

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 18.

2 maja 1906 r.

Rok VI

Fabrykacja wysokoprocentowego kwasu azotowego.

Przez d-ra J. Czajkowskiego.

W № 61 „Chemiker Zeitung“ z r. 1905 p. dr. F. Winteler podaje szereg danych dotyczących fabrykacji wysokoprocentowego kw. azotowego, danych wziętych wprost z techniki, a przeważnie na jegoż samego obserwacjach i próbach opartych. Zdawałoby się, że fabrykacja kw. azotowego, której początki sięgają czasów alchemii powinna być opracowana wyczerpująco i wszechstronnie, tymczasem od początku dziewiątego lat dziesiątka wieku ubiegłego z roku na rok ukazują się patenty, mające na celu ulepszenia w tej fabrykacji. Objaw ten dziwić nas przestanie, skoro uprzytomnimy sobie, że od tego właśnie czasu datuje się niesłychany rozrost fabrykacji środków wybuchowych—nitrogliceryny i bawełny strzelniczej, a co więcej—powstają nowe gałęzi produkcji chemicznej na kw. azotowym oparte — fabrykacja celulozoidu i jedwabiu sztucznego. Ogromnym odbiorcą kw. azotowego jest fabrykacja barwników sztucznych, ta jednak jest mniej wybredna pod względem stężenia i czystości kwasu. Inaczej rzecz ma się z wymaganiami fabrykacji materiałów wybuchowych, celulozoidu i jedwabiu sztucznego. Tu kwas azotowy, uważany jeszcze w fabrykach barwników za dobry, wychodzi już z fabrykacji jako bezużyteczny odpad. Powyższe działy przemysłu mają bardzo wysokie wymagania co do maximum zawartości w kw. azotowym wody i kw. azotowego. Używają one, jak wiadomo, kw. azotowego do nitrowania w formie t. zw. mieszaniny nitrującej, składającej się z kw. azotowego i kw. siarczanego. Oto skład takiej mieszaniny, używanej w Europie:

Kwasów wogóle . . .	96,303%	Kwasu siarczanego. . .	62,01 %
„ azotu wogóle . . .	34,28 %	Siarczanu ołowiu . . .	0,033%
„ azotowego . . .	34,18 %	Części stałych . . .	0,132%
„ azotowego . . .	0,137%	Wody (z różnicy) . . .	3,56 %

Ameryka pod tym względem okazuje się jeszcze bardziej wymagającą, jak tego dowodzi analiza mieszaniny nitrującej specjalnie na rynki amerykańskie przyrządzanej, wykonana przez Wintelera:

Kwasów wogóle . . .	97,267%	Kwasu azotowego . . .	0,077%
„ azotu wogóle . . .	36,257%	Części stałych . . .	0,132%
„ azotowego . . .	36,18 %	Wody (z różnicy) . . .	2,68 %

Dotychczasowe wskazówki do otrzymywania takiego kwasu czy mieszaniny nie są dostateczne: Lunge podaje np. w swoim podręczniku, że dla otrzymania kw. azotowego 40—42° Bé destyluje się 53—58 cz. wag. saletry z rozcieńczonym kw. siarczanym, że natomiast do wytworzenia wysokoprocentowego kw. azotowego dymiącego do



celów nitracyjnych używa się saletry suszonej i kw. siarczanego 66° Bé. Oskar Guttman w podręczniku Muspratta do fabrykacji bawełny strzelniczej poleca mieszaninę składającą się z 1 cz. kw. azotowego i 3 cz. kw. siarczanego o najwyższej koncentracji, do fabrykacji nitrogliceryny z 300 cz. wag. kw. azotowego o zawartości 95% jednowodzianu i 500 cz. wag. kw. siarczanego o 95% jednowodzianu. Według Wintelera okazuje się, że przepis Lungego jest z gruntu błędny, przepisy zaś Guttmanna jak na obecne warunki i wymagania techniki są niewystarczające. Tak np. mieszanina nitrująca przygotowuje się obecnie z kw. azotowego o najwyższej koncentracji i kw. siarczanego dymiącego. Najlepszy gatunek tej mieszaniny przygotowuje się np. z 39,53 kg kw. azotowego 92%-wego, 60,46 kg. kw. siarcz. dym. o zawartości 2,9% wolnego SO_3 .

Gdybyśmy do tej mieszaniny wzięli kw. azotowy o niższej koncentracji, ale zato kw. siarczany dymiący z większą zawartością SO_3 , to mogłaby powstać skutek silnego ciepła reakcyjnego znaczna ilość kw. azotowego, ten zaś daje się wprawdzie łatwo usunąć z kw. azotowego, lecz niemożliwym niemal jest usunąć go z mieszaniny nitrującej.

Zastanawiając się nad fabrykacją wysokoprocentowego kwasu azotowego, pamiętać należy, że kw. azotowy w temperaturze wrzenia (86°C) rozkłada się według równania: $2\text{HNO}_3 \longleftrightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Z ogólnej ilości oddestylowującego się HNO_3 rozkłada się (według Volneya)

w 86°C	9,53%	w 190°	49,34%
" 100°	11,77%	" 220°	72,07%
" 130°	18,79%	" 250°	93,03%
" 160°	28,96%	" 256°	100,00%

Już zatem w normalnych warunkach fabrykacji, w temp. 86°C kwasu 100% otrzymać nie można, tem mniej w temperaturze wyższej, którą z łatwością się otrzymuje przez dalsze ogrzewanie, ponieważ kwas azotowy tworzy z wodą wodzian $\text{HNO}_3 + 32\% \text{H}_2\text{O}$, który wre w 128°C . Ciepło tworzenia się tego związku jest większe od ciepła tworzenia się HNO_3 , im zatem mocniej i prędzej ogrzewamy retorty, tem związek ten powstaje w większej ilości kosztem wody z rozkładu HNO_3 , tem wyższa temperatura powstaje w retorcie skutkiem masowego działania $\text{HNO}_3 + 32\% \text{H}_2\text{O}$ a co za tem idzie większy rozkład HNO_3 w wyższej temperaturze. Wprawdzie reakcja rozkładu $2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ jest odwracalna, produkty rozkładu kondensują się przez oziębienie na HNO_3 , ale regeneracja ta daje tylko kwas słaby, nigdy wysokoprocentowy. Prócz tworzenia się wodzianu kw. azotowego rozkładowi HNO_3 sprzyja także powstawanie siarczanu kwaśnego sodu z wodą krystalizacji. Ciepło tworzenia się tego ostatniego jest jeszcze większe od ciepła tworzenia się wodzianu kw. azotowego. W razie zbytniego podniesienia się temperatury w retorcie siarczan kwaśny sodu z wodą krystalizacji znajduje odpowiednie warunki powstawania i, o ile nie znajduje wody gotowej, odbiera ją związkowi HNO_3 , powodując naturalnie rozkład tegoż według przytoczonego powyżej równania.

W r. 1891 Lunge destylował w próżni kwas azotowy i otrzymał tą drogą kwas wysokoprocentowy, z małą zawartością kw. azotowego. Wkrótce potem Valentinier wyjednał sobie patent na przeprowadzenie tego zadania w technice. Trudności jednak w aparaturze kazały szukać osiągnięcia tych samych rezultatów na innej drodze pod normalnem ciśnieniem atmosferycznem. Proces dysocjacji danego związku (w stanie gazowym lub roztworze) prowadzi, jak wiemy, zawsze do pewnego stanu równowagi między ciałem nierozłożonem a produktami jego rozkładu, właściwego danej temperaturze. Z tego wynika, że przez wprowadzenie a priori ilości jednego z produktów dysocjacji, odpowiadającej ilości tegoż w stanie równowagi, sam proces rozkładu będzie powstrzymany. I rzeczywiście, jeżeli doprowadzamy do retorty od-



powiednią ilość tlenu atmosferycznego, rozkład HNO_3 ogranicza się do minimum. Rozkładającemu wpływowi tworzenia się wodnianów kw. azotowego i siarczanu kwaśnego sodu kosztem wody z rozkładu HNO_3 udaje się zapobiedz przez wprowadzenie odpowiedniej ilości wody do samej mieszaniny reakcyjnej. Pod tym względem najkorzystniejszą okazała się zawartość wody w mieszaninie w ilości 8%. Jest to najkategoryczniejszym zaprzeczeniem twierdzenia Lungego, jakoby wysokoprocentowy kw. azotowy mógł być otrzymany jedynie przez użycie saletry suszonej i wysokoprocentowego kw. siarczanego (66° Bé). Najlepszym tego dowodem jest techniczna próba Wintelera: destylował on w ciągu 24 godzin 2250 kg 95%-owej saletry z 2250 kg 100%-owego kw. siarczanego i otrzymał: 796,5 kg kw. azotowego 90,44%-owego z 0,25% HNO_2 i 123 kg kw. azotowego 91,98%-owego z 1,09% HNO_2 a przez regenerację tlenków azotu jeszcze 468 kg kw. azotowego 76,40%-owego z 0,029% HNO_2 .

Wreszcie rozmiar dysocjacji HNO_3 daje się ograniczyć przez możliwie szybkie oziębienie gazów wychodzących do temperatury, w której zachodzi odwrotny kierunek reakcji, a mianowicie $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HNO}_3$, przez skrócenie zatem czasu, w którym rozkład mógłby ze względu na temperaturę się odbywać. Oziębienie nie może tu być jednak zbyt nagłe i krańcowe z tej racji, że kwas powinien być w stanie letnim poddany oczyszczeniu ze związków azotu przez przedmuchiwanie powietrza.

Powyższe warunki, nieodzowne w fabrykacji kwasu azotowego wysokoprocentowego i ubogiego w kwas azotawy, Winteler streszcza w następujących 6 punktach:

- 1) Temperatura destylacji winna być możliwie niska;
- 2) nie można dopuścić przegrzania zawartości retorty;
- 3) ogrzewanie retorty powinno być wolne;
- 4) najwyżej procentowy kwas azotowy otrzymuje się z dobrą wydajnością nie przez użycie saletry suszonej i kw. siarczanego najwyżej procentowego, lecz 92%-owego;
- 5) wprowadzanie tlenu atmosferycznego do retorty podnosi wydajność kwasu azotowego;
- 6) prędkie studzenie uchodzących gazów ma wpływ dodatni.

Drużga część artykułu Wintelera zawiera nader cenne dane z praktyki, dotyczące siarczanu kwaśnego sodu, jaki powstaje podczas fabrykacji kwasu azotowego. Zawiera on jeszcze znaczną ilość tlenków azotu, które muszą być zeń usunięte, raz aby nie tracić tego kosztownego materiału, powtóre aby nie dać im przejść do kwasu solnego, do którego fabrykacji siarczan ten bywa używany. W tym celu, jak wiadomo, miesza się siarczan kwaśny, zmielony z solą kuchenną i ogrzewa do czerwoności w piecach mechanicznych; powstaje kwas solny i siarczan obojętny. Jeżeli zatem nie usuniemy resztek tlenków azotu z siarczanu kwaśnego, to przechodzą one do kwasu solnego i, działając jako katalizator w obecności powietrza, utleniają coraz to nowe ilości HCl na, H_2O i Cl tak dalece, że w kwasie solnym stężonym (20° Bé.) mogą wytworzyć do $\frac{1}{2}\%$ chloru. Taki kwas solny, zawierający chlor, jest w wielu razach bezużyteczny lub, jak np. do fabrykacji barwników sztucznych, wprost szkodliwy.

Wypędzanie zawartych w siarczanie kwaśnym tlenków azotu uskutecznia się przez ostateczne ogrzewanie masy poreakcyjnej do 160–170° C.; wtedy ona staje się rzadko-płynną i daje się wypuścić z retorty.

W tej temperaturze odparowuje się jednak tylko przeważna część tlenków azotu, resztki bowiem, i to nie zupełnie, odparowują się dopiero w temperaturze powyżej punktu wrzenia kwasu siarczanego, w 250° C. Ostatnie resztki tlenków azotu trzymają się siarczanu kwaśnego tak uporeczywie, że nawet przez prażenie nie mogą być zeń usunięte. Ponieważ ogrzewanie mieszaniny poreakcyjnej do temperatury 160° ma tę wielką niedogodność, że już w 150° mieszanina raptem zaczyna się burzyć gwałtownie, przypuszczano więc, że przez dodawanie nadmiaru kwasu siarczanego można będzie osiągnąć z jednej strony topliwość mieszaniny poniżej 150°, z drugiej zaś kompletniej-



sze usunięcie związków azotowych. Przypuszczenie to przeszło nawet w formie przepisu do działu o fabrykacji kwasu azotowego w dziele Musspratta w tej formie, że użycie nadmiaru kwasu siarczanego powoduje łatwiejszą topliwosć siarczanu kwaśnego bez szkody dla dalszego użycia tegoż. Praktyka wykazuje jednak, jak to twierdzi i doświadczalnie udowadnia Winteler, że nadmiar kwasu siarczanego wpływa wprawdzie rzeczywiście dodatnio na łatwotopliwość siarczanu, ale zato zwiększa znacznie zawartość w nim tlenków azotu, tak, że właściwsze jest raczej użycie kwasu siarczanego w ilości o kilka procentów mniejszej od ilości teoretycznie siarczanowi kwaśnemu odpowiadającej. Rose i Winteler oddestylowali mieszaninę czystych kwasów siarkowego i azotowego. Przechodził w tym razie naprzód kwas azotowy bardziej stężony, potem słabszy, dalej oddestylowywała się mieszanina kwasu azotowego z siarczanym, potem zupełnie czysty kwas siarczany bez śladów tlenków azotu. W razie dalszego jednak ogrzewania kwas siarczany przechodził znów zanieczyszczony tlenkami azotu. Pozostałość wreszcie sucha retorty była żółto zabarwiona i po zwilżeniu wodą wydzielala gaz bezbarwny, który za zetknięciem z powietrzem zabarwiał się na brązowo. Rose dowiódł, że gaz nie był pierwotnie ani kwasem azotowym, ani też azotowym, lecz tlenkiem azotu NO, związanym przed wydzieleniem go jako zasada z kwasem siarkowym.

Jak znaczne ilości tlenków azotu pozostają w siarczanie kwaśnym sodu dowodzi fakt, że Winteler otrzymywał w technice na ogólną ilość 10 058 kg kwasu azotowego: 8334 kg (90—94%-owego) przez destylację, 1576 kg (75%-owego) przez regenerację tlenków azotu i 148 kg (38,7%-owego) przez ogrzewanie siarczanu kwaśnego w temperaturze 160—230° C.

Prócz powyższej, użycie nadmiaru kwasu siarczanego ma jeszcze inne strony ujemne. Po pierwsze siarczan kwaśny, posiadający wolny kwas siarkowy, jest higroskopijny i nie daje się przechowywać, ponieważ się rozplywa. Następnie podczas mielenia do fabrykacji kwasu solnego przylega i nagryza chemicznie każdy młyn, tak, że czyni go w krótkim czasie niezdatnym do użytku. Wreszcie w razie mieszania takiego siarczanu z solą kuchenną wydziela się obficie kwas solny, który w ten sposób ginie dla produkcji i utrudnia pracę robotników.

Co dotyczy wyżej wspomnianego gwałtownego burzenia się masy reakcyjnej w 150° C., polega ono na gwałtownym wydzielaniu się wody z siarczanu kwaśnego i kwasu azotowego. I w tym razie jest wszystko jedno, czy użyliśmy do reakcyi kwasu siarkowego 92%-owego i saletry zwykłej, czy też jednowodzianu kwasu siarczanego i saletry suszonej, w ostatnim bowiem razie wodziany biorą potrzebną do ich utworzenia wodę z produktów rozkładu HNO₃, co procesowi jedynie na złe wychodzi. To gwałtowne wydzielanie się pary wodnej jest rzeczą bardzo nieprzyjemną i niebezpieczną, gdyż może doprowadzić do rozerwania rurociągu lub wyrwania kłapy od wjazdu roboczego. Jedyłą radą na to jest duża pojemność retorty, napełnianie jej tylko w $\frac{1}{3}$ mieszaniną reakcyjną i dostateczna szerokość przewodów.

Zanieczyszczenia produktów reakcyi, kwasu azotowego i siarczanu kwaśnego, pochodzą mogą z dwu źródeł: z saletry i kwasu siarkowego. Saletra zawiera zwykle małą domieszkę soli kuchennej i jodu; kwas siarczany zawiera kwas arsenawy i selenowy. Z tych zanieczyszczeń produktów surowych przechodzą do kwasu azotowego: chlor (powstały z HCl przez utlenienie) jako taki i jako chlorek nitrozyłu NO₂Cl, i ślady jodu, przeważna bowiem ilość tegoż pozostaje jako jodan sodu w siarczanie kwaśnym.

Pozostałe w siarczanie kwas arsenawy, kwas selenowy i przeważna część jodu w razie użycia siarczanu do fabrykacji kw. solnego przechodzą do tegoż kwasu.



Obecność jodu nadaje kwasowi azotowemu zabarwienie żółte nieznikające pomimo wypędzenia wszystkich tlenków azotu.

Obecność kwasu arsenowego i selenowego w kwasie solnym zapomocą siarczanu kwaśnego otrzymanym czyni kwas ten w wielu przypadkach bezużytecznym; kwas selenowy nadaje prócz tego kw. solnemu owo zabarwienie żółte, które zbyt jednostronnie zwykliśmy przypisywać zanieczyszczeniu przez żelazo. W wielu razach, jak np. w pierwszym produkcie kondensacji kwasu solnego, brązowo-czerwonym technicznym kwasie solnym, selen można strącić w postaci brązowo-czerwonego osadu bezpostaciowego przez proste rozcieńczenie wodą. Obecność selenu w kwasie solnym nadaje mu pozątem własność nagryzania miedzi, czego nie ma kw. solny czysty.

Powyższe rozstrząsania Wintelera wywołały replikę ze strony Oskara Guttmana, zamieszczoną w № 71 „Chemiker Zeitung“. Podnosząc ogólne zalety artykułu Wintelera, Guttman wykazuje jednak błędne nieraz tamtego autora poglądy. Z niektórymi z nich rzeczywiście zgodzić się trzeba. Inne jednak, i tych jest bodaj więcej, tchną wyraźnie taktyką polemiczną z właściwem jej pomijaniem faktów, którym zaprzeczyć nie można. Tak np. Guttman twierdzi, że fabryka królewska nitrogliceryny w opactwie Waltham dopuszcza zawartość kwasu azotawego do 1,5% i pomimo tego daje nitroglicerynę jedną z najlepszych w świecie; to być może i z tem liczyć się trzeba; dlaczego jednak Guttman dla poparcia swoich danych o maksymalnej dopuszczalnej zawartości kwasu azotawego (1%) w kwasie azotowym, posiłkuje się pierwszą analizą Wintelera mieszaniny nitrującej, podług której zawartość kwasu azotawego w użytym do mieszaniny kwasie azotowym najbardziej zbliża się do danych Guttmana, a pomija milczeniem analizę drugą, wykazującą zawartość kwasu azotawego o połowę mniejszą? Guttman twierdzi dalej, że jakkolwiek i on już zwracał uwagę na możliwość otrzymywania wysokoprocentowego kwasu azotowego, pomimo zawartości do 8% wody w kwasie siarczanym, taki sam kwas azotowy wysokoprocentowy można otrzymać według przepisu Lungego z saletry suszonej i kwasu siarkowego najwyżej procentowego. Ta możliwość jest u Guttmana twierdzeniem gołosłownem, podczas gdy Winteler daje dowód faktyczny wprost ujemnego wpływu braku wody w mieszaninie destylacyjnej.

Możemy dalej wierzyć Guttmannowi, że nie jest mu znany fakt pęknięcia przewodów rurowych lub wyrwania kłapy otworu roboczego, co jednak nie dowodzi, by w razie niezachowania pewnych, przez Wintelera wskazanych środków ostrożności, zdarzyć się to nie mogło.

Racjonalne jest bodaj zdanie Guttmana co do stosowania nadmiaru kwasu siarkowego, celem uzyskania większej płynności siarczanu kwaśnego, jak również to, że odpowiednio mieszając wypływający siarczan otrzymać można produkt ziarnisty, niewymagający mielenia przed użyciem do fabrykacji kwasu solnego. Ważna jest także wzmianka, że mieszanie siarczanu z solą przed wprowadzeniem do pieca okazało się w praktyce zbyt skuteczne. Czy jednak użycie nadmiaru kwasu siarkowego nie powoduje zbyt dużych strat w kwasie azotowym i zatrzymywania tlenków azotu w siarczanie kwaśnym sodu, o tem na zasadzie doświadczeń Rosego i Wintelera wątpić należy. Tak czy owak, artykuł Wintelera zrobił swoje—poruszył słabe strony fabrykacji kwasu azotowego i wskazał technikom, na co zwracać mają uwagę.



Wytwarzanie brunatu na włóknie zapomocą zasad organicznych.

Przedmiotem nieustających zabiegów chemików-kolorystów było pozyskanie sposobu otrzymywania tła brunatnego na tkaninie zapomocą zasad organicznych na modłę świetnej czerni anilinowej Prud'hommea, którą cechują takie zalety, jak taniosc i latwosc użycia, odcien piękny i trwały i wreszcie wywabialność, t. j. podatność tła do wytwarzania na niem rysunków białych i wielobarwnych zapomocą rezerw (ochron) alkalicznych.

W tym celu próbowane były dwuaminy: metafenylowy, metatoluylenowy, p-amidofenol, benzydyna, dwuanizydyna i t. p.

Paraamidofenol, który, mówiąc nawiasem, dodany do aniliny, sprawia, że czerń anilinowa mniej zielenieje, może służyć do przygotowania kąpieli dla brunatu w sposób podobny do czerni anilinowej, mianowicie w skład 1 l kąpieli dla brunatu, według E. Grandmougina, ¹⁾ wchodzi: 56 g chlorowodoru p-amidofenolu, 20 g żółtego żelazocyanu potasu i 80 g roztworu chloranu sodowego 1 : 2.

Po napajaniu tkaniny, drukujemy na niej ochrony zarówno białe, jak barwne, używane pod czerń anilinową Prud'hommea, przyczem korzystna jest domieszka do nich siarczynu potasu lub rongalitu w małej ilości, i parujemy tkaninę w przeciągu 1—3 min. w kotle Mathera i Platta w 100° C. Brunat w ten sposób wytworzony na włóknie miałby widoki powodzenia dla taniości amidofenolu i jędrnego odcienia, tembardziej, że, jak się zdaje, można na nim skutecznie także druk wywabowy biały i kolorowy zapomocą chloranów, lecz trwałość brunatu w mydleniu nie jest zupełna.

Nie są też bez zarzutu brunaty, uzyskane zapomocą dwuaminów, z których E. Grandmougin umie przygotować kąpiele klarowne, pomimo obecności w nich żelazocyanu potasu, powodującego strącanie dwuaminu.

Należy tylko do rzeczonej zasady wprowadzić grupę kwasową. Istotnie np. jednoacetylofenylenodwuamin zachowuje się podobnie, jak anilina, t. j. kąpiel zostaje przezroczysta. Tym sposobem otrzymujemy brunat, przypominający „bistre“, z 50 g chlorowodoru acetylofenylenodwuaminu, 28 g żółtego żelazocyanu potasu, 700 cm³ wody 50° C, 24 g NaClO₃ i 150 cm³ wody.

Dalsze postępowanie z tkaniną jest takie samo, jak powyżej opisane.

Inne zasady wydają odmienne odcienie brunatu z wynikiem nie zawsze pewnym. Pod tym względem korzystniej się przedstawiają: brunat „bistre“ z acetylo-m-fenylo-dwuaminu i takiż z m-amidofenyloglicyny; dalej brunaty czerwienie z o-amidofenolu i o-anizydyny, wreszcie ciemny brunat „bistre“ z p-amidofenolu.

Bezspornie jednak wszystkie one ustępują pierwszeństwa fenylenodwuaminowi, który pozyskał znaczne już powodzenie w praktyce drukarskiej z chwilą ogłoszenia łatwego sposobu wytwarzania brunatu zupełnie trwałego w mydleniu na wzór czerni anilinowej Prud'hommea. Autor rzeczonego sposobu, p. H. Schmid, ujawnił go na posiedzeniu komitetu chemicznego w Mulhouse, a fabryka badeńska aniliny i sody opatentowała go już we Francji (N^o 357 472, z dn. 4 września 1905 r.).

Pomieniona firma reklamuje produkt pierwotny dla brunatu pod nazwą „zasady paraminowej“, a brunat nosi nazwę „brunatu paraminowego“.

Piękne próbki tkaniny, wykonane fabrycznie, ilustrujące okólnik rzeczonej firmy, przemawiają na korzyść metody H. Schmid, która niewątpliwie zajmie wybitne miejsce w drukarstwie tkanin.

¹⁾ Zeitschrift f. Farben-Industrie, 1906, N^o 8 (z dn. 15 kwietnia).



Polega ona na szybkim utlenianiu chlorowodoru p-fenylenodwuaminu na tkaninie, na której możemy go drukować bądź bezpośrednio, bądź też po napojeniu i wysuszeniu drukować odpowiednio ochrony (rezerwy).

Kwas solny owego chlorowodoru należy po części lub całkowicie zobojętnić ze względu na wpływ szkodliwy, jaki wywiera na moc włókna. Brunat powstaje także, jeżeli użyjemy samej zasady i do niej dodamy chlorku amonu, chloranu sodu i śladów wanadu.

Soli wanadowej należy dodać tuż przed samem użyciem kąpeli, czem zapobiegamy ewentualnemu jej rozkładowi. Trwałość, wyższą nawet od tej, którą posiada kąpiel dla czerni anilinowej Prud'homme'a, osiągamy przez usunięcie wanadu z kąpeli, napajając znikomą ilością soli tego metalu tkaninę przed zanurzeniem w kąpeli dla brunatu. Dla jej odbarwienia dodajemy tam rongalitu (hydrosiarczyny formalinowego). W stanie tym bezbarwnym utrzymuje ją stale roztwór emetyku w glicerynie.

Tkaninę, napajaną w kąpeli powyższej, suszymy w temperaturze niezbyt wysokiej, przyczem wytwarza się produkt przejściowy, podobny do emeraldyny, która towarzyszy powstawaniu czerni anilinowej. Rzeczony produkt utlenienia, barwy szarofioletowej, w przeciwieństwie do czerni anilinowej, można łatwo zniszczyć przez redukcję, np. zapomocą hydrosiarczyny formalinowej.

Ten sam hydrosiarczyn wchodzi także w skład ochron, którymi drukujemy na tkaninie wysuszonej; po wyparowaniu w kotle Mathera i Platta, występuje na pełnem tle brunatnem rysunek czysty biały.

Dla rezerw kolorowych posiłkujemy się głównie barwnikami zasadowymi z tanniną i domieszką octanu sodowego i kredy w sposób, przyjęty dla wywabiania tła azowego. Jako środki rozpuszczalne służą bądź fenol, bądź anilina. Znajdują tu zastosowanie inne też metody rezerwowania, np. zapomocą farb lakowych z albuminem z domieszką środków redukujących takich, jak siarczyn, hydrosiarczyn formalinowy i t. p.

Z przepisów, podanych w patencie wyżej wymienionym, jakoteż w okólniku firmy badeńskiej, wyjmujemy następujące, najważniejsze.

Płyn do napajania (porcja 1 l). 15—20 g paraaminu, 300 cm³ wody gorącej, 450 cm³ wody zimnej; 1,5 g rongalitu C., po którego rozpuszczeniu: 15—20 g chloranu sodu, 50 cm³ wody, 15—20 g chlorku amonu, 50 cm³ wody, 15 cm³ roztworu wanadanu amonu 1:1000 i 30—40 cm³ roztworu 40 g emetyku, 620 cm³ wody i 340 g gliceryny. Po upływie 1 godziny płyn zostaje zupełnie odbarwiony.

Wywab — ochrona I. 250—300 g rongalitu C, 700—750 g roztworu gumy 1:1.

Wywab — ochrona II. 200 g roztworu gumy 1:1, 100 g octanu sodu krystalicznego, 200 g siarczyny potasu; 375—350 g roztworu gumy 1:1, 125 do 150 g rongalitu C.

Wywaby — ochrony wielobarwne. 30 g barwnika (błękity metylenowy i nilowy, auramina, mieszanina błękitu z auraminą, rodamina 6G), 60 g acetyny J, 130 cm³ wody gorącej, 220 g roztworu gumy. W temperaturze 40—50° C. dodać: 200—250 g rongalitu C. Po dokładnem rozpuszczeniu i na zimno 90 g aniliny i 200 g taniny alkoholowej 3:4.

Suszenie tkaniny po druku odbywa się w granicach temp. 40—50° C.

Farba do druku bezpośredniego. 20—50 g paraaminu, 187 cm³ wody gorącej, 635 g obojętnego zagęszczalnika z krochmalu i tragantu, 3 g rongalitu C, 20—25 g chloranu sodu i tyleż gramów salmiaku. Przed samem użyciem dodać 20 cm³ roztworu wanadanu amonu.



Parowanie tkaniny dla brunatu odbywa się zwykle w kotle Mathera i Platta w przeciągu 5 min., wszakże w przypadku innych farb, towarzyszących brunatowi, może być uskutecznione bez obawy przez czas dłuższy w wielkim parowniku.

igb.

Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

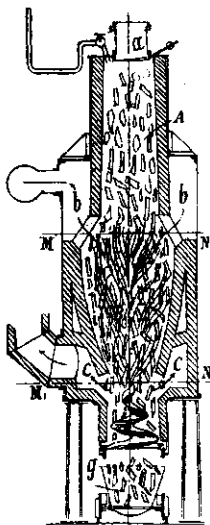
Opracowane przez d-ra B. Miklaszewskiego.

Sposób równoczesnego wyrobu węgla lub koksu i gazu generatorowego.

Treść patentu. Sposób równoczesnego wytwarzania węgla i koksu i gazu generatorowego tem się odznacza, że powietrze doprowadzane jest do szybu, napełnionego świeżem paliwem, znajdującego się pod komorą ładunkową *A*, a gazy, powstające w czasie palenia się w tym pasie i w czasie suchej destylacji w komorze *A*, przechodzą z góry na dół przez warstwę paliwa *B*, leżącą niżej. Po przejściu przez tę warstwę wychodzą one z pieca, a koks i węgiel, które powstały w czasie przechodzenia paliwa przez część pieca *B* usuwane są przez okna w dnie lub też w bokach pieca.

Wynalazek ten dotyczy sposobu równoczesnego wytwarzania węgla lub koksu i gazu generatorowego. W celu urzeczywistnienia tego sposobu używane są generatory gazowe, wyobrażone na rysunku. Istota tego sposobu polega na tem, że generator lub piec napełnia się paliwem, rozpala je i wprowadza powietrze do tej części pieca, która znajduje się pod komorą ładunkową. Gazy, powstające w czasie palenia się, zarówno jak gazy i para, powstające w czasie suchej destylacji świeżego paliwa, przeprowadzone zostają z góry na dół przez warstwę rozżarzonego paliwa, leżącego niżej, a następnie skierowywane ku wylotowi.

(Pat. ross. 10677, 31/-06. A. Buszujew).



PATENTY ZAGRANICZNE.

Otrzymywanie żelazocyanku sodu z roztworu żelazocyanku wapnia.

Roztwór żelazocyanku wapnia zmieszany z odpowiednią ilością chlorku sodu zostaje odparowywany aż do chwili wydzielania podwójnej soli żelazocyanku sodowo-wapniowego. Następnie idzie dalej zgęszczanie lecz w znacznie niższej temperaturze. W tym okresie rozpuszcza się strącona już sól podwójna i powstaje w ten sposób znacznie bardziej stężony roztwór żelazocyanku sodu. Sól podwójna w niższej temperaturze ma dążność do przejścia w sole pojedyncze, a mianowicie żelazocyank sodu i żelazocyank wapnia, które są znacznie rozpuszczalniejsze niż sama sól podwójna. O ile operacja ta doszła już do tego punktu, ługi zostają spuszczone i ostudzone. Z nich wydzielają się żelazocyank sodu w znacznej ilości i w wielkich kryształach. Ługi pozostałe ulega-



ją odparowywaniu w 60° w próżni aż do wydzielenia się we wspomnianej niższej temperaturze soli podwójnej. W tej chwili zostają one zlane, oddzielone od soli podwójnych przez dekantację i studzone. Następuje ponowne wydzielenie się żelazocyanku sodu w postaci wielkich kryształów. Pozostały ług ulega dalszemu odparowywaniu aż do wydzielenia się podwójnej soli. Ługi te nie mają wartości. Sól podwójna otrzymana podczas poprzednich operacji zostaje rozpuszczona w nieznacznej ilości wody, zmieszana z chlorkiem sodu i ogrzana lecz nie wyżej jak do 60—70° C., gdyż w przeciwnym razie nastąpić może krystalizacja ponowna tej soli. Ług ulega dalej ochłodzeniu, co spowodowuje wydzielenie się soli podwójnej. Ługi pozostałe służą do ponownego rozpuszczenia soli podwójnej.

(Pat. niem. 169 292. 25/XII-04. Dodatek d. p. N. 155 806 p. Ch. P. V. 1905 186 Buschweiler).

Rozdzielenie składników płynnego powietrza.

Rozdzielenie składników płynnego powietrza dokonywa się tu przez ogrzewanie zapomocą powietrza atmosferycznego, bliskiego do stanu skroplenia. Strumień płynnego powietrza zostaje przepuszczany obok powietrza, które ma być skroplone i znajduje się pod ciśnieniem niższym od 20 atmosfer. Sposób ten opiera się na spostrzeżeniu, że płynny tlen wre w temperaturze wyższej o 13° od temperatury wrzenia powietrza atmosferycznego. Na początku destylacji płynnego powietrza atmosferycznego wydzielają się bardzo bogate w azot i ubogie w tlen gazy. Gdy płyn ulotnił się prawie do połowy, ulatujące gazy stają się coraz bogatsze w tlen i płyn wre w temperaturze o 3—4° wyższej od początkowej. Gdy płyn zostanie odparowany do $\frac{1}{4}$ swej pierwotnej objętości, gazy stają się bardzo bogate w tlen i ubogie w azot i temperatura wrzenia podnosi się stopniowo o 13° C.

(Pat. niem. 169 564. 6/II-00. R. P. Pictet).

B. M.

Cynowanie elektrolityczne przedmiotów z glinu.

Cynowanie poprzedzone jest przez niklowanie. Przedmioty, otrzymane w ten sposób, np. naczynia kuchenne, wypolerowane szmerglem i wybijcowane, zostają naprzed wymyte szczotką drzewną roztworem gorącego wolnego od kwasu mydła, w celu całkowitego uwolnienia od tlenków. Następnie naczynia te zostają napełnione gorącym roztworem niklu. Niklowanie dokonywane jest na specjalnym stole. Stół ten pokryty jest ołowiem, połączonym z prądem katodowym. Na tym stole ustawia się obok siebie naczynia, napełnione roztworem niklu. Nad stołem znajdują się płytki anodowe, na których wiszą anody niklowe w ten sposób, że zanurzają się one do naczyni. Roztwór niklu składa się z siarczanu amononiklowego i salmiaku krystalicznego obok niezbędnej ilości wody. Jest on przesycony siarczanem niklu. Przez krótkie zanurzanie anody w roztworze niklu dokonywamy niklowania. Potem wylewamy roztwór niklu, napełniamy naczynia zimnym roztworem cyny i postępujemy w ten sam sposób, jak i z roztworem niklu. Roztwór cyny jestto chlorek cynowo-amonowy w wodzie, przesycony chlorkiem cynawym. Czas działania zależy od grubości pożądanej warstwy cyny. Po wylaniu roztworu chlorku cynowo-amonowego szczotkujemy naczynia roztworem mydła i suszymy w trocinach drzewnych.

(Pat. niem. 169 310, 6/X-04. Banc i Fischer).

B. M.

Sterylizacja wody i środków spożywczych.

Płyny, mające być sterylizowanymi, zostają zmieszane z jednym lub z kilku wodorotlenkami nadtlenków i nadsiarczanami ziem alkalicznych lub jednym z tych związków obok cytrynianów, winianów sodu, potasu lub wapnia. Cytryniany i winiany mogą być zastąpione przez odpowiednie kwasy. Proces ulega przyspieszeniu przez ogrzanie do 30° C. Ilość nadtlenku wodoru regulować należy w ten sposób, aby po ukończeniu



procesu był on całkowicie rozłożony lub aby wszedł w związek z materyami, które mają uleść sterylizacji.

(Pat. szwedzki, 20 410, 13/II-04. D. S. Hector).

B. M.

Traktowanie rud zawierających wapń.

Rudy ulegają drobnemu zmieleniu i działaniu rozcieńczonego kwasu azotowego w temperaturze zwykłej. Powstały w ten sposób azotan wapnia i rudy pozostałe zostają przeniesione do innego zbiornika i poddane działaniu strumienia gazów nitrozowych i ogrzewaniu w celu rozpuszczenia metali. Po tem traktowaniu cała masa ulega sączeniu zapomocą prasy filtrowej w celu usunięcia stałych części. Przesącz ulega elektrolizie celem wydzielenia metali. Kw. wolny, powstający w czasie elektrolizy zostaje związany zapomocą wapna przed odparowywaniem. Aparaty użyte robione są z glinu. Proces ten posiada zalety następujące: metal może być otrzymany drogą mokrą z materyałów, zawierających wapń, co poprzednio nie udawało się. Unika się prażenia rud, a wydajność metalu jest bardzo wielka. Duże znaczenie posiada ten fakt, że azotan wapnia otrzymany w czasie tego procesu posiada dużą cenę w handlu i że można zużytkowywać wolny kwas azotowy.

(Pat. niem. 15 011 1/II-05. O. W. M. Kaafion).

B. M.

Oceć, zawierający rozpuszczony fosforan wapnia.

Preparat ten powinien zastępować ocet i umożliwiać przetwarzanie się fosforanów wapnia podczas odżywiania. Otrzymujemy to przez dodawanie do octu zwyczajnego fosforanu wapnia. Aby ocet wchłaniał tylko czysty fosforan trójwapniowy, należy sól zamienić w wodzian galearetowaty. W tym celu rozpuszczamy z początku zwykły obojętny fosforan wapnia w kwasie solnym. Przesączony roztwór ulega sterylizacji. Galearetowaty fosforan zasadowy może być otrzymany przez osadzanie go zapomocą czystego wodzianu, najlepiej przez czysty amoniak, w bardzo niskiej temperaturze. Wodzian zostaje wymyty, uwolniony od mechanicznie trzymającej się wody (np. zapomocą prasy filtrowej) i zmieszany z octem zwykłym. Zamiast tego rozpuścić można w occie kwaśny fosforan wapnia w postaci suchego proszku.

(Pat. niem. 169 030, 28/IX-04. Dr. Combut, Paryż).

B. M.

Zużytkowanie odpadków garbarskich.

Z odpadków garbarskich otrzymywać można jeszcze garbniki przez traktowanie ich wodzianem sodu lub innemi alkaliemi. Roztwór może uleść zobojętnieniu, o ile to okaże się niezbędne. Ślabo kwaśne skóry, włożone do niego, traktuje się następnie kwasem octowym. Skóra przygotowana w ten sposób ulega następnej zwykłej kolei.

(Pat. ang. 26 778. 8/XII-04 E. E. M. Payne).

B. M.

Przerób rud wanadowych.

Rudy wanadowe, przerabiane są przez stapianie ich z kwaśnym siarczanem sodu lub potasu. Gdy użyty jest kwaśny siarczan sodu, uwalnia się bezwodnik kwasu siarczanego, kondensowany zapomocą suchego zimnego powietrza. Przepalony osad zostaje wyługowany zapomocą wrzątku. Osad z wanadanu amonu ulega prażeniu i daje surowy bezwodnik wanadowy. Ze wszystkich resztek, składających się z nierozpuszczalnych części przesączu, otrzymuje się inne metale obecne jakoto glin, ołów, chrom, żelazo.

(Pat. ang. 26 881. 9/XII-04. A. H. Perret. Paryż)

B. M.

Przerób rud cynkowych zawierających ołów i srebro.

Rudy zawierające ołów i srebro przerabiać można w piecu szybowym przez dodanie takiej tylko ilości węgla, aby wystarczył on tylko do zredukowania ołowiu



i srebra w metale, gdy cynk przejdzie całkowicie do szlaki i może być otrzymany z niej przez destylację. Trudno jest jednak ściśle wymierzyć ilość węgla niezbędnego w piecu szybowym do odtleniania, gdyż pewne ilości jego dodane być muszą w celu podniesienia temperatury. W celu usunięcia tej trudności sposób obecny ulega wykonaniu nie w piecu szybowym lecz w elektrycznym zamkniętym hermetycznie bez dostępu powietrza. Odpowiednia temperatura zostaje osiągnięta zapomocą prądu elektrycznego. W ten sposób można ściśle oznaczyć ilość węgla niezbędnego do redukcji.

Pat. niem. 169 208. 2/VIII-02 G. Gin. Paryż).

B. M.

Bronz o wysokiej odporności na rozerwanie i działanie chemiczne i o wielkiej twardości.

Podług pat. niem. 155 908 (p. Ch. P. V. 1905 str. 294) otrzymać można stop miedzi, cynku, glinu i krzemu w stosunku ciężarów atomowych. Gdy pewną ilość % tego stopu dodamy do stopu miedzi z glinem otrzymany stop nadzwyczaj odporny na ciągnięcie. Gdy naprzykład 238 g tego stopu dodamy do stopu 28 kg Cu i 769,2 g Al, powstanie bronz posiadający trwałość na rozerwanie podczas obciążenia 99,2 kg, twardość stali i wielką kowalność i ciągliwość. Granica elastyczności leży o 12% poniżej granicy rozrywalności.

(Pat. niem. 169 301. 11/X-03 A. Jacobsen Hamburg)

B. M.

Przegląd literatury chemicznej.

Przyczynek do teorii związków amoniakalnych.

Związki, złożone z cząsteczek amoniaku i cząsteczek soli, noszą miano związków amoniakalnych, albo poprostu amoniakanów. Związki te są nadzwyczaj liczne ponieważ często jedno i to samo ciało jest zdolne do wiązania zmiennych ilości amoniaku. Śród tych związków amoniakalnych wyróżniamy przedewszystkiem te, które wykazują stały skład chemiczny, innemi słowy te, do których stosuje się bez zastrzeżeń zasadnicze prawo stałości stosunków wagowych poszczególnych części składowych. Te właśnie amoniakany posiadają jeszcze inną cechę charakterystyczną: stosunek ilości cząsteczek amoniaku do ilości cząsteczek ciała, wiążącego się z amoniakiem, jest prosty; mamy więc tu do czynienia z drugim zasadniczym prawem stosunków stechiometrycznych.

Związki tego rodzaju, zwane amoniakanami pierwszego rodzaju, są zbliżone w swych własnościach do związków chemicznych. Obierając je za punkt wyjścia w rozklasyfikowaniu wszystkich związków amoniakalnych, dochodzimy stopniowo do amoniakanów o całkiem odmiennej naturze, których skład chemiczny podlega wahaniom i jest w najwyższym stopniu zależny od najsubtelniejszych zmian warunków reakcji: są to amoniakany drugiego rodzaju. Do szeregu tych związków amoniakalnych należą przedewszystkiem połączenia azotanu srebra z amoniakiem. Obok związku o stałym składzie $\text{AgNO}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ można otrzymać cały szereg podobnych ciał krystalicznych, zawierających zmienne ilości amoniaku.

Przez porównanie związków amoniakalnych soli, utworzonych z analogicznych pierwiastków, łatwo zauważyć, że w całym szeregu tych związków powtarza się ciągle jedna, czasami dwie, formy typowe. Tak np. chlorki metali dwuwartościowych: miedzi, rtęci, cynku, kadmu i innych, tworzą amoniakany z 2 cząsteczkami amoniaku; sole metali trójwartościowych wiążą 3 cząsteczki amoniaku, sole metali czterwartościowych, jak tytan, lub cyna, łączą się z 4 cząsteczkami amoniaku. To powtarza-



nie się określonej formy stanowi do pewnego stopnia kryterium oceny, do której grupy amoniakanów należy dany związek: do pierwszej, czy do drugiej.

Jak to już wyżej zaznaczyliśmy związki amoniakalne pierwszej grupy są charakteryzowane przez stałość składu chemicznego i prostotę stosunków, w jakich łączą się części składowe. Te dwa zasadnicze prawa, na których się wspiera klasyfikacja zwykłych związków chemicznych, można stosować również w celu bliższego rozklasyfikowania związków amoniakalnych pierwszej klasy. Ogólny wzór tych związków może posiadać postać: $M_nP_n \cdot n k N H_3$, gdzie M oznacza metal, n—jego wartościowość, B—chlorowec, lub resztę kwasową, a k stałą wielkość=1, 2, 3. Stosując ten wzór do amoniakanów, których skład ustalono, otrzymujemy następującą tabelkę:

grupa układu peryodycznego:	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
k:	1	1	1	1	„	1	2	1 ^{1/2}
nk:	1	2	3	4	„	6	4	2

Związki amoniakalne drugiej grupy w obecnym stanie naszych wiadomości nie dają się usystematyzować według jakiegoś określonego schematu.

A teraz następuje się bardzo doniosłe pytanie: jakie stanowisko zajmują związki amoniakalne wśród wszystkich innych związków chemicznych. Zasadnicze prawa chemiczne, dotyczące stałości składu i najprostszych stosunków stechiometrycznych, powstały wskutek badania grupy związków, stosunkowo nielicznych, których klasyfikacja oparła się na teorii atomistycznej i układzie peryodycznym. Lecz poza temi ciałami istnieje w chemii nieskończony szereg innych ciał, naturalnych lub otrzymanych sztucznie, których ilość wciąż wzrasta dzięki postępowi chemii doświadczalnej. W pierwszym rzędzie do tego szeregu ciał „nowych“ należy zaliczyć związki „absorpcyjne“, utworzone bądź przez ciała krystaliczne (roztwory stałe), bądź przez koloidy (hydrogele). Bliższe badanie koloidów prowadzi nas do wniosku, że prawo stałości stosunków nie daje się zastosować do tych związków w żadnym przypadku: nie można otrzymać zupełnie jednakowych koloidów w odmiennych warunkach ich wytwarzania. Nie ulega więc kwestyi, że do klasyfikacji koloidów nie wystarczają te prawa, które zrodziły klasyfikację t. zw. zwykłych związków chemicznych. Ponieważ jednak ogólną zasadę nauk przyrodniczych stanowi ciągłość w zmianie własności ciał podczas przechodzenia od jednego szeregu do drugiego, więc i chemia powinna wprowadzić do swej klasyfikacji stopniowy rozwój, rozszerzając w ten sposób granice, obejmujące wszystkie związki chemiczne. Jeżeli jednak porównamy koloidy ze zwykłymi związkami chemicznymi, to przeskok wydaje się zbyt gwałtownym, własności związków amoniakalnych są natomiast czemś pośredniem między własnościami zwykłych związków chemicznych a koloidów. Stąd też można wysnuć wniosek, że związki amoniakalne należy uważać za jedno z ogniw, wiążących związki o niezmiennym składzie chemicznym i prostych stosunkach stechiometrycznych ze związkami absorpcyjnymi. Zajmując to pośrednie stanowisko, amoniakany nie są bynajmniej czemś wyjątkowem, odosobnionem; przeciwnie wykazują one wiele analogii z wodzianami, solami podwójnymi, a nawet krzemianami. Tu odnajdujemy przejście materii ze stanu statycznego w stan dynamiczny. Jeżeli teraz zwrócimy się do terminologii chemicznej w celu odszukania miana, które mogłoby objąć amoniakany, wodziany, sole podwójne i t. p. ciała, to mamy do wyboru dwie nazwy, dawną, pochodzącą jeszcze od Gmelina: związki trzeciego rzędu i nowszą, powstałą w chemii organicznej: produkty przyłączenia. Żadna z tych nazw nie jest bez zarzutu, niewątpliwie jednak druga jest lepsza: wskazuje ona sposób powstawania tych związków przez złączenie pewnej ilości cząsteczek jednego ciała z cząsteczkami drugiego i według utartego zwyczaju nadawana bywa wszystkim tym ciałom, które jakkolwiek pod względem fizycznym odbiegają znacznie od swych składników, to jednak pod względem chemicznym nie różnią się od nich zasadniczo.



Reasumując wszystko to, cośmy powiedzieli o własnościach amoniakanów możemy ciała, istniejące w naturze, ustawić w takim łańcuchu, którego pierwsze ogniwa stanowią będą związki chemiczne o stałym składzie chemicznym i prostych stosunkach stechiometrycznych; następne ogniwa składać będą związki podwójne, wreszcie za temi umieścić należy związki absorpcyjne i koloidy, nie objęte dzisiejszą klasyfikacją. Pierwsze ogniwo tego łańcucha wiąże się za pośrednictwem pierwiastków z materyą pierwotną, ostatnie zbliża się do plazmy żywej.

(Kuriloff. Ann. chim. phys. 1906. 568).

Fr. Zn.

Promieniowanie ciał zwykłych.

Norman R. Campbell wykazał, że metale wysyłają promienie, zdolne do jonizowania powietrza. Zapomocą udoskonalonych metod udało się ustalić fakt, że promienie te, podobnie jak promienie radu, składają się przynajmniej z 2 rodzajów promieni posiadających niejednakową zdolność przenikania ciał. Mierząc w całym szeregu doświadczeń ilość jonów, powstających skutkiem wysyłania przez metale poszczególnych rodzajów promieni (α , β i γ), autor dochodzi go następujących uogólnień. Wszystkie zbadane dotychczas przez niego metale, a więc ołów, miedź, glin, cyna, srebro, złoto, platyna, cynk i żelazo, wysyłają swe własne promienie, których własności są niezależne od stopnia czystości i pochodzenia metalu; wśród tych promieni są takie, które z łatwością przenikają inne ciała, i takie, które ulegają pochłanianiu. Zależność natężenia promieniowania od innych własności fizycznych i chemicznych, jeszcze nie została wyjaśniona. Zdolność przenikania promieni, wysyłanych przez metale jest większa, niż taka sama zdolność promieni radowych, co świadczy, że nie można tłumaczyć promieniotwórczości metalów obecnością domieszki radu. Zgodnie z tem nie udało się autorowi w żadnym przypadku wykryć emanacji. Co zaś dotyczy promieni pochłanianych, to Campbell przekonał się doświadczalnie, że w każdym razie nie są to promienie katodowe. Z powyższych badań wypływa, że promieniotwórczość jest ogólną cechą atomów. Metale ujawniają średnią promieniotwórczość, wynoszącą $1,7 \cdot 10^{-12}$ promieniotwórczości radu. To promieniowanie może wystarczyć, aby pokryć straty ciepła, jakie ponosi ziemia przez przewodnictwo. Następnie autor oblicza, że w 1 g metalu rozpada się w przeciągu minuty 18 atomów, stąd zaś wypływa, że rozkład jakiegoś metalu, a więc zanik tej postaci materii, możnaby zauważyć dopiero po upływie $85 \cdot 10^{-6}$ lat,

Fr. Zn.

(Jahrb. Radioakt. u. Elektronik, 2, 434. Cbl. 1906, 809).

O nowym związku: fluorku bromu.

W czasie swych studyów nad fluorem Moissan zauważył, że fluor może się bezpośrednio łączyć z bromem, bądź z płynnym w temperaturze zwyczajnej, bądź z parą bromu i wtedy reakcja zachodzi z towarzyszeniem jasnego płomienia. Obecnie Lebeau związek ten wyosobnił i bliżej zbadał.

Otrzymany przez niego fluorek bromu, o wzorze BrF_3 $\left(\begin{array}{c} \diagup \text{F} \\ \text{Br} - \text{F} \\ \diagdown \text{F} \end{array} \right)$, jest płynem

bezbarnym, krystalizującym się w temperaturze 4° w pryzmatach długich. Jest to związek chemicznie bardzo czynny i przypominający pod tym względem fluor. Z jodem tworzy on fluorek jodu, wydzielając brom; fosfor, arsen, bor, krzem, antymon rozkładają na zimno fluorek bromu; także większość metalów i związków metalicznych podlega działaniu fluorku bromu. Alkohol, eter, benzol, terpentyna zapalają się wskutek zetknięcia się na zimno z fluorkiem bromu.

(P. Lebeau. Bull. 35, 148).

St. W.



O β -polonie.

Polon, otrzymany przez pp. Curie z rudy smolistej, posiada głównie promienie α , mało przenikliwe. Marckwald wyosobnił z soli bizmutowych rudy smolistej substancję, posiadającą tylko promienie α , którą nazwał radyotellurem. Z polonu, otrzymanego przez pp. Curie, jak również z polonu, otrzymanego przez Giesela, można wyosobnić ciało Marckwalda. Gieselowi wszakże udało się prócz polonu, wydzielającego promienie α , wyosobnić ciało posiadające β , bardzo zbliżone do ciała wydzielającego promienie α ; ciało to Giesel nazwał dla uproszczenia β -polonem. Ciało to rozpada się bardzo szybko i z tego pewnie powodu dotychczas bliżej przez uczonych badanem nie było; tylko szybko preparując, otrzymać można nowe ciało w dostatecznej ilości. Czas trwania atomu β -polonu można określić terminem 8,86 dni. W jakim miejscu z szeregu produktów rozpadu radu znajduje się β -polon, dotychczas jeszcze nie wyświetlono.

(F. Giesel. Ber. 39, 780).

St. W.

Metody wagowego oznaczania wapnia.

Z wyjątkiem tych przypadków, gdy nastęrcza się konieczność oddzielania wapnia w roztworze kwaśnym, jak to np. ma miejsce w obecności kwasu fosforowego, strącanie wapnia odbywa się wyłącznie w postaci szczawianu. W celu ilościowego oznaczenia tego metalu stosują się przeważnie następujące metody: 1) bezpośrednie ważenie wysuszonego szczawianu wapniowego na filtrze, 2) zamiana szczawianu wapnia na węglan i ważenie tego ostatniego, 3) zamiana szczawianu na tlenek i ważenie tlenku i 4) zamiana szczawianu na siarczan. Pierwsza z nich jest najmniej ścisła; pomijając już okoliczność, że wysuszony szczawian wapniowy nie zawsze posiada skład $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i jest ciałem hygroskopijnem, nie możemy nigdy ręczyć za ścisłość ważenia na tarowanym filtrze. Z tych więc względów metodę tę należy zarzucić, zachowując ją tylko w tym razie, gdy innych nie mamy. Znacznie częściej bywa stosowane przepalanie szczawianu wapniowego na węglan lub tlenek, albo zamiana na siarczan. Zapomocą każdego z tych trzech sposobów można osiągnąć bardzo dokładne i zgodne rezultaty, lecz nie wszystkie one są sobie równe pod względem łatwości wykonania. Najtrudniejsza jest metoda przepalania na tlenek, dlatego też rezultaty, otrzymywane według niej, są najmniej dokładne, szczególnie jeżeli pochodzą od mało wyprawnego analityka. Przyczyna tej niedokładności jest bardzo prosta. Przez przepalanie szczawianu wapniowego początkowo powstaje węglan, który dopiero w temperaturze wyższej, między 810 a 828° , ulega dysocjacji na CO_2 i CaO . Jakkolwiek wskazaną temperaturę można bardzo łatwo osiągnąć przez proste ogrzewanie tygla platynowego nad płomieniem zwykłego palnika bunsenowskiego, to jednak można nie wywołać rozkładu całkowitego jedynie tylko dlatego, że reakcja $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ jest odwracalna i dobiega do pewnego kresu wtedy, gdy nastąpi stan równowagi. Stan ten jest znów zależny od ilości CO_2 , znajdującego się w atmosferze, otaczającej węglan wapniowy. Jeżeli tygiel przykryjemy, to wewnątrz nagromi się pewna ilość CO_2 i położony kres dalszemu rozkładowi; jeżeli zaś niema pokrywki, to przepalany węglan będzie się stykał z dwutlenkiem węgla, powstającym w płomieniu palnika, co też będzie hamowało dysocjację. Teoretycznie więc całkowity rozkład jest niemożliwy; praktycznie zaś można osiągnąć najlepsze rezultaty, jeżeli od czasu do czasu unosimy pokrywkę nad tygłem lub, co jeszcze skuteczniejsze, przepalamy szczawian wapniowy w atmosferze prądu powietrza, pozbawionego dwutlenku węgla. Przewyciężywszy te trudności, mamy ich jeszcze sporo podczas ważenia tygla. Przedewszystkiem tlenek wapnia jest ciałem bardzo hygroskopijnem i przyciąga nadzwyczaj chciwie CO_2 , dlatego też należy ważyć możliwie szybko, w przeciwnym bowiem razie można otrzymać bardzo poważne błędy. Ze względu na hygroskopijność CaO nie można przechowywać



tygla z tym ciałem w ekzykatorze z CaCl_2 , lecz koniecznie z H_2SO_4 . Wreszcie po ukończeniu oznaczenia należy wymyć starannie tygielkę i oznaczyć zmniejszenie się jego ciężaru. Wobec tych wszystkich trudności znika pewność, czy wykonane oznaczenie zupełnie niezależnie od wszelkich ostrożności było ścisłe.

Sposób oznaczania wapnia zapomocą ważenia węglanu, otrzymanego przez przepalanie szczawianu, jest wolny od tych braków, jakie posiada ważenie i otrzymywanie tlenku wapniowego. Węglan wapniowy, jako ciało zupełnie trwałe w normalnych warunkach atmosferycznych, nadaje się do ścisłego odważenia najzupełniej, należy tylko podczas otrzymywania tego związku ze szczawianu zachować pewne, zresztą dość łatwe do uchwycenia ostrożności. Jedyne źródło błędu może polegać na częściowej dysocjacji węglanu na tlenek wapniowy i dwutlenek węgla, dlatego też trzeba przedewszystkiem przepalać szczawian w odpowiednich warunkach, posługując się palnikiem Mastea lub jakimkolwiek innym, posiadającym szeroki i niski płomień. Spiczasty płomień zwykłego palnika bunsenowskiego może spowodować rozkład węglanu w tem miejscu dna tygielka, które znajduje się bezpośrednio nad końcem płomienia. Podczas spalania filtra niepodobna jest uniknąć wytworzenia się tlenku wapnia, to też najlepiej zdjąć szczawian z filtru na szkiełko zegarkowe, filtr spalić oddzielnie, popiół połączyć kilkoma kroplami stężonego roztworu węglanu amonowego, odparować wodę i ogrzać tygielkę w celu usunięcia nadmiaru węglanu amonowego. Po skutecznieniu tego zsypuje się szczawian ze szkiełka do tygielka, ogrzewa słabo przez jakieś 10 minut w celu usunięcia wody, a potem przepala tygielkę przez $\frac{1}{4}$ godziny w temperaturze ciemno-czerwonego żarzenia (patrzeć należy z góry do wnętrza tygielka na dno). Erdmann i Marchand twierdzą, że węglan wapniowy ulega dysocjacji już w 400° ; jeżeli dysocjacja ta ma wogóle miejsce, to w każdym razie w tak niewielkim rozmiarze, że nie może to wpłynąć na ścisłość ważenia. Oczywiście, najdokładniej można oznaczyć CaCO_3 , jeżeli szczawian przegrzewamy w atmosferze CO_2 ; wtedy bowiem niema potrzeby obawiania się zbyt wysokiej temperatury, gdyż dysocjacja jest niemożliwa, lub jeżeli nawet ma miejsce w temperaturze wyższej, to w niższej CaO z pewnością połączy się powrotnie z CO_2 .

Jeszcze dokładniejsza jest metoda, polegająca na zamianie szczawianu na siarczan. Strącony szczawian przepala się mocno na tlenek wapniowy, dodaje $1-2 \text{ cm}^3$ wody nie po kropki, lecz od razu całą ilość, aby uniknąć pryskania substancji skutkiem rozgrzewania się, poczem dolewa się rozcieńczonego kwasu siarkowego, unikając nadmiaru; wreszcie ciecz odparowuje się, a pozostałość przepala do czerwoności. Ponieważ siarczan wapnia można otrzymać zawsze z CaO , który znówu powstaje z CaCO_3 , więc metoda z kwasem siarkowym może być stosowana do skontrolowania oznaczeń wapnia w postaci CaCO_3 i CaO . W jednym naczyniu i z jedną ilością szczawianu można wykonać trzy ważenia: CaCO_3 , CaO i CaSO_4 .

Bardzo odpowiednią solą do wagowych oznaczeń wapnia jest fluorek wapniowy, używany dotychczas wyłącznie do oznaczenia kwasu fluorowodorowego. Nie może być mowy o strącaniu fluorku wapniowego z roztworu soli wapniowych, lecz jedynie o zamianie szczawianu na fluorek. W tym celu szczawian przepala się na tlenek CaO , ten zaś rozrabia się 2 cm^3 wody, a następnie dodaje się niewielki nadmiar HFl . Podczas wykonywania tych operacji należy zachować te same ostrożności, co i podczas otrzymywania siarczanu wapniowego. Liczby, otrzymane podczas ważenia przepalonego fluorku wapnia, nie ulegają żadnym wahaniom.

Jeżeli porównamy rezultaty oznaczeń wapnia w postaci CaO , CaCO_3 , CaSO_4 i CaFl_2 , to okaże się, że trzy ostatnie metody dają wyniki zupełnie zgodne, podczas gdy w razie oznaczania wapnia w postaci CaO stale otrzymywano liczby większe, przewyższające rzeczywistą zawartość Ca o $0,3-0,8\%$. Wprawny analityk może jednak i według tej metody osiągnąć zupełnie ścisłe oznaczenie zawartości wapnia, co zaś



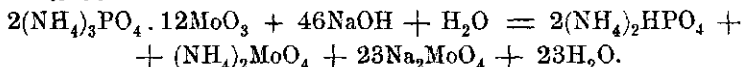
dotyczy młodych i niedoświadczonych chemików, to tym najłatwiej oznaczyć wapień w postaci CaF_2 .

(O. Brunck. Ztschr. f. an. Chem. 45, str. 77).

Fr. Zn.

Oznaczenie fosforu w żelazie i stali.

Hundeshagen wypracował metodę mierzenia ilości fosforomolibdenianu amonowego drogą nasycania ługiem alkalicznym. Metoda ta jest zupełnie odpowiednia do oznaczenia fosforu w żelazie i stali. Hundeshagen rozpuszcza osad fosforomolibdenianu amonowego, przemyty starannie 5%-owym roztworem azotanu amonowego, w ługu sodowym i mianuje kwasem azotowym. Ponieważ jednak fenoloftaleina nie daje w tym przypadku wyraźnego zabarwienia skutkiem obecności soli amonowej, więc daleko odpowiedniejsze wydaje się przemycanie osadu czystą zimną wodą. Skład chemiczny fosforomolibdenianu amonowego, strąconego w roztworze kwasu azotowego, przemytego 1%-owym kwasem azotowym i wysuszonego nad wodzianem sodowym i chlorkiem wapniowym, wyraża, według Hundeshagena, wzór $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Jeżeli zamiast azotanu amonowego lub kwasu azotowego użyto do przemycania wody, to sól traci dwie cząsteczki kwasu azotowego, a po wysuszeniu w eksykatorze posiada ślad $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Opierając się na powyższych danych można wykonać oznaczenie fosforu w żelazie lub stali według metody następującej. 1 g stali, albo też 0,1 g surowca, rozpuszcza się w kwasie azotowym o cięż. wł. 1,2, ogrzewa do wrzenia, dodaje 15 cm^3 nadmanganianu potasowego (20 g na 1 l), gotuje 10 minut, następnie rozpuszcza się strącone tlenki manganu przez dodanie do mieszaniny 20 cm^3 chlorku amonowego (200 g na 1 l) i paruje się roztwór do objętości 30–40 cm^3 . Po zobojętnieniu kwasu amoniakiem tak, aby roztwór zawierał tylko niewielką ilość wolnego kwasu azotowego, strąca się fosfor na gorąco przez dodanie 50 cm^3 roztworu molibdenianu (1360 cm^3 HNO_3 o cięż. wł. 1,2 + 120 g molibdenianu amonowego + 420 cm^3 amoniaku o cięż. wł. 0,96). Gdy osad opadnie na dno, filtrujemy, zbieramy go na sączku i starannie przemycamy zimną wodą. Ponieważ fosforomolibdenian przez długie stykanie się z wodą ulega częściowo rozkładowi, więc należy wybrać sączek z papieru, szybko filtrującego. Przemycamy się dotąd, dopóki w przesączu nie ustanie występować zabarwienie czerwone z rodankiem potasu. Osad wraz z filtrem wrzucamy następnie do kolbki erlenmeyerowskiej, dolewa się doń wody i rozrabia możliwie starannie, poczem dodaje się mianowanego ługu sodowego, którego 1 cm^3 odpowiada mniej więcej 0,00025 g P. Po dolaniu kilku kropel fenoloftaleiny oznacza się nadmiar ługu przez mianowanie kw. siarkowym. Stosunki stechiometryczne podaje równanie następujące:



Według tego równania $2\text{P} = 46\text{NaOH} = 23\text{H}_2\text{SO}_4$. Aby otrzymać kwas siarkowy, którego 1 cm^3 odpowiadałby 0,00025 g fosforu, rozpuszcza się 10 g stężonego kwasu siarkowego o cięż. wł. 1,84 w 1 l wody. Jeżeli ilość siarczanu baru, otrzymanego z 10 cm^3 takiego kwasu, wynosi m g, a x oznacza ilość fosforu, odpowiadającego 1 cm^3 kwasu siarkowego, to $x = 0,0011547 \text{ m}$. Miano ługu sodowego nastawia się według tego samego kwasu siarkowego.

(L. Fricke. Stahl und Eisen, 26, 279).

Fr. Zn.

Zastosowanie chloru elektrolitycznego w bielarstwie.

Odróżniamy dwa sposoby elektrolizowania soli kuchennej w celu otrzymywania chloru, zależnie od tego, czy stosujemy dyafragmę, oddzielającą katodę od anody, czy też nie. W pierwszym przypadku osiąga się rozdzielenie NaOH i Cl , w drugim otrzymuje się NaOCl . Koszty, z jakimi związane jest urządzenie przyrządów, stoją głównie



na przeszkodzie do szerszego zastosowania elektrolizy w celu otrzymywania chloru do bielenia. Chemicy amerykańscy starali się przeważnie o skonstruowanie takiego przyrządu, z którego możnaby bezpośrednio odprowadzić chlor do mleka wapiennego; dążyli oni do otrzymania ciekłej mieszaniny bielącej, któraby mogła skutecznie konkurować z roztworem chlorku bielącego; przypisują bowiem oni chlorowi w pierwszym przypadku większą zdolność bielącą, niż w drugim.

W bielniarniach amerykańskich cieszy się dużem powodzeniem przyrząd Haas-Öttela, bardzo prosty w konstrukcyi i nie wymagający żadnego specjalnego dozoru. Odsyłając czytelnika do oryginału w celu zapoznania się z urządzeniem tego przyrządu, na tem miejscu zaznaczymy tylko, że w przeciągu $5\frac{1}{2}$ godzin wytwarza on 567 l roztworu NaOCl o zawartości 14,4 g chloru w litrze, czyli 6,86 kg chloru w całej ilości roztworu. Chlorek bielący zawiera zazwyczaj 35% chloru czynnego; jeżeli zaś wliczymy 8% straty podczas rozpuszczania go w wodzie, to 6,8 kg chloru będzie odpowiadało 20,57 kg chlorku bielącego. Oprócz tego chlor elektrolityczny wykazuje większą zdolność bielącą, niż chlor, pochodzący z chlorku bielącego; 3 funty tego chloru zastępują 4 funty chloru z wapna. Co zaś dotyczy kosztów, to chlor, wyprodukowany w przeciągu $5\frac{1}{2}$ godzin, kosztuje 79,38 centów, podczas gdy ta sama ilość chloru z chlorku bielącego kosztuje 82,60 centów, w razie zastosowania turbin wodnych; jeżeli zaś do poruszania maszyn elektrycznych używa się pary, to koszty w pierwszym przypadku wynoszą 97,94 centymów.

Korzyści, wypływające z zastosowania podchlorynu sodowego, zamiast chlorku bielącego, są, zdaniem Ducwortha, następujące: 1) nadzwyczajna zdolność bielenia, przewyższająca prawie w dwójnasób zdolność bielącą chlorku bielącego; 2) trwałość osiągniętego białego koloru; 3) ładniejszy wygląd i większa trwałość wybielonego materiału; oprócz tego materiał jest miłszy w dotknięciu, co wpływa, zdaje się, z łatwej rozpuszczalności podchlorynu sodowego, dającego się całkowicie usunąć przez przemycanie wodą; 4) podchloryn sodowy jest odpowiedniejszy do bielenia tkanin białych na towarze drukowanym; 5) wreszcie cały proces bielenia przebiega znacznie czyszej w zastosowaniu NaOCl, niż w razie użycia chlorku bielącego. Najbardziej przydatny wydaje się produkt elektrolizy chlorku sodu do bielenia lnu, który ulega zmianie w obecności chlorku bielącego. Podchloryn sodowy posiada jeszcze tę przewagę nad chlorkiem bielącym, że przenika łatwiej włókna tkaniny, posiadając wogóle większą zdolność przenikania ciał, jak o tem świadczą studia porównawcze nad dyfuzją NaClO i Ca(ClO)₂ w agar-agar.

(Duckworth, Ztsch. f. ang. Chem. 1906, 624).

Fr. Zn.

O składzie chemicznym chlorku bielącego.

Tiesenholt wysnuwa ze swych badań następujące wnioski, dotyczące składu chemicznego chlorku bielącego. Chlorek bielący jest produktem reakcyi odwracalnej między chlorem a wapnem: $2\text{Ca(OH)}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{Ca(OCl)}_2 + \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Reakcyja ta przebiega analogicznie podczas zastosowania wodzionów innych metali, w żadnym jednak przypadku nie można otrzymać związków bielących o tak wysokiej zawartości chloru czynnego, jak w chlorku bielącym. Przyczyny tego zjawiska należy szukać w tem, że wodziany i chlorki innych metali posiadają własności nieco odmienne od własności Ca(OH)_2 i CaCl_2 . Odwrotna reakcyja: wydzielenie wolnego chloru z chlorku bielącego w szczególności, wogóle zaś z mieszaniny soli podchloraowych i chlorków, możliwa jest tylko w obecności wody. Sól kwasu podchloraowego ulega hydrolizie: $\text{MeClO} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeOH} + \text{HClO}$, wolny zaś kwas podchloraowy działa na chlorek według wzoru: $\text{MeCl} + \text{HClO} = \text{MeOH} + \text{Cl}_2$. Z tego więc względu reakcyja może zachodzić w masie suchej tylko wówczas, gdy chlorek metalu posiada wodę krystalizacyjną, jak to ma miejsce w przypadku chlorku wapniowego. Działanie kw. węglowego na wapno bielące polega na tem, że kwas podchloraowy uwalnia się, reaguje



z chlorkiem metalu, powodując wydzielanie się wolnego chloru, a kwas węglowy zobojętnia powstający jednocześnie wodzian wapniowy. W celu zbadania składu chlorku białego autor przedsięwziął cały szereg prób wyosobnienia części składowych tego ciała. Jakkolwiek próby te nie dały wyników dodatnich, to jednak można wnosić na zasadzie wykonanych pomiarów i analiz poszczególnych frakcyj, że chlorek białący nie jest jednorodnym związkiem chemicznym, lecz raczej skomplikowaną mieszaniną soli o niewiadomym składzie, wśród których występują w znacznej ilości podchloryny i chlorki, prawdopodobnie jako sole zasadowe. Czy w skład chlorku białego wchodzi

związek $\text{Ca} - \text{OCl}$, trudno powiedzieć, prawdopodobnie mamy tu do czynienia ze związkami o znacznym ciężarze cząsteczkowym, jak np. $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OCl})_2$. Jakkolwiek chlorek białący posiada w swym składzie liczne i różnorodne ciała, to jednak pod względem chemicznym wogóle zachowuje się, jak gdyby składał się tylko z podchlorynów i chlorków.

(Journ. prakt. Ch. 73. 301—326).

Fr. Zn.

Ilościowe oznaczanie srebra i złota.

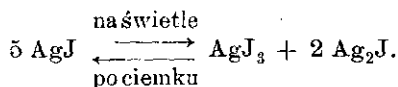
Srebro strąca się ilościowo, jeżeli roztwory soli srebra gotujemy z blaszką kobaltową. Czarny drobny proszek strąconego srebra można ważyć po uprzednim wymyciu. Złoto strąca się również ilościowo z roztworów swych soli, jeżeli gotujemy je z blaszką niklową. Strącone złoto ma postać brązowego proszku, który po wysuszeniu można wprost ważyć.

(Goldschmidt. Ztschr. f. an. Ch. 45. str. 88).

Fr. Zn.

Fotchemiczny rozkład jodku srebra.

AgCl i Ag Br rozkładają się pod wpływem światła, przyczem wydzielający się chlorowiec daje się wykryć. AgJ choć również czernieje od światła, to jednakże w tym przypadku jodu wykryć niemożna. Vogel przypuszczał, że wydzielający się jod łączy się z nierozłożonym jodkiem srebra tworząc nadjodek. Przypuszczenie to popiera fakt, że świeżo osadzony jodek srebra odbarwia wodny roztwór jodu. Schmidt dowiódł istnienia trójjodku srebra AgJ_3 , związku nietrwałego, oddającego część jodu na rzecz podjodku srebra z chwilą gdy ustaje działanie światła. Wilgoć przyspiesza tę reakcję. Sprawdził to Lüppe-Cramer, gdyż płyty fotograficzne zawierające jodek srebra, zczerniałe po wielogodzinnem wyświetlaniu na słońcu, w razie zmoczenia wodą momentalnie białły. Rozkład jodku srebra można wyrazić zapomocą następującego schematu:



(J. M. Eder. Eders Jahrbuch f. Photogr. u. Reprod. 1905, 19, 88).

L. S.

Przyspieszenie twardnienia tynku wapiennego.

W Stanach Zjednoczonych przemysł wapienny znajduje się w bardzo ciężkiem położeniu z powodu znakomitego rozwoju przemysłu gipsowego. Gips używany jest tam obecnie do robót tynkowych i bardzo ceniony z powodu szybkiego twardnienia i jasnego czystego koloru. Dlatego związek fabrykantów wapna w Stanach Zjednoczonych ogłosił konkurs na wynalezienie środka przyspieszenia twardnienia wapna. W. Cappon użył w tym celu tlenku magnezu i chlorku wapnia: w mieszaninie zaprawy z wodą tworzy się zasadowy chlorek magnezu, przyspieszający twardnienie. Oczywiście, zamiast drogiego tlenku magnezu, w praktyce używa się wapna dolomitycznego o 10% zawartości MgO . Mieszanina wapna zwykłego dolomitycznego w równych



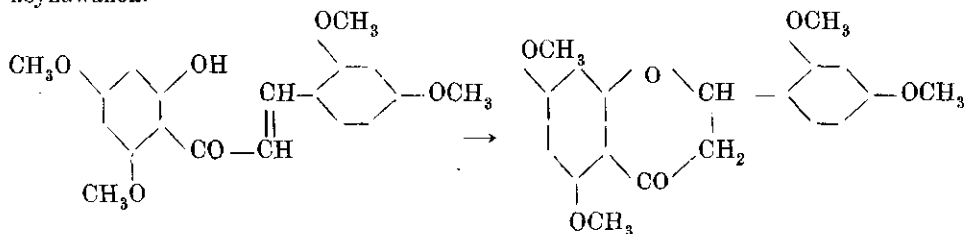
częściach 5% chlorku wapnia, daje w zwykłej zaprawie z piaskiem tynk mocno twardniejący po 4—5 dniach. Z czasem twardość się zwiększa. Mieszanina z mielonym marmurem nadaje się do fabrykacji sztucznego marmuru.

(Thonindustrie Ztg. № 35 r. 1906).

J. R.

Synteza moryny.

Przekształcenie 2'-oksy-4'.6'.2.4-tetrametoksychalkonu w 1.3.2'.4'-tetrametoksyflawanon:



napotyka na znaczne trudności. Otrzymać go można drogą ogrzewania alkoholycznego roztworu chalkonu z rozcieńczonym kwasem solnym w odpowiedniej proporcji. Wskutek działania azotynu amylowego i kwasu solnego na ten flawanon, otrzymujemy odpowiedni związek izonitrozowy, który, rozpuszczony w kw. octowym i zagotowany z 10% H_2SO_4 , przekształca się w oksytrójmetoksyflawanon, czyli trójmetyloester moryny (zamiast w tetrametoksyflawanon, odczepia bowiem równocześnie jedną grupę metylową). Trójmetyloester moryny wskutek gotowania z kwasem jodowodorowym, traci grupy metylowe, tworząc morynę. Narazie tylko powierzchownie opracowano syntezę moryny, brak bowiem materiału surowego, bardzo trudno dostępnego, stanął na przeszkodzie przeprowadzeniu bliższych studyów i dokładniejszego opracowania powyższej syntezy.

St. W.

(St. Kostanecki, Lampe i Tambor. Ber. 39, 625).

Wiadomości bieżące.

Traktat handlowy z Japonią. Z Petersburga donoszą, że w początku kwietnia st. st. nadesłany będzie z Japonii projekt traktatu handlowego rosyjsko japońskiego.

Węgiel kamienny odkryty został w majątku Szklary i sąsiednich na gruntach włościańskich na przestrzeni 6 wiorst w guberni kieleckiej.

Węgiel w Niemczech. W ciągu stycznia i Intego 1906 r. dobyto w Niemczech:

	Węgla kamiennego	Wyrób koksu
	1905 1906	1905 1906
Styczeń	7590980 11881334	780461 1608413
Luty . .	7995013 10929482	655549 1533100
Razem	15385993 22800816	1436009 3141513

	Węgla brunatnego	Brykiety i torf prasowane
	1905 1906	1905 1906
Styczeń	4462998 5116227	957592 1266794
Luty . .	4279623 4485700	980758 1175023
Razem	8742621 9601927	1938350 2441817

Rozwój fabrykacji cegieł wapienno-piaskowych. W latach ostatnich ogólna ilość fabryk, wyrabiających cegły wapienno-piaskowe, wynosiła 404. Te produkowały półtora miliona sztuk cegieł rocznie, z czego na państwo niemieckie przypada jeden milion. Poszczególne kraje posiadały następującą ilość fabryk: Niemcy 208 Ameryka 130, Holandia 18, Szwecya 8, Dania 7, Anglia 7, Francya 6, Austro-Węgry 4, Rosya 3, Królestwo Polskie 1, Chili 3, Włochy 3, Belgia 2, Portugalia 2, Hiszpania 2, Chiny 2, Brazylia 1, Rumunia 1, Szwajcarya 1. Razem 404.

(Thonindustrie Ztg. № 38, 6, 1906).

Plantacje kauczuku w Brazylii. Przed 8 mniej więcej laty rozpoczęto zakładanie plantacyi manicoba w stanie Sao Paulo w celu otrzymywania kauczuku, otrzymano jednak tak małą wydajność, że pościłano przeważnie drzewa kauczukowe, mające po 6 lat.



Pewien portugalczyk, który się tam osiedlił, stwierdził fakt, że tak złe rezultaty otrzymane zostały tylko wskutek nieprawidłowego odsączenia. Rząd pornczył instytutowi agronomicznemu w Campinas badanie kultury manicoby i dokonanie doświadczeń. Sprawozdanie, podane przez ten instytut, ministeryum rolnictwa, zawiera następujące dane. 6-roczone drzewo daje średnio 655 g sokn, który zawiera w sobie 50%, t. j. 300 g, kanczuku czystego. 1 hektar, zasadzony przez 800 drzew, daje w ciągu roku 250 kg kanczuku. Te rezultaty spowodowały założenie szerokich plantacji, które już obecnie obejmują około 2000 hektarów.

Austriacki kartel rafinerów nafty zagrożony jest w swym bycie, gdyż w najbliższym czasie ma się budować pewna ilość większych i mniejszych rafinerij na Węgrzech, w Austrii dolnej i w Galicyi. Uczyniłoby to warunki walki galicyjskich producentów ropy z rafinerami łatwiejszemi, gdyż kartel musiałby się rozpaść.

W Szwecyi powstał kartel fabryk superfosfatów przez połączenie się fabryk w Sztokholmie, Malmö i Helsingforsie.

Dochody fabryk. Tow. cukrowni Łubna i Szreniawa notuje za r. 1904/5 zysk netto rb. 117 295,88. co odpowiada 9,8% od kapitału akcyjnego i 6,5% od wszystkich fundusów własnych. Dochód powyższy rozdzielono jak następuje: na kapitał amortyzacyjny odpisano rb. 68 894,56, na kapitał zapasowy rb. 56 46,71, na dywidendę rb. 36 000, czyli w stosunku 3% od akcji, na tantiemy i gratyfikacje współpracownikom rb. 6754,61. Kapitał akcyjny wynosi rb. 1 200 000.

Tow. cukrowni i rafinerji Koriukówka i Orlówka wykazuje za r. 1904/5 czysty dochód rb. 846 150,22 od kapitału akcyjnego 3 mil. rb. Dywidendę wypłacono akcyonaryuszom w stosunku 22,5% od kapi-

tału zakładowego 675 000 rb. Na kapitał zapasowy odpisano z dochodu rb. 42 307,51 na fundusz rezerwowy rb. 42 777,99, na podatek dochodowy rb. 86 064,71. Kapitał amortyzacyjny towarzystwa wynosi rubli 1 316 738,7, zapasowy rb. 1 080 454,82.

Cukrownia Wiśniowczyk osiągnęła za r. 1904/5 czysty zysk po potrąceniu kosztów produkcji, amortyzacji i innych kosztów, wynoszący rb. 60 587,11. Dywidendę wypłacono w stosunku 20% od kapitału zakładowego rb. 60 000. Kapitał amortyzacyjny wynosi rb. 23 058,50, zapasowy rb. 4747 kop. 22.

Rossyjsko-włoskie towarzystwo wyrobów włóknistych w 1904/5 r. otrzymało dochodu 111 573 rb., wobec 128 888 rb. roku 1903/4. Wypłacono dywidendy 36 000, czyli 4% od kapitału zakładowego 900 000 rb. (1904—5%).

Rostowskie tow. produkcji wyrobów lnianych dało w 1904/5 r. dochodu rubli 120 346, wobec rb. 29 597, otrzymanych w roku poprzednim. Dywidendy wydano 7% od kap. zakł. 600 000 rb. (w roku poprzednim dano 15 000 rb. = 2,5%).

Towarzystwo akcyjne Druskienickich wód mineralnych zamknęło swój 1905 rok operacyjny czystym dochodem 22 377 rb. Po odliczeniu do kapitału zapasowego 11 830 rb. i do kap. rezerwowego 207 rb. wydano dywidendy 10 000 rb.

Południowo-rossyjskie towarzystwo handlu towarami aptecznemi zamknęło 24-ty rok operacyjny czystym zyskiem 119 371 rubli, wobec 121 858 rb. z roku poprzedniego. Dywidendy dano 10% od kapitału 300 000 rb.

Francuskie towarzystwo akcyjne, anonimowe tow. kopalni węgla Nikitowskich w Szczecinie wreszcie po szeregu lat ze stratami dało wreszcie 145 rb. czystego dochodu. Ogólne straty wynoszą dotychczas 334 345.

TREŚĆ: Fabrykacja wysokoprocentowego kwasu azotowego, p. d-ra J. Czajkowskiego. — Wytwarzanie brunatu na włóknie zapomocą zasad organicznych, p. igb. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski.

Redaktor Br. Znatowicz.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.



Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej