

CHEMIK POLSKI

CIASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 16.

18 kwietnia 1906 r.

Rok VI

O chemicznym działaniu cichych wyładowań elektrycznych.

(Dok.).

Przez Kazimierza Klinga.

III. Alkohole.

Alkohol metylowy. Z prac, odnoszących się do działania cichych wyładowań na dwa pierwsze i najważniejsze alkohole homologiczne, metylowy i etylowy, mamy dwie. Jedna nowsza de Hemptinne¹⁾, druga starsza Maquennea.

De Hemptinne¹⁾, posługując się specjalnym przez siebie skonstruowanym przyrządem, zbudowanym na wzór przyrządu Lechera²⁾, stwierdził, że para alkoholu metylowego, poddana przez dwie godziny działaniu słabych oscylacyj elektrycznych pod ciśnieniem 15 mm rtęci ulega następującemu rozkładowi: alkoholu nierozłożonego 2%, bezwodnika węglowego 4,2%, tlenku węgla 30,4%, wodoru 30,5%, metanu i prawdopodobnie pewnych innych węglowodorów 32,9%

Powtórzywszy doświadczenie w zmienionych warunkach, używając oscylacyj silnych, trwających przez 10 minut, otrzymał wyniki mniej więcej zgodne z poprzedniami.

Z trzech możliwych sposobów tłumaczenia reakcji de Hemptinne przypisuje największe prawdopodobieństwo następującemu: cząsteczka alkoholu rozpada się na tlen i metan, $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_4 + \text{O}$, tlen działa ze swej strony na metan, tworząc bezwodnik węglowy, tlenek węgla i wodę, podczas gdy z drugiej strony metan sam rozpada się, jak wiadomo, na inne węglowodory i wodór. Dziwną na pierwszy rzut oka wydałby się mogła, pisze de Hemptinne, obecność bezwodnika węglowego wobec nadmiaru metanu w stosunku do tlenu. Wyda się ona jednak zrozumiałą, gdy zważymy, że wedle Maquennea mieszanina tlenku węgla i pary wodnej pod wpływem wyładowań elektrycznych zawsze wytwarza pewną ilość bezwodnika węglowego. Woda zaś jest w każdym razie pierwszym produktem działania tlenu na metan.

Mniej prawdopodobnym wydaje mu się rozpad cząsteczki alkoholu metylowego na tlenek węgla i wodór wedle równania: $\text{CH}_3\text{OH} = \text{CO} + 2\text{H}_2$, a to z dwu powodów: 1) ponieważ analiza wykazuje znaczną ilość odsetkową metanu, którego obecność, wedle powyższego równania, trudną byłaby do wytłumaczenia; 2) z powodu niezgodności z wynikami prób Berthelota, który z mieszaniny tlenku węgla i wodoru obok bezwodnika węglowego otrzymał ciało stałe o składzie empirycznym $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3$, prawdopodobnie wedle równania: $5\text{CO} + 5\text{H} = \text{CO}_2 + \text{C}_4\text{H}_5\text{O}_3$.

Również nieprawdopodobnym wydaje mu się rozpad cząsteczki CH_3OH na rod-

¹⁾ De Hemptinne. Ztschr. f. phys. Chemie, 25, 275 (1898).
Ann. 41, 850 (1890).

²⁾ Lecher. Wied.



niki CH_3 i OH z późniejszą ich polimeryzacją, ponieważ sposób ten nie tłumaczy wielkiej ilości metanu i reszty produktów końcowych.

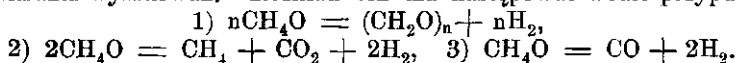
Z faktów tych de Hemptinne wysnuwa nawet pewne ogólniejszej natury wnioski. Formuła konstytucyjna alkoholu metylowego CH_3OH wyraża, jak wiadomo, że działaniem pewnych czynników grupa wodorotlenowa odrywa się od cząsteczki, że więc innemi słowy, wyrażając się bardziej chemicznie istnieje najsłabsze wiązanie między grupami CH_3 a OH . Fakt ten wyda się mniej prawdopodobnym, gdy w miejsce czynników chemicznych użyjemy do rozbicia cząsteczki sił fizycznych, gdyż w przypadku tych ostatnich rezultat działania wydaje się być następującym: $\text{CH}_4 + \text{O}$. Stąd ogólny wniosek de Hemptinne: „chemiczne wzory konstytucyjne nie wskazują nam stanowczo miejsca, gdzie siły przyciągania, z punktu widzenia mechanicznego, działają najintensywniej”⁴.

Löb¹⁾ zapatruje się na powyższą reakcję rozkładu alkoholu metylowego jeszcze z innej strony. Przypuszcza on, że możliwa jest początkowo asocjacja dwu lub kilku cząsteczek alkoholu, a dopiero w dalszym ciągu rozpad na składniki prostsze, które ze swej strony podlegają również działaniu wyładowań elektrycznych. Reakcja powyższa rozgrywałaby się wedle wzoru sumarycznego:

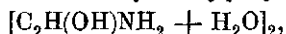


Ponieważ tlenek węgla i woda dają zawsze nieco bezwodnika węglowego, tłumaczenie Löba nie byłoby bynajmniej w sprzeczności z wynikami analizy de Hemptinne.

Alkohol metylowy i azot. Berthelot²⁾, poddając działaniu cichych wyładowań elektrycznych parę alkoholu metylowego, zmieszaną z azotem, zauważył w pierwszym stadium reakcyi głównie rozkład alkoholu na szereg produktów gazowych, jak H_2 , CH_4 , CO_2 , CO , których skład odsetkowy stale ulegał zmianie z czasem trwania działania wyładowań. Rozkład ten ma następować wedle przypuszczalnych równań:



W dalszym ciągu dopiero następowała absorpcja azotu i tworzenie się ciała o składzie $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$, w którym Berthelot domyśla się połączenia:



należącego do szeregu amidyn, albo też ich wodorotlenków. Reakcja ta kontrolowana była po 24-godzinnem trwaniu wyładowań, po czasie, w którym napewne nastąpiła już równowaga i azot nie ulegał już wcale absorpcji.

Alkohol etylowy. W warunkach analogicznych, jak z alkoholem metylowym, de Hemptinne znalazł³⁾: alkoholu nierozłożonego 3%, bezwodnika węglowego 2%, tlenku węgla 22%, wodoru 25%, etanu i metanu 48%.

Składniki ostatnie, etan i metan, jakoteż przybliżony ich stosunek wzajemny de Hamptinne zdołał wyznaczyć w sposób następujący: Ponieważ po usunięciu przeszkadzających składników gaz pozostały nie ulegał absorpcji przez kwas siarkowy dymiący, przeto wnioskował o nieobecności węglowodorów C_nH_{2n} . Gdyby węglowodorów $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ był czystym etanem, to kontrakcja objętości po eksplozji z tlenem miałyby się do objętości powstałego bezwodnika węglowego, jak 5 : 4, podczas gdy doświadczenie wykazało stosunek 6 : 4. Pochodzić to mogło tylko z obecności węglowodoru bogatszego w wodór, jakim mógł być tylko metan. Rachunek wykazał jednak, że mimo odstępstwa od stosunku 5 : 4 ilość etanu była wcale pokaźna. Fakt ten ważny dla teoretycznego rozjaśnienia reakcyi posłużył de Hemptinnowi do interpretowania re-

¹⁾ W. Löb. Die Elektrochemie d. organ. Verb. 1905, str. 291.
Compt. rend. 126, 617 i 618, (1898).

²⁾ Berthelot.
³⁾ De Hemptinne. Zeitsch. f. phys. Chemie. 25, 288, (1898).

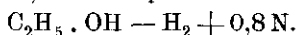


akcyi w sposób analogiczny, jak w alkoholu metylowym, że mianowicie główny rozkład następuje wedle równania: $C_2H_5 \cdot OH = C_2H_6 + O$. Traci natomiast wiele na prawdopodobieństwie równanie: $C_2H_5 \cdot OH = CO + CH_4 + H_2$, ponieważ nie skonstatowano tworzenia się etanu z metanu i tlenku węgla.

Przypuszczenie swoje de Hemptinne popiera pomiarami doświadczalnemi. Wychoząc z założenia, że w pierwszym stadium reakcyi tworzy się tlen wolny, który dopiero w dalszym ciągu utlenia węglowodór na CO i CO₂, powinniśmy się spodziewać zmniejszonej ilości tych produktów utlenienia w razie obecności ciał, chciwie łączących się z tlenem. I rzeczywiście uczony ten stwierdził, że, kiedy prowadzimy reakcyę w obecności fosforu białego, ilość tlenku węgla znacznie się zmniejsza, a bezwodnik węglowy wcale się nie tworzy; w razie umyślnego dodania tlenu reakcyja zmienia się w kierunku odwrotnym.

Dawniejsze badania Maquennea¹⁾ wykazują nieco odmienny skład produktu działania cichych wyładowań na alkohol etylowy. Wedle niego tworzy się gaz o zapachu aldehydowym, w którego skład wchodzi etan, etylen, acetylen, wodór, tlenek węgla i bezwodnik węglowy.

Alkohol etylowy i azot. Końcowy wynik reakcyi—której zbadać zawdzięczamy Berthelotowi²⁾—można przedstawić wyrażeniem:



Uwzględniając alkohol rozłożony bez absorpcyi azotu Berthelot nadaje powstałemu połączeniu wzór $C_4H_8N_2O_2 = [C_2H(OH)NH_2]_2$, zaliczając je do grupy amidyn.

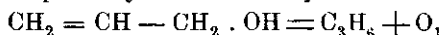
O wynikach działania cichych wyładowań na inne alkohole wspomnimy tylko w krótkości. Metody badania jakimi posługiwali się Berthelot i de Hemptinne są analogiczne jak dla wyżej opisanych alkoholów: metylowego i etylowego.

Alkohol n-propylowy. Rozkład zdaje się przebiegać wedle de Hemptinne³⁾ w myśl równania: $C_3H_7 \cdot OH = C_3H_8 + O$.

Alkohol n-propylowy i azot. Przebieg absorpcyi azotu Berthelot⁴⁾ określa wyrażeniem: $C_3H_8O - H_2 + N$; tworzą się przytem ciała należące do szeregu amidyn prawdopodobnie kształtu: $[C_3H_2(NH_2)H_2O]_2$, lub $[C_3H_3(HO)(NH_2)]_2$.

Alkohol i-propylowy rozpada się wedle de Hemptinne⁵⁾ prawie w ten sam sposób jak alkohol normalny. Między produktami rozkładu znajduje się również węglowodór C_3H_8 . Alkohol i-propylowy i azot zachowuje się tak, jak odpowiednia mieszanina z alkoholem normalnym.

Alkohol allilowy rozpada się wedle de Hemptinne w taki sposób:



za czem przemawia wielka ilość węglowodorów C_nH_{2n} w produktach rozkładu.

Alkohol allilowy i azot. Absorpcyę azotu Berthelot⁶⁾ przedstawia wyrażeniem: $3C_3H_6O + N_2 - \frac{2}{3}H$. Produktowi kondensacyi nadaje przypuszczalny wzór: $C_9H_{16}N_2O_3 = [C_3H_3(HO)]_3(NH_2)_2$. Glikol rozpada się wedle de Hemptinne początkowo na: $CH_4 + CO_2 + H_2$, w dalszym ciągu rozpada się CO₂ a powstały tlen łączy się z wodorem.

Gliceryna. Z gazowych produktów rozkładu wymienić należy: CO₂, CO, H₂ i CH₄.

Fenol rozpada się początkowo na C_6H_6 i O; w dalszym ciągu tlen działa na benzol, dając tlenek węgla i wodę (de Hemptinne⁷⁾).

Co do działania cichych wyładowań na mieszaniny fenolów jedno i wieloatomowych z azotem wspomnimy tylko tyle, że wedle Berthelota fenol i pyrokatechina

¹⁾ Maquenne, Bull. Soc. Chim. (2), 40, 61 (1883). ²⁾ Berthelot, Compt. rend. 126, 618 (1898). ³⁾ De Hemptinne, Zeitsch. f. phys. Chem. 25, 291. ⁴⁾ Berthelot, Loc. cit., str. 620. ⁵⁾ De Hemptinne, Loc. cit. ⁶⁾ Berthelot, Loc. cit. ⁷⁾ De Hemptinne, Zeitsch. f. phys. Chem. 25, 293 (1898).



łączy się z azotem z łatwością, natomiast pyrogallol, hydrochinon i rezorcyna powoli i z trudnością.

IV. Etery.

Z badań wpływu cichych wyładowań na połączenia organiczne, posiadające tlen w położeniu eterowem, posiadamy tylko badania Berthelota ¹⁾ odnoszące się do mieszanin tych połączeń z azotem. Prac nad samymi eterami nie posiadamy.

Eter glikolowy i azot. Po 24 godzinnem działaniu cichych wyładowań na prawie równe objętości eteru — pod postacią pary — i azotu otrzymuje się prócz produktów gazowych (jak H_2 , C_2H_6 i niepołączony N_2) związek zawierający azot empirycznego składu $C_2H_4N_2O$, któremu Berthelot ²⁾ nadaje wzór: $[C_2O(NH_2)_2]_n$ uważając je za izomeron wodorotlenku cyanamidu.

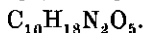
Eter metylowy i azot. Z wyników rozbioru produktów utworzonych w warunkach analogicznych jak z eterem glikolowym Berthelot określa stosunek wchodzących w działanie pierwiastków wyrażeniem, $C_2H_6O - 1,72 + 1,25 N$ czyli w dalszym ciągu: $C_2H_{4,3}ON_{1,25}$.

Eter etylowy i azot. Ze stosunku wchodzących w działanie pierwiastków: $C_4H_{10}O - 3,58 H - N_2$ widzimy, że eter etylowy oddaje blisko dwa razy tyle wodoru, co eter metylowy, natomiast łączy się z dwa razy większą ilością azotu (Berthelot).

V. Aldehydy i ketony.

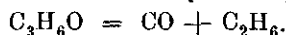
Aldehyd octowy. De Hemptinne ³⁾ podaje następujący wynik rozbioru chemicznego produktów powstałych skutkiem działania cichych wyładowań elektrycznych na parę aldehydu octowego: tlenku węgla 41%, wodoru 20%, metanu 39%. Stąd wnosi, że w pierwszym stadium reakcja przebiega w myśl równania: $CH_3 \cdot CHO = CO + CH_4$.

Aldehyd octowy i azot. Wedle Berthelota ⁴⁾ tworzy się obok produktów gazowych połączenie charakteru zasadowego, natury amidowej o wzorze empirycznym



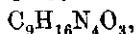
Paraldehyd. De Hemptinne podaje następujący wynik analizy, w której jednakże nie uwzględniła produktów stałych i ciekłych: bezwodnika węglowego 4%, węglowodorów C_nH_{2n} 8%, tlenku węgla 36%, wodoru 27%, metanu 25%. Wnioskuje on że $(C_2H_4O)_3$ rozpada się początkowo na cząsteczki C_2H_4O , a te w dalszym ciągu na $CO + CH_4$.

Aldehyd propylowy rozkłada się odmiennie, niż izomeryczny z nim alkohol allylowy. Rozkład ma się odbywać wedle de Hemptinne ⁵⁾ w myśl równania:



Tlen zdaje się tu być silnie połączonym z węglem i dlatego występuje z nim razem w rozkładzie cząsteczki.

Aldehyd propylowy i azot. Wynik analizy każe przypuszczać Berthelotowi ⁶⁾, że tworzy się połączenie, należące do grupy amidowej o składzie empirycznym:



któremu nadaje wzór: $2[C_3H_2 \cdot HO \cdot (NH_2)] + [C_3H \cdot HO \cdot (NH_2)_2]$.

Aceton. Z trzech izomerów: acetonu, aldehydu propylowego i alkoholu allylowego, aceton zdaje się rozkładać, podobnie jak aldehyd propylowy, odmiennie zaś, jak wspominaliśmy wyżej, zachowuje się alkohol allylowy. Rozkład acetonu de Hemptinne ⁷⁾ ilustruje równaniem: $CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 = C_2H_6 + CO$.

¹⁾ Berthelot. Compt. rend. 126, 623—625, (1898).

²⁾ Berthelot. Loc. cit.

³⁾ De Hemptinne Loc. cit., str. 294.

⁴⁾ Berthelot. Compt. rend. 126, 673, (1898).

⁵⁾ De Hemptinne. Loc. cit., str. 292.

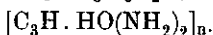
⁶⁾ Berthelot. Compt. rend. 126, 674, (1898).

⁷⁾ De Hemptinne. Zeitschr. f. phys. Chemie, 25, 202, (1898).

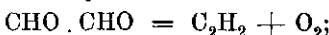


Zachowanie się owych trzech połączeń izomerycznych tłumaczy w ten sposób: „wzór konstytucyjny alkoholu allilowego opiewa: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$; rdzeń węglowodorowy, zawierający wiązanie podwójne zdaje się być bardziej odpornym na działanie sił fizycznych, aniżeli analogiczny rdzeń aldehydu propylowego $\text{C}_2\text{H}_5\text{COH}$ i acetonu CH_3COCH_3 , w których tlen jest prawdopodobnie silniej związany⁴. Tłumaczenie reakcyi powyższem równaniem badacz popiera próbami rozkładu w obecności fosforu. Wyniki rozbiórów okazują, że tak w doświadczeniu z wprowadzeniem, jakoteż bez użycia fosforu ilość tlenku węgla była prawie ta sama. Stąd wniosek: tlenek węgla musiał się oddzielić od cząsteczki acetonu, jako całość, a nie powstać dopiero przez wtórne działanie utleniające.

Aceton i azot Berthelot¹⁾ poddawał działaniu cichych wyładowań i otrzymywał połączenie składu empirycznego $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}$, któremu nadaje wzór:



Glioksal. Przypuszczalny rozkład wedle de Hemptinne²⁾:



w dalszym ciągu powstaje CO_2 i H_2O , gdyż acetylen pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych daje wodór.

Metylal i azot. Berthelot otrzymuje połączenia składu: $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_8 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o których przypuszcza, że należą do typu poliaminów.

W obszernej pracy Berthelota³⁾ nad produktami działania wyładowań cichych na mieszaniny aldehydów, ketonów i połączeń pokrewnych z azotem znajdujemy jeszcze wzmianki o aldolu, paraaldehdydzie, aldehydzie mrówkowym, kamforze, aldehydzie benzoosowym, benzoinie, aldehydzie cynamonowym i salicylowym, furfurołu, chinonie, glukozie, celulozie i dekstrynie.

VI. Kwasy.

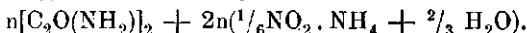
Kwas mrówkowy. Wedle Maquennea⁴⁾ kwas mrówkowy rozkłada się na bezwodnik węglowy, tlenek węgla i wodór. Co do zależności tych produktów od ciśnienia Maquenne wykazuje, że ze wzrostem ciśnienia ilość tlenku węgla maleje, ilość bezwodnika węglowego i wodoru wzrasta.

Kwas mrówkowy i azot. W porównaniu z innemi kwasami organicznymi łączy się z kwasem mrówkowym daleko mniejsza ilość azotu, a Berthelot⁵⁾ tłumaczy to nadzwyczajną łatwością rozkładania się kwasu mrówkowego; rozkład następuje tutaj przed absorpcją azotu.

Kwas octowy. De Hemptinne⁶⁾ wykazał rozkład pary kwasu octowego na bezwodnik węglowy, węglowodory szeregu etylenowego C_nH_{2n} , tlenek węgla, wodór i nieco węglowodorów nasyconych $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Chcąc wytłumaczyć powstanie znacznej ilości etylenu przypuszcza, że reakcyja przebiega głównie wedle równania: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$.

Kwas octowy i azot. Berthelot⁷⁾ konstatuje tworzenie się połączenia natury aminowej lub amidowej, które określa wyrażeniem:



Otrzymuje się przytem pewna ilość amoniaku.

Kwas propionowy. De Hemptinne⁸⁾ znajduje dla kwasu propionowego te same produkty rozkładu, które otrzymywał z kwasem octowym z tą tylko różnicą, że bez-

¹⁾ Berthelot. Loc. cit. str. 674 i 675.

²⁾ De Hemptinne. Loc. cit., str. 297.

³⁾ Berthelot. Compt. rend. 126, 671—680, (1898).

⁴⁾ Maquenne. Bull. soc. chim. [2],

33, 306, (1883).

⁵⁾ Berthelot Loc cit. 683 i 684.

⁶⁾ De Hemptinne. Zeitschr. f.

phys. Chem. 25, 293 i 294, (1898).

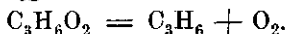
⁷⁾ Berthelot. Loc. cit. 682.

⁸⁾ De Hemptinne.

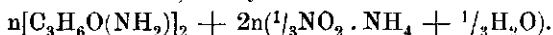
Loc. cit.



wodnika węglowego znalazł znacznie mniej w stosunku do tlenku węgla. Fakt ten zresztą ogólny, który zauważyć można i na alkoholach, że w homologonach wyższych ilość odsetkowa bezwodnika węglowego maleje na korzyść tlenku węgla, tłumaczy się łatwo samym składem homologonów, których wyrazy wyższe zawierają tę samą ilość tlenu na coraz to bogatsze w węgiel rodniki. Rozkład następuje głównie wedle wzoru:



Kwas propionowy i azot. Wynik analizy podobny jak w mieszaninie kwasu octowego i azotu. Tworzy się prawdopodobnie połączenie homologiczne z analogicznym połączeniem octowem. Berthelot ¹⁾ nadaje mu kształt:



Kwas glicerynowy. W produktach rozkładu de Hemptinne ²⁾ znalazł obok bezwodnika węglowego, tlenku węgla i wodoru także około 20% metanu.

Kwas glikolowy. Cząsteczka kwasu glikolowego, $CH_2 \cdot OH \cdot COOH$ ulega pod wpływem cichych wyładowań zupełnemu rozbiciu na bezwodnik węglowy i wodór [de Hemptinne ³⁾]. Prawdopodobnie większa ilość atomów tlenu narusza trwałość rdzenia węglowego.

Kwas szczawiowy rozkłada się na bezwodnik węglowy, tlenek węgla i wodór (de Hemptinne).

Kwas benzoesowy rozkłada się głównie na tlenek węgla, wodór i nieco bezwodnika węglowego. De Hemptinne przypuszcza, że najpierw tworzy się benzol, który w dalszym ciągu wydziela substancje żywcowate i wodór, podczas gdy bogate w węgiel węglowodory redukują szybko bezwodnik węglowy na tlenek węgla.

VII. Estry.

Mrówczan metylowy. Maquenne ⁴⁾ znajduje, że produkty rozkładu tego estru są analogiczne z produktami izomerycznego kwasu octowego, poddanego cichym wyładowaniom pod ciśnieniem 50 mm słupa rtęci. Mrówczan etylowy rozkłada się wedle de Hemptinne na tlenek węgla, wodór, etan, metan i bezwodnik węglowy. Octan metylowy badany również przez de Hemptinne wykazał tak pod względem jakościowym jak i ilościowym skład swych produktów rozkładu podobny do produktów swego izomeronu: mrówczanu etylowego.

VIII. Połączenia azotowe.

Prac nad chemicznym działaniem cichych wyładowań elektrycznych na same połączenia azotowe nie posiadamy, natomiast posiadamy obszerną pracę Berthelota ⁵⁾ p. t. „Actions chimiques de l'effluve électrique. Composés azotés en présence de l'azote libre“, traktującą o działaniu cichych wyładowań na mieszaniny połączeń azotowych z azotem.

Metylamin i azot. Mieszanina prawie równych objętości metylaminu i azotu poddana przez 24 godziny działaniu cichych wyładowań daje połączenie $C_6H_{12}N_4$ o silnie zasadowym charakterze, w którym Berthelot domyśla się sześciometylenoczteteroaminu.

Dwumetylamin i azot. Podczas równoczesnego wydzielania wodoru i niewielkiej ilości metanu następuje absorpcja azotu, przyczem tworzy się połączenie $C_6H_{11,2}N_{3,6}$, zbliżone swymi własnościami również do sześciometylenoczteteroaminu.

Trójmetylamin i azot. Zachowuje się analogicznie jak poprzedni łącząc się z odpowiednio większą ilością azotu.

¹⁾ Berthelot. Compt. rend. 126, 683, (1898).

phys. Chemie, 25, 297, (1898).

²⁾ De Hemptinne. Zeitschr. f.

soc. chim. [2], 40, 64, (1883).

³⁾ De Hemptinne. Loc. cit.

⁴⁾ Maquenne. Bull.

⁵⁾ Berthelot. Compt. rend. 126, 775—793, (1898).



Etylamin i azot. Azot nie ulega absorpcji. Wodoru wydziela się nieco więcej niż 2 atomy na jedną cząsteczkę aminu. Powstaje przytem połączenie $C_2H_5N_4$, któremu Berthelot nadaje wzór $(C_2H_5)_4N_4$, przypuszczając, że związek ten należy do połączeń cyklicznych, gdyż w porównaniu z sześciometylenoczeroaminem zawiera na tę samą ilość azotu o dwie grupy dwuwartościowe mniej.

n-Propylamin i azot. Podczas absorpcji azotu powstaje związek budowy cyklicznej o przypuszczalnym składzie $C_3H_{18}N_4$, któremu Berthelot nadaje wzór $(C_3H_6)_3N_4$.
i-Propylamin i azot. Zachowuje się podobnie jak odpowiedni amin normalny. Co do ogólniejszych wniosków dających się wysnuć z zachowania się aminów nasyconych I stopnia powiedzieć można tylko tyle, że ilość azotu absorbowanego wzrasta wraz z ilością atomów węgla w ich cząsteczce. Na każdy atom węgla reszty metylowej przypada $\frac{2}{3}$ N; na każdy atom węgla reszty etylowej przypada N; na każde trzy atomy węgla reszty propylowej przypada $\frac{3}{2}$ N.

Allilamin i azot. Azot nie zostaje ani pochłonięty ani wydzielony. Produkt o silnym zapachu piperydynowym odpowiada wzorowi $C_9H_{15}N_3$ lub wzorowi $C_{12}H_{20}N_4$.

Aminy aromatyczne i azot (anilina, metyloanilina, benzylamin, i o-m-p toluidyne) okazują tendencję do tworzenia poliaminów.

Zasady pirydynowe i azot. Azot ulega absorpcji, tworząc z pirydyną poliaminy; piperydyna zaś tworzy początkowo pirydynę, która dopiero w dalszym ciągu wchodzi w reakcję z azotem.

Etylenodwuamin i azot. W pierwszym stadium reakcji następuje wydzielenie wodoru, metanu i stosunkowo znacznych ilości azotu bądźto w stanie wolnym, bądź pod postacią amoniaku. Wkrótce jednak azot i amoniak ulegają absorpcji, podczas gdy wodór wydziela się w ciągu dalszym. W tem drugim stadium reakcji powstaje ciało nietłone o składzie $(C_2H_6N_2)_n$.

Propylenodwuamin i azot. Zachowuje się analogicznie jak poprzedni. Produkt powstały posiada przypuszczalny skład $(C_3H_8N_2)_n$.

Fenylodwuamin, benzydyna, nikotyna i azot. Te połączenia zasadowe pochłaniają mniej azotu niż poprzednie. Również i ilość wydzielonego wodoru jest znacznie mniejsza. Octamid, glikokol i azot. Połączenia te pochłaniają niewielkie ilości azotu. Tiomocznik i azot. Azotu nie absorbuje; wodoru wydziela niewiele; wogóle ulega tylko nieznacznym zmianom. Nitryl kwasu octowego i azot. Absorbuję $2\frac{1}{2}$ raza tyle azotu, ile wydziela wodoru, tworząc przytem związek poliazotowy o nieznanym składzie.

Nitryle aromatyczne i azot. Nitryl kwasu benzoowego, toluilowego i nitryl benzylowy tworzą z azotem produkty dodania.

Oksym aldehydu octowego i azot. Aldoksym ten ulega następującej zmianie: $nC_2H_5O + N - H_2$.

Fenylhydrazyna i azot. Traci nieco wodoru i azotu. Nitrometan i azot. Ulega daleko idącemu rozkładowi, wydzielając szereg produktów gazowych, jak H_2 , O_2 , CO_2 , N_2 . Nitroetan i azot. W przeciwieństwie do poprzedniego nitroetan absorbuje azot w stosunku: $nC_2H_5 \cdot NO_2 + N_2$. Nitrobenzol i azot. Absorpcja azotu następuje w stosunku następującym: $nC_6H_5NO_2 + N_2$.

Prócz wyżej wymienionych badane jeszcze były, lubo mniej dokładnie, następujące połączenia azotowe: pyrrol, indol, indygotyna, azobenzol i albumin. Wszystkie absorbują azot. Wniosków co do budowy powstałych produktów Berthelot nie wysnuwa.

IX. Niektóre ciała pierwiastkowe.

Prócz znanego od dawna działania ozonizującego na tlen, poznaliśmy w czasach ostatnich działanie cichych wyładowań na chlor i brom.



Prace Russa ¹⁾ wykazały, że chlor suchy, poddany działaniu cichych wyładowań elektrycznych, przechodzi w odmianę bogatszą w energię, bardziej czynną, zdolną do tworzenia połączeń takich, jakich w zwykłych warunkach chlor dawać nie może. Działanie to studyowane było na benzolu. Okazało się, że podczas, gdy chlor zwykły w ciemności nie chloruje benzolu w sposób widoczny, chlor aktywowany zapomocą cichych wyładowań jest zdolny do przeprowadzenia benzolu, prócz innych produktów chlorowania, w sześciochlorek benzolu. Z chlorem zwykłym działać się to może tylko pod wpływem bezpośredniego wpływu promieni słonecznych. Jest to jeden dowód więcej analogii działania cichych wyładowań z działaniem światła; tu i tam działanie zdaje się pochodzić od obecności promieni pozafioletowych. Kwestyi, czy mamy w tym przypadku do czynienia z odmianą allotropową chloru, czy też aktywność ta polega na tworzeniu się pewnych produktów pośrednich Russ na razie nie rozstrzyga. Prace w tym kierunku trwają dalej. Ponieważ w numerze 28-ym Chemika Polskiego z r. 1905 zamieszczony był wyczerpujący referat z oryginalnej pracy Russa, sądzę, że szersze rozpatrywanie na tem miejscu tej kwestyi poraz drugi byłoby zbytczne.

Co do bromu nadmienimy tylko, że jeszcze w r. 1902 Kellner ²⁾ zauważył fakt, że przepuszczając wolną od powietrza parę bromu przez elektryzator otrzymuje się ciało stałe, barwy żółtej, osiadające w drobnych kryształkach na ścianach przyrządu; powstanie połączenia bromu ze składnikami szkła Kellner uważa za niemożliwe. Zaczodzą zatem dwie możliwości: albo mamy do czynienia z nowym pierwiastkiem, albo z nową modyfikacją bromu. Dalszych prób w tym kierunku nie robiono.

Okoliczność, że ciche wyładowania elektryczne nie są połączone z widoczną zmianą temperatury gazu, w którym się one odbywają utrudnia sprowadzenie działania ich do roli znanych już czynników warunkujących równowagę układu.

Jest to powód, dla którego Löb ³⁾ i Berthelot wynoszą ciche wyładowania do stanowiska ogólnego, aczkolwiek prawdopodobnie bardzo złożonego, czynnika reakcyj chemicznych, odbywających się w przyrodzie.

Synteza węglowodanów i ciał białkowych, tych dla świata ustrojowego najważniejszych połączeń, synteza wykonana zwykłemi środkami laboratoryjnymi to — jak się wyraża Löb — tylko pierwszy krok w dziedzinie rzeczywistej syntezy. A taką staćby się ona mogła wtedy dopiero, gdybyśmy umieli naśladować drogę, po której postępuje przyroda. Przypuszczać natomiast należy, że droga ta jest daleko bardziej bezpośrednia niż nasza sztuczna, laboratoryjna.

Budowa połączeń zawilich świata roślinnego z tak prostych materiałów pierwotnych, jakie są w atmosferze z kilku jej składnikami, odbywa się pod wpływem promieni słonecznych z równoczesnem pobraniem energii. Takie przejście układu o niższym zapasie energii na układ o wyższym zachodzi zazwyczaj tylko w podwyższonych temperaturach. Co do form energii, które, jak światło, w zwykłej już temperaturze wpływają korzystnie na przebieg reakcyj endotermicznych pierwsze miejsce należy się cichym wyładowaniom elektrycznym.

Przyszłe badania nad naturą cichych wyładowań być może wykażą, że czynników, współcześnie tu działających, jest kilka, w obecnym jednak stanie nauki nie umiemy ich jeszcze odzielić od siebie i dlatego obejmujemy je sumaryczną nazwą cichych wyładowań.

¹⁾ Fr. Russ Monatshefte f. Chem. 26, 627, (1905). ²⁾ K. Kellner. Zeitschrift f. Elektrochemie. VIII, 500. Porówn. Wiener. Anz. 12, 15 maja. ³⁾ W odczycie, ogłoszonym na XII-em walnem zgramadzeniu „Niemieckiego Towarzystwa Bunsena“, p. t. „Zur Kenntniss der Assimilation der Kohlensäure“, Zeitschr. f. Elektrochemie, XI, 845, (1905); obszerny referat z tego interesującego artykułu zamieszczony był w Chemiku Polskim (t. V, № 47, str. 921, r. 1905).



Jakkolwiek zaprzeczyć nie można, że kwestya zdaje się jeszcze obecnie problematyczną, to jednak sądzę, że nie od rzeczy było podać szkic obecnego stanu tego w zawiązku dopiero będącego tematu, chociażby dlatego tylko, by zwrócić nań uwagę nie tylko chemików, ale botaników, fizyologów i przyrodników wogóle.

Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

Opracowane przez d-ra B. Miklaszewskiego.

Sposób przygotowywania preparatu mlecznego, zbliżonego do mleka kobiecego.

W celu przygotowania preparatu mlecznego, zbliżonego do mleka kobiecego, używamy mleka zbieranego lub też niezbianego, ogrzewamy je do $40-60^{\circ}\text{C}$., przetwarzamy początkowo w celu wydzielenia kazeinu podług sposobu Székelego zapomocą dwutlenku węgla w naczyniach grubościennych pod ciśnieniem 20—30 atmosfer. Naczynie jest w ruchu obrotowym i mleko ulega w ten sposób mieszanii. Po pewnym czasie otwiera się naczynie w celu doboru próby i stwierdzenia wydzielenia się kazeinu. Próba wykazać powinna kłaczkę kazeinu, nad któremi po krótkim staniu zebrać się powinna serwatka. Jeżeli próba ma jeszcze wygląd mleka, dodać jeszcze należy dwutlenku węgla. Mieszanina serwatki i kazeinu wypuszcza się z naczynia i sączy, a dwutlenek węgla wydziela się z serwatki przez wywietrzanie, centryfugowanie i wypompowywanie. Zapomocą dwutlenku węgla kazein wydziela się i nie ulega żadnym zmianom chemicznym. Kazein zawiera w sobie i tłuszcz z mleka. I serwatka też nie ulega zmianie pod wpływem działania CO_2 .

W celu otrzymania preparatu o własnościach, zbliżonych do mleka kobiecego, rozpuszcza się ponownie $\frac{1}{3}-\frac{1}{2}$ wydzielonego w opisany sposób kazeinu. Ten sam cel może być osiągnięty przez mieszanie części mleka lub śmietanki z 1—2 częściami serwatki. W tym przypadku trzeba jednak sterylizować mleko dodawane do serwatki. Serwatka, oddzielona od kazeinu przez działanie dwutlenku węgla, otrzymuje się już w stanie sterylizowanym.

Można też do serwatki dodawać mleka surowego lub śmietanki, a następnie dopiero sterylizować lub pasteryzować, lecz straci ono swój charakter pierwotny, gdyż białko ulega ścięciu się, a enzymy tracą swą siłę.

Treść patentu. 1) Sposób przyrządzania preparatu mlecznego, zbliżonego do mleka kobiecego, opierający się na ponownem rozpuszczaniu części kazeinu w serwatce, oczyszczonej od niego działaniem dwutlenku węgla pod ciśnieniem; 2) odmiana powyższego sposobu, polegająca na mieszanii otrzymanej w sposób, opisany w punkcie 1 z mlekiem niezbianym lub śmietanką i sterylizacyi; 3) odmiana sposobu 2, polegająca na dodawaniu do serwatki mleka sterylizowanego uprzednio.

(Pat. ross. 10717, 31/I-06. S. Székely i E. Kovács, Budapeszt). B. M.

PATENTY ZAGRANICZNE.

Sposób otrzymywania zasadowego siarczanu glinu.

Treść patentu. Sposób otrzymywania krystalicznego zasadowego siarczanu glinu o wzorze $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ opiera się na tem, że tlenek glinu w nadmiarze



15—30% poddajemy działaniu kwasu siarczanego pod ciśnieniem. Do otrzymanego roztworu dodaje się odpowiednią ilość węglanu lub wodoru wapnia w celu powiększenia zasadowości mniej więcej o 20—28%.

Przez traktowanie bauksytu kwasem siarczanym i wskazaną ilością nadmiaru tlenku glinu, otrzymujemy roztwór siarczanu glinu o zasadowości, wynoszącej 10 do 17%, czyli roztwór, zawierający o 10—12% mniej kwasu siarczanego, niż trzeba by go było do utworzenia soli obojętnej. Zasadowość nie daje się w ten sposób zwiększać z korzyścią praktyczną, gdyż wobec większego nadmiaru tlenku glinu ilość osiadającego nierozpuszczalnego zasadowego siarczanu glinu znacznie się zwiększa. Z tego powodu wywołujemy znaczne podwyższenie zasadowości zapomocą węglanu wapnia; pożądane jest możliwie szybkie odsączenie roztworu od zawieszonego zmełnienia.

(Pat. niem. 167419, 17/IV-03. P. Spence i Syn).

B. M.

Sposób otrzymywania koksu ze smoły pogazowej, ropy i t. p.

Treść patentu. Sposób otrzymywania koksu ze smoły pogazowej, ropy, odpadków fabrykacji smarów, z każdego z osobna z nich lub też z ich mieszaniny odznacza się tem, że smoła pogazowa i t. p. zostają wprowadzone do rozpalonych do białości retort w stanie wrzenia, co daje się skutecznie przez rozpylanie lub też mieszanie z palnymi materiałami stałymi w postaci kaszy. Przez cały czas trwania operacji retorty winny być ogrzane do białości. Podług tego sposobu otrzymujemy koks, wydający dźwięk i podatny do metalurgii, gdyż wolny od siarki.

B. M.

(P. n. 166 972, 6/X-03. F. Ritter v. Dohmen i P. Hagui Risto i Ska, Wiedeń).

Sposób i przyrząd do otrzymywania amoniaku z wody gazowej.

Treść patentu. 1) Sposób otrzymywania amoniaku z wody pogazowej przez wejście jej do przyrządu destylacyjnego w celu usunięcia dwutlenku węgla i siarkowodoru tem się odznacza, że ogrzewanie to dokonywa się nie przez działanie bezpośrednio wprowadzonej pary, lecz przez ciepło wydzielane przez wodę, uchodzącą z przyrządu. Wydzielenie dwutlenku węgla i siarkowodoru może być dokonane przez połączenie dwu stałych źródeł ciepła.

2) Urządzenie, służące do wykonania sposobu, opisanego w pun. 1, tem się charakteryzuje, że wstawia się między zbiornik z wodą pogazową a przyrząd odpędzający, przyrząd destylacyjny, ogrzewany zapomocą uchodzących z przyrządu plynów i kolumnę rozkładającą, przez którą przepływa mieszanina gazów wydzielonych. Sposób ten polega na znanym fakcie, że z wody pogazowej w temperaturze 90 — 96° uchodzi przeważnie tylko dwutlenek węgla i siarkowodor obok bardzo nieznacznych ilości amoniaku. Usuwanie tych składników zapomocą świeżej pary dokonywane w podgrzewaczach posiada tę wadę, że stałe utrzymywanie temperatury odpowiedniej wymaga stałego dozoru.

Sposób obecnie opisywany posiada tę przewagę, że zarówno woda pogazowa, jak i amoniak odpędzony posiadają temperaturę mniej więcej 100° i że do ogrzewania świeżej wody pogazowej może być zastosowana w każdym czasie ta sama ilość ciepła przez regulowanie jej dopływu.

(Pat. niem. 166 747, 6/X-04. Fabryka budowy machin, Berlin-Anstalt).

B. M.

Sposób otrzymywania siarczku cynku.

1) Sposób otrzymywania siarczku cynku tem się charakteryzuje, że siarczek cynku otrzymuje się przez rozkład cynkanu barowego zapomocą siarczku baru w obecności cynku metalicznego. Po powstaniu pewnej ilości cynkanu baru dodajemy do roztworu taką ilość wodnego roztworu siarczku baru, jaka jest potrzebna do niepełnego rozkładu cynkanu baru; ma to na celu utrzymanie procesu rozpuszczania się cyn-



ku w czasie osadzania siarczku cynku, który pod wpływem wydzielania się wodoru przybiera własności, zbliżające go do materij tłustych i łatwo się rozciera.

2) Sposób wykonania metody, opisanej w punkcie pierwszym, polega na wzmacnianiu wydzielania się wodoru w przyrządzie, zrobionym z materiału obojętnego na działanie produktów reakcji, przez dodanie pewnej ilości metalu, np. żelaza, w mniej lub więcej rozdrobnionym stanie i, gdy metal ten pokryje się warstwą siarczku, przez ponowne dodawanie tegoż metalu.

Sposób ten umożliwia stałe otrzymywanie czystego siarczku cynku przez rozpuszczanie cynku metalicznego w roztworze baryty z wydzielaniem wodoru i niezupełne osadzenie go z tego roztworu zapomocą siarczku baru. Niezupełne strącanie cynku ma na celu uniemożliwienie tego, aby część mogącego być obecnym cynku nie pokryła się siarczkiem cynku, co spowodowałoby zatamowanie wydzielania się wodoru i uniemożliwienie rozpuszczenia się cząsteczek cynku, zakrytych przez siarczek. W celu szybszego rozpuszczania cynku i wzmoczenia wydzielania wodoru dodawane są skrawki żelaza lub miedzi. W celu uniknięcia zanieczyszczenia siarczku cynku wprowadzamy te metale w koszach emaliowanych, zawierających skrawki żelaza lub miedzi. Siarczek cynku, otrzymany w ten sposób w czasie wydzielania się wodoru daje się z łatwością sączyć i suszyć i rozpada się na niezmiernie delikatny pyłek.

Wodór daje się zużytkować w ten sposób, że cała operacja dokonywana zostaje w przyrządach zamkniętych i po otrzymaniu pewnego ciśnienia jest gotów do użytku. (Pat. niem. 167172, 19/II-05. Baron H. W. de Stucklé w Dieuze).

B. M.

Sposób otrzymywania jednobarwnego linoleum.

Sposób otrzymywania linoleum jednobarwnego w celu używania go do tablic ściennych polega na dodawaniu do zwykłej masy linoleum szkła sproszkowanego, pumeksu sproszkowanego i składników laku do tablic ściennych i przerabianiu dalszem masy linoleum przez walcowanie, prasowanie i suszenie.

(Pat. niem. 167101, 20/V-05. A. Sommer).

B. M.

Nawóz sztuczny.

Sposób polega na przemianie karnalitu surowego na dobry nawóz sztuczny w ten sposób, że ulega on wyprażaniu z wapniem lub też wapnem gaszonem. W ten sposób otrzymuje się miękki, łatwo dający się zemleć preparat, zawierający wapno albo w postaci wodzianu lub też w postaci węglanu, które dość łatwo choć powolnie asymilują się. Znaczna część magnezu zostaje zubożniona. Ten nawóz sztuczny jest dość odporny na działanie powietrza i daje się z łatwością rozsiewać. Zawartość chloru potasu zwiększa się w ten sposób o 5—6%, zawartość chlorku magnezu spada o 5 do 7%.

B. M.

(Pat. niem. 169450, 8/X-04. O. Heine, Alfeld).

Otrzymywanie cyanowodoru przez działanie amoniaku na węgiel drzewny.

Do otrzymywania cyanowodoru przez działanie amoniaku na węgiel drzewny służy generator, używany zwykle do otrzymywania gazu generatorowego. Piec ten napełniamy węglem drzewnym i po zapaleniu węgla tak długo wdmuchujemy powietrze, póki znajdujący się w dolnej części generatora węgiel nie rozżarzy się silnie. Wprowadza się wtedy mieszaninę amoniaku i powietrza pod ruszt. Cyanowodór powstaje wtedy w wielkiej ilości. Istotny warunek polega na tem, aby temperatura węgla w tem miejscu, gdzie styka się on z amoniakiem była tak wysoka, aby powstająca wtórnie woda rozkładała się całkowicie oraz aby tworzący się podczas spalania węgla dwutlenek odtleniał się na tlenek. Dwutlenek wstrzymuje w pewnym stopniu powstawanie cyanowodoru, gdyż powstają produkty pośrednie w postaci węglanu amonu i mocznika. I powstająca tu woda wpływa na rozkład cyanowodoru. Z tego powodu



powinniśmy spieszyć z jej rozkładem zapomocą żarzącego się węgla. Sposób ten posiada nad znanymi tę przewagę, że nie potrzeba tu żadnego ogrzewania zzewnątrz, co spowodowuje zawsze wielkie wydatki. Polecone jest silne ogrzewanie amoniaku i powietrza przed wprowadzaniem ich do generatora. Cyanowódór ulega absorpcyi w skrubberach po opuszczeniu generatorów.

B. M.

(Pat. niem. 169 032, 19/X-04. Dr. H. Ch. Woltereck, Londyn).

Przegląd literatury chemicznej.

O analogonach indyga, zawierających siarkę.

Kwas tiosalicylowy, powstający bardzo łatwo przez działanie siarczku sodu na kwas o-rodanobenzoesowy, który znowu można otrzymać z kwasu dwuazoantranilowego, rodanku potasu i rodanku miedzi, tworzy z kwasem chlorooctowym kwas dwuzasadowy o wzorze $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ (orto). Przez działanie ługów na ten kwas lub jego ester jednometylowy, $\text{CH}_3\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, oddziela się od nich cząsteczka wody lub alkoholu, co powoduje zamknięcie pierścienia i utworzenie

się w pierwszym przypadku kw. jednozasadowego o wzorze: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C.OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C.COOH}$,

w drugim— estru metylowego: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C.OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C.COOCH}_3$. Kwas wolny wydziela za

ogrzaniem bardzo łatwo bezwodnik węglowy i zamienia się na związek $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{C.OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{CH}$, który można otrzymać w postaci pięknych igiełek bezbarwnych,

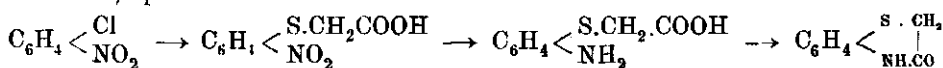
jeżeli poddamy go destylacji z parą wodną. Ciało to, które należy nazwać tioindoksyłem, barwi się samo przez się pod wpływem tlenu powietrza na czerwono; barwa ta występuje znacznie szybciej w środowisku alkalicznym. Jeżeli do roztworu tioindoksyłu dodamy trochę cyanku czerwonego, to powstaje natychmiast czerwony kłaczkowaty osad barwnika, posiadającego skład $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_2$ i wzór: $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C} =$

$= \text{C} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{S} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_4$. Jest to więc indygo, w którym grupy imidowe zostały wymienione na siarkę. Barwnik ten rozpuszcza się bardzo trudno w rozpuszczalnikach zwykłych; z ksyłolu wrącego krystalizuje się w postaci igiełek brunatnych o połysku metalicznym. W temperaturach wyższych ten nowy barwnik siarkowy jest trwalszy od indyga, z łatwością można go przesublimować, nie wywołując prawie żadnego rozkładu. Następnie barwnik ten jest znacznie odporniejszy na działanie środków utleniających, niż indygo. Względem kwasów i alkali analogon siarkowy indyga zachowuje się obojętnie, zamieniając się dopiero pod wpływem dymiącego kwasu siarkowego na czerwone rozpuszczalne w wodzie kwasy sulfonowe. Roztwór tego barwnika w stężonym kwasie siarkowym posiada barwę niebieską. Zapomocą alkalicznych środków redukujących można otrzymać produkt, rozpuszczalny w alkaliach, który jednak już pod wpływem tlenu powietrza nabiera barwy czerwonej i z tego względu może być stosowany w farbiarstwie. Barwienie próbne tioindygiem wykazało, że pod wieloma względami barwnik ten przewyższa indygo właściwe, główna zaś zaleta polega na odporności na działanie promieni słonecznych. Podobna analogia, którą wykazują indygo i tioindygo, istnieje między indoksyłem a tioindoksyłem. Tioindoksył utlenia się ła-



two na odpowiedni barwnik, wiąże się z ogromną łatwością z aldehydami, ketonami i dwuketonami na tioindogenidy.

Z powyższego wypływa, że otrzymanie związków tioindoksylowych i tioindogowych wymaga przede wszystkim ogólnej i łatwej syntezy merkaptanów aromatycznych. Znane dotychczas metody otrzymywania tych związków nie mogły być stosowane ogólnie, dość łatwymi i przystępnymi są natomiast następujące dwie metody. Pierwsza z nich polega na tem, że związki dwuazowe łączą się z kwasem tioglikolowym na ciała o składzie $X \cdot N_2 \cdot S \cdot CH_2COOH$, które dają się krystalizować i suszyć. W temp. wyższej ciała te wydzielają azot i przechodzą w związki $X \cdot S \cdot CH_2COOH$. Wydajność jest dobra. Według metody drugiej chlor w pochodnych nitrochlorowych benzolu wymienia się na resztę kwasu tioglikolowego, a produkt reakcyi poddaje się odtlenieniu, np.



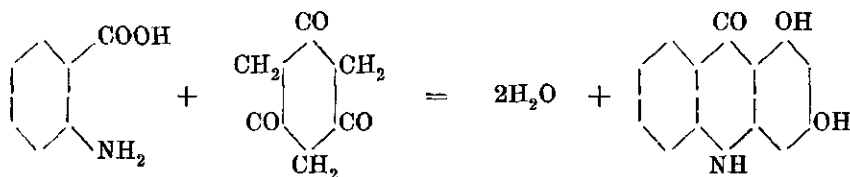
Druga metoda jest mniej ogólna.

(Friedlaender. Ber. 39, 1060).

Fr. Zn.

Dwuoksyakrydon i jego pochodne.

1,3-dwuoksy-9-akrydon otrzymany został przez ogrzewanie w ciągu $1\frac{1}{2}$ godziny w ilościach równocząsteczkowych floroglucyny i kwasu antranilowego do temperatury $170-190^\circ C$.



Związek ten krystalizuje się w postaci igiełek żółtych, ma odczyn kwaśny i przechodzi w akrydynę przez destylację z pyłkiem cynkowym, lecz wydajność akrydyny jest nieznaczna. Punkt topl. = 370° . Dalej idzie opis większej ilości pochodnych, których skład nie został ustalony. Studya trwają w dalszym ciągu. B. M.

(W. Baczyński i St. Niementowski. Spraw. Krak. Akad. Um., 30/IX i 11/VIII).

Otrzymywanie molibdenu metalicznego.

Molibden otrzymywano dotychczas w niewielkich ilościach. Dopiero Moissan otrzymał znaczną ilość tego metalu w piecu elektrycznym. Nową epokę stworzył Goldschmidt przez odkrycie wpływu sproszkowanego glinu na tlenki metali. Otrzymał też swoją metodą dość czysty Mo, lecz nie podaje szczegółów swych badań. W r. 1904 L. Weiss i O. Aichele metodą G. otrzymali zupełnie czysty Mo, jednak nie w jednej masie, lecz w kulkach o 5 mm średnicy. A. Rosenheim i H. J. Braun operowali w sposób następujący: 100 g MoO_3 , zmieszane z 30 g opilek glinowych z dodatkiem 50 g CaF_2 dla uniknięcia zbyt gwałtownej reakcyi stapiają w tyglu heskim. Tygiel, zawierający mieszaninę, umieszczają w drugim większym w ten sposób, że kąty ostre pierwszego przecinają środkiem ścian drugiego tygla. Miejsce między dwoma tyglami zapelniają t. zw. termitem żelaznym (mieszanina glinu z tlenkiem żelazowym) w celu zapewnienia powolnego stygnięcia. W ten sposób otrzymano 50-60 g Mo, zamiast 67 teoretycznych, co stanowi znakomity rezultat. Niektóre próby zawierały prawie zupełnie czysty metal, średnio zaś zawierały nie mniej, niż 80% metalu. Wszystkie próby były nieco zanieczyszczone O i Si, pochodzącym zapewne z tygla. Fileb.

(A. Rosenheim i H. J. Braun. Zeitschr. f. anorg. Ch. Bd. 46, str. 311).



Działanie amoniaku na trójtłorek molibdeny.

Dotychczasowe badania nad wpływem amoniaku na chlorowe związki molibdeny brały za przedmiot głównie połączenia wyższe. Dokładniejsze wiadomości o zachowaniu się trójtłorku molibdeny dają A. Rosenheim i H. J. Braun. Przepuszczając gaz amoniakalny przez trójtłorek w temperaturze zwykłej, otrzymujemy chlorek amonu, substancja zaś sama czernieje. Po ogrzaniu chlorek amonu sublimuje się, w temperaturach wyższych ma miejsce ponowna sublimacja, będąca dowodem nowej reakcyi. Analiza produktów w różnych temperaturach dała wyniki następujące.

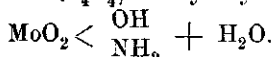
W 175° — substancja brunatna, której analiza nie pozwala stwierdzić jednorodnego związku.

W 340° — substancja czarna, stanowiąca jednorodny związek $\text{Mo}_2(\text{NH}_2)_3\text{Cl}_3$, nierozpuszczalny w wodzie i rozcieńczonych kwasach.

W 600° — metaliczny produkt niejednorodny.

W 760° — jednorodny błyszczący metaliczny proszek Mo_4N_2 .

Działając 25%-owym wodnym roztworem amoniaku na trójtłorek molibdeny, otrzymujemy płyn barwy czarnej, która po przesączeniu przechodzi w oliwkową, a w końcu w barwę brunatną pod utleniającym wpływem powietrza. Jest to zapewne MoNH_4O_4 , identyczny z opisanym przez Flecka i Smitha monoamidem molibdenyłu



Fileb.

(A. Rosenheim i H. J. Braun. Zeitschr. f. an. Ch., Bd. 46, str. 311).

Wagowe oznaczanie kwasu azotowego.

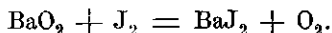
Dwufenyloendaniłodwuodorotriazol, czy tak zwany dla skrócenia „nitron” $\text{C}_3\text{N}_3\text{H} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_2 = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, zapomocą którego strąca się dziś i oznacza wagowo NO'_3 w postaci $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{H}_4 \cdot \text{HNO}_3$, przyrządza i sprzedaje firma E. Mercka w Darmstacie. 10%-owy roztwór tego odczynnika w 5%-owym kwasie octowym, zwykle różowo zabarwiony, w ciemnej butelce daje się przez dłuższy czas przechowywać.

(Sposób M. Buscha. Porówn. Chemik Polski 5, 311).

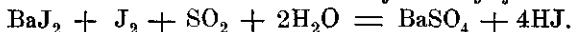
Tad. M.

Otrzymywanie roztworu jodowodoru.

F. Bodroux podaje szybką metodę otrzymywania wodnego roztworu jodowodoru. Odważamy pewną ilość jodu i dzielimy ją na dwie równe części. Część pierwszą traktujemy w obecności wody dwutlenkiem baru, powstaje przytem, według Brodiego, jodek baru:



W otrzymanym płynie rozpuszczamy pozostałą ilość jodu i przepuszczamy strumień dwutlenku siarki aż do odbarwienia. Powstaje wtedy jodowódór w myśl równania:

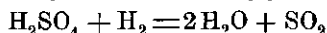


(Chem. Ztg. 1906, № 15, str. 156).

L. S.

Utleniające działanie kw. siarkowego na wodór.

Powstawanie dwutlenku siarki podczas płókania wodoru kw. siarkowym obserwowano już niejednokrotnie. Raymán badał reakcyę:



pod względem analitycznym i fizycznym. Przepuszczając wodór nieoczyszczony w temperaturze pokojowej (17—25°) przez kw. siarkowy otrzymał on znaczne ilości dwutlenku siarki; w razie zaś wodoru czystego, t. j. po uprzednim przepuszczeniu przez alkaliczny roztwór tlenku miedzi lub tlenku ołowiu, a następnie przez roztwór kwasu chromowego, bądź też używając wodoru elektrolitycznego — nie otrzymywał w tej temperaturze dwutlenku siarki. Autor badał następnie wpływ różnych katalizatorów na



szybkość reakcyi w temperaturze stałej 174°. Okazało się, że przyspieszająco działają: tlenek osmowy, pallad (gąbczasty i sproszkowany), czerń i gąbka platynowa, złoto, siarczan rtęci, siarczan ceru, trójtlenek arsenu i siarczany srebra, manganu, kobaltu i miedzi. Co do wpływu temperatury, to szybkie zwiększanie się ilości dwutlenku siarki następuje dopiero podczas ogrzania poza 105°. Tylko w obecności siarczanu rtęci reakcyja staje się wyraźną w temperaturze niższej, mianowicie już w 26°.

(Rozprawy české Akademie. 1905 14,36).

L. S.

Kwasy azotowe i siarkowe, zawarte w normalnym moczu ludzkim.

Znane były kwasy oksyproteinowe i allooksyproteinowe, należące do tej grupy. Mocz zostaje zmieszany z wodzianem baru, sączony i zgęszczony, następnie traktowany mieszaniną alkoholu i eteru. Osad rozpuszczano w wodzie i dodawano octanu ołowiu, który strącał kwas allooksyproteinowy. Zgęszczony przesącz ma postać syropu, zostaje zakwaszony kwasem octowym i zmieszany z octanem rtęci, który daje osad biały. Przesącz po tej operacyi, z NaOH daje nowy osad, obfitszy od pierwszego. Ten osad zawiera nowy kwas, który otrzymał nazwę antoksyproteinowego i uległ wyklóceniu z wodą, aż do zaniku reakcyi na Cl, rozłożony zapomocą H₂S i nareszcie osadzony w postaci soli baru, która została oczyszczona zapomocą wielokrotnej krystalizacyi. Różnice między kwasami oksyproteinowym a antoksyproteinowym występują nie tylko podczas rozpatrywania własności fizycznych i chemicznych ich soli, lecz tkwią w ich składzie. Kwas oksyproteinowy zawiera więcej S i mniej C i N, niż kwas antoksyproteinowy, a więc jest bogatszy w O. Pomimo znacznych różnic w składzie kwasy te są do siebie dość zbliżone.

(St. Bądryński, St. Dąbrowski i K. Panek. Sprawozdania Akademii Umiejętności w Krakowie, 12/XI i 10/VIII).

B. M.

O obecności kwasów organicznych w soku żołądkowym.

Sok żołądkowy czysty zawdzięcza swą kwasowość wyłącznie wolnemu kwasowi chlorowodorowemu.

W soku żołądkowym daje się czasem stwierdzać obecność kwasu mlecznego; kwas ten pojawia się wówczas, gdy zwierzę otrzymało pożywienie mleczne.

Nie jest jednak rzeczą wyjaśnioną, czy kwasy organiczne, znalezione w soku żołądkowym powstały skutkiem procesu trawienia, czy też wytworzyły je fermenty mikroorganizmowe, znajdujące się w żołądku.

(Bull. Soc. Chim. Nr. 3, str. 95, r. 1906).

M. W.

Produkty kondensacyi kwasu opianowego.

Kwas opianowy otrzymano, utleniając narkotyne jodem. Tworzy się jodek metylosarkoniny i kwas opianowy C₁₀H₁₀O₅. Z acetonem kondensuje się, dając mekonino-dwumetyloketon w obecności wody barytovej; w środowisku kwaśnem lub obojętnem reakcyja nie ma miejsca. Równie ujemne wyniki dała próba połączenia kwasu opianowego z chloroformem lub jego eteru metylowego z acetonem.

Doświadczenia te każą przypuszczać, że cząsteczka kwasu opianowego zawiera grupę aldehydową.

(Bull. Soc. Chim. Nr. 3, str. 315, r. 1906).

M. W.



Sekcja chemiczna.

Posiedzenie z dn. 7 kwietnia było znacznie liczniejsze od poprzedniego. Obecnych osób 24. Pierwszy zabrał głos dr. L. Nowakowski, referując o „praktycznem znaczeniu analizy chemicznej smarów mineralnych”. Ciemne smary mineralne zachowują się czasami w cylindrach maszyn parowych nienormalnie. Skonstatowawszy przypadki jełczenia tych olejów, prelegent krytycznie rozpatruje kwestyę stosowania olejów i tłuszczów roślinnych do smarowania cylindrów, uważając, że smary mineralne są najbardziej odpowiednie do tego celu. Następnie prelegent rozróżnia trzy rodzaje smarów mineralnych: oleonafty, oleje ciemne mineralne i smary Tovotea, a w końcu robi uwagi nad stosowaniem metod analitycznych do rozbioru chemicznego smarów. Więcej czasu prelegent poświęca kwestyi oznaczania żywicy w smarach, konkludując, że metody obecne nie dają się zastosować do oznaczeń żywicy w smarach mineralnych. Wreszcie dr. Nowakowski wzywa do oznaczenia olejów bitumicznych (nierozpuszczalnych w mieszaninie alkoholu z eterem w stosunku 4 : 3), twierdząc, że tą drogą można roz-

różnić oleje kaukaskie od amerykańskich.

W dyskusyi zabierali głos pp. Leppert Kolendo, dr. Neugebauer, Jabłczyński Goldman, dr. Elżanowski i dr. Bielecki. Dyskusya dotyczyła przeważnie kwestyi jełczenia olejów i oznaczania żywicy. P. Kolendo dzieli się spostrzeżeniami, jakie uczynił nad smarami kaukaskimi. Przypisuje on pewne znaczenie oznaczaniu ciężaru właściwego. Dyskusya ujawniła wiele ciemnych stron w smarach, wymagających poważnych i rychłych badań.

Z kolei zabrał głos dr. Miklaszewski informując o kongresie chemii stosowanej, mającym się odbyć dn. 36/IV w Rzymie i ulgach w komunikacji i pobycie we Włoszech, z kongresem związanych. Wreszcie p. Leppert wzmiankował o sposobie wykładów chemii dla gorzelników, opracowanym przez p. Brücknera z tej racyi, że całkowita chemia ma być wyłożona uczniom w ciągu 15 godzin. Ma być to wykład obejmujący naprzód istotę wody i rozpatrujący pierwiastki w niej zawarte, następnie rozpatrywać ma w ten sam sposób powietrze, węgiel i ziemię.

Posiedzenie zamknięto o 11 godzinie.

Sprawozdanie.

W. POPŁAWSKI. *Paliwo z punktu widzenia chemicznego*. Łódź 1906. str. 91.

Książeczka ta może zainteresować nie tylko fachowca, lecz i mało obeznanego z tym przedmiotem czytelnika, albowiem p. Popławski w krótkim bardzo zestawieniu—na 91 stronach, daje ogólne pojęcie o kwestyi opałowej z punktu widzenia chemicznego; przytem pisze zajmująco—poprawnym językiem, przeważnie zwięźle, jasno i zrozumiale. Wyrażam się „przeważnie”, ponieważ znajdujemy czasami całe okresy niedostatecznie jasno oddane i wymagające dla ich zrozumienia gruntowniejszego obeznania z tym przedmiotem. Również w niektórych rozdziałach książki znalazłismy zapatrywania niezawsze odpowiadające obecnym poglądom na spalanie materyałów i wymaganiom stawianym racjonalnie urządzonemu palaniscom.

W rozdziale „Istota paliwa” autor w zajmujący sposób opowiada, w jaki sposób energia cieplna i świetlna słońca przekształca się w energię utajoną w świetle



roślinnym i zwierzęcym i w ich obumarłych szczątkach, z których przekształca się następnie znów w energię mechaniczną, światła i t. p. Rozdział traktujący o rodzajach paliwa w przemyśle używanych napisany jest zbyt powierzchownie; nie są tu nawet uwzględnione właściwości naszych materiałów krajowych, jak węgla kamiennego z zagłębia Dąbrowskiego.

W rozdziale „Skład chemiczny paliwa” — w tablicy № I podane są różne ich rodzaje. Skład chemiczny niektórych z nich odbiega bardzo od średnich w przemysle spotykanych, tak np., węgiel brunatny podany z 8% wilgoci, tymczasem w takich węglach rzadko bywa mniej niż 20%. Torf choćby najlepiej sprasowany i wysuszony na powietrzu nie ma nigdy 10% lecz zazwyczaj 17 do 20% i wyżej, i t. d.

W rozdziale „Proces spalania i niezbędna ilość powietrza” na str. 38 autor utrzymuje, że opał stały, jak drzewo, węgiel — do spalania wymaga ilości powietrza przewyższającej teoretyczną w trójnasób. Spalając z tak znacznym nadmiarem otrzymalibyśmy bardzo złe rezultaty. Nadmiar powietrza dwukrotny jest uważany za normalny w mniej udoskonalonych paleniskach w lepszych zaś urządzeniach nadmiar powietrza wynosi 1,5 do 1,8 ilości teoretycznej. Rozdziały o „Wartości opałowej i żarowej paliwa” są dosyć jasno i przystępnie wyłożone. Ciepłota dajności różnego rodzaju paliwa pomieszczone w tablicy № IV zawierają zamako danych, któremi można się posługiwać w praktyce i tu znów nie uwzględniono materiałów w kraju posiadanych lub znajdujących się. Ciepłota dajności te miałyby jeszcze większą wartość techniczną, gdyby równocześnie wykazano procentowe zawartości wody i popiołu. W rozdziale „Wyzyskanie ciepła w paleniskach” niektóre poglądy p. Popławskiego uważamy za błędne, tak np.: na str. 85 pomieszczono: „W poniższej tablicy IX podajemy niektóre dane co do teoretycznej i praktycznej zdolności odparowywania najpospolitszych gatunków paliwa — spalonego w jednakowych warunkach t. j. w jednym palenisku”. Przedewszystkiem w jednakowo urządzonych paleniskach nigdy niemożna z korzyścią spalać tak różnorodnych materiałów, jak np. antracyt i lekki gatunek torfu. Każdy rodzaj paliwa — stosownie do swoich właściwości chemicznych i fizycznych musi posiadać odpowiednio urządzone palenisko, dające możność wyników najlepszych. Materiały różnorodne spalane w jednakowych paleniskach muszą dać wyniki niezadawalające.

W jednakowo urządzonych paleniskach porównywać możemy przez spalanie tylko materiał, posiadający te same właściwości chemiczne i fizyczne, a nawet w tym przypadku rezultaty nie będą identyczne, ze względu na zmienny dopływ powietrza i t. p. Przytoczone praktyczne siły odparowywania w tablicy IX nie odpowiadają rzeczywistości. Porównajmy tylko między sobą pierwsze 4 pozycje w tablicy. W przypadku drzewa i torfu praktycznie wyzyskujemy do 70% ciepła, zawartego w paliwie; w przypadku węgla brunatnego 45,5%, a węgla kamiennego 55%. Takie anomalie otrzymać można tylko w razie spalania materiałów różnorodnych w jednakowo urządzonych paleniskach. Widzimy z tego, że wyniki, pomieszczone w tej tablicy, są bez wartości, mogą nawet wprowadzić w błąd mniej obeznanego z kwestią spalania. Jeżeli spalając materiał mniej wartościowy, jak np. torf, wyzyskano 70% ciepła, to spalając węgiel kamienny w racjonalnie urządzonego palenisku powinno się wyzyskać od 70 do 75⁰/₀, zależnie od składu popiołu i jego ilości, zawartości połączeń siarki, która wpływa na tworzenie się żuźla i t. p., a nie, jak wyżej, 55⁰/₀. Na str. 91, wyliczając czynniki, wpływające na najlepsze wyzyskanie wartości opałowej paliwa i otrzymania najlepszego efektu paleniska, autor pomiędzy innemi mówi w dziale 2: powinniśmy się starać o niewielką przestrzeń paleniska, aby móżd ciepło skoncentrować w jednym miejscu. Z tym poglądem również zgodzić się nie można. Już Siemens przed laty doszedł do przekonania, że każda mieszanina powietrza i gazu, aby mogła być zupełnie spalona, potrzebuje dużej przestrzeni, by w ruchu będącym cząsteczkom gazowym dać



możność do swobodnego rozwijania się i czas do spalania. Tych poglądów, nauczeni doświadczeniem, trzymają się wszyscy konstruktorowie w budowie pieców dla topienia metalów i t. p. Budowa kotłów kornwalijskich, w nowszych czasach, z rurami ogniowemi o bardzo znacznej średnicy, ma również ten wzgląd na celu. Na tem kończę poszczególne uwagi nad tą książką. Rozbierając jednak osobno każdy z działów, zauważamy, że część jej teoretyczna i laboratoryjna jest lepiej opracowana, aniżeli część praktyczna. Następnie nasuwa się mimowolnie pytanie, dla kogo książka ta jest przeznaczona? Jako podręcznik dla praktyków i pracowników, posiadających zaledwie średnie wykształcenie, książka ta napisana jest za mało popularnie. Dla specjalistów, oddających się badaniom nad kwestyą spalania materiałów, jest niewystarczająca, albowiem daje tylko ogólny pogląd na ten dział. Praca ta zyskałaby bardzo na wartości, gdyby autor zechciał w odnośnikach podawać tytuły dzieł, któremi się posiłkował. Wiadomości z nich czerpane dopełniałyby braki, znajdujące się w książce p. Popławskiego, a których uniknąć nie można było, ze względu na szczupły jej zakres. Pomimo tych usterek książeczkę p. Popławskiego można polecić, albowiem, jak to już zauważyliśmy, daje ona w krótkim zarysie ogólniejsze pojęcie o rzeczy, co jest w niektórych razach bardzo pożądane. Ukazała się ona w porę, ze względu na trudne warunki naszego przemysłu, skutkiem podniesienia się kosztów produkcji, jako też robocizny i materiałów surowych. Jedną zatem z poważniejszych oszczędności zrobić można na paliwie przez racjonalne jego spalanie.

K. Łubkowski.

Wiadomości bieżące.

Huta Laura. W ostatnich czasach rada nadzorcza tego towarzystwa przedstawiła sprawozdanie z wyników za pierwsze półrocze roku operacyjnego 1905/6, z którego okazuje się, że zysk brutto po potrąceniu kosztów zarządu centralnego i procentów od obligacyj wynosił 3589 599 mk. czyli więcej niż w ciągu całego roku poprzedniego o 208 560 mk. Interes węglowy pomimo łagodnej zimy, trzymał się dobrze, skutkiem transportu przez Odrę, znacznie zwiększonego wywozu do Rosyi, a szczególnie wskutek wzrastającej konsumpcji miejscowej. Wydobyto węgla 40427 t więcej niż w r. poprzednim. Za granicę sprzedano 93070 t, czyli także więcej o 47372 t. Pomyślne widoki trwają i nadal. Produkcja żelaza walcowanego w hutach śląskich dosięgła 72392 t, lecz że ceny nie unormowały się jeszcze w sposób pożądany, więc dochód z tego źródła nie mógłby być znaczny, gdyby stosunki wewnętrzne rosyjskie nie wpłynęły na zmniejszenie produkcji żelaza w polskich fabrykach o 50%. Zakłady towarzystwa znajdujące się w Królestwie, mają także dostateczne zajęcie i nawet gdyby nie nastąpiła poprawa, zapowiadają pomyślne rezultaty.

Kaukaskie rudy manganowe. Charakter pokładów kaukaskich zaliczyć należy do naj-

lepszych i najdogodniejszych do eksploatacji. Pokłady są wielkie, rudy posiadają bardzo wysoką procentowość, są łatwo dostępne, gdyż znajdują się w wychodzących na powierzchnię szczelinach. Wystarcza łopata i drąg żelazny do dobywania braunsztynu z małych sztolni. W roku 1899 było w ruchu 429 kopalń, których średnia roczna produkcja wynosiła 79376 pudów. Średnia ilość rudy dostarczonej przez pojedynczą kopalnię nie przekroczyła liczby 116000 pudów. Kaukaski przemysł manganowy jest więc produkcją drobną. Jest to zasadnicza wada przemysłu, który ma zaopatrywać rynek powszechny. Trudno jest uniknąć tam nieskończonej ilości pośredników. Jeszcze gorszy jest wpływ wysokich kosztów przewozu z Czyjatur do stacyi kolei. To jest powodem, który pomimo pomyślnych warunków usunął zbyt za granicę na korzyść manganu wschodnio-indyjskiego i brazylijskiego.

Kopalnie żelaza w Val Brembana (Bergano) obiecują wielkie bogactwa włoskiemu hutnictwu. Już w pierwszej połowie ubiegłego stulecia czynne były w tej dolinie kopalnie żelaza, lecz z powodu braku dobrych środków komunikacji nie mogły wytrzymać konkurencji zagranicy. Teraz powstała Societa altiforni gregorini di Lovere i ma



zamiar prócz żelaza eksploatować ołów, cynk i miedź.

Trust niemieckich fabryk barwników. Łączą się w ogólne stowarzyszenie fabryki Frydr. Bayer w Elberfeldzie, Badeńska fabryka aniliny i sody i Two. akcyjne fabryk anilinowych w Treptow, z jednej strony, gdy drugą grupę stanowią Meister, Lucius i Brüning i Leopold Cassella. Pierwsza grupa rozporządza kapitałem 51 mil. marek.

Tow. zakładów górniczych Gelsenkirchen. Rada nadzorcza tego towarzystwa zaproponowała wydzielenie 11% dywidendy (poprzednio było 10%). Z zysku brutto odliczono 6700 000 mk., z których 300 000 mk. na specjalny fundusz rezerwowy. Na cele dobroczynne i na gratyfikacje urzędnikom przeznaczono 200 000 mk. Ogólne zebranie akcjonariuszów odbyło się 7-go kwietnia.

Handel zewnętrzny Japonii za cały rok 1905 wyraża się w następujących liczbach. Wywóz 321 533 732 jen. (w r. 1904—319 260 896 jenów). Przywóz wynosił 488 523 270 jen. (w r. 1904—371 360 738 jen.).

Produkcja złota w Transwaalu w ciągu stycznia r. b. dosięgała 426 638 uncjy, wobec 431 594 unc. w grudniu r. ub., a więc o 2956 unc. mniej. Od czasu odkrycia kopalni złota w Transwaalu t. j. od r. 1884 wyprodukowano do lutego r. b. złota za 147 112 180 fun. szterl. Okres lat 1897—1899 był okresem bardzo wzmożonej produkcji, która spada znacznie w latach 1899—1902, lecz w ostatnich 3 latach znówu się podnosi i w 1905 dosięga wartości około 21 mil. fun. szterlingów.

Produkcja Norwegii w 1905 r. Papiernictwo jest jedną z najstarszych gałęzi przemysłu Norwegii. Już w r. 1700 założono papiernię tuż pod Chrystyanią. Przemysł ten rozwinął się szczególnie w kierunku niższych gatunków (papieru dla gazet) i w tym kierunku norweski przemysł papierniczy przewyższył wszystkie inne kraje. Ogólny wywóz papieru z Norwegii wynosił w r. 1905 około 18 milionów koron. Konsumcja wewnętrzna wynosi koło 15 000 t. Przeważała ilość tej konsumpcji a mianowicie 12 500 t. pokrywa produkcja krajowa. Wwożone są tylko wyższe gatunki papieru. Tylko jedna fabryka w Alvøen przerabia galgany, wszystkie inne papiernie za surowy materiał używają celulozy drzewnej. Papiernictwo w Norwegii jest więc ściśle związane z produkcją celulozy. Pierwsza fabryka celulozy złożona została w 1883 r. Wywieziono wtedy 3—5 000 t., w r. 1905 wywóz wynosił 130 000 t.

Produkcja krochmalu i gumy z krochmalu wzrasta też bardzo pod wpływem cła protekcyjnego wynoszącego 13 órów—na kg. Obecnie czynnych jest 5 wielkich

fabryk krochmalu z ziemniaków, które dają rocznie 2 800 000 kg. Wywóz wynosi jeszcze 300 000 kg niemieckiego krochmalu w celu pokrycia zapotrzebowania. W Norwegii są w ruchu 24 gorzelnie, które dały w 1904/5 r. 3 150 000 l 100% spirytusu, t. j. o 1 mil. l mniej niż w roku poprzednim. Z tego koło 812 000 l spirytusu zdenaturalizowano i wywieziono. Piwowarstwo też nie może pochwalić się większymi postęпами. Zmniejszenie się konsumpcji rozpoczęło się przed 6 laty i idzie coraz dalej, gdyż podatki na słód czynią produkcję coraz droższą. Wywóz zmniejsza się też stale.

Właściwego wielkiego przemysłu chemicznego niema prawie zupełnie.

Wielkie norweskie towarzystwo hydroelektryczne, powstałe przy końcu 1905 r. z kapitałem zakł. 10 mil. fr., zapoczątkuje zapewne ten przemysł. Pierwszy krok uczyniony na tej drodze wyraził się przez założenie fabryki saletry w Notodden podług systemu Birkelanda i Eydego z azotu powietrza. Wspomniane towarzystwo posiada wielką ilość wódospadów położonych na południu zachodzie kraju. Obecnie buduje się fabryka, która będzie ukończona w 1907 r. i może rozporządzać 30 000 koni parowych.

Od kilku lat pracują 4 fabryki węgliku wapnia. Wyeksportowały one w 1905 r. 9 000 t węglika.

Przed laty było w ruchu 20 fabryk zapalek. Obecnie 16 z nich upadło wskutek obłożenia wysokiem cłem tego towaru w Ameryce południowej. Wywóz do Azji został uniemożliwiony przez konkurencję Japonii. Wywóz ostatnich lat wynosi za ledwie 40 000 pak.

Produkcja szkła jest w dość złych koniunkturach. Fabryka cementu w Hemmestad w Köken czynna jest w dzień i w nocy, ma całkowite urządzenia elektryczne, pokrywa całkowicie zapotrzebowanie wewnętrzne, wynoszące 220 000—230 000 beczek. Znacznie lepsze były warunki produkcji miedzi i rud miedzianych. Dobyto w roku 1905 w sumie 87 000 t rudy. Wytworzość hut była zamalą w stosunku do ilości rud i przerobiono tylko 450 t metalu. Przerób tony w piecach Kundensena zredukował koszty z 7,50—10 koron do 3,03 k. od tony. Wywieziono w r. 1905 ilość rudy odpowiadającą 2800 t miedzi.

W tym samym czasie wyprodukowano 160 000 t pirytywów siarkowych. 20 000 zużyto w kraju, resztę wywieziono. Piryty te mają wielką wartość, gdyż wolne są od arsenu.

Huta niklowa w Evje zwiększyła cokolwiek swą produkcję. Przerobiono 4639 t rudy i otrzymano z tego 190 t kamienia



Ze zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

niklowo-miedziowego, zawierającego 78,6 t Ni i 51,1 t Cu.

Państwowe huty srebrne w Königsberg wyprodukowały w 1905 r. 7548,6 kg czystego srebra po cenie 72,05 kop. za kg. W ciągu 1905 r. cena kg wzrosła jeszcze troszeczkę, tak że cokolwiek niepomyślne konjunktury r. ub. poprawiają się teraz.

Produkcja rud żelaznych, ich koncentracja drogą magnetyczną i budowa nowych hut są w biegu w różnych okolicach Norwegii. W Telemarken dobyto w r. 1905 44,000 t rudy, w Dunderlandale buduje się linia kolejowa 30 km i instalacje mające dać 750 000 rud żelaznych na eksport. W biegu są szeroko zakrojone doświadczenia nad eksploatacją rud cynkowych i ołowianych w Hendeland i Bamble. W Hofslund funkcjonuje rafineria cynku prowadzona podług de Laval. Dała ona 1526 t czystego cynku. Nad wodospadem Sarpe fabrykowane jest ferrosilicium. W r. 1905 otrzymano 1400 t o zawartości 25% Si.

Pod Flakkefiord czynna jest kopalnia molibdenu, która dała 29 t białego molibdenowego i wolframu. W r. sprawozdawczym czynne są kamieniołomy granitowe (140 000 t).

Produkcja rud rębnych w Chinach. H. Borlich podaje szczegółowy opis m.rod używanych w prowincji Kweichow do dobywania i przerobu cynobru. Największe pokłady znajdują się w Wan-Shan-Chang w odległości 1400 mil ang. od Shanghaju i dają największą ilość rud. Pokłady zajmują mniej więcej 3 mile kwadratowe. Otaczające skały składają się przeważnie z dolomitu. Cynober występuje w dwu postaciach: jedna ma białszą czerwoną barwę przeświecającą, druga zaś jest nie przejrzysta. Ostatnia zawiera prawie zawsze antymon. Czasem spotykamy i ręb rodzi-mą wraz z rudą zawierającą antymon. Metody eksploatacyi należą do najprzerobniejszych.

Kauczuk na wyspach Hawaj. Na wyspach powstało kilka towarzystw mających za-

miar plantowania drzew kuczukowych. Jedno z nich zasadziło już 100 000 nasion i ma nadzieję mieć 500 000 drzew po dwu latach. Najlepiej udaje się drzewo Ceara. Ogólne warunki uważane są za nadzwyczaj pomyślne dla tej kultury.

Józef Monier. W dn. 13 marca r. b. zmarł w Paryżu Józef Monier, wynalazca żelazobetonu. Robiąc z betonu donice do kwiatów, wpadł on na myśl wzmacniania betonu siatką żelazną. Pierwszy swój patent ogłosił on w r. 1867, potem ogłaszał ich cały szereg, nie rozumiał jednak doniosłości swojego wynalazku i nie potrafił go wyzyskać dla siebie; umarł też w zapomnieniu i w ciężkich warunkach materialnych.

(Thonindustrie Ztg. Nr 36, r. 1906).

Dochody fabryk. Białostockie fabryki kapeluszy dzięki energii agentów handlowych znajdują coraz większy zbytni na Syberyi. W ostatnich czasach za pośrednictwem agentów łódzkich, białostockie fabryki otrzymały znaczne zamówienia z Syberyi Wschodniej. Fabryki idą bez przerwy.

Tow. akc. walcowni blachy „Włochy“ zamknęło rok operacyjny 1904/5 zyskiem w sumie rb. 71150. Z tej sumy odpisano do kapitału amortyzacyjnego 51440 rb. do kapitału zapasowego 985 rb., na podatek procentowy 588 rb. Akcjonariusze mają otrzymać dywidendę 18000 rb. czyli 3% od kapitału zakładowego 600 000 rb. W roku 1903/4 dywidenda wynosiła 7%.

Zakłady żelazne „Milowice“. Rada nadzorcza postanowiła zaproponować dywidendę do podziału w wysokości 7%. W r. 1904—10%. Zysk osiągnięty w r. 1905 wyniósł: na niezbędne odpisanie odeszło 45139 mk. (41773 mk. w r. 1904). Na rachunek roku bieżącego przeniesiono 144 000 mk. (126 850 mk.).

Schodnica. Rada zawiadowcza towarzystwa akcyjnego przemysłu naftowego Schodnica uchwaliła dywidendę 30 kor. od akcyi.

TREŚĆ: O chemicznem działaniu cichych wyładowań elektrycznych (dok.), p. Kazimierz Klinger. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Sekcja chemiczna. — Sprawozdanie, p. K. Łubkowskiego. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski.

Redaktor Br. Znatowicz.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.



Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej