

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII

TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 52.

28 (15) grudnia 1904 r.

Rok IV

O tworzeniu się soli w roztworach.

Przez J. W. Brühla.

Od dość już dawna związki tautomeryczne bardzo mię zaciekawiały. Przed dziesięciu laty ¹⁾ badałem je spektrochemicznie w stanie zupełnie jednorodnym, czystym. Rezultaty osiągnięte wówczas budziły nadzieję, że metoda optyczna pozwoli wnikać w budowę tych związków w stanie rozpuszczonym i w obecności innych ciał. Praca niniejsza przewidywanom tym daje podstawę realną.

Zjawisko tautomerii objawia się w tem, że związek posiada jakoby dwojaką budowę wewnętrzną, a to zależnie od substancji, z jaką wchodzi w reakcję. Typowym związkiem tautomerycznym jest eter acetoctowy, któremu możemy przypisać dwa wzory strukturalne:



Pierwsza (I) z nich, tak zwana postać ketonowa, wyjaśnia powstawanie acetonu pod działaniem KOH, druga zaś, t. zw. enolowa znajduje się w związku z tworzeniem się:

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{H}$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{N} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ pod wpływem dwuetyloaminu: $\text{HN} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

Tak szczególne zachowanie się tych związków Laar objaśnił zdolnością wodoru swobodnego przeskakiwania od tlenu do węgla lub z powrotem, powodując ketonizację lub enolizację związku.

Ciała tautomeryczne posiadają, jak to już oddawna było wiadomo, mniej lub więcej wyraźne własności kwasowe, jak ciała typu estru acetoctowego, lub zasadowe, jak niektóre związki amidowe, lub też posiadają obie własności, są związkami amfoterycznymi, jak wiele z pomiędzy oksymów. Gdy podobne związki rozpuścimy w środowisku zobojętniającem je, to utworzy się

¹⁾ J. W. Brühl. Studien über Tautomerie. Journ. pract. Ch. (2) 50. 119 (1894).

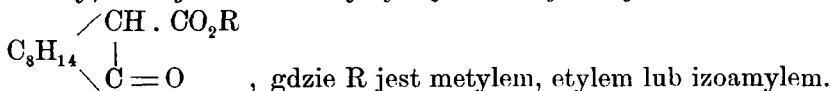


sól, przyczem może nastąpić przemiana tautomeryczna. Jeżeli utworzona sól inną ma budowę chemiczną, niż pierwotny kwas lub zasada, to te ostatnie, według propozycji Hantscha, nazywamy „pseudokwasami“ lub „pseudozasadami.

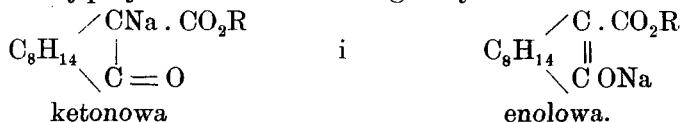
Zbadanie, czy podczas tworzenia się soli podobnej zachodzi wogóle przemiana tautomeryczna i w jakim idzie ona kierunku (ketonizacya, enolizacya) a więc czy wogóle dany związek jest pseudokwasem lub pseudozasadą, — ma niezmiernie doniosłe znaczenie dla wyjaśnienia wielu reakcyj, odbywających się w istotach uorganizowanych. Metoda optyczna daje na to niezbite dowody.

Przedmiotem niniejszych poszukiwań były dwa związki, typu estru acetoctowego, a mianowicie ester kamfokarbonowy i sam ester acetoctowy.

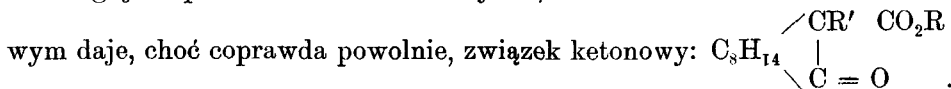
Pierwszy z nich, jak tego już dawniejsze moje badania optyczne dowiodły, istnieje w stanie czystym jako modyfikacya ketonowa:



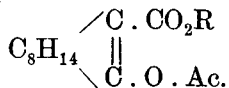
Ester kwasu kamfokarbonowego jest słabym kwasem i z NaOH daje sól sodową, której przyznawano dwie konfiguracye:



a to na zasadzie, że w roztworze benzolowym, ligroinowym lub eterycznym nie reaguje zupełnie z haloidkami alkylów; natomiast w roztworze alkoholowym daje, choć coprawda powolnie, związek ketonowy:



Całkiem inaczej sól ta sodowa zachowuje się względem chlorków kwasowych; zarówno bowiem w roztworze alkoholowym, jak i benzolowym, eterycznym lub ligroinowym przechodzi całkowicie w związek enolowy:



Sól ketonowa, C — sól, powinna się więc tworzyć w roztworze alkoholowym, gdy O — sól, enolowa, powstawać winna w rozpuszczalnikach, jak eter, benzol, i t. p. cieczy. Dla przekonania się o słuszności lub niesłuszności tego poglądu i dla oznaczenia budowy soli rozpuszczonej zlewano alkoholowy roztwór estru kamfokarbonowego z równoważną ilością alkoholu sodu i badano zmiany w refrakcyi i dyspersyi światła. Pracę tę wykonałem wspólnie z p. Schröderem ¹⁾.

²⁾ Szczegółowo: Verh. d. Heidel. Natur. Med. Ver. N. F. VIII Bd. J. W. Brühl i H. Schröder. Ueber Salzbildungen in Lösungen insbesondere bei tautomerisibaren Körpern (Pseudosäuren, Pseudobasen) I.



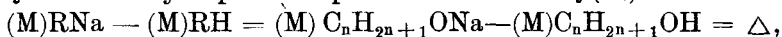
Trzema posługiwaliśmy się metodami; według pierwszej roztwór soli rozpatrywano jako prostą mieszaninę estru z alkoholem sodowym. Stąd na zasadzie prawa mieszanin Biota i Araga obliczano dla estru jego molową refrakcję i dyspersję, i porównywano z podobnymi danymi dla czystego estru. Jeżeli obie dane są jednakowe, ester zachowuje swą budowę podczas rozpuszczania w alkoholu sodu i tworzenia soli, w przeciwnym razie zmienia ją (enolizuje).

Druga metoda polegała na obliczeniu refrakcji i dyspersji dla sodu, Na. Jeżeli Na związany jest przez tlen (postać enolowa) z resztą rodnika estrowego, to powinien mieć takie same stałe optyczne, jak w alkoholu RONa lub w NaOH. W przeciwnym razie Na związany jest z C (postać ketonowa).

Trzecia wreszcie metoda jest modyfikacją pierwszej. Przedstawmy proces tworzenia się soli przez równanie:



gdzie R jest resztą kwasu kamfokarbonowego, to według prawa Biota i Araga różnica molowej refrakcji lub dyspersji (oznaczamy ją przez (M)) oddzielnych części składowych powinna pozostać niezmienną (Δ):



jeżeli w rodniku R nie zaszły żadne zmiany strukturalne. Skoro natomiast rodnik R przemienia się w nowy R' wtedy

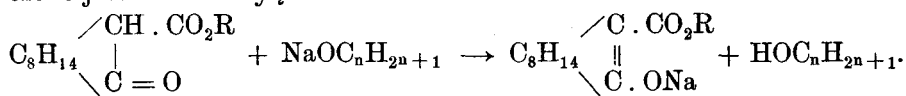


lub



W pierwszym razie, A, mamy do czynienia z przemianą postaci enolowej w ketonową, w drugim, B, z przemianą ketonowej w enolową. W razie kwasu kamfokarbonowego przypadku pierwszego nie można oczekiwać, wszystkie bowiem jego estry w stanie czystym są postaciami ketonowymi.

Wszystkie trzy powyżej wyszczególnione metody doprowadziły do wniosku stanowczego, że tworzenie się soli w roztworze alkoholowym połączone jest z enolizacją estru:



Badane były sole sodowe: estru metylowego w alkoholu metylowym, estru etylowego w alkoholu etylowym i estru amyłowego w alkoholu amyłowym.

We wszystkich tych badaniach spostrzeżono pewną różnicę w zachowaniu się dwu pierwszych roztworów od roztworu w alkoholu amyłowym. Tylko mianowicie dla roztworu w alkoholu amyłowym stałe optyczne są niezależne od stężenia, gdy w obu pierwszych roztworach zmieniają się one dość znacznie, zwłaszcza w alkoholu metylowym. Z pomiarów nad przewodnictwem elektrycznym okazało się, że sole sodowe estru w alkoholu metylowym zjonizowane są bardzo silne, w etylowym nieco słabiej, gdy w amyłowym pra-



wie wcale. W tym też ostatnim razie stałe optyczne nie zmieniają się wraz z rozcieńczeniem. Metoda spektrochemiczna jest więc doskonałym kryterium do zbadania zdolności jonizacyjnej rozpuszczalnika.

Pozostają jeszcze do wyjaśnienia przytoczone z początku różnice w zachowaniu się soli sodowej w rozmaitych rozpuszczalnikach. Przedewszystkiem na skutek badań niniejszych obalone zostało twierdzenie, jakoby w roztworach alkoholowych istnieć miała sól ketonowa, C-sól. Aby z równą pewnością odpowiedzieć, jaką jest budowa soli w roztworze benzolowym, eterycznym i t. p., należałoby wykonać szereg podobnych pomiarów optycznych.

Jakkolwiek w chwili obecnej nie są one jeszcze dokonane, można jednak z pewnym prawdopodobieństwem pytanie to rozwiązać.

Że w roztworze benzolowym również jest zawarta postać enolowa soli sodowej estru kamfokarbonowego, o tem przekonywa najpierw tworzenie z chlor-

kami kwasowemi związków:
$$\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{R} \\ \parallel \\ \diagdown \text{C} - \text{O} \cdot \text{Ac} \end{array}$$
 oraz zabarwienie z chlor-

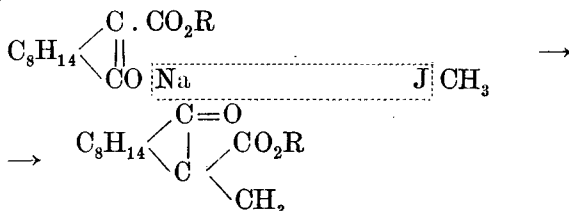
kiem żelazowym, która to reakcja występuje tylko w razie obecności postaci enolowej, z czystym bowiem estrem, czyli postacią ketonową, FeCl_3 nie daje zabarwienia.

Czem więc objaśnimy odmienną reakcję z chlorkami alkilów? Oto na zasadzie pomiarów ebulioskopowych i przewodnictwa elektryczności wyszło na jaw, że w roztworze benzolowym, eterowym i t. p., sól owa jest 3 do 4 krot-

nie spolimeryzowana $\left(\text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{l} \diagup \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{R} \\ \parallel \\ \diagdown \text{C} \cdot \text{ONa} \end{array} \right)_x$, gdy w alkoholu metylowym stanowi

cząsteczkę normalną. Stąd też chlorki alkilów nie działają na podobnie spolimeryzowane cząsteczki, chlorki zaś kwasowe zwolna działają; są one bowiem wogóle bardziej zdolne do reakcji od chlorków alkilów.

Nie ulega wątpliwości, że w roztworze alkoholowym sól ma postać enolową i że reakcja

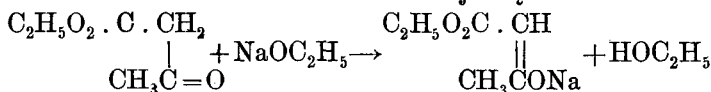


jest związana ze zmianą budowy, jak tego domaga się prawo Claisena i Brühla. Według prawa tego substancja tautomeryzująca daje zawsze pochodną ketonową podczas alkilowania a podczas acylowania pochodną enolową i to tem łatwiej, im kwaśniejszą jest grupa acylowa.

Tak więc badania optyczne stanowczo rozwiązały kwestyę budowy ciał, których niepodobna zbadać zapomocą zwykłych metod chemicznych.

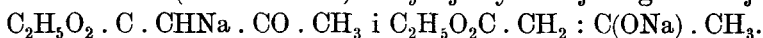


W drugiej naszej pracy ¹⁾ przeprowadziliśmy podobne pomiary nad solą sodową estru acetoctowego. W stanie ciekłym, nierozpuszczonym ester acetoctowy podobnie jak i kamfokarbonowy ma postać ketonową. Podczas rozpuszczania w alkoholu sodu ester enolizuje się:



jak tego dowiodły pomiary podobne do wykonanych nad estrem kamfokarbonowym.

Dotąd o budowie soli estru acetoctowego nic nie było wiadomo. Podczas gdy dawniej tego rodzaju solom nadawano postać ketonową, dziś przeważa zdanie na korzyść formy enolowej. Nawet w najnowszym podręczniku Richtera i Anschütza (1903 str. 442) znajdujemy dwojakiemu rodzaju wzory.



Niniejsze badania nad budową soli związków typu estru acetoctowego są pierwsze, jakie w sposób stanowczy rozwiązują i kładą kres prowadzonemu od dziesiątków lat sporowi, w którym wzięło udział wielu z najwybitniejszych chemików.

W sprawie istnienia promieni N.

W № 47 „Chemika Polskiego“ z r. 1904 znajdujemy streszczenie rozpraw Blondłota, profesora w Nancy, o odkrytych jakoby przez niego promieniach N. Doświadczenia Blondłota powtórzone zostały przez bardzo wielu badaczy, ale nikt nie mógł otrzymać wyników dodatnich, to też obecnie większość uczonych przypuszcza, że p. Blondlot uległ w swych badaniach bardzo przykreemu złudzeniu. Na odbytych w roku bieżącym zjazdach przyrodników angielskich i niemieckich zajmowano się tą kwestyą dość dużo, ale wyniki tych dyskusyj były bardzo nie pomyślne dla istnienia owych promieni. Główny referent tej kwestyi na zjeździe niemieckim, prof. Lummer, miał sprawozdanie z szeregu swoich doświadczeń, wykonanych wspólnie z prof. Rubensem z zastosowaniem wszystkich możliwych środków doświadczalnych, a nie uwiecznionych rezultatem pomyślnym. Z pomiędzy wszystkich uczestników zjazdu jeden tylko p. Weiss wyraził się nie bardzo sceptycznie o tych promieniach. Badania jego nie są jeszcze wykończone, ale metoda użyta jest bardzo dowcipna i może doprowadzić do wyników bardzo ciekawych. Do obserwacyj swoich używał on przyrządu, opisanego przez p. Broca, t. j. rurki ołowianej, zamkniętej tłokiem drewnianym, na którym wyrysowano fosforyzującym siarczkiem wapnia krzyż, szeroki 0,5 mm. Jeżeli taką rurkę zbliżymy do przedmiotu, wysyłającego promienie, to na krzyż błyszczący mogą padać te tylko fale, które wychodzą z punktów, leżących pod otworem rurki, gdyż promienie z boków idące nie przejdą przez otwór. Po kilku niebardzo udanych próbach p. Weiss zastosował metodę następującą: w płycie ołowianej kazał wyciąć nieznaną sobie literę i następnie płytę ołowianą przykryć cienką blaszką aluminiową, dla promieni N przepuszczalną. Teraz zapomocą rurki Broca p. Weiss starał się określić ową wyciętą w ołowiu literę, znacząc kredą te miejsca na blaszce glinowej, gdzie krzyż fosforyzu-

¹⁾ J. W. Brühl u. H. Schröder. Ueber Salzbildungen in Lösungen, ibidem II.



jący stawał się wyraźniejszym. Wynik doświadczeń był taki, że nie można bezwzględnie zaprzeczyć istnieniu promieni N.

Najbardziej jednak chyba decydującym w tej sprawie jest artykuł p. Wooda, ogłoszony w *Physik. Zeitschrift*, rocznik 5, № 24 i zawierający opis wrażeń, odniesionych podczas oglądania doświadczeń z promieniami N, wykonanych przez jednego z uczonych, który wierzy w istnienie tych promieni.

P. Wood przez parę godzin przyglądał się różnym eksperymentom i wyszedł z pracowni w tem przekonaniu, że wszyscy badacze, opisujący promienie N, ulegli jakimś złudzeniu.

Pierwsze z doświadczeń, widzianych przez p. Wooda, polegało na skoncentrowaniu promieni N zapomocą soczewki glinowej na małej iskrze elektrycznej; jeżeli na drodze promieni umieszczono rękę, to blask iskry ma się zmniejszać. Niestety p. Wood nie był w stanie zauważyć żadnej różnicy, zaproponował więc badaczom, którzy widzieli owe zmiany natężenia blasku, aby wskazali dokładnie chwilę, kiedy sam p. Wood ręką swą zasłania źródło promieni N. Odpowiedzi były zupełnie błędne; mówiono np. o zmianach jasności iskry wtedy, kiedy p. Wood rękę trzymał w spoczynku zupełnym. Doświadczenie następane polegało na załamaniu promieni N zapomocą pryzmatu glinowego w warunkach następujących: w wilgotnym kartonie zrobiono szparę szerokości 2 do 3 mm i przed nią umieszczono pryzmat załamujący. Położenie promieni widma określono zapomocą kreski fosforyzującej, szerokiej na 0,5 mm, zrobionej na kartonie suchym, który wprawiano w ruch zapomocą maszyny do dzielenia. Ruch śruby, wywołujący przesunięcie kreski o 0,1 mm, miał jakoby wystarczać do wywołania zmian w jaskrawości linii świetlnej. Gdy p. Wood wyraził zdziwienie, że wiązka promieni, szeroka na 2 — 3 mm, może dać widmo, którego maxima i minima odległe są mniej niż o 0,1 mm, wtedy mu odpowiedziano, że jest to jedna z tajemniczych własności promieni N. Jednak i w tym przypadku p. Wood nie mógł zauważyć żadnych zmian fosforescencyi, a co dziwniejsze, gdy bez wiedzy eksperymentatorów usunął pryzmat, to widmo zupełnie położenia swego nie zmieniło. Wtedy zaproponował on oznaczenie, czy pryzmat ustawiony jest swym brzegiem łamiącym na prawo, czy na lewo; wykonano trzy takie doświadczenia i za każdym razem położenie pryzmatu zostało oznaczone błędnie.

Te nieudane rezultaty zostały przypisane zmęczeniu i pokazano p. Woodowi doświadczenie trochę odmienne. Na stole w ciemnym pokoju ustawiono ekran z pewną ilością kółek błyszczących; za zbliżeniem dużego pilnika cały ten przyrząd miał zyskiwać na wyrazistości. Ale i tu p. Wood nie mógł dojrzeć żadnych różnic; zresztą członkowie laboratorium widzieli zmiany nawet wtedy, kiedy p. Wood przysuwał rękę bez pilnika, czego w ciemnościach nie można było zauważyć.

Pokazywano również p. Woodowi szereg fotografii, które miały niezbitcie dowodzić różnicy w natężeniu blasku iskry pod wpływem promieni N. Ale tu można zarzucić, że blask ten wogóle ustawicznie się zmienia mniej więcej w granicach 25%, a następnie sposób ekspozycji był taki, że badacz, znający dokładnie warunki doświadczenia, mógł, nawet nieświadomie, raz krócej, raz dłużej ekspozycję kliszę.

Wobec faktów tego rodzaju trudno się oprzeć poważnym bardzo wątpliwościom co do istnienia promieni N i trzeba poszukać przyczyn, które mogły wywołać przykre to złudzenie u odkrywcy tajemniczych promieni. Bardzo wydaje się prawdopodobną próbę takiego tłumaczenia, podana przez p. Lummera, oparta na własnościach fizjologicznych oka. W siatkówce, jak wiadomo, istnieją dwojakiego rodzaju organy czułe na światło: czopki i pręciki. Pierwsze z nich czułe są na barwy, ale próg ich pobudliwości leży dość wysoko, t. j. wymagają one dość światła o dość silnem natężeniu. Pręciki są, jeżeli tak powiedzieć można, całkowicie ślepe na barwy, ale zato wystarcza dla nich, jako podnieta, światło bardzo słabe. Otrzymujemy wtedy wrażenie zu-



pełnej szarości, t. j. jasności bezbarwnej. W tem miejscu siatkówki, gdzie padają obrazy przedmiotów, obserwowanych bezpośrednio, znajdujemy same tylko wrażliwe na barwy, ale względnie mało pobudliwe czopki; w innych okolicach czopki są pomieszczone z pręcikami. Jeżeli promienie, wydawane przez jakiś nadzwyczaj słabo świecący przedmiot padną na okolicę siatkówki, posiadającą czopki i pręciki, to otrzymamy wrażenie jasności i w tej chwili zaczniemy akomodować oko, przyczem obraz przedmiotu sprowadzamy na tę okolicę siatkówki, która pręcików jest pozbawiona. Jeżeli przedmiot jest tak mały, że jego obraz pomieści się zupełnie w tak zwanej fossa centralis, nie posiadającej pręcików, to jasność zniknie zupełnie, gdyż światło jest zbyt słabe, żeby podrażnić czopki. W chwili następnej poruszamy znowu okiem i obraz padnie na pręciki — i znowu otrzymamy wrażenie jasności.

W doświadczeniach Blondlota istnieją warunki sprzyjające takim właśnie zmianom jasności, wywoływanym przez własności siatkówki; wszak obserwujemy tutaj ciało małe i bardzo słabo świecące. Oko wtedy ustawia się odruchowo tak, żeby otrzymać maximum jasności, t. j. żeby obraz padał na pręciki. Jeżeli zaś chcemy obserwować działanie promieni N, a właściwie, jak u Blondlota, skutki zasłonięcia źródła tych promieni, to wtedy akomodujemy oko do punktu obserwowanego, sprowadzamy jego obraz na miejsce bezpręcikowe i rozumie się, widzimy daleko mniej wyraźnie.

Obecnie zresztą rozstrzygnąć niepodobna, kto ma rację, a tembardziej nie można twierdzić, że tłumaczenie p. Lummera wyjaśnia wszystko; zresztą on sam tak daleko nie idzie. Spodziewać się tylko należy, że niedaleka przyszłość rozwiąże całą sprawę.

Jan Sosnowski.

O zastosowaniu suchego wiatru w produkcji żelaza ¹⁾.

Na posiedzeniu „Iron and Steel Institute“ w New-Yorku d. 26 października r. b. James Gayley miał odczyt o zastosowaniu suchego wiatru w produkcji żelaza. Odczyt ten wzbudził ogromne zainteresowanie wśród metalurgów ze względu na znaczne korzyści, otrzymane przez Gayleya.

Myśl osuszania powietrza kiełkowała już oddawna, ale nie umiano dotychczas dać jej formy realnej. Już w r. 1825 Neilson, wynalazca ogrzewaczy wiatru, starał się osuszać powietrze, wdmuchiwane do pieca wielkiego, przepuszczając je przez komory, napełnione wapnem. Dopiero jednak Gayleyowi udało się zadanie to rozwiązać szczęśliwie.

Ze względu na to, że w procesie wielkopieczowym najwięcej zużywa się powietrza, Gayley rozpoczął badania swoje od zastosowania suchego wiatru do biegu wielkiego pieca, obiecując w przyszłości to samo powtórzyć z piecami martenowskimi i konwertorami bessemerowskimi.

W atmosferze znajdują się dość znaczne ilości wilgoci, która wraz z powietrzem przedostaje się do pieca, powodując obniżenie temperatury, zwiększenie ilości zużywanego koksu oraz rozmaite nieprawidłowości w biegu pieca wielkiego. Ilość wody, którą wprowadzamy w ten sposób do pieca, jest dość znaczna. Jeżeli przyjmijemy, że w 1 m³ powietrza znajduje się 2,3 g wilgoci, to na godzinę dla średniej wielkości pieca otrzymamy 152 l wody. Gdyby zawartość wilgoci w powietrzu była stała, to podczas prowadzenia pieca wielkiego możnaby ją stale uwzględniać. Niestety, zawartość wilgoci w powietrzu waha się z dnia na dzień, a nawet w ciągu dnia, wywołując często nieprzewidziane nieprawidłowości w biegu pieca.

Ile to razy w takich przypadkach zawiadowcy wielkich pieców zwalają całą wi-

¹⁾ The Iron Age, № 17, 1904.



nę na koks lub na laboratorium, nie zdając sobie dostatecznie sprawy, że przyczyną tego należy szukać w wilgotności powietrza.

W celu osuszania powietrza przez wymrażanie zbudowano w hucie Izabella, niedaleko Pittsburga w Pensylwanii, próbną instalację, gdzie traktowano powietrze w najrozmaitszych warunkach w ciągu pewnego przeciągu czasu i na zasadzie otrzymanych danych opracowano urządzenie dla nowożytnego pieca wielkiego.

Cała instalacja w ogólnych zarysach składa się z komory ochładzającej, wyłożonej płytami z korka prasowanego, grubości 2 cali, maszyn amoniakalnych typu kompresorów, zbiornika z roztworem chlorku wapnia (cięż. wł. 1,21), w którym umieszczone są zwoje współśrodkowych rur. Powracający z komory ochładzającej roztwór soli wchodzi u góry zbiornika do rur, umieszczonych w rurach, gdzie krąży amoniak.

Wskutek ekspansji amoniaku roztwór soli ochładza się prawie do punktu zamrzania i przechodzi do komory ochładzającej. Amoniak wchodzi u dna zbiornika do rur, otaczających rury z roztworem soli, krążąc w kierunku odwrotnym, niż roztwór soli. W komorze ochładzającej rury umieszczone są zygzakowato dla zapewnienia lepszego zetknięcia się z powietrzem i podzielone są na trzy sekcje jedna nad drugą. Ponieważ przestrzeń pomiędzy rurami stopniowo się zmniejsza wskutek ich obmarzania, co wpływa na zmniejszenie sprawności maszyny wiatrowej, ustawiono wentylator dla wypychania powietrza.

Powietrze wchodzące do komory ochładzającej pozostawia wilgoć pod postacią wody lub lodu na dolnych rurach; na górnych zaś tylko pod postacią lodu i przechodzi do maszyn wiatrowych z temperaturą 0° lub niżej 0° . Kiedy rury pokryją się lodem wypuszcza się roztwór soli z niektórych pionowych linii zwojów na pewien czas i zapomocą pompy i złączenia rurowego wpuszcza się poprzednio ogrzany parą roztwór soli, który stapia lód w kilka minut. Stopiony lód zbiera się na dnie zbiornika, zasilającego kondensatory.

Przedstawiwszy w ogólnych zarysach urządzenie instalacji, pozostaje mi wspomnieć o wynikach prób z suchym wiatrem.

Przed zastosowaniem suchego wiatru nabój (szychta) zawierał: 4590 *kg* koksu (12,5—10,5% popiołu), 9000 *kg* rudy (50% Fe), 2250 *kg* wapniaka.

Następnie zwiększono nabój o 5%, zwiększając jednocześnie ilość suchego wiatru. Gdy zauważono, że bieg wielkiego pieca jest prawidłowy, powiększono nabój znowu o 5%, a jednocześnie i ilość suchego powietrza. Po dwu tygodniach pracowano tylko na suchym powietrzu; nabój zawierał: 4590 *kg* koksu, 10800 *kg* rudy, 2700 *kg* wapniaka, a więc w ciągu tak krótkiego czasu nabój można było zwiększyć o 20%. Analiza gazów wielkopieczowych przed zastosowaniem powietrza suchego wykazywała średnio: 22,3% CO, 13% CO₂, T = 280° C.; po zastosowaniu suchego powietrza: 19,9% CO, 16% CO₂, T = 190°.

Obniżenie temperatury gazów wielkopieczowych jest skutkiem większej koncentracji ciepła w tyglu i zwiększonego naboju i przedstawia w każdym razie znaczną oszczędność.

W procesie wielkopieczowym strata rudy miękkiej jest często dość znaczna, np. w hucie Izabella równała się 5%; po zastosowaniu suchego wiatru została zredukowana do 1%.

Zmniejszenie zawartości procentowej fosforu w surówce, co pozwala na wytapianie rud o większej zawartości fosforu, następnie zmniejszenie zawartości krzemu bez obawy o zwiększenie zawartości siarki—wszystko to przemawia na korzyść zastosowania suchego wiatru.

Jeżeli do tego wszystkiego dodamy, że przez zastosowanie suchego wiatru, bieg pieca wielkiego jest regularniejszy, to słuszne będzie twierdzenie prof. Howe¹⁾, że

¹⁾ The Iron Age, № 20, 1904.



wartość pomysłu Gayleya jest tak wielka, że zaledwie można ją należycie ocenić bez obawy przesady. Skoro zestawimy ogólną produkcję surówki, to nawet mniejsze korzyści, płynące z nowego sposobu, jako to oszczędność rudy mialkiej, możliwość użycia rud z większą zawartością fosforu, lepsza kontrola krzemu i siarki, wszystko to razem wzięte posiada niezmierną wartość, pominawszy już, że oszczędność na opale jest olbrzymia.

Jeżeli zwrócimy uwagę na to, że produkcja powszechna surówki wynosi 46 mil. *t* i że zużywa się przytem 46 mil. *t* koksu, co odpowiada 66 mil. *t* węgla, to otrzymamy rocznie, jak wykazał Gayley, 13 mil. *t* (20%) zaoszczędzonego węgla.

Ostatnie liczby najlepiej przemawiają na korzyść pomysłu Gayleya, który powinien znaleźć jaknajszersze zastosowanie.

Stanisław Pilariski.

Zastosowanie kwasu mrówkowego w kolorystyce ¹⁾.

Obniżenie ceny na kwas mrówkowy, przez fabrykę azotynu w Cöpenicku pod Berlinem, umożliwia szersze stosowanie pomienionego kwasu w farbiarstwie i drukarstwie, zamiast technicznego kwasu octowego, który np. nadaje suknu zapach odrażający, trzymający się go uparcie.

Szczególnie zaś w farbiarstwie półwełny, gdzie obok barwników kwasowych, używa się wielce niedogodny H_2SO_4 , kwas mrówkowy może mieć znaczenie niemałe. Podczas suszenia półwełny, ufarbowanej w obecności kwasu siarkowego, daje się zauważyć dotkliwe nadwężenie bawełny, pomimo dokładnego nawet wymycia i wyplókania.

Oczywiście, zastępując kwas siarkowy octowym, zdołamy ominąć przykrą tę ewentualność, ale z drugiej strony, droższy kwas octowy powoduje wyfarbowanie nierówne i mniej trwałe, nadto kąpiel, zawierająca ten ostatni wyczerpuje się opornie. Pod tym względem góruje nad nim niewątpliwie kwas mrówkowy, nie nadwężając zupełnie włókna, ani bawełnianego ani wełnianego.

Łatwiejsze przenikanie farby do włókna i zupełne wyczerpywanie kąpeli, zawierającej kwas mrówkowy, stosuje się też do wełny czystej. Stwierdziły to doświadczenia, podjęte na większą skalę w jednej z poważniejszych farbiarni, która oddawna już z powodzeniem używa kwasu mrówkowego dla jego własności nadawania wełnie zabarwienia jednolitego.

Jednostajne to zabarwienie stwierdziła też Badeńska fabryka aniliny i sody, stosując kwas mrówkowy w farbowaniu swą czernią alizarynową wełny chesankowej w aparatach. Dzięki kwasowi temu, wszystek barwnik zostaje z kąpeli wyciągnięty, a kolor otrzymany jest równy, bez zarzutu.

Ten sam wpływ dodatni widzimy w farbowaniu innymi barwnikami alizarynowymi na zaprawie chromowej.

Natomiast w farbowaniu tkanin wełnianych wzorzystych, z upiększeniem jedwabiem, nie można zastąpić kwasu octowego mrówkowym. W tego rodzaju tkaninach często o to chodzi, ażeby podczas farbowania w jednej kąpeli, jedwab pozostał przez farbę albo nietknięty, albo ufarbowany na kolor inny, niż wełna. Do tego celu nadają się niektóre barwniki wyjątkowe, takie jak safirol alizarynowy (Bayera), zieleń na-

¹⁾ Wedł. dr. S. Kopffa. *Färb. Ztg.* 1904, str. 357—361, por. *Chem. Pols.* 1902, str. 500.



ftowa B. (Casselli), fuksyna azowa G. (Bayera), żółć trwała S. (Casselli). Wszelkie inne barwniki farbują na ten sam kolor jednostajny zarówno wełnę jak jedwab. Owe zaś powyżej wymienione barwniki wyjątkowe, wymagają obecności kwasu octowego, a nadto kąpeli dodatkowej, zawierającej albo otręby, albo octan amonu, w której tkalinę dokładnie się pierze.

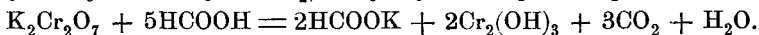
W sposobie pomienionym kwas mrówkowy nie może zastąpić octowego, pomimo że obecność ostatniego ujemnie wpływa na prawidłowe wyciąganie barwnika z kąpeli. Kwas bowiem mrówkowy sprawia, że jedwab barwi się mocniej; co prawda nie tak silnie, jak w razie użycia kwasu siarkowego, który wywołuje prawie jednakowe zabarwienie obudwu włókien.

W każdym razie daleko większe znaczenie ma kwas mrówkowy, jako wybitny środek redukujący w zaprawianiu wełny dwuchromianem potasu. W tej czynności ujawnia się zdolność rzeczonoego kwasu przenoszenia całkowitej ilości chromu z kąpeli na włókno, czego żaden inny kwas nie czyni. Po $1\frac{1}{2}$ godzinnem gotowaniu wszystkich chrom zostaje z kąpeli wyciągnięty. Wystarcza też $1\frac{1}{2}\%$ kwasu mrówkowego obok 2% dwuchromianu, zamiast 4% tejże soli w obecności kamienia winnego.

Redukcja dwuchromianu zapomocą kwasu mrówkowego jest zupełna i zarazem daje wyfarbowania jednostajne. Pod tym zaś względem nie ustępuje, a nawet przewyższa zaprawy z kwasów mlecznego i siarkowego. Kombinacja ta, choć uznana dotychczas za najlepszą, niemniej jednak, wskutek zbyt energicznej redukcji, ujemnie wpływa na jednostajne osadzanie się chromu na włóknie, co też pociąga za sobą zabarwienie niejednolite.

Kąpiel, służąca do farbowania wełny zaprawianej kamieniem winnym, nigdy nie bywa tak przezroczysta, jak w przypadku kwasu mrówkowego, albowiem w pierwszej zawsze się wytwarza osad z farbiarskiej laki chromowej, powstały w ten mianowicie sposób, że pewna ilość chromu, nie związana z włóknem, z niego się zmywa i wydziela. Z tego też powodu trwałość barwy, uzyskanej zapomocą kwasu mrówkowego, na folusz i na tarcie, jest oczywiście wyższa niż otrzymana zapomocą kamienia winnego. Stwierdzono przez porównawcze wyfarbowania 26%-ym brunatem antracynowym W¹ w postaci pasty, że przez użycie kw. mrówkowego obok $1\frac{1}{2}\%$ dwuchromianu, otrzymują się odcienie trwalsze na folusz i pełniejsze, niż w razie użycia kamienia winnego z 3% dwuchromianu.

Słowem, opierając się na wynikach doświadczeń, uskutecznianych w farbiarni tkanin, uznać należy pomienioną zaprawę pomocniczą, jaką jest kwas mrówkowy, za środek redukujący, przewyższający wszystkie inne podobne zaprawy. Odtlenia on kwas chromowy wolno i zupełnie; przyczynia się do dokładnego wyciągania chromu z kąpeli; nie pozostawia ani w niej, ani na włóknie substancji lepkiej i szkodliwej, któraby mogła oddziaływać niekorzystnie na proces przędzenia wełny. Poza temi dwoma ciałami: kwasem mrówkowym i dwuchromianem, żadne inne nie jest potrzebne do zaprawiania. Mycie po tej czynności nie wymaga szczególnych starań, wobec tego, że na włóknie niema chromu nieutralonego do usuwania. W procesie zaprawiania kwas mrówkowy zostaje utleniony na CO₂, który się ulatnia podczas parowania.



Na korzyść kw. mrówkowego przemawia też niższy koszt zaprawy. Zamiast 4% dwuchromianu obok kamienia winnego wystarcza $1\frac{1}{2}$ —2% tejże soli chromowej obok 2% kw. mrówkowego — dla odcieni najmocniejszych, a pod względem czystości oraz trwałości na folusz i działania światła są one co najmniej równe odcieniom, uzyskanym zapomocą kamienia winnego.

Podobnie jak kwas mleczny, kwas mrówkowy może też być użyty w procesie chromowania, następującym po farbowaniu, a wskutek dokładnego wyczerpywania chromu z kąpeli, może ona służyć za kąpiel farbiarską.



Korzystny wpływ kw. mrówkowego odbija się również w farbowaniu i ożywianiu jedwabiu. I tutaj ujawniają się zaznaczone już powyżej zalety takie, jak powolne i dokładne wyciąganie barwnika; a więc oszczędność na nim, jednolite wyfarbowanie, zbędność mycia materiału, bezwonność gotowego towaru i nadto podniesienie szelestu jedwabistego.

Dla ostatniej tej zalety, kwas mrówkowy znajdzie niezawodnie zastosowanie w bawełnie merseryzowanej, w której szelest, cechujący jedwab, wywołujemy zapomocą kw. octowego.

Na razie innego zastosowania w farbiarstwie bawełny kwas mrówkowy nie znalazł. Inaczej rzecz się ma z drukarstwem tkanin bawełnianych. W tej dziedzinie może on korzystnie zastąpić kwas octowy do rozpuszczania barwników z tkaniny, przyczem, według zapewnienia jednej z drukarń, wpływa dodatnio na czystość odcienia.

Szczególniej zaś pożyteczny jest kwas mrówkowy do przygotowywania zapraw chromowych do druku. W porównaniu z octanem, mrówczan chromowy daje z brunatem antracenowym odcienie mocniejsze i pełniejsze na wełnie, na której więcej chromu się osadza, niż w przypadku trudniej się dysocjującego octanu chromu. Wskutek dokładnego wyzyskania chromu, oszczędność na nim jest oczywista.

Niemniej jednak, nadmierna łatwość dysocjacji mrówczanu chromowego stanowi przeszkodę poważną w innych procesach farbiarskich, np. w zaprawianiu t. j. utrwaleniu tlenków chromu i glinu na wełnie, dla następnego farbowania. W tym przypadku tlenki, pospiesznie utwierdzone, łatwo z włókna odpadają podczas mycia. Nie zdoła więc mrówczan zastąpić fluorku chromu, który się używa wówczas, gdy dwuchromian nie może być stosowany ze względu na jego reakcję utleniającą. Pomieniony fluorek nadaje się do zaprawiania wełny przez gotowanie, jako też do chromowania po jej ufarbowaniu barwnikami pośrednimi (t. j. wymagającymi zaprawy chromowej dla swego utrwalania).

Również tlenek glinowy, wytwarzany zapomocą mrówczanu na włóknie, zbyt łatwo z niego się zmywa, wskutek czego powstają odcienie blade, znacznie jaśniejsze niż w przypadku użycia, np. ałunu z kwasem szczawiowym.

Natomiast w farbiarstwie bawełny na czerwień turecką (alizarynową) tenże mrówczan może być stosowany z powodzeniem. Rzeczywiście, na bawełnie olejowanej i zaprawionej mrówczanem glinu, po kolejnym kredowaniu, farbowaniu, parowaniu i ożywieniu, otrzymujemy zabarwienie jednostajne, ogniste i nieścierające się t. j. nie murzące, słowem przewyższające czerwień uzyskaną zapomocą octanu glinu. Ostatnia łatwiej puszcza kolor, a odcień posiada mniej pełny. Oczywiście rzeczony mrówczan glinu nadaje się również dobrze i do druku na bawełnie.

Pewne znaczenie w drukarstwie ma także mrówczan żelazawy. Przygotowana za jego pomocą farba fiołkowa („lila“) konserwuje się dłużej, niż przyrządzona zapomocą octanu żelazowego.

Inaczej zaś się zachowuje ten sam mrówczan żelazawy wobec wełny. Rzecz szczególna, wełna sprzyja tak szybkiemu rozkładowi owej soli, że uniemożliwia stosowanie jej, jako zaprawy pod czerń żelazowo-kampezową, sposobem dwukąpielowym, albowiem powstają wtedy odcienie brunatne lub szare.

Osobliwą tę własność posiadają także mrówczany chromu i glinu; są one trwałe w nieobecności włókna, łatwo się natomiast rozkładają w zetknięciu z niem, a właściwość ta znajduje w drukarstwie zastosowanie praktyczne.

W innej także dziedzinie, mianowicie w przygotowywaniu tkanin nieprzemakalnych, wyzyskany został szybki rozkład mrówczanu glinu. Tkanina napojona nim i po wysuszeniu przepuszczana przez roztwór mydła, ma te same zalety co nasycona octanem glinu i co więcej, nie posiada owego przykrego zapachu, jaki przechodzi od octanu.



Podnieść też należy korzyść niewątpliwą z zastąpienia octanu sodu mrówczanem w ochronach — wywabach na czerni anilinowej. 1 cz. mrówczanu zastępuje 2 cz. octanu, co już w praktyce drukarskiej zostało stwierdzone.

W końcu godzi się też wziąć pod uwagę znaczenie kwasu mrówkowego, jako środka antyseptycznego. Użyty w drobnej nawet ilości, 5 g w 1 l, przyczynia się do utrzymania zagęszczalników, szlichty, papki krochmalowej w stanie świeżym.

igh.

Obecne zagadnienia chemii organicznej.

(Dok.).

Przez W. A. Noyesa.

Podczas gdy możemy wyczuwać stosunkowo stały grunt pod nogami, kiedy stosujemy teorię van't Hoffa do związków optycznie czynnych i cyklowych, rzecz ma się przeciwnie, gdy dochodzimy do rozważania tak zwanych wiązań podwójnych i potrójnych. Prof. Michael oddał nauce chemii wielką przysługę, wykazując, że przypuszczenie mniej lub więcej określonego czworościennego kształtu dla atomu węglowego i przypuszczenie „faworyzowanych“ konfiguracji doprowadzało często do wniosków rozbieżnych z doświadczeniem. Philips (*Am. Chem. Journ.* XXIV, 428) i Blanchard (*Ibid.*, XXVI, 281; XXVII, 428) i ja sam znaleźliśmy przypadek, kiedy dodanie bromowodoru do związku nienasyconego wytwarza ciało optycznie czynne, które oczywiście posiada tę samą konfigurację, jak amino lub hydroksykwas, z jakich ów związek nienasycony otrzymano przez odjęcie amoniaku lub wody. Widocznie mamy tutaj asymetrię potencjonalną, spowodowaną przez wiązanie podwójne, które tutaj trudno pogodzić z przeważającymi dotychczas poglądami na tego rodzaju wiązania. Przypadek ten komplikuje się przez obecność drugiego węgla asymetrycznego w cząsteczce. Rabe i Billmann niedawno opisali podobny przypadek, lecz wogóle bardzo mało przykładów poznano w tej mierze (*Liebigs Annal. d. Chem.* CCCXXXII, 75).

Pfeiffer (*Zeit. Phys. Chem.* XLIII, 40) niedawno podał nową interpretację hipotezy van't Hoffa w zastosowaniu do związków nienasyconych. Przyjmuje on, że związki nienasycone zatrzymują zasadniczo tę samą konfigurację, jaką mają związki nasycone, od których pochodzą. Pod tym względem interpretacja ta ściśle jest spójna z dawniejszą teorią wolnych wartościowości, którą, o ile właściwie zrozumiałem, uwzględnił i prof. Michael. Pfeiffer doprowadza swą interpretację do bliższego pokrewieństwa z teorią Wernera o związkach metalicznych nieorganicznych. Najpoważniejszym zarzutem co do tej teorii jest to, że przypuszcza ona istnienie trójwartościowych atomów węgla albo wolnych wartościowości w etylenie i jego pochodnych; zarzut ten wydawał się dawniej większości chemików bardzo silnym. Pfeiffer wykazuje co prawda, że od czasu odkrycia trójfenylometylu nie możemy dłużej zaprzeczać możliwości istnienia węgla trójwartościowego.

(Fakt istnienia trójfenylometylu w postaci cząsteczki zdwojonej w roztworze nie powinienby nas, zdaniem moim, bardziej zmuszać do odrzucenia wzoru jednocząsteczkowego, niż gdybyśmy mieli uważać kwas octowy, w zwykłym znaczeniu strukturalnym, za posiadający zdwojoną cząsteczkę dlatego, że istnieje on w postaci zdwojonej cząsteczki w roztworze benzolowym lub w postaci pary tuż ponad punktem wrzenia, ani z powodu, że tworzy sole kwaśne. W tych przypadkach oczywistość chemiczna wydaje się daleko ważniejszą i bardziej przekonującą, niż fizyczna. Prawdopodobnie fizyczne zdwojenie cząsteczki jest wynikiem sił, niewytwarzających stałej struktury w zwykłym znaczeniu).

Wydawałoby się jednak, że wielka różnica pomiędzy intensywnym działaniem trójfenylometylu a względną biernością etylenu, jeżeli ten ostatni rzeczywiście posia-



da wartościowości wolne, okazuje, że fakt istnienia dwu takich wartościowości obok siebie redukuje ogromnie działalność każdej z nich. Obojętność tlenku węgla może być zmienną w tym względzie.

Musimy przyznać, że nie mamy obecnie zadawalającej teorii podwójnych i potrójnych wiązań i że mamy tutaj zagadnienie, wymagające wielkiego nakładu pracy, zanim zostanie ono rozwiązane. Skoro rozwiązanie zostanie osiągnięte, uzyskamy prawdopodobnie nowy pogląd na wieloletnią kwestję budowy benzolu, a nasza znajomość tautomerii przestanie być, tak jak dotychczas, prawie wyłącznie empiryczną. Możliwym, jeżeli nie prawdopodobnym, jest, że „konjugowane wiązania podwójne“ Thielego przyczynią się do tego rozwiązania.

Chociaż nie mam zamiaru podawać ogólnej teorii co do wiązań podwójnych, jednak odważę się, z pewnem wahaniem, na wyrażenie kilku myśli, dotyczących kombinacji atomów wogóle, myśli, rzucających pewne światło na te pytania. Wszyscy dobrze jesteśmy obeznani z prawem Faradaya, że prąd elektryczny, przechodząc przez pewną liczbę naczyń, napełnionych roztworami rozmaitych elektrolitów i ustawionych w szereg, wydziela dokładnie równoważne ilości różnych składników przy elektrodach.

Piękne doświadczenia prof. T. W. Richardsa wykazały, że mamy tutaj do czynienia z prawem, sprawdzającym się dla rozmaitych odczynników i w szerokich granicach temperatury, jakoteż, że jest ono prawdziwe w stopniu absolutnej dokładności, będącej tego samego rodzaju, co prawo stosunków ciężarowych. Jesteśmy tedy zmuszeni uwierzyć, że z każdą jednostką wartościowości zespolona jest niezmienna i niezależna od natury jonu ilość elektryczności. Innymi słowy, mamy tutaj naturalną jednostkę elektryczną, jaką można zdefiniować w stosunku jej do ciężarów atomowych ze stopniem dokładności ograniczonym, zdaje się, jedynie przez udoskonalenie naszych manipulacji.

Nie zawsze podkreśla się tak jasno, jakby należało, że jednostka ilości elektryczności, zespolona z jednostką wartościowości, nie jest jednostką energii elektrycznej. Gdyby tak było, to dla rozłożenia równoważnej ilości jednego elektrolitu potrzebaby było zawsze tej samej energii, co oczywiście nie prawda. Chociaż ten sam prąd powoduje wydzielanie się równoważnej ilości w rozmaitych ogniwach, to jednak różnice potencjału, a tem samem ilości energii, potrzebne do rozdzielania, bardzo się różnią. Oczywiście tedy, mówiąc, że jednostka elektryczności jest zespolona z pojedynczą wartościowością każdego jonu, nie posługujemy się wyrażeniem: ilość w znaczeniu ilości energii. Zamiast tego, jeżeli będziemy rozpatrywać pojęcie jednostki ilości elektryczności, to zobaczymy, że jest to pojęcie czegoś, mającego własności raczej materii niż energii. Fakty zdają się zgadzać z ideą, że jednostka ilości elektryczności, o jakiej mówimy, jest natury materialnej; mam tutaj na myśli teorię elektronów. Bystre doświadczenia J. J. Thompsona przedstawiają ważną przyczynę do myślenia, że elektrony odjemne mogą istnieć samodzielnie i dały też prawdopodobną ocenę ich masy, będącej małą w porównaniu do masy atomu wodoru.

W zwyczaju było sądzić o jednostkowym ładunku elektrycznym, jako biorącym udział tylko w reakcjach, zachodzących w roztworach. Jeżeli jednak przyjmiemy teorię elektronów, to oczywiście elektrony muszą znajdować się w cząsteczce elektrolitu bez względu na to, w jakiej on jest formie. Jest to tylko dalszy krok do wniosku, że elektrony biorą udział w każdym łączeniu i rozdzielaniu atomów i w rzeczy samej mogą być najważniejszym czynnikiem w działaniach chemicznych.

Prof. Kahlenberg wykazał, że następuje, praktycznie natychmiastowo, reakcja pomiędzy kwasem chlorowodorowym a olejanem miedziowym w roztworze w suchym benzolu (Journ. Phys. Chem. VI, I), jakkolwiek roztwór ten nie przewodzi prądu elektrycznego i nie można w nim ujawnić dysocjacji ani olejanu miedziowego, ani kwasu chlorowodorowego.



Prof. Kahlenberg wskazuje tutaj bardzo słusznie, że niema widocznej różnicy pomiędzy temi reakcyami a zachodzącemi w roztworze wodnym, gdzie mamy daleko bardziej niezależną oczywistość istnienia jonów. Wyciąga on wniosek, że jony nie istnieją w żadnym z tych przypadków. Wydawałoby się, że zarówno jesteśmy uprawnieni do przypuszczenia, że substancya, nie znajdująca się jeszcze w postaci jonów, może się na nie rozdzielić pod wpływem drugiej substancyi,

Przed pewnym czasem p. Lyon i ja wykazaliśmy (Journ. Am. Chem. Soc., XXIII, 40), że reakcyja pierwszego rzędu pomiędzy chlorem a amoniakiem daje trójchlorek azotu i kwas chlorowodorowy, i że produkty te tworzą się w stosunku, pozwalającym na wniosek, że trzy cząsteczki amoniaku reagują równocześnie na sześć cząsteczek chloru. Wskazano tedy, że najprostsze wyjaśnienie tego wyniku można znaleźć, przypuszczając, że atomy chloru rozdzielają się w ciągu reakcyi na dodatnie i odjemne jony, podczas gdy amoniak rozdziela się w części na dodatni azot i odjemny wodór, w części zaś na odjemny azot i dodatni wodór. Można to przedstawić graficznie jak następuje:

Hypotezę tę spotkało pewne poparcie (Journ. Am. Chem. Soc. XXIII, 797), lecz podlegała ona także i krytyce, że z dysocjacji tak podlegała ona także i krytyce, że z dysocjacji tak przypuszczonej wynikałby samowolny rozkład na azot i wodór (Zeit. Phys. chem. XLI, 377). Krytyka ta traci swą siłę, jeżeli przypuścimy, że rozdział na jony zachodzi tylko pod bezpośrednim wpływem chloru, z którym amoniak reaguje. Wielu różnych autorów (vide Erlenmeyer jun.: Lieb. Ann. Chem. CCCXVI, 50) wykazało, że rozdział atomów pomiędzy sobą musi zachodzić albo przed, albo równocześnie z wchodzeniem ich w kombinacyę z innymi atomami. Jedyną rzeczą zasadniczo nową w poglądzie powyższym jest to,

+	—	+	
H	Cl	Cl	
+	—	+	
H	Cl	Cl	
+	—	+	≡
H	Cl	Cl	N
—	+	—	+
H	Cl	Cl	H
—	+	—	+
H	Cl	Cl	H
—	+	—	+
H	Cl	Cl	H

że rozdział ten daje części dodatnie i odjemne i że ten sam atom może być w pewnych razach dodatnim, w innych odjemnym. Idea dysocjacji zachodzącej pod wpływem pewnej reagującej substancyi, zawarta jest, zdaje się, w jednej części rozważania dysocjacji etylenu przez prof. Nefa, lecz nie zawsze jest jasnym, czy ma on głównie na myśli dysocjacyę powyższego rodzaju, czy taką, jaka jest niezależna od wewnętrznego działania na się różnych związków.

Myśl, że ten sam atom może być raz dodatnim, drugi raz zaś odjemnym spokrewniona jest ze starszą teorią elektrochemiczną, uważającą wodę za dodatnią w kwasach, a odjemną w zasadach.

Przyjmujemy tedy, że w każdej kombinacji atomów każde połączenie spowodowane jest przyciąganiem pomiędzy dodatnimi a odjemnymi elektronami, zespolonemi przez dwa łączące się atomy. Wypowiadając to, nie tracę z oczu faktu, że podobne przyciąganie per se, w znaczeniu oddziaływania wzajemnego ciał na odległość bez pośrednictwa żadnego środowiska—jest pozornie niepojętem. Mam na myśli przyciąganie spowodowane przez pewien ruch elektronów, pozwalający na działanie ich na siebie poprzez eter. Wygodnie jest jednak mówić o tym skutku jako o przyciąganiu, skoro nasze wyobrażenie o jego rzeczywistej naturze jest z konieczności bardzo niejasne. Korzyść tego przedstawienia, że przyciąganie to elektronów jest natury cyne-tycznej, widzimy w możliwości uważania tego samego elektronu raz za dodatni, drugi raz za odjemny, zależnie od natury jego ruchu.

Zwykle pojmuje się obecnie, że atom, utraciwszy elektron staje się dodatnim, podczas gdy albo elektron sam, istniejąc niezależnie, albo atom, z którym się on zespa-



la, staje się odjemnym. O ile wiem, nie zostało wskazane, że pogląd ten prowadzi do wniosku, że ten sam atom musi w różnych warunkach wykazywać różny ciężar. Dwuwartościowy atom miedzi, utraciwszy dwa elektrony, musi ważyć mniej niż jednowartościowa miedź, co utraciła tylko jeden elektron. Nasze metody oznaczania ciężarów atomowych z trudnością coprawda mogą wystarczyć, by wykryć różnicę tego rzędu. Zrobiono przypuszczenie, że elektrony dwu połączonych atomów mają ruchy, odpowiadające dodatniemu, albo też odjemnemu ładunkowi i kiedy się te atomy rozdzielają, ruchy owe mogą być zatrzymane lub utracone, jak w przypadku nierozłożonego atomu rtęci, lub też ruchy owe mogą być odwrócone. Stosownie do przytoczonej powyżej hipotezy, musimy przyjąć, że podczas rozłączania się dwu atomów każdy z nich może stać się dodatnim; zależy to części od ich natury, po części zaś od natury substancji oddziaływającej. Pojęcie to jest czemś bardzo podobnem do działania bieguna magnesu, mogącego przyciągać inny biegun przeciwnego rodzaju, albo wzbuźdzać tworzenie się bieguna przeciwnego rodzaju, lub też odwracać biegunowość innego magnesu.

(Jest to oczywiście tylko analogia i nie należy poruszać się dalej w tym kierunku. Np. elektryczne zmiany atomów lub jonów bardzo różnią się od takich zmian mas, ostatecznie rozdzielają się na oba ciała zetknięte, pierwsze zaś można całkowicie przenieść z jednego jonu na drugi).

Jest to może prostszem niż przypuszczać przenoszenie elektronu z jednego atomu do drugiego w tych przypadkach, kiedy ładunki elektryczne atomów odwrócone są w czasie jonizacji. Bardzo dokładne oznaczenie ciężaru atomowego miedzi w związkach miedziowych, porównane z takimże oznaczeniem w związkach miedziowych pozwoliłoby może na wybór pomiędzy dwiema hipotezami.

Należy zaznaczyć, że hipoteza o cynetycznej naturze ładunków elektrycznych, zespolonych z atomami i przenoszeniu się tych ładunków bez straty ani przybytku na materji jest zupełnie niezależną od pierwszej hipotezy, że atomy jonizują się podczas oddzielania się od siebie i że ten sam atom może stać się dodatnim lub odjemnym. Idąc dalej za myślą o przyciąganiu pomiędzy elektronami, jako przyczynie połączenia się chemicznego musimy przypuszczać, że oprócz wynikającego stąd przytrzymywania atomów bezpośrednio tu przyczepionych istnieje dodatkowe działanie na inne atomy wewnątrz cząsteczki. Pozwala to na racjonalne wyjaśnienie bardzo wielkich różnic w trwałości wiązań pomiędzy atomami węgla rozmaitych związków, jak np. nietrwałość kwasu acetoctowego w porównaniu z kwasem masłowym, spowodowana przez podstawienie jednego atomu tlenu dwoma atomami wodoru w związku ostatecznym. Badania związków organicznych dały nam znajomość bardzo wielkiej liczby przypadków tego rodzaju, a nasze podręczniki zawierają wiele prawideł empirycznych ich dotyczących; mało jednak uczyniono prób, jeżeli wogóle były jakiegokolwiek, by dać na takie fakty jakieś racjonalne wytłumaczenie.

Gdy rozważamy wiązania podwójne nasuwają się trzy wyjaśnienia: 1) Możemy przypuszczać za Pfeiffrem, że takie wiązania są w rzeczywistości wiązaniami pojedynczymi obok wolnych wartościowości. W tym przypadku obecność w przyległych atomach węglowych niepołączonych elektronów dodatnich i odjemnych zmniejszałaby przyciąganie każdego z nich na korzyść elektronów innej cząsteczki, więc tłumaczyłaby, dlaczego dwie wolne wartościowości tak znacznie mniej są czynne niż jedna. 2) Możemy przypuszczać, że atomy węglowe w rzeczywistości podwójnie są związane, lecz z powodu umiejscowienia elektronów w pewnych częściach atomów węglowych, cztery owe elektrony nie mogą zbliżyć się do siebie tak daleko, jak w przypadku wiązania pojedynczego. Oto jest teoria naprężeń Bayera, daleko lepiej, niż teoria wolnych wartościowości zgadzająca się z faktem, że cyklopropan i propylen wykazują prawie równe nienasyćenie, jak stwierdzono przez oznaczenie ciepła spalania i z zachowania



się wobec bromu. Z drugiej strony zdaje się ona logicznie prowadzić—wobec dodawania się bromu do związków o pojedynczych wiązaniach—do wniosków niezgodnych z faktami, jak to wykazuje prof. Michael. 3) Bez warunku nateżenia, możemy przypuścić, że obecność równoczesna elektronów dodatnich i ujemnych w każdym atomie o podwójnem wiązaniu powoduje zmniejszenie przyciągania elektronów, stąd takie wiązanie jest mniej trwałe od pojedynczego. Pogląd drugi i trzeci wydają się obecnie najbardziej zgodnymi z doświadczeniem, prawda leży w kombinacji obu.

Którykolwiek z poglądów weźmiemy, rzecz uwagi godna, że wiązania podwójne zwykle się tworzą skutkiem utraty dodatniego i ujemnego atomu lub grupy z przyległych atomów węglowych, jak wodór i wodorotlen lub wodór i brom. Prawdą też jest, że w wielu wiązaniach podwójnych jeden z atomów węglowych jest bardziej dodatnim od drugiego, powodując dodawanie kwasów halogenowych w sposób określony, jaki można przepowiedzieć według „prawa dodatniości i ujemności“ Michaela. Stosując tę myśl do wiązań podwójnych konjugowanych widzimy, że w owych czterech atomach, wchodzących w grę, dwa centralne prawdopodobnie są dodatnie, albo też odjemne i zobojętniają w sobie wzajemnie przyciąganie atomów zewnętrznych, podczas gdy dwa dalsze wykazują wzmożone przyciąganie nazewnątrz. Wynik może być analogiczny z wynikiem sił przyciągania magnezu, okazujących się przeważnie na końcach.

Lecz pozwoliłem sobie zapuścić się na polu spekulacji znacznie dalej, niż to byłoby mym pierwotnym zamiarem—może nawet dalej, niżeli to wogóle jest korzystne; te bowiem pytania przedstawiają obecnie niewiele punktów do badań eksperymentalnych, a spekulacje bez doświadczenia zwykle bywały bezpożyteczne. Z drugiej strony mam głębokie przeświadczenie, że nie powinniśmy się zadawałać zaokrągłaniem chemii organicznej jako nauki opisowej, ani nawet powiększaniem liczby reguł empirycznych, pozwalających nam przepowiedzieć pewne rodzaje zjawisk. Musimy wystawić sobie daleko wyższą ideę, osiągnięcia jaśniejszego poglądu na naturę atomów i cząsteczek i na siły lub ruchy, będące rzeczywistą przyczyną zjawisk, które badamy. Gdy rozważamy postęp już zrobiony i znajomość budowy, jaką posiadamy, a jaka wydałaby się prawdopodobnie jakieś sześćdziesiąt lat temu, leżącą daleko poza granicami wszelkiego możliwego osiągnięcia, nie będzie może zarozumiałością myśleć, że osiągniemy kiedyś zupełniejszą znajomość tych rzeczy. To pełniejsze poznanie również będzie można wykazać w wielu kierunkach pracy, nad którymi nie mam czasu się zatrzymywać, jak np. w kwestyi zmiennej objętości atomowej, na którą zwrócili naszą uwagę prof. Richards i Traube, w poznaniu ciepła spalania, cząsteczkowego załamania i rozszczepienia, barwy, lepkości, stałych dielektrycznych i innych własności fizycznych. Przyszłość musi nam dać nową teorię lub rozwinięcie starszych, któreby obejmowały wszystkie te zjawiska, w pogląd ogólny.

Thum. *J. Zakrzewski.*

Dział patentowy.

PATENTY ZAGRANICZNE.

Wyrób cementu Sorela.

Według pat. niem. 151947 cement Sorela otrzymuje się przez działanie gazowym kwasem solnym na wypalony magnezyt aż do częściowego nasycenia. Patent niniejszy poleca natomiast odwrotną drogę, t. j. wypędzanie częściowe kwasu solnego z chlorku magnezowego przez ogrzewanie, tak, aby produkt powstający zawie-



rał chlorek i tlenek magnezu w odpowiednim stosunku. Przez ogrzewanie chlorku magnezu krystalicznego uchodzi nasamprzód woda, następnie kwas solny, porywany przez parę wodną, pozostaje zaś w końcu mieszanina tlenku i chlorku, nadająca się wprost jako cement.

B. S.

(Pat. niem. 154976, 6/X-03. Dr. I. Abel, Fr. Janson, E. Rocke z Mannheimu).

Otrzymywanie cementu nierozpuszczalnego i wytrzymałego na działanie kwasów.

Cement o takich własnościach otrzymuje się przez zmieszanie świeżo wypalonego i jeszcze nie zmielonego cementu z emulsją wosku i wapna w gorącej wodzie i następne zmielenie masy. Na 100 kg świeżo wypalonego cementu, bierze się najlepiej emulsję 300 g wosku japońskiego i 20 g wapna w 8 l wody wrzącej.

(Pat. amer. 771 080, 27/IX-04. R. Siebold z Weimaru).

B. S.

Wyrób papieru.

Przedmiotem patentu jest zużycie pozostających w fabrykacji cukru odpadków buraczanych do wyrobu papieru, a to w sposób następujący. Dla usunięcia azotowych i innych ciał, szkodliwych do celu powyższego, poddaje się odpadki buraczane gotowaniu z roztworem wodnym 2—4% wodzianu metalu alkalicznego lub ziemno-alkalicznego w otwartym lub zamkniętym kotle przez przeciąg 2 godzin. Po odcedzeniu, wymyciu i wyciśnięciu masę gotuje się w podobny, jak wyżej sposób z roztworem wodnym 2—4% węglanu metalu alkalicznego. Po ponownym wymyciu i w razie potrzeby wybieleniu masa nadaje się do fabrykacji papieru szczególnie zaś, jako dodatek do zwykłej masy papierowej.

B. S.

(Pat. niem. 154754, 25/XII-02. Ch. Arendt i G. de la Royère z Gandawy).

Sztuczny kamień piaskowy.

Sposób fabrykacji opisany w patencie polega na użyciu magnezji w miejsce wapna jako środka zlepiającego. Mieszanina piasku z magnezją daje po zarobieniu z wodą masę daleko jednostajniejszą aniżeli w razie stosowania wapna, a to z powodu, że magnezja nie zlepia się tak łatwo pod działaniem wody, jak to czyni wapno. Oprócz tego kamienie wyrobione z magnezją, nie powiększają tak bardzo swej objętości podczas wypalania, jak to ma miejsce, w razie użycia wapna i topią się znacznie trudniej.

(Pat. niem. 154975, 17/IV-03. E. Stöffler z Zurychu).

B. S.

Wyrób sztucznych kamieni i sztucznego drzewa.

Z plastycznej masy, otrzymanej przez zmieszanie żużla, torfu, odpadków słomy i drzewa z piaskiem i wapnem gaszonym, wyciska się odpowiednie przedmioty i poddaje się w celu nadania twardości działaniu ściśnionej mieszaniny przegrzanej pary wodnej z oczyszczonymi gazami paleniskowymi. W celu przyspieszenia procesu twardnienia i podwyższenia spójności materiału patent zaleca dodawanie do masy przed wprowadzeniem jej do form ciał organicznych jak mleka, melasu lub substancji białkowych. Pod działaniem kwasu węglowego i pary wodnej pod ciśnieniem tworzą się w całej masie rozmaite węglany i krzemiany, wobec czego masa gotowa posiada budowę bardzo ścisłą i jednostajną. Ciała organiczne powodują szybsze twardnienie masy i działają równocześnie jako kit. Z powodu ich obecności wbijanie gwoździ i t. p. w gotowy kamień ma być znacznie ułatwione.

B. S.

(Pat. niem. 154625, 4/III-04. W Gutzeit z Charlottenburga).

Sposób oczyszczania powierzchni metalicznych.

Dany metal traktuje się najprzód kwasem, a następnie wodnym roztworem węglanu amonowego i kwasu organicznego. Dodatek tego ostatniego ma na celu przeskodzenie strącania się ponownego metalu, rozpuszczonego w pierwszej operacji.

(Pat. szwedzki 17956, 15/I-04. E. L. Rinmann z Upsali).

B. S.



Przegląd literatury chemicznej.

O nowej metodzie jodowania węglowodorów.

W pracy niniejszej głównie chodzi o dwujodoacetylen, C_2J_2 , związek otrzymany już siedm lat temu przez Biltza, kiedy na silnie oziębiony roztwór wodny jodu w jodku potasu działano węglikiem wapnia. Trudności tej metody pobudziły Biltza i Küppersa do wyszukania nowej. Praca uwieńczona została bardzo pomyślnym rezultatem. Biltz i Küppers stosują roztwór podjodynu sodowego i jodu, z których pierwszym utlenia węglowódor a drugi wchodzi natychmiastowo na miejsce usuniętych wodorów:



Do roztworu n/2-KOH oziębionego lodem i silnie mieszanego Biltz i Küppers wpuszczają kroplami roztwór 32 g jodu i 35 g KJ w 25 g wody; a jednocześnie do płynu wprowadzają gaz acetylenowy, uprzednio oczyszczony przez roztwór octanu ołowiu. Strąca się biały, kłaczkowaty osad, który po wysuszeniu okazuje się czystym, C_2J_2 . Krystalizuje się on z gorącej ligroiny.

Autorowie nie przytaczają innych jeszcze przykładów jodowania węglowodorów Zapewne metoda powyższa okaże się ogólną. Jest przytem bardzo prosta.

(H. Biltz i E. Küppers. Ber. d. d. chem. Ges., 37, str. 4412). a.

Nowa metoda oznaczania amoniaku i amidów.

Reakcyja pomiędzy amoniakiem lub amidami a podchlorynem często bywa stosowana w analizach gazometrycznych, jakkolwiek nie daje zbyt dokładnych wyników. Według Festera, Thielego, Fentona ilość wydzielającego się w reakcyi tej azotu zależna jest od warunków doświadczenia.

Zamiast mierzyć objętość powstałego azotu, Effront oznacza stratę czynnego chloru w roztworze. Ten ostatni powinien być alkaliczny, w tych bowiem tylko roztworach podchloryn jest trwały i zachowuje niezmiennie swe miano przez czas dłuższy.

Badanie wykonywa się w ten sposób, że do kolbki o pojemności 50 cm^3 wlewa się najpierw 20 cm^3 roztworu chlorku bielącego (o zawartości chloru czynnego 1,5—2%), następnie 20 cm^3 n. NaOH i 1—5 cm^3 1%-owego roztworu badanej substancyi. Butelkę napełnia się wodą, zakorkowuje i pozostawia na przeciąg 12—15 godzin w ciemnym miejscu. Poczem dolewa się roztworu arseniku taką ilość, jaka odpowiada 20 cm^3 roztworu podchlorynu; następnie dodaje 20 cm^3 n. H_2SO_4 i 10 cm^3 stężonego roztworu $NaHCO_3$. Wreszcie nadmiar arseniku mianuje się jodem.

Zdolność redukcyjna nie jest jednakowa dla wszystkich amidów, lecz dla jednego i tego samego proporcjonalna jest do jego ilości. Zwłaszcza do oznaczenia amoniaku nadaje się metoda powyższa. Pozwala ona oznaczyć ilościowo zawartość nawet 0,2 mg NH_3 w litrze wody. Najlepiej jest przygotować roztwór arsenikowy, zawierający 4,585 g As_2O_3 i 13 g Na_2CO_3 w litrze; 1 cm^3 podobnego roztworu odpowiada $\frac{1}{2}$ mg amoniaku.

(Effront. Ber. d. d. chem. Ges., 37, str. 4290). A.

O emanie.

Przed pewnym czasem (p. Chemik Polski tom IV str. 454) Giesel wydobyl z resztek blendy smolistej substancję promieniotwórczą, zbliżoną do lantanu we własnościach chemicznych. Ścisłejsze jednak badania Debierna (p. Chem. P. tom. IV str. 890) pozwoliły wnioskować, że eman jest identyczny z aktynem; obecnie Giesel na zasadzie badań porównawczych preparatu swego z aktynem przypuszcza możliwość identyczności, lecz tymczasowo z powodu pewnych różnic pomiędzy obu preparatami zachowuje nazwę „eman“ dla wykrytego przez siebie pierwiastku do czasu, kiedy sprawa ostatecznie zostanie wyświetlona.



Jednocześnie Giesel podaje kilka nowych szczegółów o emanie. Ponieważ emanie traci nie ze swych promieni β po rozpuszczeniu lub po ogrzaniu, jak to ma miejsce z radem, przeto Giesel przypuszcza, że w preparacie emanowym wytwarza się substancja stała, nie lotna, coś w rodzaju toru X z toru. Podobnie do metody oddzielania toru X za pomocą NH_3 , Giesel traktuje roztwór emanu w HCl amoniakiem. Strącają się zanieczyszczające preparat ziemie szlachetne oraz eman, gdy w roztworze pozostaje substancja bardzo promieniotwórcza wydzielająca promienie β i emanację. A więc rzecz się ma podobnie jak z torem.

Po odparowaniu płynu pozostała drobniotka reszta, składająca się przeważnie z chlorku strontu. Gdy ją rozpuścił w małej ilości wody, otrzymał roztwór samoświecącej i wysyłającej promienie β . Jest to, jak Giesel powiada, pierwszy zauważony przypadek wydzielania przez roztwór promieni β .

(Giesel. Ber. d. d. chem. Ges. 37 str. 3963)

K. J.

Odpowiedź panu Kozińskiemu.

Podając do druku artykułik „O czerni anilinowej na bawełnę“ byłem przygotowany na rzeczowe zarzuty ze strony kogoś, kto zainteresowawszy się podaną receptą, zadałby sobie pracę poczynienia prób odpowiednich. Spodziewałem się, że podniesiona będzie kwestya racjonalności centralnego ogrzewania komór (zdaje się dotąd nigdzie nie stosowana), kwestya ceny produkcji, siły towaru, koloru i t. p. Nic z tego! U nas krytykują bardzo łatwo. Pan Koziński przyczepił się do zapytania mojego „rzuconego ogółowi chemików“ w sprawie zastąpienia kwasu solnego przez octowy (w soli anilinowej). Za wyjątkiem wstępu, artykuł mój ma za temat jedną i tę samą receptę, więc i zapytanie odnosiło się do niej. Radziłem wypróbować, czy w danej receptcie nie dałoby się zastosować kwasu octowego. Przytem nadmieniałem, że na myśl tę wpadłem zapóźno, by osobiście wypróbować praktyczność. Panu Kozińskiemu spodobało się zrozumieć inaczej, a mianowicie, że chciałem zrobić wynalazek znany (nie tylko panu Kozińskiemu) publikowany przed 40 laty w 20 książkach przynajmniej. Gdyby pan Koziński przeczytał mój artykułik uważnie, a przede wszystkim zastanowił się nad tem co pisze, to zaoszczędziłby „Chemikowi Polskiemu“ papieru, a mnie przykrości bronienia się przed całkiem nieuzasadnionymi zarzutami. Pomijam milczeniem zarzut, że zdradzam zupełną niezajomość tematu, bo trudno mi dowodzić panu K., że tak nie jest. Jeżeli pan K. z mojego artykułu nic się nie dowiedział, to nie moja wina. O nowości teraz bardzo trudno! Podałem sumiennie rezultat 2-u letnich spostrzeżeń, ale nie czytania. Może ich niewiele, a może też są i nie bez wartości dla fachowca.

W. Kunowski.

ZAPYTANIA.

Fabryka, w której pracuję zużywa dziennie 225 fun. chlorku bielącego ($\text{Ca} \begin{matrix} \text{OCl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$) zawierającego 35% chloru czynnego = 78,76 fun. Cl.

1) Ile kosztuje taka sama ilość chloru (w postaci NaOCl) wyprodukowana z soli kuchennej zapomocą elektrolizy?

U w a g a. U nas 1 koń parowy przez 1 godzinę kosztuje 8 kop. Amortyzacya, nie licząc reperacyi, wynosi u nas 7% ceny maszyny.

2) Czy przyrządy elektrolityczne okazały się praktycznymi?

3) Jaki system jest najlepszy?



Wiadomości bieżące.

Dochody fabryk. Zakłady ostrowieckie w gub. radomskiej zużytkowały w okresie od dnia 1 lipca 1903 r. do dnia 1 lipca 1904 r. — 1939168 pudów rudy żelaznej i 2809198 pudów wapniaka. Wyprodukowały zaś: surowca 4251980 pudów, bloków stalowych 5775705 pudów i wyrobów stalowych 4467579 pudów. Czystego dochodu osiągnięto 621219 rb., z którego wydzielono na dywidendę 320000 rb., czyli 16% od kapitału zakładowego 2000000 rb. Kap. amortyz. 1338873 rb. i zapasowy 2735000 rb.

Towarzystwo południowo-rossyjskie do wyrobu i sprzedaży sody oraz innych produktów chemicznych z fabryką w Sławiańsku w gub. charkowskiej miało w okresie 1903/4 dochodu 390536 rb. Dywidenda 8%. Kap. akcyjny 1500000 rb., amortyzacyjny 461466 rb. i zapasowy 157869 rb.

Cukrownie kursko-charkowskie przyniosły w 1903/4 dochodu 10203 rb. Kapitał akcyjny 400000 rb.

Towarzystwo fabryk żelaznych „Bodzichów“ w gub. radomskiej dało w 1903/4 r. (6 rok oper.) dochodu 56771 rb. Dywidenda 3%. Kap. akc. 1000000 rb., obligacyjny 481750 rb., amortyz. 124992 rb. i zapas. 14142 rb.

Mirkowska fabryka papieru pod Warszawą zakończyła okres 1903/4 r. czystym zyskiem 134153 rb., prócz odliczonych na amortyzację 70870 rb. Dywidenda 7%. Kap. akc. 1500000 rb., amortyz. 1154311 rb., rezerw. specjalny 392993 rb. i zapasowy 244491 rb.

Towarzystwo donieckie fabryki żelaza i odlewni stali w Drużkowcach w gub. ekaterynosławskiej zakończyło okres r. 1903/4

dochodem 871434 rb., który prawie w całości poszedł na amortyzację. Dywidenda 0. Kap. akc. 4500000 rb., obligac. 1845187 rb. i amortyz. 900000 rb.

Towarzystwo połudn.-górnice w Charkowie straciło w 1903 r. 1108 rb. Kap. akc. 1875000 rb. i amortyz. 228832 rb.

Fabryka wyrobów bawełnianych Juliusza Heinzla w Łodzi dała w 1903/4 r. dochodu 343767 rb., z czego jednak odliczono na pokrycie strat na dłużnikach 165566 rb. i na kap. amort. 149373 rb. Dywidendy nie udzielono. Kapitał akc. 3000000 rb., obligac. 1412500 rb., amortyzac. 1362422 rb. i zapasowy 345848 rb.

Fabryka wyrobów bawełnianych w Bolszewie w gub. moskiewskiej straciła w okresie 1903/4 r. (4 rok oper.) 298574 rb., gdy w okresie 1902/3 r. strata równała się 80689 rb. Kap. akc. 1000000 rb.

Fabryka zapalek „Błyskawica“ w Mińsku zakończyła okres 1903/4 strata 9956 rb. Kap. akc. 300000 rb.

Towarzystwo fabryki Inianej W. Demtowa w gub. włodzimierskiej dało w okresie 1903/4 (20 rok oper.) dochodu 231939 rb. Dywidenda 3,25%. Kap. akc. 3000000 rb., amort. 640008 rb.

Cukrownia w Supronówce w gub. charkowskiej miała w okresie 1903/4 r. (8 rok oper.) czystego dochodu 38993 rb., który prawie w całości użyty został na pokrycie strat z lat dawnych (90184 rb.). Kapitał akcyjny 500000 rb.

Cukrownia „I. Riting“ zakończyła okres 1903/4 r. (7 rok oper.) dochodem 102589 rb. Dywidenda 5%. Kap. akc. 1000000 rb., amort. 234807 rb.

TREŚĆ: O tworzeniu się soli w roztworach, p. J. W. Brühla. — W sprawie istnienia promieni N, p. Jana Sosnowskiego. — O zastosowaniu suchego wiatru w produkcji żelaza, p. Stanisława Pilarskiego. — Zastosowanie kwasu mrówkowego w kolorystyce, p. igb. — Obecne zagadnienia chemii organicznej (dok.), p. W. A. Noyesa. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Odpowiedź panu Kozińskiemu, p. W. Kunowskiego. — Zapytania. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

