloru.

Prawie równocześnie ogłosiły zakłady hoechsteńskie w okólniku i p. M. Richard na październikowym posiedzeniu Komitetu Chemicznego w Mulhouse sposoby wytwarzania czerni trwałej na zaprawie naftolowej, a mianowicie:

Przepis hoechsteński 80 g oleju dla czerni dwufenylowej DO pat., 60 cm^3 kwasu octowego 6° Bé, 45 cm^3 50%-go kw. mlecznego i 35 cm^3 kw. solnego 12° Bé 595 g kwaśnego zagęszczalnika (z 2400 g krochmalu, 6600 cm^3 wody i 2 l. 50%-go kw. octowego), 35 g chloranu sodu, 100 cm^3 wody, 15 g 30%-ej pasty z siarczku miedziawego i 15 cm^3 chlorku glinowego 30° Bé.

Po druku parujemy tkaninę w przeciągu 2 minut w kotle Mathera i Platta w 90° C., pierzemy i suszymy.

Przepisy M. Richarda № 1. 80 g oleju dwufenylowego, 35 cm^3 kw. solnego 21° Bé, 45 cm^3 kw. mlecznego, 60 cm^3 kwasu octowego, 15 g siarczku miedzi, 30 cm^3 wody, 15 cm^3 chlorku glinowego 25° Bé, 35 g chloranu sodu, 100 cm^3 wody i 595 g zagęszczalnika z krochmalu i adragantu. № 2. 45 g oleju dwufenylowego, 45 g soli anilinowej, 45 cm^3 kw. mlecznego, 60 cm^3 kw. octowego, 12 cm^3 kw. solnego 21° Bé, 10 g żelazocyanku potasu, 5 g żelazicyanku potasu, 78 cm^3 wody,



15 g chlorku glinowego, 35 g chloranu sodu, 100 cm³ wody i 550 g zagęszczalnika z krochmalu i adragantu.

Zauważyć należy, że dodany w przepisie № 2 kw. solny nie może powodować nadwężenia włókna, albowiem ilość jego jest niedostateczna dla zobojętnienia zasady dwufenylowej i oleju anilinowego, owszem nawet bez szkody dla włókna można podwoić ilość kwasu solnego, zawartego w oleju dwufenylowym; sądę zaś, znajdującą się w zaprawie, zobojętnia kwas solny powstający z częściowego rozkładu soli anilinowej.

igb.

Dział patentowy.

PATENTY ZAGRANICZNE.

Sposób otrzymywania kwasu siarczanego lub jego bezwodnika drogą kontaktową ze świeżo wypalonych wypałków pirytowych, nasyconych siarczanem żelazowym.

Treść patentu: Świeżo wyprażone wypałki pirytowe, przesycane siarczanem żelazowym umieszczone w piecu ulegają działaniu świeżych gazów, idących wprost z pieców pirytowych. Ładowanie to dokonywa się w ten sposób, że pod piecem pirytowym umieszczany jest piec szybowy, oddzielony od pierwszego zapomocą zasuw i zaopatrzony w górnej swej części w rozpylacz. Gdy ładujemy piec pirytowy świeżym materiałem, spuszczaamy wypałki zapomocą zasuw do szybu, wdmuchując jednocześnie cokolwiek kwasu siarczanego zapomocą rozpylacza. Na powierzchni zetknięcia powstaje siarczan żelazowy, rozkładający się w miarę spadania do dolnych gorących części pieca. Wskutek tego na powierzchni wypałków powstaje nadzwyczaj delikatnie rozpylony tlenek żelazowy. Katalityczne jego działanie jest silniejsze, gdy kwas siarczany wraz ze spadającymi wypałkami idzie na spotkanie gazów, pochodzących z pieca pirykowego. Para wodna, powstała z rozkładu rozpylonego kwasu siarczanego ułatwia absorpcję gazów bezwodnika siarkowego.

(Pat. niem. 163855, 11/X-03. Helbert).

B. M.

Piec do otrzymywania wodoru.

Piec do otrzymywania wodoru przez działanie pary wodnej na żelazo charakteryzuje się w ten sposób, że wielka ilość pojedynczych ogniotrwałych naczyń, zawierających żelazo w płaskich warstwach, ugrupowana jest wewnątrz pieca w taki sposób, że tworzą szereg wąskich kanałów zmuszających parę lub gazy wprowadzone w celu oddleniania tlenku żelazowego do przechodzenia ponad tą płaską warstwą żelaza lub jego tlenków.

B. M.

(Pat. niem. 164721, 18/IX-02. Elworthy i Williamson, Londyn).

Sposób otrzymywania chromianu z dwuchromianu z równoczesnem wydzielaniem chloranu sodowego

Sposób powyższy polega na działaniu chloru na roztwór chromianu. Roztwór chromianu i chlorku używany jest w charakterze roztworu anodowego i poddany elektrolizie w obecności dyafragmy. Przebieg reakcji można wyrazić przez $6\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{Cl} = 3\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 5\text{NaCl} + \text{NaClO}_3$. Niezbędna jest dyafragma, o ile chlor otrzymywany jest z roztworu chlorku sodowego, w celu usunięcia rozkładu powstającego wodzianu sodowego. W tym przypadku roztwory normalnego chromianu i chlorku mogą być zmieszane lub też rozdzielone w ten sposób, że roztwór chlorku umieszczony zostaje w komorze katodowej, roztwór zaś chromianu w komorze anodowej. Temperatura kąpieli powinna wynosić 70—80° C., w razie zastosowania anod platy-



nowych, wobec $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ amp. na cm^2 . Gdy używamy anod węglowych należy utrzymywać niższą temperaturę.

(Pat. niem. 164881, 18/III-1904. A. E. Gibbs).

B. M.

Przyrząd do destylacji bez przerwy.

Przyrząd ten może być używany do destylacji w próżni wszelkich płynów i składa się z dwu naczyń, działających kolejno, zaopatrzonych w otwory do wpuszczania płynów, wpuszczania i wypuszczania powietrza, do termometrów i t. d. Para unosi się w górę i dostaje się do kolumny, zaopatrzonej w węzownicę z górnym dopływem i dolnym odpływem wody. Zewnętrzna przestrzeń węzownicy zaopatrzona jest w wielką ilość przegród zmniejszających szybkość pary. Trudniej lotne gazy i płyny opadają łatwiej do naczynia destylacyjnego, gdy para łatwo lotna przechodzi do drugiego naczynia cylindrowego, zaopatrzonego w węzownicę, ulega tu kontroli zapomocą alkoholometru, termometru i wypływa do dwu zbiorników. Cały ten przyrząd łączy się w odpowiedni sposób z pompą wytwarzającą próżnię.

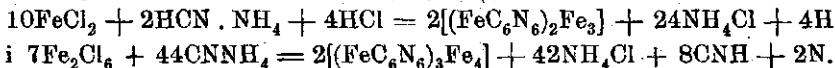
(Pat. franc. 356925, 14/VIII-05. Ronais i Simon).

B. M.

Ulepszenie syntetycznego otrzymywania amoniaku, cyanu i t. d.

Ponad ciałem obojętnem, ogrzaniem do wyższej temperatury, np. nad pumeksem przepuszczamy mieszaninę metanu i azotu rozcieńczoną wielką ilością wodoru lub też poddajemy mieszaninę tę działaniu ciemnego wyładowania elektrycznego. Wodór zapobiega dysocjacji i umożliwia szybkie ogrzewanie i ochładzanie mieszanin gazów.

Wedle równania $CH_4 + 2N + nH = CN \cdot NH_4 + nH$ powstaje cyanek amonowy, używany do fabrykacji czystych soli amonowych, żelazo- i żelazicyanków i t. d. Z kwasem siarczanym daje on siarczan amonowy i kwas pruski, rozkładający się na metan i amoniak w obecności odtlenionego niklu wedle wzoru $CNH + 6H = CH_4 + NH_3$. W celu równoczesnego otrzymywania soli amonowych i cyanków potasowców, cyanek amonowy poddawany bywa rozkładowi w cylindrach Alsinga, naładowanych emulsią węglanów kwaśn. alkalicznych. Powstaje tu dający się sączyć z łatwością cyanek potasu i amoniak zbierany w wodzie. Błękit Turnbulla albo pruski otrzymywany przez pochłanianie cyanku amonowego przez roztwory chlorku żelazowego lub żelazawego w obecności kwasu solnego podług wzorów:



Do otrzymywania kwasu pruskiego i amoniaku służyć może sposób, polegający na ogrzewaniu tlenku węgla i azotu w obecności niklu podług wzoru $2CO + 2N + 12H = 2CN \cdot H + 2NH_3 + 2H_2O$, t. j. znaleźć tu może zastosowanie tani gaz wodny. Najlepiej odpowiada powyższemu celom przyrząd Elworthyego.

(Pat. franc. 355504, 22/II-05. O. Cruge i Elworthy).

B. M.

Przegląd literatury chemicznej.

Ogólny bieg analizy jakościowej bez użycia siarkowodoru.

Strącanie siarczków metali, należących do grupy miedzi, zapomocą gazowego siarkowodoru należy do najbardziej znużających i przykrych operacji zwykłego ogólnego sposobu oddzielania metali. Pomijając trujące własności siarkowodoru, zaznaczyć należy, że powyższy sposób, podany jeszcze przez Bergmanna, a bliżej opracowany przez Freseniusa, umożliwia zupełnie dokładne strącenie wspomnianych siarczków je-



dynie w ściśle określonych warunkach (kwasowość, stężenie i temperatura); te jednak najlepsze warunki są różne dla poszczególnych siarczków, dla tego też w przypadku ogólnej analizy jakościowej z konieczności dobiera się takie warunki, któreby się najmniej różniły od owych najlepszych warunków. Niedokładności wypływające stąd Ebler wskazuje na innym miejscu (Ber., 35, 3055). Już w roku 1887 proponował J. Klein w celu oddzielania metali użycie roztworu dwutiokarbaminanu amonu na miejsce siarkowodoru, zaznaczając, że odczynnik ten szczególnie nadaje się do oddzielania miedzi od cynku; powstająca sól miedziana nie rozpuszcza się w kwasie solnym, gdy sól cynkowa w rozcieńczonym kwasie solnym z łatwością się rozpuszcza, nie rozpuszcza się za to w kwasie octowym. Powyższy odczynnik nie mógł jednakże zastąpić w całości siarkowodoru w analizie ogólnej, gdyż pod jego wpływem sole glinowe oraz chromowe częścią strącały się z roztworu, częścią pozostawały rozpuszczone. W roku 1894 H. Schiff i N. Tarugi, wykazując ujemne strony w robocie z siarkowodorem, próbowali zastąpić go za pomocą kwasu tiooctowego $\text{CH}_3\text{CO SH}$, lub jego soli. Metoda ta jednakże nie przedostała się do laboratoryów, głównie skutkiem niedostępności nowego odczynnika; na zmianę rzeczy nie wpłynęło również ogłoszenie nowego sposobu otrzymywania kwasu tiooctowego (1895), zwłaszcza dla początkujących bardzo nieodpowiedniego. Niewiele nowego przyniosły też późniejsze próby M. Vogtherra i A. Rawicza. Wymienieni tu badacze usiłowali wprawdzie uniknąć siarkowodoru dla wyłącznie zewnętrznych jego właściwości, stosowali jednakże ciała pokrewne mu, nie zmieniając tym sposobem nic w samej zasadzie oddzielania głównych grup; nie mogło to zatem usunąć tych braków jakie połączone są z pierwotną metodą Bergmanna i Freseniusa. — Autor pracy zamieszczonej pod powyższym nagłówkiem w Z. f. An. Ch., E. Ebler oparł nową metodę oddzielania metali na bardzo rozmaitej skłonności metali do tworzenia z amoniakiem trwałych kationów złożonych; wiadomo bowiem, że pewne wodorotlenki metaliczne w obecności soli amonowych rozpuszczają się z łatwością w nadmiarze amoniaku, inne znów są w nim prawie zupełnie nierozpuszczalne. Ponieważ związki cyny i antymonu strącają się tylko częściowo amoniakiem, więc wydziela się je na samym początku w postaci kwasów metacynowego i metantymonowego. Po usunięciu tych związków autor redukuje za pomocą HJ kwas arsenowy na arsenawy, zapobiegając tym sposobem strącaniu się pewnych soli pod wpływem amoniaku (np. soli magnezowych). Trzecia wreszcie trudność następuje się w razie, jeżeli w analizie mamy do czynienia ze związkami manganu.

Ponieważ amoniakalne roztwory soli manganowych skutkiem powolnego utleniania kosztem powietrza osadzają brunatny osad wodorotlenku manganowego (OMnOH), więc autor zapobiega owemu samoutlenianiu przez dodanie nadmiaru soli hydrazyny lub hydroksylaminu.

Właściwe zatem oddzielenie głównych grup odbywa się pod wpływem nadmiaru stężonego roztworu amoniaku w obecności soli amonowych, hydroksylaminu oraz hydrazyny. W ten sposób autor otrzymuje w osadzie 1 grupę główną (Fe, Pb, Bi, Al, Cr i Hg) a w przesączu pozostałe metale jako 2 gr. gł. W 1 gr. gł. dalsze oddzielenie odbywa się przez strącanie amoniakiem rozpuszczonego osadu, lecz tym razem bez dodania NaOH oraz hydraz., wobec czego rtęć pozostaje jako złożona sól rtęciowoamonowa w roztworze. Z roztworu zawierającego 2 gr. gł. po zakwaszeniu strąca się miedź jako roduanek lub jodek ilościowo.

Dalsze oddzielenia różnią się po części od ogólnie stosowanych w tych razach, gdyż autor stosuje wypróbowaną lecz nie dość jeszcze rozpowszechnioną metodę — używając nadtlenu wodoru. Dawniejsze grupy 1 i 2 (ziemie alkaliczne i potasowce) autor oddziela od Mn, Zn, Cd Ni i Co za pomocą siarczku amonu.

Zdaniem autora metoda w opracowanej dotąd formie nie daje się zastosować jedynie w tym przypadku, gdy mieszanina analizowana zawiera pallad.

Po szczegóły odsyłamy czytelnika do oryginału.

(E. Ebler. Z. f. anorg. Ch. 48 I, 60, 1905)

Em.



O działaniu siarki na czterobromek węgla.

Jeżeli 2 mol. kwiatu siarkowego rozetrzemy z suchym czterobromkiem węgla, wziętym w ilości 1 mol., i mieszaninę ogrzejemy na kąpeli olejowej do temperatury 195° , to wszystkie lotne produkty ulegną destylacji, a w końcu pozostanie ciemnoniebieski produkt, który po starannem przemywaniu alkoholem i siarczkiem węgla posiada postać ciemnoniebieskiego proszku, zawierającego dość znaczną domieszkę węgla. Proszek ten jest nierozpuszczalny we wszystkich zwykłych rozpuszczalnikach, rozpuszcza się tylko w stopionym fenolu, nadając roztworowi barwę niebieską. Oprócz tego rozpuszcza się on bardzo łatwo w gorącym stężonym kwasie siarkowym, dość łatwo w stężonych kwasach solnym i azotowym. Anilina też rozpuszcza nowy produkt, jednocześnie jednak wstępuje z nim w reakcję. Po oczyszczeniu substancji przez krystalizację z fenolu zanalizowano ją i znaleziono skład chemiczny $C_9 Br_4 S_4$. Stąd wypływa, że jest to ten sam związek, który powstaje przez działanie bromu na siarczek węgla, a który otrzymali już wcześniej Hell i Urech. Budowy tego związku określić nie udało się dotychczas, jest jednak rzeczą wielce prawdopodobną, że należy on do szeregu aromatycznego i zawiera chromoforową grupę S. S.

W płynnym destylacie znaleziono siarczek węgla, brom, czterobromek węgla, oromek siarki i biały krystaliczny produkt o składzie chemicznym $C_2 S_3 Br_6$, który również otrzymali swego czasu Hell i Urech.

Ustalenie wzoru, według którego przebiega reakcja między czterobromkiem węgla a siarką, ze względu na brak danych co do faz pośrednich, jest obecnie jeszcze niemożliwe, w każdym jednak razie nie ulega kwestyi, że reakcja ta prowadzi do tych samych produktów, co i działanie bromu na siarczek węgla.

(A. v. Bartal. Ber. 38 3067).

Fr. Zn.

Amoniak w mleku; wykrycie i znaczenie jego obecności.

Przez utworzenie jodku azotu można wykryć amoniak w wielu bardzo próbkach mleka, znajdującego się w handlu. Nie należy tylko w tym celu destylować mleka w obecności ługu pod zmniejszonym ciśnieniem, ponieważ w tych warunkach może utworzyć się amoniak w mleku bez uprzedniego usunięcia żeń białka, i ponieważ białko łączy się z jodem bardzo szybko. Białko można strącić z mleka według jednej z ogólnie znanych metod, lecz można też bardzo skutecznie użyć w tym samym celu trójskloru jodu. 10 cm^3 10%-owego roztworu tego ciała dodaje się do 10 cm^3 mleka; białko strąca się natychmiast, a w przesączu w razie obecności amoniaku otrzymujemy za dodaniem czystego mleka wapiennego czarny osad jodku azotu.

Liczne analizy według powyższego sposobu wykazują, że świeże mleko, pochodzące od czystych krów i z czystego dojenia, nie zawiera zupełnie amoniaku; takie mleko jest nawet w chwili kwaśnienia wolne od amoniaku. Te same spostrzeżenia dotyczą mleka, zakażonego B. typhi, B. coli commune, B. anthracis, B. tuberculosis i Cholera vibrio. Obecność zaś innych bakterij, np. Micrococcus ureae, lub obecność soku zgnilego mięsa, wywołuje reakcję z trójsklorkiem jodu. Dlatego też fakt niewykrycia amoniaku nie świadczy jeszcze bynajmniej o czystości mleka, dodatni zaś rezultat próby (utworzenie się czarnego osadu) czyni bardzo prawdopodobnem przypuszczenie, że mleko nie jest czyste.

(Chem. Ztg. 1905. Nr. 86).

Fr. Zn.

O sublimowaniu platyny poniżej jej punktu topnienia.

Powyżej swej temperatury topnienia platyna, jak wiadomo, jest bardzo lotna. S-te Claire Deville otrzymał drogą topienia platyny w podługim tyglu zamkniętym, kryształki platyny osadzone na ścianach tygla. W niższej temperaturze dawniej też otrzymywano kryształki podobne, ale tylko drogą działania gazu redukującego lub chloru czy fluoru na platynę, a więc tylko drogą uprzedniej reakcji chemicznej. Obec-



nie Guntz i Bassett zauważyli, że i w temperaturze niższej, bez wszelkich środków chemicznych odbywa się powoli sublimacja platyny, która nie jest bez znaczenia ze względów praktycznych. Dowodzi ona, że piece elektryczne w wyższej temperaturze po pewnym czasie się zużywają, i to — wolniej wobec zastosowania drutu platynowego, a szybciej w razie zastosowania blaszki płaskiej, która z racji większej powierzchni przedstawia korzystniejsze warunki dla ulotnienia platyny i osiadania jej na chłodniejszych częściach tygla. Osad ten tworzy się bardzo powoli; z pieca służącego w ciągu 3 lat i ogrzewanego przez z górą 600 godzin do 1000° — 1300° ulotniło się 5% platyny. Zdaje się, że strata jest proporcjonalna do czasu ogrzewania. W temperaturze 1200° drut grubości 0,3 mm traci na godzinę w przybliżeniu $\frac{1}{10000}$ część swej wagi.

(A. Guntz i H. Bassett, Bull. 33, 1306):

St. W.

O działaniu siarczynu sodowego na aldehyd etylowy.

Siarczyn sodowy w rozcieńczonych roztworach nie działa zupełnie na aldehyd etylowy, o ile jednak działać będziemy w odpowiednim stężeniu, zauważymy energiczną reakcję, jaka się między tymi dwoma związkami odbywa. W stosunku do rozcieńczenia i temperatury, w jakich operujemy, otrzymać można różnorodne produkty kondensacji aldehydu etylowego. Zawsze jednak otrzymuje się aldehyd krotonowy, żywicę aldehydową i kwas krotonowy.

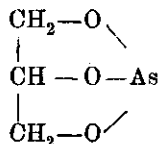
Największą wydajność aldehydu krotonowego otrzymujemy, stosując metodę następującą: Do 200 g 95% aldehydu w temperaturze 0° po trochu dodajemy 50 cm³ 15% roztworu siarczynu sodowego, wystrzegając się podwyższenia temperatury, które zachodzi po każdorazowym dolaniu siarczynu; należy przeto płyn znowu ochładzać do 0° . Powstałą w ten sposób lepką substancję wyciągamy eterem i frakcyonujemy. Metodą tą otrzymać można 40% wydajności teoretycznej, dotychczasowa natomiast metoda Orndorffa i Newburyego, nawet z poprawką Charona, jest daleko dłuższa i bardziej skomplikowana, i daje tylko 30% teoretycznej wydajności.

(Seyewetz i Bardin, Bull 33, 1312).

St. W.

O bezwodniku acetoarsenawym.

Jeżeli zmieszamy Cl_2O z bezwodnikiem octowym, otrzymujemy płyn, któremu Schützeberger przypisuje budowę octanu chloru, $\text{CH}_3\text{—COOCl}$, który jednak Aronheim uważa za mieszaninę tych dwu części składowych. Działając na płyn ten jodem, lub przepuszczając strumień Cl_2O przez bezwodnik octowy, w którym zawieszono jod otrzymamy związek o budowie $(\text{CH}_3\text{—COO})_3\text{I}$. Ladenburg i Friedel otrzymali analogicznie, drogą działania chlorku krzemu na bezwodnik octowy—octan krzemu: $(\text{CH}_3\text{—COO})_4\text{Si}$. Niedawno Pictet i p-na Żeleznów otrzymali octan boru $(\text{CH}_3\text{—COO})_3\text{B}$, drogą działania kwasu borowego na bezwodnik octowy w temp. 60° . W podobny sposób Pictet i Bon otrzymali bezwodnik acetoarsenawy, inaczej nazwany też octanem arsenu $(\text{CH}_3\text{—COO})_3\text{As}$. W celu otrzymania tego związku należy ogrzewać na kąpeli wodnej bezwodnik octowy, do którego powoli dosypujemy miarko sproszkowanego bezwodnika arsenawego i frakcyonujemy pod zmniejszonym ciśnieniem; wtedy w temperaturze 165 — 170° (pod 31 mm) destyluje się płyn oleisty, który szybko krystalizuje się w białe igielki, topniejące bez rozkładu w 82° , łatwo natomiast rozkładające się pod działaniem wody. Z gliceryną octan arsenu tworzy bezwodnik gliceryloarsenawy: podobne związki tworzy on z fenolem $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_3\text{As}$ i z kwasem benzoowym $(\text{C}_6\text{H}_5\text{—COO})_3\text{As}$.



(A. Pictet i A. Bon, Bull. d. la Societ. Chim. 33, 1139).

St. W.



Badania nad dysocjacją węglanów alkalicznych.

Większość węglanów metalicznych ulega z łatwością rozkładowi pod wpływem temperatury wysokiej, wydając dwutlenek węgla oraz odpowiedni tlenek metaliczny. Temperatura, w której zaczyna się rozkład, dla różnych węglanów jest różna i zmienia się w granicach dość znacznych. Rozkład węglanów metali ciężkich następuje w temperaturze stosunkowo bardzo niskiej, tymczasem w przypadku węglanów ziem alkalicznych wyraźny rozkład zachodzi dopiero powyżej czerwonego żaru; co zaś dotyczy węglanów alkalicznych, to przypisuje się im zazwyczaj nierównie większą trwałość, uważając je za zdolne do przechodzenia bez rozkładu w stan stopiony. Należy jednakże zaznaczyć, że nie podjęto dotąd ani jednego ściślejszego doświadczenia, któreby dało dowód rzeczowy na korzyść powyższego twierdzenia. Autor pracy umieszczonej pod powyższym nagłówkiem w *Annales de Ch. et. ph.*, P. Lebeau, podjął właściwe badanie w celu wypełnienia tej luki w naszych wiadomościach o naturze tak doniosłych pod wieloma względami związków, jak węglany alkaliczne. Badania prowadzono w sposób następujący: węglan alkaliczny umieszczano w małej lódeczce platynowej wewnątrz rurki porcelanowej, której jeden koniec był zatopiony, a drugi łączył się w odpowiedni sposób z manometrem. Część rurki, w której znajdowała się lódeczka, ogrzewano zapomocą małego pieca elektrycznego, systemu Charpy; włączając mniejszą lub większą część opornika, można było temperaturę dowolnie zmieniać, lub utrzymywać na jednym poziomie. Pomiary temperatury odbywały się na drodze termoelektrycznej; ogrzewanie zaś rozpoczynano dopiero po uprzednim osiągnięciu próżni wewnątrz przyrządu. Manometr wskazywał stopień dysocjacji. Wyniki doświadczeń:

Węglan litu pod wpływem temperatury wysokiej w próżni, zaczyna się rozkładać około 600° ; w temp. 1000° manometr wskazywał ciśnienie 91 mm.

Węglan sodu ulega rozkładowi już w temp. 700° , a w temp. 1000° ciśnienie wynosi 13 mm.

Węglan potasu dysocjuje się dopiero w 790° , a w temp. 1000° wywiera ciśnienie 12 mm.

Węglan rubidu zaczyna rozkładać się w temp. 720° , a w temp. 1000° ciśnienie wynosi 19 mm.

Węglan cezu dysocjuje się już około 600° , w 1000° uwolniony dwutlenek węgla, wywierał ciśnienie 44 mm.

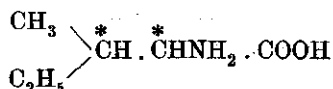
Powyższe pomiary wskazują, że węglany alkaliczne rozkładają się w próżni za ogrzaniem już poniżej 800° , a zatem poniżej ich punktów topnienia.

(P. Lebeau. *A. Chem. ph.* IV, 1905, 420).

Em.

O olejku niedogonowym i jego powstawaniu.

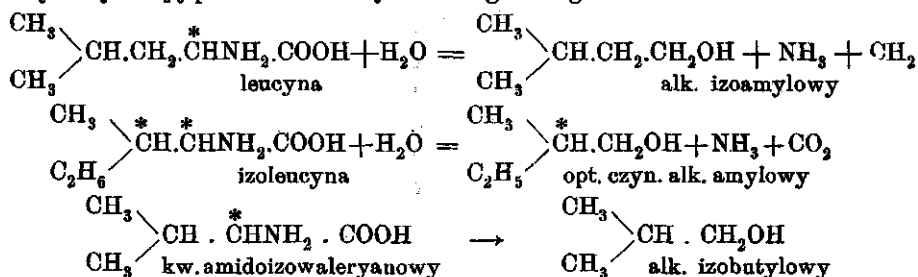
Podług Ehrlicha, olejek niedogonowy powstaje podczas fermentacji nie z węglowodanów, lecz z produktów rozkładu białka, z amidokwasów, a mianowicie nie wskutek działalności życiowej bakterij, jak przypuszczano dotąd, lecz drożdży. Zapatrywania swoje autor opiera na odkryciu izoleucyny, uznanej przez niego jako ważny produkt rozkładu, występujący obok leucyny we wszystkich rodzajach białka. Isoleucyna jest jedynym znanym dotąd amidokwasem z dwoma asymetrycznymi atomami węgla, mianowicie kwasem metyloetyloamidopropionowym:



Jest ona blisko spokrewniona z optycznie czynnym alkoholem amylowym, z którego można ją otrzymać przez aldehyd, reakcję cjanhydrynową i zmydlenie. Podobne



stosunki zachodzą pomiędzy leucyną zwykłą a alkoholem izoamylowym. Następujące reakcje objaśniają powstawanie olejku niedogonowego:



Powstawanie olejku niedogonowego przedstawia nowy rozkład ciał białkowych, a właściwie amidokwasów, zasadniczo różny od znanego dotąd odszczepiania się grupy CO_2 podczas gnicia. Drożdże pozbawiają amidokwasy amoniaku, np. leucyna przechodzi prawdopodobnie najpierw pod wpływem jakiegoś fermentu w odpowiedni oksykwaskwas, kwas leucynowy, z którego następnie przez odszczepienie się grupy CO_2 powstaje alkohol amylowy. Wydzielającą się cząsteczkę NH_3 drożdże spożytkowują do syntezy białka. Okazało się z prób ilościowych, że powstawanie olejku niedogonowego, jest najściślej związane z syntezą białka w komórkach drożdży i że przeprowadzenie określonej ilości leucyny w odpowiednie alkohole amylowe wymaga określonej ilości cukru i drożdży, przytem ostatnie stają się bogatszymi w azot.

Ma to znaczenie dla techniki, ponieważ w stosownych ilościach cukru i drożdży można dowolną ilość leucyny, dodanej do jakiegokolwiek zacieru gorzelniczego, przeprowadzić w alkohol amylowy, który otrzymujemy następnie podczas rektyfikacji surowego spirytusu. Do fabrykacji większych ilości olejku niedogonowego w przyszłości chodziłoby tylko o łatwe otrzymywanie leucyny np. z różnych odpadków, zawierających ciała białkowe. Być może, że powstanie z tego nowy, dobrze opłacający się dział fabrykacji.

L. S.

(Dr. F. Ehrlich. Ztschr. f. angew. Chem. 1905, № 40, str. 1604).

Otrzymywanie koloidalnych roztworów selenu i siarki drogą rozpylania elektrycznego.

Roztwór koloidalny selenu otrzymał poraz pierwszy w r. 1885 Jan Schulze drogą odtleniania silnie rozcieńczonego, obojętnego roztworu dwutlenku selenu teoretyczną ilością dwutlenku siarki, a mianowicie pod postacią czerwonego płynu fluoryzującego. W r. 1902 Gutbier otrzymał roztwór koloidalny selenu drogą dodawania kroplami do rozcieńczonego letniego roztworu dwutlenku selenu bardzo rozcieńczonego roztworu wodzianu hydrazyny; otrzymany tą drogą płyn był koloru żółtego, przechodzącego po dłuższem staniu w ciemno czerwony. Można jednakże bardzo łatwo otrzymać powyższy roztwór prosto zapomocą katodálního rozpylania samego pierwiastku.

W tym celu należy kawałeczek selenu przylutować do blaszki platynowej w ten sposób, aby nie cała blaszka została pokryta selenem, i zanurzwszy w wodzie czystej, przeciwstawić mu jako anodę, drucik platynowy. W ten sposób wobec przepuszczania prądu o napięciu 20-u wolt otrzymujemy po kilku godzinach na pół stężony roztwór; w razie zastosowania prądu o napięciu 220 wolt już po godzinie otrzymać możemy 200cm^3 roztworu silnie już zabarwionego. Roztwór taki jest nadzwyczaj trwały, jednakże z czasem selen opada. Elektrolity, szczególnie kwaśne, bardzo szybko tracą cały selen.

W czasie rozpylania selenu powstaje równocześnie i wodorek selenu. O ile stosujemy prąd o 20-u woltach, tworzenie się tego połączenia nie jest szkodliwe, gdyż utlenia się natychmiastowo powstającym w anodzie tlenem i powietrzem. Stosując na-



tomiast prąd o napięciu 220 wolt, należy rozpylać w naczyniu zamkniętem, przepuszczając przez cały czas wodór, w celu odprowadzenia tworzącego się wodorku selenu.

Otrzymane w ten sposób roztwory koloidalne nawet po wielu dniach tylko bardzo nieznaczne ilości selenu osadzają, jednakże nawet po dłuższem przepuszczaniu przez nie powietrza zdradzają zapach wodorku selenu.

Jeżeli zamiast selenu, na blaszce platynowej umocujemy siarkę, to w sposób analogiczny otrzymamy (stosując prąd o 220 woltach po godzinie) mleczno-biały roztwór siarki koloidalnej, okazujący silny zapach siarkowodoru. St. W.

(E. Müller i R. Nowakowski. Ber. 38, 3779).

Oznaczanie małych ilości bromu i chloru w jodzie.

W celu ilościowego oznaczenia domieszek bromu i chloru w jodzie R. R. Tatlock i R. T. Thomson rekomendują sposób następujący. 5—10 g jodu, w którym chcemy oznaczyć ilość bromu i chloru, zaprawia się 50—100 cm³ wody i do mieszaniny dodaje się tyle pyłku cynkowego, lub wiórków cynkowych, aby wszystkie jod zamienić na jodek cynkowy. Podczas wykonywania tej operacji należy zwracać uwagę, aby temperatura nie podniosła się zbyt. Kiedy wolny jod zniknie zupełnie, od roztworu oddzielamy przez filtrowanie część nierozpuszczalną i przemywamy ją starannie przynajmniej 3 razy. Do przesączu dodaje się następnie 3,5—7 g azotynu sodowego i rozcieńczonego kwasu siarkowego w celu wyparcia jodu wolnego. Roztwór powinien być zupełnie chłodny i kwas rozcieńczony, gdyż w przeciwnym razie może łatwo wydzielić się brom wolny. Wyparty z roztworu jod oddzielamy przez filtrowanie, a przesącz mieszmamy kilkakrotnie z benzolem w celu usunięcia resztek jodu, poczem znowu dodajemy azotynu sodowego i rozcieńczonego kwasu siarkowego i powtórnie kłócimy z benzolem. Kiedy w roztworze nie ma już zupełnie jodu, usuwamy zapomocą parowania benzol, a chlor i brom strącamy w postaci soli srebrowych. Z otrzymanego osadu wyplókujejmy chlorek srebrowy przez przemywanie roztworem 2 g azotanu srebra i 10 cm³ amoniaku (0,88) w 90 cm³ wody, a powstający bromek srebra po wysuszeniu ważymy. W przesączu przez zakwaszenie kwasem azotowym strącamy chlorek srebra, filtrujemy, przemywamy, suszymy i ważymy.

(Zeit. f. ang. Chemie, 1905, 177S).

Fr. Zn.

Wiadomości bieżące

Jedna z fabryk metalurgicznych w Altona (w Niemczech) od półtora roku pracuje nad nową metodą cynkowania i podobno obecnie doczekała się pomyślnego rezultatu swych poszukiwań. Słabą stroną dotychczasowej metody był brak odporności na zginanie, falcowanie i t. p.; wskutek bowiem tych operacji cynk odskakiwał od blachy żelaznej. Wskutek cynkowania natomiast sposobem świeżo patentowanym przez powyższą fabrykę, otrzymujemy tak ściśle połączenie żelaza z cyn-

kiem, że nie można metali tych od siebie odłączyć, a w razie zginania lub falcowania nie tworzy się nawet najmniejsza skażka; blacha w dodatku staje się bardziej miękka.

W Nowej Szkocyi odkryto pokłady węgla, ciągnące się na przestrzeni 200 mil. kw. angielskich. Wiercenia próbne natrafiły najpierw na 810 stóp czerwonego piaskowca i t. p., należących do formacji permskiej; następnie blisko 1500 stóp konglomeratu i znow 19 stóp piaskowca, po-



Zbiór Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

czem następował węgiel. Głębokość pokładów dotychczas jeszcze nie jest zbadana.

Włoch, Restuccia, wypracował nową metodę otrzymywania kwasu cytrynowego bezpośrednio z odpadków cytrynowych, a nie jak to czyniono dotychczas z cytrynianu wapna.

Huta ołowiana w Montepioni. Sortowanie zmieszanych węglanów ołowiu i cynku nagromadziło w ciągu lat szereg produktów pośrednich, przerabianych następnie w niewielkiej hucie ołowianej. Z czasem rozpoczęto przerabianie w hucie wszystkich rud. Początkowo produkowano umyślnie bardzo bogate w cynk szlaki (17 - 25% ZnO), gdyż zużytkowywano je następnie do wytwarzania ZnO. Obecnie pracują ze szlakią o 15% ZnO. Węglały ołowiu idą wprost do pieca wielkiego. Temuż losowi ulegają przepalone rudy kwarcowe o 10—15% Pb, zarówno jak i miał galenowy, dobrze wypalony (w ciągu 24 godzin 15% węgla, 12% materiału). Ładunek pieca wielkiego składa się z 50% rudy, 20% dodatków i 30% szlaki. W ciągu 24 godzin przetapia się 60 t. Ilość zużytego koks = 12%. Okrągłe piece Piltza nie utrzymały się z powodu obecności wielkich ilości cynku i narastania boków. Dobrze trzymają się piece Rachette. Zamiast amerykańskich „water jacket” używane są wprost płyty stalowe, studzone wodą. Tygiel zrobiony jest również z blachy kotłowej, związanej szynami i posiada pochylą rurę żelazną do wypuszczania ołowiu do kotła zewnętrznego.

Ładunek pieca zawiera w sobie mało S. Wskutek tego otrzymuje się mało kamienia, natomiast ołów twardy i pianę ołowianą. Ołów twardy zawiera 90% Pb, 1,6% S, 0,4% Zn, 0,85% Cu, 0,99% Fe i 0,22% Sb. Przez sajgerowanie i topienie odtleniające otrzymuje się większą część ołowiu i kamień miedziano-ołowiany (18% Cu, 30% Pb, 25% Fe, 18% S). Rafinacja ołowiu odbywa się w piecach płomiennych.

(E. Ferraris. Oester. Zeit. Berg und Hüttenw.

1805, 53, 455. Chem. Zeit. 1905, 20 302).

Dochody fabryk. Zjednoczone zakłady gazowe w Augsburgu osiągnęły z eksploatacji gazowni kaliskiej brutto 25099 rb., z gazowni piotrkowskiej—14260 rb. zysku brutto. Koszty gazowni kaliskiej wynosiły 9683 rb., piotrkowskiej—5935 rb. czystego przeto zysku z dwu tych gazowni towarzystwo osiągnęło w 1904 r. 23742 rb.

Petersburskie towarzystwo materiałów budowlanych poniosło w 1904 roku strat 15676 rb. Ogólna ilość strat tego towarzystwa wynosi już 106039 rb.

Mirkowska fabryka papieru w Jeziornie zamknęła bieżący rok operacyjny dochodem w sumie 109356 rb. Z tego odliczono na podatki 3764 rb., do kapitału zapasowego 4697, na gratyfikacje 16000 rb., na tantiemy dla członków zarządu 8868 rb., na dywidendę 75000 rb., czyli 5% od kapitału zakładowego, wynoszącego 1500000 rubli, pozostałe 1065 rb. przeniesiono na następujący rok operacyjny. Poprzedni rok operacyjny dał dochód cokolwiek wyższy, a mianowicie 134153 rb. Akcyonariusze otrzymali dywidendy 7%.

Cukrownia w Jaltuszkowie na Podolu osiągnęła w 1904/5 r. 175801 rb. zysku, wobec 126450 rb. zysku, osiągniętego w r. 1903/4. Dywidendy wypłacono 35% od kapitału zakładowego 450000 rb.; dywidenda w roku ubiegłym wynosiła 25%.

Cukrownia w Wielkim Bobryku, w gub. charkowskiej, przyniosła w 1904/5 r. zysku 70254 rb., wobec 26164 rb. zysku, osiągniętego w roku ubiegłym. Dywidendy wypłacono 20% od kapitału zakładowego 300000 rb.; w roku ubiegłym dywidendy wypłacono 6%.

Centralne tow. elektryczne zakończyło r. 1904/5 stratą 319159 rb.

Tow. akc. fabryki cementu „Ogrodzieniec” zakończyło r. 1904 stratą 10293 rb., wobec 11382 rb. straty, poniesionej w roku ubiegłym.

TRESC: O aldehydzie płynnym $C_{10}H_{18}O$ izokamfenilanowym, p. Kazimierza Sławińskiego. — O zastosowaniu azotu powietrznego (dok), według A. Neuburgera, p. Fr. Zn. — Nowe zastosowanie czerni dwufenylowej, p. igb. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski.

Redaktor Br. Znatowicz

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.

