

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 25.

21 (8) czerwca 1905 r.

Rok V

O działaniu ciepła na celuloid.

Przez Franciszka Gervais, inż. górń.

Celuloid był wynaleziony w 1869 r., a zatem nie tak dawno wszedł w użycie, pomimo to jednak bardzo szybko zajął w świecie przemysłowym stanowisko wybitne. Jako surogat kości słoniowej, szyldkretu i rogu, jakkolwiek nie wyrugował tamtych materiałów w wyrobach prawdziwie wytwornych i cennych przedmiotów zbytku, jednak, zastępując je, uczynił dostępnymi podobne pod względem zewnętrznego wyglądu przedmioty dla osób ze skromnemi środkami, wnosząc pierwiastek demokratyczny w świat galanterii.

Jakie ilości celuloidu bywają rokrocznie wypuszczone na rynek powszechny, dokładnie tego nie wiem; że ilości te jednak nie są zbyt małe, można wnioskować z faktu, że jedne tylko Niemcy w ciągu czasu od 1 stycznia do 1 września 1903 r. wywoziły na rynki zewnętrzne celuloidu i wyrobów z niego 538 000 *kg* wartości 7 499 000 mk., przywoziły zaś 63 100 *kg* wartości 884 000 mk.

O szybkości wzrostu przemysłu celuloidowego można powziąć pojęcie niejakiem z liczb (dla Niemiec), wyrażających wartość przywozu i wywozu celuloidu z trzech lat poprzednich. Liczby te są: 1900 r. — 7 635 000 mk.; 1901 r. — 8 775 000 mk.; 1902 r. — 9 279 000 mk. Dla 1903 r. liczba odpowiednia byłaby 12 574 000 mk. Liczby te świadczą jednocześnie o wzrastającym coraz to bardziej popycie i o popularności wyrobów z celuloidu.

Ponętne jednak zalety wyrobów z celuloidu, t. j. ich wytworność w połączeniu z taniością, obniżają się w znacznym stopniu przez inną tych przedmiotów własność: są one łatwo zapalne. Na własność tę z początku nie zwracano należytej uwagi, zdarzające się jednak w ostatnich czasach coraz częściej pożary w fabrykach celuloidu, w magazynach i w czasie przewozu w wagonach pocztowych, zmusiły w końcu do bliższego zainteresowania się tą kwestią.

Po raz pierwszy na kwestyę tę w państwie rossyjskiem zwrócono uwagę w 1903 roku. W listopadzie tego roku, w wagonie pocztowym pociągu, idą-



cego od Aleksandrowa do Warszawy, w bliskości stacyi Skierniewice, zdarzył się pożar. Pożar ten zniszczył 12 skrzynek z celuloidem, gdy inne, znajdujące się w tym wagonie, ocalały. Ponieważ, na krótko przedtem, podobny wypadek miał miejsce na drodze żelaznej Mikołajewskiej, zaniepokojone tem ministerjum spraw wewnętrznych zwróciło się do ministerjum skarbu z propozycją poddania w laboratorium, znajdującem się w jego zawiadowaniu, pod zbadanie kwestyi: czy rzeczywiście wyroby z celuloиду są samozapalne, w jakiej temperaturze i w jakich warunkach.

Wkrótce do laboratorium ministerjum skarbu nadesłane zostały: duża paczka z grzebykami damskimi firmy „Oyonnax“ w charakterze materyału do przyszłych doświadczeń, resztki spalonego takiego samego pakietu i list z opisem pożaru w wagonie kolei żelaznej Warszawsko-Bydgoskiej.

Przeprowadzenie badań nad działaniem ciepła na celuloid, w celu rozwiązania wymienionych wyżej pytań, poruczono mnie. Z doświadczeń przeze mnie poczynionych, okazało się, że:

1. Źródła ciepła z temperaturą niższą od 90 C. nie wywołują w składzie chemicznym celuloidu zmian istotnych. Podczas ogrzewania, nie dochodzącego do wskazanej wyżej granicy, daje się zauważyć tylko wydzielanie nieznacznej ilości pary kamforowej. Zaczynając od temperatury 65° C., celuloid staje się plastycznym, mięknie i po dalszem ogrzewaniu oddzielne jego kawałki mięknią, zlepiają się; nawet jednak przez długie ogrzewanie nietylko że nie topią się całkowicie we wskazanej temperaturze, ale przeciwnie tracą plastyczność, nabytą przez poprzednie ogrzewanie.

2. Pod wpływem źródeł ciepła z temperaturą 90 C. i wyżej, do temperatury zapalania się płomieniem, celuloid przechodzi w stan zupełnego rozkładu. Rozkład ten, w ścisłym znaczeniu słowa, nie jest momentalny, ponieważ, na sekundę lub dwie przed nim, daje się zauważyć wydzielanie czerwono-brunatnej pary i termometr podnosi się o kilka stopni, wykazując wewnętrzną pracę ciepła, pochłoniętego przez celuloid; następnie jednak rozkład powstaje jednocześnie w całej masie celuloidu i przedstawia rodzaj wybuchu, przyczem z wyraźnym szumem wydziela się obfita ilość brudno-brunatnej pary o zmieszanym zapachu kamfory i tlenków azotu. Pozostałość przedstawia materię węglistą z pozorem koksu. Ognia w czasie rozkładu nie daje się zauważyć.

3. Czas ogrzewania celuloidu potrzebny do zupełnego jego rozkładu, t. j. do wybuchu, znajduje się w prostej zależności od napięcia źródła ciepła, t. j. od jego temperatury. I tak, ze źródłem ciepła z temperaturą 90° C., aby otrzymać wybuch, potrzeba było czasu od 1 godz. 25 min. do 1 godz. 50 min.; ze źródłem ciepła 100° C., wybuch następował po upływie 25—40 min.

4. Wybuchowi towarzyszy wytwarzanie się znacznej ilości ciepła. Ilość ta nie zależy od temperatury, w której powstaje wybuch. I tak przez ogrzewanie w epruwetce grzebyka połamanego na kawałki, ze źródłem ciepła o temp. 90° C., w chwili wybuchu, rtęć w termometrze wstawionym w epruwetkę obok celuloidu, podnosiła się momentalnie do 170° — 190° C; o tyleż



podnosił się termometr, gdy powtórzono doświadczenie w parze wody wrzącej, t. j. w 100°C . Rozumie się, termometr w danym razie wskazuje głównie jakościową stronę zjawiska; takąż samą rolę spełnić może papier, ponieważ w razie ogrzewania celulozoidu, owiniętego w papier, ten ostatni podczas wybuchu silnie się zwęglą, pomimo stosunkowo nie wysokiej temperatury źródła ciepła.

5. Temperatura zapalania się płomieniem celulozoidu jest daleko wyższa od temperatury jego rozkładu i różni się od ostatniej tem, że jest różna dla okazów różnego pochodzenia. Oto kilka liczb, otrzymanych przeze mnie:

Nazwa przedmiotu.	Temperatura zapalania się płomieniem.
Grzebyk firmy „Oyonnax“	425°C .
Pierścionek dziecienny	457°C .
Szpilka podwójna do włosów	440°C .
Okładka papierownicy	365°C .
Piroksylina	130°C .

Różnica temperatury zapalania się płomieniem różnych przedmiotów z celulozoidu zależy, prawdopodobnie, od zawartości procentowej w nich piroksyliny, a także od domieszek, dodawanych do celulozoidu dla nadania mu pożądanego zabarwienia i większej lub mniejszej przezroczystości. Tak np., trudniej od innych zapalający się, biały gatunek celulozoidu (naśladowanie kości) pozostawiał po spalaniu więcej, aniżeli inne rodzaje popiołu. Wszystkie te dane otrzymane zostały z doświadczeń nad niewielką ilością celulozoidu; dla każdego doświadczenia służył pospolicie jeden grzebyk, t. j. około 7 g celulozoidu.

W doświadczeniach nad wybuchem do ogrzewania służyła albo kąpiel powietrzna, utrzymywana w stałej, pożądanej temperaturze zapomocą termometru z regulatorem Bunsena, albo, w doświadczeniach prowadzonych w 100°C ., kolba z wodą wrzącą, w której parze prowadziło się ogrzewanie. Kawałki celulozoidu, zawinięte w papier lub bez tego ostatniego, były umieszczane w epruwetce o średnicy $2\frac{1}{2}\text{ cm}$ i z nią razem wstawiane do suszarki powietrznej na podstawce z gliny, wysokiej na 6 cm, pod otwór w górnej ściance suszarki, przez który na korku opuszczał się termometr, dochodzący do dna epruwetki. Dla ogrzewania w parze wody, epruwetkę umocowywano w korku i umieszczano w szyjce kolby. Ażeby zaś, w tym ostatnim wypadku, gęsta para, tworząca się w czasie wybuchu nie przeszkadzała obserwowaniu termometru, epruwetkę zatykano korkiem kauczukowym z dwoma otworami: przez jeden z nich przechodził termometr, dochodzący do dna epruwetki, przez drugi rurka szklana zgięta pod kątem.

Oznaczenie temperatury zapalania się płomieniem prowadzono w wannie metalicznej. W tym celu w tyglu żelaznym był roztopiony antymon metaliczny. W środku tygla, w roztopiony metal wstawiono gilzę żelazną, która, po zastygnięciu metalu, służyła do umieszczenia pięciuset-stopniowego termometru. W aparaciku tym, między innemi, oznaczano niższą granicę



temperatury tlenia papieru. Granica ta odpowiada 300° C. Zapalanie się płomieniem papieru następuje w temperaturze wyższej, aniżeli 500° C., oznaczenie więc jego temperatury w aparacie z termometrem pięciuset-stopniowym nie mogło być skuteczne.

Wyżej powiedziano, że ogrzewanie celulozoidu do temperatury niższej od punktu zapalania się płomieniem, wywołuje tylko jego rozkład, a w obecności papieru, zwęglanie się tego ostatniego. Ognia przytem nie bywa. Twierdzenie to jest zupełnie słuszne dla warunków, w jakich były prowadzone wyżej opisane doświadczenia. Więc naprzód ogrzewanie miało miejsce wobec małego dostępu powietrza, powtóre—z niewielką ilością celulozoidu. W doświadczeniach z wielką ilością celulozoidu rezultat, o ile sędzę, byłby zupełnie odmienny. Albowiem wobec znacznej ilości celulozoidu i w wolnym dostępie powietrza, rozkład najbliższej znajdującej się od źródła ciepła części celulozoidu powinien wytworzyć tak znaczną ilość ciepła, iż od niej, jako od nowo powstałego źródła ciepła o wysokim napięciu, powinna się zapalić pozostała ilość celulozoidu. Potwierdzeniem tego poglądu są tak często zdarzające się pożary od przyczyn z pozoru zupełnie błahych.

Chociaż w moich doświadczeniach, czynionych na małą skalę, zapalania się płomieniem celulozoidu od ciepła rozkładu spostrzedz nie mogłem, tem nie mniej udało mi się ciepłem jego rozkładu, wywołanego przez ogrzewanie w parze wody wrzącej, doprowadzić papier do temperatury nie gasnącego tlenia.

Opiszę to doświadczenie, ponieważ przedsięwzięte ono było w celu wywołania w zmniejszonej postaci pożaru, jaki się zdarzył w wagonie drogi żelaznej Warszawsko-Bydgoskiej.

Pakiet papierowy z 12 grzebykami wstawiony był szczelnie wewnątrz węzownicy miedzianej, przedstawiającej, skutkiem przylegających ściśle do siebie skrętów, rodzaj pustego walca. Ostatni skręt węzownicy przedłużał się w rurkę o długości 65 cm. Wysokość węzownicy wynosiła 11 cm, średnica 10 cm; zewnętrzna średnica rurki była 8 mm, wewnętrzna 6 mm. Między pakietem a ścianką węzownicy umieszczony był jeden, wewnątrz pakietu drugi termometr. Prosta rurka węzownicy przesunięta była przez otwór wywiercony w ramie szklanych drzwiczek dygestoryum do wnętrza tego ostatniego i połączona z rurką, odprowadzającą parę z kolby z wodą wrzącą; węzownica, umocowana na statywie, ustawiona była na stole, przy drzwiczkach dygestoryum. Takie ustawienie przyrządu miało na celu odosobnienie pokoju od wnętrza dygestoryum, gdzie oprócz lampki służącej do ogrzewania wody, znajdowała się lampka o czterech płomieniach, której przeznaczeniem było ogrzewanie końca rurki miedzianej, doprowadzającej parę z kolby do węzownicy. W ten sposób usunięta była możność zapalenia się od płomieni lamppek gazów, które powinny były się wytworzyć podczas doświadczenia w czasie przechodzenia pary przez węzownicę; usuwała się jednocześnie i wątpliwość, czemu przypisać zapalenie się pakietu w razie, jeśli ono nastąpi. Ocze-



kiwać zaś tego wypadku mogłem na tej zasadzie, że uprzednio z przyrządem tym zrobione, ale bez wskazanej ostrożności, doświadczenie miało za skutek ukazanie się ognia. Oczekiwanie nie zawiodło: pomimo, że termometr, wskazujący temperaturę węzownicy, w ciągu całego doświadczenia stał na 100°C ., po upływie 1 godz. 10 min., w tej chwili, kiedy termometr wewnątrz pakietu wskazywał tylko 80°C ., nastąpił rozkład, właściwie mały wybuch, ponieważ termometr, umieszczony w pakiecie, wyrzucony został pod pułap pokoju, który w jednej chwili napełnił się dymem.

Musiałem pokój opuścić, nie będąc w stanie w nim oddychać, ponieważ jednak dym mało ubywał, trzeba było wracać, by zobaczyć, co się dzieje z pakietem. Okazało się, że chociaż od wybuchu do mego powrotu upłynęło około 5 minut czasu, pakiet nie przestawał tleć, a w chwili wydobywania go z węzownicy, zapalił się płomieniem. Właściwie zapalił się papier, ponieważ zawartość pakietu była ciemna i miała wygląd koksu rozsypującego się, ale zachowującego wyraźne kontury, uległych rozkładowi grzebków. Doświadczenie ostatnie w niezbity sposób dowodzi możebności zapalania się pakietów papierowych z celuloidem w obecności takich źródeł ciepła, jak rura ogrzewana parą. Dlatego też przypuszczenie inspektora poczt i telegrafów, p. Stetkiewicza, który oglądał wagon drogi żelaznej Warszawsko-Bydgoskiej po zaszłym w nim pożarze, że przyczyną pożaru, mogła być rura ogrzewania parowego, w której sąsiedztwie umieszczone były przesyłki z celuloidem, należy uważać za zupełnie uzasadnione. W wagonie, jak i w doświadczeniu, tylko co opisanem, charakter procesu rozkładu i wszczęcia się ognia był zupełnie jeden i ten sam. Śledztwo wyjaśniło, że na początku pożaru w wagonie rozszedł się silny zapach kamfory i pokazał się dym, wychodzący ze stosu posyłek; gdy zrobiono próbę zagaszenia jednej z nich, znajdującej się z brzegu, stos cały został objęty płomieniem.

Na zasadzie przytoczonych doświadczeń, pytanie, jak mamy uważać celuloid pod względem bezpieczeństwa jego od ognia, należy rozstrzygnąć na jego niekorzyść.

W literaturze co do tej kwestyi znalazłem tylko dwa fakty, zgodne z wnioskiem powyższym. Pierwszy—to szczegółowy opis w Jahres-Berichte Rud. Wagnera za 1885 r. sposobu postępowania w fabryce celuloidu Stoins w Francyi. Treść tego postępowania przedstawić można w sposób następujący: w fabrykacy celuloidu i w wyrobie z niego przedmiotów nie przechodzić poza temperaturę 60°C .; obrabianie mechaniczne kawałków celuloidu prowadzić, ochładzając strumieniem wody; w razie polerowania, toczenia i t. p., kiedy wodą zlewać nie można, operacye podobne prowadzić w oddzielnie przeznaczonych do tego, w oddaleniu od innych gmachów fabrycznych, znajdujących się budynkach. Oprócz tych ostrożności fabryka utrzymuje jeszcze specyjalną straż ogniową, złożoną z 18 ludzi. Charakterystyczny szczegół: dzięki tym środkom, w fabryce w ciągu 2 lat po ich zaprowadzeniu nie było ani jednego większego pożaru.



Drugi fakt stanowią wydrukowane w № 8, maj, 1903 r. drezdeńskiej gazety „Die Celluloid-Industrie“, przepisy obowiązujące niemieckich fabrykantów celuloиду i towarów z niego, a odnoszące się do zakładania fabryk i ich prowadzenia. Przepisy te są: każda fabryka powinna mieć dwoje drzwi, każde z oddzielnymi schodami. Drzwi te podczas robót nie powinny być na klucz zamykane. W salach roboczych nie powinno być pod żadnym pozorem więcej celuloиду nad ilość, mogącą być obrobioną w ciągu jednego dnia. Odpadki powinny być codziennie jaknajstaranniej zbierane i usuwane z pracowni. Surowo zabrania się w pracowniach posługiwać się nieosłoniętym światłem, palić tytoń, używać spirytusowych i t. p. kuchenek. Lampy, służące do oświetlenia, powinny znajdować się na odległości przynajmniej pół metra od stołu roboczego. Skład celuloиду powinien być oddzielony od pracowni brandmurami.

Wobec podobnych środków dziwnie wygląda w № 12 (wrzesień, 1903) tejże gazety, w artykule nieznanego autora pod tytułem: „Verleumdungen des Celluloids“, zapewnienie, że celuloid należy uważać za tyleż niebezpieczny pod względem ognia, co i słomę, muślin lub nastroszoną koafiurę damską; albo tamże w № 3 (grudzień 1903), w artykule d-ra K. J. Polonyego pod tytułem „Celluloid in seiner Verbreitung als Nutz-gegenstand“, w którym autor uważa celuloid za materię zupełnie nie mogącą wybuchnąć (absolut explosions unfähig), a także jako zupełnie utrwalony fakt: niezdolność samozapalania się celuloиду.

Z poglądami temi możnaby się zresztą zgodzić, gdy idzie o pojedyncze przedmioty z celuloиду i wogóle o niewielkie jego ilości. W zupełnej jednak już sprzeczności z danymi moich doświadczeń są takie np. wiadomości, zaczerpnięte z literatury specyalnej, jak przygotowywanie celuloиду z mieszaniny piroksyliny i kamfory zapomocą prasowania jej w temperaturze, dochodzącej do 130° C., a także, że celuloid staje się plastycznym dopiero w 125° C. i rozkłada się w temperaturze nie niższej od 140° C.

Większa część doświadczeń nad działaniem ciepła na celuloid była wykonana przeze mnie w grudniu 1903 r. i rezultaty ich w formie wniosków zakomunikowane zostały ministeryum, które pierwsze poruszyło tę kwestyę. W kwietniu tego roku, z powodu życzenia rządu austro-węgierskiego, wyrażonego za pośrednictwem swego poselstwa, poznałem się z rezultatami tych badań, uskuteczniłem kilka dodatkowych doświadczeń. Ponieważ jednak te ostatnie doświadczenia nie wpłynęły zupełnie na zmianę poprzednich moich wniosków, przytoczę je w tej postaci, w jakiej były pierwsiastkowo przeze mnie sformułowane. A mianowicie:

- 1) Celuloid wybuchł pod wpływem nawet takich źródeł ciepła, których temperatura wynosi około 100° C., jak np. rura, ogrzewana parą.
- 2) Wybuchowi celuloиду towarzyszy wytwarzanie się ciepła, od którego jednakże sam celuloid nie zapala się, gdyż temperatura jego wybuchu daleko jest niższa, aniżeli temperatura zapalania się.



3) Jeżeli ciepło udziela się celuloidowi przez papier, wskutek czego temperatura ostatniego, w chwili wybuchu, będzie nieco wyższa, aniżeli temperatura celuloidu, to wytwarzające się od wybuchu ciepło, udzielając się papierowi, ogrzewa go do temperatury tlenia, t. j. nie płomiennego palenia, które jednakże, w razie najmniejszego ruchu powietrza, przechodzi w palenie płomienne.

4) Celuloid może się zapalać płomieniem tylko od płomienia innego zapalonego ciała, albo od zetknięcia się z ciałem ogrzanem do temperatury zapalania się jego, posiadającym dostateczny zapas ciepła i mogącym go szybko udzielać. Dla tego też tlejąca drzazga, rozpalony niewielki pręt metaliczny, rozpalone szkło nie zapalają celuloidu.

Zastosowanie trwałych podsiarczynów (hydrosiarczynów) w drukarstwie tkanin.

I.

W artykule pod tytułem, podobnym do powyższego, pomieszczonym w № 45 „Chemika Polskiego“ z r. 1904, były już wymienione liczne zastosowania hydrosiarczynów trwałych w farbiarstwie i drukarstwie tkanin. Znaczenie tych potężnych środków redukcyjnych wciąż rośnie i jak widać z obszernego sprawozdania znanego kolorysty H. Schmidta¹⁾, na którego podstawie skreślone zostały uwagi i praktyczne wskazówki poniższe, ich zastosowania obejmują koło coraz szersze.

Zapomocą tychże można w druku wywabić: 1) Prawie wszystkie nierozpuszczalne farby azowe, wytwarzane na włóknie, takie jak czerwień paranitranilinowa, brunat chryzoidynowy i t. p. 2) Przeważną ilość barwników bezpośrednich na bawełnę, stosowanych bądź wprost, bądź z następnem dwuazowaniem i kopulacją z β -naftolem lub dwuaminem, bądź też z p-nitrodwuazobenzolem. 3) Brunaty nakładane, t. j. wytwarzane zapomocą czerwieni paranitranilinowej + czerni anilinowej. 2) Barwy uzyskane przez zastąpienie p-nitrodwuazobenzolu w brunacie chryzoidynowym (który się otrzymuje z chryzoidyny + p-nitrodwuazobenzolu), zasadą czerni dwufenylowej lub o-nitrotoluidyny. Hydrosiarczyny formalinowe również dobrze wywabiają bordeaux z nitro- α -naftyłaminu w przeciwieństwie do powszechnie używanego bordeaux α -naftyłaminowego. Na miejsce ostatniego bordeaux, barwy po czerwieni paranitranilinowej najbardziej poszukiwanej, chemicy moskiewscy (Baumann, Thesmar i Frossard z firmy E. Zündla, znani już jako pionierzy sposobu wywabiania zapomocą hydrosiarczynów) wprowadzili podobne odcienie uzyskane z amidoazotoluolu. Bez trudu daje się to nowe bordeaux wywabić na białe i kolorowe; należy tylko do barwnej pasty wywabowej dodać nieco kwasu ryecynowego.

Niemożliwość dobrego wywabiania bordeaux α -naftyłaminowego stanowi jedną z szeregu trudności, napotykaną w tej dziedzinie drukarstwa, trudności, których zwalczenie jest ciąglą troską wielu kolorystów.

Praktyka ujawniła kłopotliwość parowania tkanin po wydrukowaniu na nich wywabu hydrosiarczynowego. Szczególnie wyraźnie występuje ta trudność w wywabianiu barwy oporniejszej, takiej np., jaką tworzy brunatne tło chryzoidynowe. Otóż w tym przypadku wskazana jest konieczność posiadania pary bardzo gorącej i wolnej od powietrza. Powszechnie używany tu mały parownik (kocioł Mathera i Plattha) na-

¹⁾ Por. „Chemiker Zeitung“ 1905, № 45.



leżycie przerobiony został przez fabrykę Weltera w Mulhouse według wskazówek kolorysty Jeanmairea, który w przeciwieństwie do porządku zwykłego w sposób racjonalny wpuszcza parę górną częścią aparatu i wypuszcza z dołu. Tkanina zaś wchodzi do kotła i wychodzi przez wąskie szpary u dołu aparatu. W razie potrzeba możemy ją wysuszyć na bębnie umieszczonym przed wejściem do kotła. Przez powiększenie i wzmocnienie rur ogrzewających osiągamy wewnątrz kotła parę gorącą i suchą, a temperaturę wewnątrz utrzymujemy w granicach 100—102°, która nadto może być podniesiona do 105° C.

Niemniej jednak pomienieni chemicy moskiewscy zalecają parę nie nadmiernie suchą. Wskutek hygroskopijności środka wywabowego tkanina, po wyjściu z parownika, pozostaje wilgotną i w tym stanie powinna być przepuszczana, zwłaszcza w przypadku czerwieni p-nitranilinowej, przez szereg bębnow lub płyt parowych. W przeciwnym razie narażamy produkty rozszczepienia barwników azowych na utlenienie pod wpływem wilgotnego ciepła; w następstwie czego mielibyśmy biel wywabową zabrudzoną.

Drugą trudność stanowiło łączenie hydrosiarczynów z barwnikami zasadowymi dla wytwarzania wywabów kolorowych. Trudność polega głównie na tem, że owe hydrosiarczyny nie znoszą obok siebie kwasu bądź mineralnego, bądź zarówno organicznego, koniecznego wszakże do rozpuszczania barwnika, oraz utrzymania w stanie rozpuszczalnym laki taninowej. W braku praktycznej metody uciekano się gdzieś (por. „Chem. Pols.“ 1904, str. 895) do niedogodnego napajania tkaniny taniną przed drukiem. Sposób ten A. Romanna niewątpliwie ustąpi miejsca metodzie pomienionych chemików moskiewskich, którzy szczęśliwie zastosowali pomysł użycia kwasu karbolowego, jako rozpuszczalnika; pomysł dawniej w innej dziedzinie wyzyskany, mianowicie do rozpuszczania barwników nierozpuszczalnych, takich jak indulina i uczynienia ich zdatnymi do druku. Fenol działa tu podobnie jak kwas lewulinowy (pat. niem. 34515), acetyna (pat. niem. 37064). Gdy oba ciała ostatnie, jako zbyt kwaśne dla hydrosiarczynów, nie mogą być użyte obok nich, to kwas karbolowy okazał się w tym razie zupełnie odpowiednim. Rozpuszcza on łatwo takie barwniki, jak: błękit metylenowy, auramina, tioflawina T. i t. p., przeszkadza tworzeniu się laki z kw. garbnikowym i nie nadwęża trwałości podsiarczynu formalinowego. Według przepisu firmy E. Zündla wywab żółty przygotowuje się w sposób następujący: 40 g tioflawiny T., 90 g gumy „british“, 110 g fenolu ogrzewamy do 35° i dodajemy: 600 g wywabu białego, 150 g 50%-go roztworu taniny, 10 g terpentyny.

Wywab biały składa się z 600 g hydrosiarczynu NF lub hyraldytu A. + + 400 g zagęszczalnika z gumy „britsh“. Pasty takie, zawierające barwnik w stanie zredukowanym, przechowują się niezmiennie przez szereg tygodni, drukuje się niemi wybornie, a osiągane odcienie są jednolite. Po wyparowaniu odkładamy sztuki na pewien czas lub rozwieszamy w powietrzu dla ponownego utlenienia leuko-związków, poczem traktujemy je solą antymonową i mydłem, do którego, dla przyspieszenia utlenienia, możemy dodać nieco dwuchromianu. Również i pewne nierozpuszczalne barwniki galocyaninowe, takie jak fiolet modny, można rozpuszczać w kw. karbolowym i utrwalić nawet bez domieszki zaprawy chromowej lub taninowej. Po wyparowaniu wywołujemy barwnik przez chromowanie. Bądź co bądź trwalsze są laki osiągnęte za pomocą zapraw.

W inny sposób, dający jednak również dobre wyniki, podobne wywaby barwne przygotowuje Jeanmaire z Mulhouse, stosując zamiast fenolu anilinę, która obok zdolności nasycania kwasu, posiada własność rozpuszczania wielu ciał. Pasta wywabowa do druku, zawierająca obok barwnika zasadowego, np. błękitu metylenowego, podsiarczyn formalinowy, taninę, alkohol i anilinę (w ilości 80 g na 1 l pasty), ma wygląd i ciągłość syropu, przechowuje się przez czas nieograniczony i drukowanie



nią idzie bez zarzutu, a wynik jest świetny. Co więcej, możemy tu użyć nawet hydrosiarczynu formalinowego w stanie nieświeżym, albowiem anilina zdolna jest do powstrzymania rozpoczętego rozkładu rzeczonego związku. Zarówno jak anilina, mogą być użyte inne zasady aromatyczne, np. nawet α -naftyloamin. Powstaje tu oczywiście sól odpowiedniej zasady organicznej, t. j. garbnikan aniliny, zapobiegający tworzeniu się laki tanino-barwnikowej w samej paście drukarskiej. Barwnik znajduje się tu w postaci leukozasady, która podczas parowania tworzy związek z taniną, anilina ulatnia się wraz z parą wodną (albo może pozostaje w postaci siarczynu rozpuszczalnego). Wszystkie wywaby wychodzą z parownika bezbarwne, dopiero tlen z powietrza lub kąpeli utleniających odtwarza właściwe barwy lak taninowych.

Sposób powyższy Jeanmaire ustąpił fabryce badeńskiej aniliny i sody.

Inną luką do wypełnienia w stosowaniu hydrosiarczynów był brak odpowiedniego różu; pod ich wpływem redukcja rodaminu idzie zbyt energicznie w obecności fenolu. Tedy pomienieni chemicy moskiewscy uciekli się do barwników ftaleinowych, mianowicie do floksyny, dla której oczywiście zbyt jest fenol. Natomiast barwnik ten dla utrwalenia swego wymaga zaprawy z octanu chromowego i po wyparowaniu tkaniny—traktowania octanem cynku, ponieważ sól ta daje z eozynami laki cynkowe i (zarazem) wpływa dodatnio na trwałość farb taninowych. Szczególnie efektywnie róż ten floksynowy wybija się na tłach ciemnych, takich jak bordeaux, brunat chryzoidynowy i t. p.

igb.

WILDER D. BANCROFT.

Przyszły rozwój Chemii fizycznej.

W przemówieniu dzisiejszem pragnę zająć się raczej przyszłością chemii fizycznej, aniżeli jej stanem obecnym lub przeszłością.

Doszliśmy do punktu krytycznego w rozwoju elektrolitycznej teorii dysocjacji. Prace Kahlenberga wykazały, że istnieje pewna liczba faktów, których nie przewidywalismy i których nie możemy dzisiaj wytłumaczyć w sposób zadawalający. Świeże doświadczenia Noyesa dowodzą, że prawo rozcieńczenia nie idzie się dla żadnego silnego elektrolitu i że jedno i to samo równanie empiryczne przedstawia zachowanie się elektrolitów zarówno dwoistych, jak i troistych. Ten ostatni fakt zdaje się być fatalnym dla wszystkich tłumaczeń, opartych na założeniu, że działania elektrostatyczne są czynnikami zakłócającymi. Gdy bowiem wzajemne przyciąganie albo odpychanie dwu lub trzech jonów może z łatwością zmienić wzór dysocjacyjny dla elektrolitu dwoistego lub troistego, mimo to jest rzeczą mało prawdopodobną, aby zmiany owe tak wypadły, że uczyniłyby identycznymi dwa wzory z gruntu odmienne. Zapewne hipoteza jonów uwodnionych zbyt nas unosi, zmuszając do pewnego zboczenia z drogi ale zamieszanie nie jest już tem, czem było przed pięciu laty. Jest jeszcze zawczasie by mózdz rozstrzygnąć, czy mamy przekształcić tylko teorię dysocjacji elektrycznej, czy też zastąpić ją czemś innem. Osobiście jestem zdania, że potrzeba nam reformy, nie zaś rewolucji. W każdym razie jest rzeczą oczywistą, żeśmy pędzili naprzód zbyt szybko i że musimy w sposób bardziej zupełny zbadać przesłanki, na których oparte są nasze wnioski. Jeden błąd znamy. Proporcjonalność pomiędzy ciężarem cząsteczkowym a ciśnieniem osmotycznym idzie się jedynie w przypadkach, w których ciepło rozcieńczenia jest zerem. Wykazał to jasno van't Hoff w oryginalnem dowodzeniu wzoru van't Hoffa—Raoult'a: $n/N = \log N/p_1$; ale nikt prawie nie zwrócił na to uwagi. Ponieważ ciepło rozcieńczenia rzadko kiedy w rzeczywistości bywa zerem, przeto wy-



wody nasze, dotyczące ciężarów cząsteczkowych ciał rozpuszczalnych, są zawsze do pewnego stopnia błędne. W przypadku potasowców i metali ziem alkalicznych, rozpuszczonych w rtęci, obniżenie ciśnienia pary, pochodzące z ciepła rozcieńczenia, równa się obniżeniu, pochodzącemu z ciężaru atomowego, a wskutek tego otrzymujemy zadziwiający wynik, że pozorny ciężar cząsteczkowy wynosi zaledwie około połowy ciężaru atomowego. Jedną z pierwszych rzeczy, które uczynić nam należy, jest wyrugowanie wogóle tego źródła błędu.

Drugim niewesołym rysem w ilościowej chemii fizycznej dzisiejszej jest to, że pole zmniejsza się z dniem każdym. Roztwór dziesięciokrotnie słabszy od normalnego uważany jest już dzisiaj za roztwór stężony, a niektórzy w krańcowości swej utrzymują, że nie możemy oczekiwać zgodności pomiędzy teorią a doświadczeniem, jeżeli nie weźmiemy roztworów nieskończone rozcieńczonych. Mojem zdaniem, teoria, która iści się jedynie dla rozcieńczenia nieskończonego jest z konieczności błędna. Tutaj znowu łatwo jest znaleźć jedną prawdopodobną przyczynę błędu. Wzór van't Hoffa-Raoult'a opiera się na wyraźnym założeniu, że pomiędzy rozpuszczalnikiem a ciałem rozpuszczonym niema przyciągania swoistego. Jeżeli założenie to jest niesłuszne, to rozsądną jest rzeczą przypuścić, że błąd, tym sposobem wprowadzony, będzie się zmniejszał wraz ze zbliżaniem się stężenia do zera. W tych warunkach wzór van't Hoffa-Raoult'a może być zgodnym z faktami w razie rozcieńczenia nieskończonego, nie będąc bynajmniej sformulowaniem prawdziwym.

Tak się też rzecz ma z innym dobrze znanym i ważnym wzorem. Równania Helmholtza i Nernsta, wyrażające siłę elektrobodzącą ogniwi koncentracyjnych, są identyczne, gdy chodzi o roztwory nieskończone rozcieńczone i tylko właśnie, gdy chodzi o takie roztwory. Równanie Nernsta pomija stężenie soli niezdysojowanej, gdy tymczasem równanie Helmholtza nie czyni tego. A zatem oba równania stają się identycznymi w chwili, gdy stężenie soli niezdysojowanej i czynnik zakłócający, przez nie spowodowany, dojdą do zera, t. j. w przypadku rozcieńczenia nieskończonego. Gdy wzór Helmholtza stosuje się do wszelkich stężeń, wzór Nernsta z konieczności jest tylko przybliżenie ściśle. Wykazał to jasno Planck, chociaż wzgląd ten często przecoczano. Jest rzeczą zupełnie zrozumiałą, że braki wzoru van't Hoffa-Raoult'a mogą w części pochodzić z niedokładności teoretycznych i że przywiązywaliśmy zbyt wielką wagą do „odstępstw od praw dla gazów“.

Wprowadzając koncepcję swoistego powinowactwa pomiędzy rozpuszczalnikiem a ciałem rozpuszczonym w niektórych przypadkach, a mianowicie w tych, kiedy ciepło rozcieńczenia jest wyraźne, kombinujemy wszystko, co zostało stwierdzone doświadczalnie z tem, co jest dobrego w koncepcjach Kahlenberga i jak sądzę, jesteśmy gotowi uczynić wielki krok naprzód. Jeden punkt trzeba jednak zachować w pamięci. Doświadczenia Raoult'a poprzedziły powstanie jego wzoru. Zanim będziemy mogli mieć nadzieję na wypracowanie zadowalającej teorii roztworów stężonych, musimy posiadać dokładne pomiary, roztworów tych dotyczące, a tymczasem jak obecnie pomiarów takich, praktycznie rzecz biorąc, nie posiadamy wcale. Potrzeba nam doświadczeń w temperaturze stałej nad połączeniami o współistniejących fazach cieczy i pary dla układów podwójnych z jednym składnikiem lotnym i z dwoma składnikami lotnymi. Pomiary te nie są łatwe do uskutecznienia i jest to jedna z przyczyn, dla których nie zostały uskutecnione. Wymierzyliśmy punkty wrzenia i punkty zamarzania, ponieważ są to czynności łatwe, ale dla teorii roztworów stężonych wartość takich pomiarów jest bardzo niewielka. Albowiem wtedy mierzymy połączony skutek zmiany ciśnienia, spowodowanej zmianami w stężeniu i w temperaturze, gdy tymczasem należałoby zbadać te dwa skutki oddzielnie. Powtóre, jeżeli mamy wyrazić nasze wyniki w stężeniach objętościowych, w takim razie musimy podać stężenia objętościowe obu części składowych roztworu. Tak np. byłoby niedorzecznością,



przechodząc od roztworów cukru rozcieńczonych do jego roztworów syropowatych, uważać koncentrację wody za stałą. Osobiście jestem przekonany, że teoria roztworów stężonych jest względnie prosta i że trudności zostały stworzone głównie przez nas samych. Moje własne doświadczenia nad mieszaninami potrójnymi utwierdzają mnie w tym poglądzie. A więc, rozwijając teorię roztworów stężonych, powinniśmy pamiętać o rzeczywistych własnościach części składowych roztworu, czego właśnie nie czyniliśmy w przeszłości. Tak więc równanie dysocjacyjne dla ciekłego wodzianu chloralu nie może być takie samo, jak dla ciekłego alkoholu chloranu, ponieważ chloral miesza się we wszelkich stosunkach z alkoholem, a z wodą tworzy dwie warstwy. Jest to fakt najzupełniej oczywisty, o którym jednak nie znajdujemy wzmianki w żadnym podręczniku chemii fizycznej.

W ciągu ostatnich lat dziesięciu prace Roozebooma i innych wysunęły regułę faz na miejsce naczelne, jako podstawę klasyfikacji i jako metodę badania. Doniosłość reguły faz wzrastać będzie bardzo szybko w najbliższym dziesięcioleciu. Badanie stopów metalicznych w rzeczywistości ledwie że się rozpoczęło.

Nasza znajomość różnych rodzajów stali, zawierającej węgiel, jest jeszcze bardzo niezupełna i niezadawalająca. Faktycznie, znamy budowę bardzo ograniczonej tylko liczby stopów podwójnych. Nic systematycznego nie wiemy dotąd o własnościach chemicznych stopów. Zmiana własności technicznych, takich jak siła napięcia, odporność na skręcenie, ciągliwość i t. d. ze zmianą stężenia i temperatury stanowi przedmiot, którym zająć się w sposób zadawalający można jedynie, obrawszy za przewodniczkę regułę faz. Sądząc z tego, co już zostało zrobione, można, zdaje się, przepowiedzieć z zupełną pewnością, że nie znamy jeszcze i połowy stanów, w których występować mogą nasze metale, służące do celów budowlanych.

Całkiem świeżo ustalona została budowa cementu portlandzkiego, a wynik ten zawdzięczamy zastosowaniu reguły faz. Niezadługo nabierzemy znacznie jaśniejszych pojęć o przyczynach twardości cementów i plastyczności glin. Wkrótce dla naszych szkół inżynierskich nadejdzie epoka, gdy przedmiot, znany pod nazwą „materiałów inżynierskich“, będą musieli wykładać raczej chemicy, niż inżynierowie.

Zastosowania reguły faz do petrografii będą niewątpliwie liczne, a przyjdą w niedalekiej już przyszłości. Jest rzeczą oczywistą, że racjonalna klasyfikacja minerałów jest niemożliwa, dopóki nie zostanie oznaczony skład minerałów. Położenie, co do petrografii, jest dziś prawie takie samo, jakie było przed kilku laty względem stopów, i mamy uzasadnione powody oczekiwać równie zadawalających wyników od skał, jak i od metalów. Coraz to większa liczba chemików czyni doświadczenia ze stopionymi solami, a nowe laboratorium geofizyczne w Waszyngtonie zamierza przeprowadzić badanie skał ogniwych w sposób równie zupełny, jak to uczynił van't Hoff z osadami w Stassfurcie. Zagadnienie jest trudne pod względem doświadczalnym, ale rozwiązywane być może i będzie.

Klasyfikacja elektrochemii podług reguły faz jest zagadnieniem najbliższej przyszłości. Pewna część pracy została już zrobiona, lecz część ta ogranicza się do roztrząsania sił elektrobodźczych pewnych ogniw odwracalnych. Co do mnie, mam na myśli coś bez porównania szerszego, mianowicie zastosowanie reguły faz do wszystkich procesów elektrolitycznych i elektrotermicznych. Ponieważ elektrochemia jest w gruncie rzeczy chemią, przeto klasyfikacja, która posiada zasadniczą doniosłość w chemii, powinna być równie niezbędna i w elektrochemii.

Rozciągnięcie reguły faz na chemię organiczną jest dziełem, o którym miło jest marzyć, lecz którego urzeczywistnienie zdaje się bardzo dalekiem. Traktowanie znacznej części chemii organicznej, jako systemu, zbudowanego z węgla, wodoru i tlenu, z czasem stanie się rzeczą możliwą; atoli obecnie mamy nas tak zwane „bierne odpor-



ności na zmianę". Teoretycznie eter metylowy $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ i alkohol etylowy $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ są dwiema modyfikacjami substancji $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ i powinnyby móc się zamieniać jedna w drugą. Praktycznie tak nie jest. Tylko jeden z trzech dwubromobenzolów może teoretycznie być postacią trwałą. Obecnie nie możemy zamienić żadnego z nich bezpośrednio na którykolwiek z dwu pozostałych.

Mimo to wszystko w rzeczywistości mamy całą masę materiału, który czeka tylko na opracowanie. Równowaga odwracalna pomiędzy wodorem a tlenem może być urzeczywistniona we wszystkich temperaturach. Równowaga odwracalna pomiędzy węglem, tlenkiem węgla i dwutlenkiem węgla jest możliwa powyżej 200° , gdy tymczasem równowaga odwracalna pomiędzy węglem, metanem, acetylenem, etanem i wodorem może być obserwowana powyżej 1200° bez czynników katalitycznych. Tlenek węgla i woda reagują w temp. 430° w obecności miedzi. Metan może być otrzymany z tlenku węgla i wodoru w temp. 250° w obecności niklu, gdy alkohol metylowy może być zamieniony na tlenek węgla i wodór za pomocą pyłku cynkowego. Rozkład alkoholi na aldehydy lub ketony i wodór jest odwracalny. Aldehydy mogą być zamienione na tlenek węgla i parafiny, aczkolwiek reakcja odwrotna nie została uskuteczniczona w sposób zadawalający. Metylal i acetal tworzą się drogą reakcji odwracalnej, gdy tworzenie się estrów było zagadką przez lata. Kwas mrówkowy rozkłada się na tlenek węgla i wodę, gdy go ogrzewamy osobno, zaś na dwutlenek węgla i wodór, gdy ciepło działa w obecności sodu. Wychodząc z tlenku węgla i sody gryzącej możemy wytworzyć mrówczan, węglan albo szczawian sodu.

Jak dotąd, zaledwie drobna część reakcyj została zbadana starannie, i nie wiemy, ile z pomiędzy nich są reakcjami odwracalnymi, oraz jakie są granice temperatury. Nie wiemy nawet tego, czy metale koloidalne działają skuteczniej, aniżeli metale proszkowate, chociaż prawdopodobnie tak jest. Chociaż nie możemy jeszcze powiedzieć, jak daleko będziemy zdolni posunąć się, jasną jest rzeczą, że usiłowanie zastosowania reguły faz do chemii organicznej otwiera niezmiernie interesujące pole badania, zarówno z punktu widzenia chemii organicznej, jak i z punktu widzenia teorii katalizatorów.

Użyteczność reguły faz w badaniach nad solami zasadowymi i podwójnymi wychodzi coraz to bardziej na jaw w pracach naszych przyjaciół, chemików nieorganicznych. Świeże prace nad zmienną rozpuszczalnością wodzionów wielu metalów zwracają uwagę na możliwość błędu, której przeoczać nie należy. We wszystkich przypadkach hydrolizy istnieje zawsze możliwość, że równowaga może nie zostać osiągnięta w ciągu tygodni, a nawet miesięcy. Jedyną drogą bezpieczną jest osiągnąć równowagę z obu stron. Tym i tylko tym sposobem pozyskać możemy jakąkolwiek wskazówkę co do wielkości zawartego błędu i dopiero, gdy to uczynimy, mamy prawo założyć, że pewna reakcja jest nieodwracalna.

Zastosowanie reguły faz do cząstkowej krystalizacji ziem rzadkich z pewnością doprowadziłoby do znacznych postępów. Mało jest osób, co potrafią oddzielić chlorki potasu i sodu drogą krystalizacji cząstkowej, otrzymując przytem w całości każdą z dwu soli w stanie zupełnie czystym, a jeszcze mniej takich, co potrafią oddzielić siarczany potasu od siarczanu miedzi. Mimo to zabieramy się bez troski do cząstkowej krystalizacji nieznaney liczby pierwiastków o nieznanych własnościach. Wynikiem tego wszystkiego jest to, że dochodzimy do punktu, w którym dalsze oddzielanie jest niemożliwe i w dodatku nie wiemy dlaczego. Taki stan rzeczy jest w rzeczywistości winą chemika-fizyka, nie zaś nieorganika. Nie można się spodziewać, żeby chemik-nieorganik mógł pójść za własnym popędem i zastosować regułę faz do badania soli zasadowych i podwójnych lub ziem rzadkich. Zanim to mogłoby nastąpić, chemik-fizyk



musi wypracować metody i dostarczyć wyraźnych wskazówek — jeżeli można — w postaci recept.

Wobec tego jest rzeczą jasną, że zbadanie warunków istnienia związków atomowych i cząsteczkowych musi poprzedzić wszelkie teorie wartościowości.

(Dok. nast.).

S. B.

Rozwój przemysłu chemicznego nad Górnym Renem.

(C. d.). Według odczytów Henryka Caro skreślił **dr J. Berlinerblau**.

Kilka danych, zaczerpniętych z przewodnika Zjazdu zeszłorocznego, daje pojęcie o wielkości towarzystwa wyrobu celulozy „Waldhof“.

Fabryka zajmuje teren 423 415 m, z których około 95 000 m² jest zabudowanych. Drzewa do przerobu dostarczają w głównej części własne lasy, których obszar wynosi 1471 hektarów. Potrzebną do fabrykacji siłę wytwarza 70 maszyn parowych o 6500 k. p., zasilanych przez 50 kotłów z powierzchnią ogrzewaną 5500 m².

Do gotowania drzewa w bisulficie służą 32 kotły, a masa gotowa spływa na 11 maszyn papierniczych długositowych. Ogromną ilość potrzebnej czystej wody dostarcza 80 studzien rurowych zapomocą 5-u pomp parowych o 700 k. p., wyrzucających 30 000 l wody na minutę. Ruch materiałów na terenie fabrycznym ułatwiają 4 lokomotywy własne. Sama fabryka, bez gospodarstwa leśnego, zatrudnia przeszło 2000 robotników.

W r. 1900 towarzystwo „Waldhof“ założyło filię fabrykacji celulozy w Parnawie, w Kurlandyi, nabywszy poprzednio 6504 hektarów lasu. Fabryka ta posiada 14 kotłów do gotowania masy drzewnej i 5 maszyn papierniczych długositowych. Produkcja w krótkim czasie bardzo się tu rozwinęła i już w 1903 r. wynosi około 44 000 t celulozy.

Powracając znów do miejscowości „Rheinau“, zauważyć możemy fabrykę, w której celuloza z pobliskiego Waldhofu zostaje zaraz dalej przerobiona, po przejściu bowiem procesów nitrowania przeistacza się na celulooid, zastosowany dziś w najróżnorodniejszych artykułach codziennej potrzeby. Po zjawieniu się celuloidu na rynku (r. 1880) F. I. Bunsinger, założyciel firmy „Rheinische Hartgummi-Fabrik“ w Neckerau pod Mannheimem, wprowadził do swojej fabrykacji nitrowanie celulozy i wyrób przedmiotów celuloidowych. Kiedy się jednak fabryka ta skutkiem eksplozyji spaliła, oddział nitrocelulozy został przeniesiony do Rheinau, gdzie położenie było korzystniejsze z powodu ułatwionej dostawy kwasów z sąsiedniej fabryki chemicznej. Dalszy zaś przerób nitrocelulozy na wyroby celuloidowe został w fabryce gumowej w Neckerau, która po rozmaitych niefortunnych przejściach wydostała się na poziom pierwszorzędnego dziś przedsiębiorstwa tego rodzaju. Obecnie fabryka zatrudnia 2000 robotników.

Ze względów dogodności skutkiem zbudowanego portu, powstało w Rheinau jeszcze kilka innych fabryk, z pomiędzy których na wzmiankę zasługują duża fabryka mydła — filia angielskiej firmy Lever Brothers in Port Sunnlight — założona tu jako osobne tow. akc. „Sunlight Seifenfabrik“, a następnie fabryka zapalek „Diamant“, której maszyny automatyczne wyrzucają 1500 pudełek = 100 000 zapalek na minutę. Z innych jeszcze fabryk, mających styczność z przemysłem chemicznym zauważyć można fabryki lakierów i pokostów, produktów smołowych i żywicznych, przetworów tłuszczowych, następnie egzystującą w Mannheimie od r. 1837 rafinerię cukru, na wysokim stopniu doskonałości technicznej znajdujący się tu przemysł gorzelniany i wreszcie fabrykę wyrobów ceramicznych w Friedrichsfeld, w pobliżu Mannheimu,



znaną ze swych rozmaitych aparatów i przyrządów steingutowych dla przemysłu chemicznego.

* * *

Jakkolwiek już wymieniałem każde z większych przedsiębiorstw podaliśmy ważniejsze liczby, dające wyobrażenie o charakterze i wielkości produkcji, to szkic ten możemy dopełnić jeszcze niektórymi ogólnymi danymi statystycznymi, które w przewodniku zjazdu zeszłorocznego umieścił sekretarz mannheimskiej izby handlowej dr. Emminghaus.

W okręgu Mannheim-Ludwigshafen znajduje się 73 fabryk, zaliczonych do przemysłu chemicznego, z tych 36 należy do kategorii mniejszych przedsiębiorstw z roczną wypłatą robocizny poniżej 10000 mk. (Ogólna suma rocznej wypłaty tej kategorii wynosi 78000 mk.). Z pozostałych 37 przedsiębiorstw przypada:

11 na Ludwigshafen z ogólną roczną wypłatą robocizny 11 mil. mk.

i 26 „ Mannheim „ „ „ „ 7 mil. mk.

Ogólna liczba robotników wszystkich 37 fabryk wynosi 15325 (w liczbie tej figuruje B. A. S. F. sama z 7800 robotn.). Jako średnia więc płaca roczna jednego robotnika wypada 1175 mk.

Według rodzaju produkcji można te 37 większych przedsiębiorstw ugrupować w sposób następujący:

I. Nieorganiczny t. zw. wielki przemysł chemiczny:

(kwasy, sole, nawozy sztuczne i inne produkty nieorganiczne)

	Ilość fabryk	Ilość robotników	Roczna wypłata robotnikom w tys. mk.	Wartość wytwórcza w mil. mk.
w Ludwigshafenie . . .	7	860	974	} 20,5
w Mannheimie	6	1405	1490	

II. Przemysł organiczny:

a) mniej wartościowe produkty:

(produkty destylacji smoły, oleje, tłuszcze, lakiery i t. p.)

w Ludwigshafenie . . .	2	180	170	} 5,7
w Mannheimie	11	450	551	

b) preparaty farmaceutyczne:

w Ludwigshafenie . . .	1	100	} 676	} 77,5
w Mannheimie	3	520		
c) przemysł barwników smołowych				

ześrodkowany łącznie

w Ludwigshafenie w B.

F. A. S.	1	7530	8943	
------------------	---	------	------	--

III. Grupa przemysłu celulozy:

(wyrobów celuloidowych i gumowych)

w Mannheimie	6	4005	4260	30,25
----------------------	---	------	------	-------

Z tego zestawienia wynika, że ilość robotników B. A. S. F. stanowi prawie 50% całej ilości robotników przemysłu chemicznego okręgu Mannheim-Ludwigshafen. Nie uwzględniając całego zastępu chemików, techników i pracowników handlowych, przyjąć można, że około 35 000 ludzi, t. j. połowa miasta Ludwigshafen żyje z robocizny jednej tylko fabryki.



Porównajmy jeszcze wytwórczość tego okręgu z ogólną wytwórczością przemysłu chemicznego całego państwa niemieckiego. Z okazji 25-cio lecia towarzystwa popierania przemysłu chemicznego w Niemczech prof. Witt ¹⁾ podał na zasadzie statystyki państwowej w r. 1897 wartość całego przemysłu chemicznego niemieckiego na 947 mil. marek. Wypłata robocizny za tenże rok wynosiła 121 mil. marek. Stosunek więc robocizny do wartości wytwórczej wynosił 1 : 7,83. (Stosunek ten został uwzględniony w ocenie wartości wytwórczej w powyższej tablicy).

Za rok 1903 dr. Emminghaus ocenia wartość całego przemysłu chemicznego niemieckiego przynajmniej na 1350 mil. marek, wytwórczość więc okręgu Mannheim-Ludwigshafen stanowi $\frac{1}{10}$ wartości produkcji przemysłu chemicznego całego państwa.

Nie od rzeczy będzie porównać na tem miejscu powyższe liczby z produkcją przemysłu wogóle w Król. Polskim ²⁾.

Wartość produkcji ogólnej przemysłowo fabrycznej Król. Polskiego w 1897 r. wynosi 505,3 mil. rubli. Sam więc przemysł chemiczny w Niemczech dorównywa nieomal pod względem wartości wytwórczej całemu naszemu przemysłowi. Wartość zaś produkcji przemysłu chemicznego naszego dochodzi w r. 1897 do wysokości tylko 13,1 mil. rubli, wynosi więc nie wyżej jak razem wzięte grupy wielkiego przemysłu chemicznego i „mniej wartościowe produkty“ grupy „organicznej“ jednego tylko okręgu Mannheim-Ludwigshafen. Natomiast z zadowoleniem możemy stwierdzić, że wydajność produkcji jednego robotnika w przemyśle chemicznym jest u nas prawie ta sama co w powyższym okręgu nadreńskim. Według danych bowiem statystyki zajętych jest u nas w przemyśle chemicznym w r. 1897 tylko 3335 robotników, wytwórczość więc jednego robotnika wynosi 3920 rubli t. j. 8470 marek, a w Mannheim-Ludwigshafen wobec ogólnej ilości 15 243 robotników na jednego robotnika przypada 8800 marek, czyli o 4% tylko więcej niż u nas.

Następnie okazuje się, że stosunek robocizny do wartości produkcji był u nas w r. 1897 dwa razy korzystniejszy niż w Niemczech. Według Załęskiego (Król. pol. pod względem statyst.), zarobek jednego robotnika w przemyśle chemicznym wynosi średnio 253 rb. rocznie t. j. marek 546,5, gdy tymczasem w Mannheim-Ludwigshafen wypada średnio marek 1175. Stosunek więc robocizny do wartości wytwórczej ma się u nas jak 1 : 15,5.

Zestawienie powyższe jest pod pewnym względem bardzo pouczające, przywykliśmy bowiem łączyć z tańszą robocizną wyobrażenie o mniejszej znacznie sprawności naszego robotnika w porównaniu z zagranicznym, otóż z powyższych liczb jednak wnioskować należy, że w ogólności zdanie to przynajmniej co do naszego przemysłu chemicznego jest mylne. Co prawda liczby te odnoszą się do r. 1897, od tego zaś czasu, a szczególnie skutkiem ruchu roboczego ostatnich dni, stosunek powyższy mógł się nieco przesunąć na niekorzyść przemysłu chemicznego.

Zaznaczyć tu trzeba oprócz tego jeszcze, że chcąc dać dokładniejszy obraz wytwórczości robotnika, należałoby uwzględnić wartość przerobionych materiałów surowych, właściwie bowiem powinna ona być określona przez różnicę pomiędzy wartościami surowych materiałów, a gotowych produktów. D. c. n.

¹⁾ Die chemische Industrie des deutschen Reiches im Beginn des XX Jahrh. Berlin 1902. ²⁾ Porównanie to opiera na liczbach zaczerpniętych z St. Koszutskiego „Rozwój ekonom. Król. Pols. w ostatnim trzydziestoleciu 1870—1900“ Warszawa 1905 r.



O objętościowym oznaczaniu manganu.

(Dok.)

G. Knorre opracował sposób objętościowego oznaczania manganu, polegający na tem, że mangan strąca się z roztworu w kwasie siarczanym pod postacią dwutlenku zapomocą persiarczanu amonu, a następnie oznacza tak, jak w sposobie chloranowym. Ponieważ otrzymany tą drogą osad oprócz dwutlenku manganu zawiera również niewielką domieszkę niższych tlenków, przeto ustawiając miano należy wykonać próbne doświadczenie z związkiem manganowym o wiadomej zawartości manganu.

W obecności większej ilości żelaza możebne jest strącenie wraz z manganem i zbyt wielkiej ilości zasadowej soli żelazowej; chcąc uniknąć tego, należy zobojętnić kwaśny roztwór amoniakiem lub ługiem aż do wytworzenia się nieznaczego osadu, a następnie przed dodaniem persiarczanu zakwasić płyn ponownie 10—20 cm^3 kwasu siarczanego o ciężarze właściwym 1,17.

Metodę persiarczanową Knorre opisuje dla poszczególnych przypadków w sposób następujący: 5 g rudy należy rozpuścić w rozcieńczonym kwasie siarczanym, roztwór rozcieńczyć do $\frac{1}{2}$ l wody i 100 cm^3 tego płynu, zawierającego niewielką ilość kwasu wolnego gotować przez 4 minuty z 100 cm^3 6%-owego roztworu persiarczanu amonu. Przecedzony i przemyty osad należy rozpuścić w nadmiarze mianowanego siarczanu żelaza, a nadmiar jego mianować nadmanganianem potasu.

8 g stali niklowej rozpuszcza się w 150 cm^3 kwasu azotowego o c. wł. 1,18 i 15 cm^3 stężonego kwasu siarczanego, roztwór odparowuje aż do obfitego wydzielania się dymu z kwasu siarczanego, pozostałość rozpuszcza się w wodzie i rozcieńcza do objętości 250 cm^3 . 100 cm^3 tego płynu ogrzewa się przez 7 minut do wrzenia z 100 cm^3 wody i 70 cm^3 roztworu persiarczanu.

Stosując sposób persiarczanowy, Ledebur rozpuszcza ferromanganu 0,3—0,5 g, białej stali lub żelaza zwiérciadlistego 1 g w 50 cm^3 , rozcieńczonego kwasu siarczanego (1:10), a żelaza zlewego 3 g w 60 cm^3 , następnie płyn przecieda do kolby Erlenmeyera o pojemności 600 cm^3 przez mały sączek. Jeżeli osad pozostały na sączku zawiera mangan, to sączek wraz z zawartością należy spalić w tyglu platynowym, pozostałość ogrzewać z kilkoma kroplami kwasu fluorowodorowego i $\frac{1}{2}$ —1 cm^3 stężonego kwasu siarczanego i roztwór ten dołączyć do pierwotnego roztworu do kolby, a następnie dodać 150 cm^3 (w razie analizy żelaza zlewego 250 cm^3) 6%-owego roztworu persiarczanu i ogrzewać do wrzenia przez 15 minut. Przecedzony i przemyty osad przerabia się w dalszym ciągu tak, jak w sposobie chloranowym.

Do objętościowego oznaczania manganu w manganianach lub nadmanganianach C. Reichard używa alkalicznego roztworu kwasu arsenawego. Reakcja przebiega w alkalicznym lub amoniakalnym roztworze na zimno, a z nadmanganianami według równania: $4\text{KMnO}_4 + 5\text{As}_2\text{O}_3 = 5\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{K}_2\text{O} + 4\text{MnO}$. Roztwór arsenu, zawierający w 1 l 4,95 g kwasu arsenawego i 10 g wodzianu potasu nastawia się na roztwór jodu. W wykonywaniu oznaczenia należy do badanego płynu dodać odmierzoną ilość arseninu sodu i ogrzewać tak długo, aż płyn, znajdujący się nad wodzianem manganawym, stanie się zupełnie przejrzysty, poczem osad należy przecedzić i przemyć, a w przesączu, zobojętnionym kwasem solnym i następnie przesyconym dwuwęglanem sodu, oznaczać nadmiar kwasu arsenawego roztworem jodu. Można również w celu uniknięcia przecedzania i przemywania rozpuścić osad manganowy zaraz po ukończonej redukcji w kwasie siarczanym i kwaśny ten roztwór mianować nadmanganianem potasu.

L. Schneider opracował następujący sposób oznaczania manganu, polegający na przeprowadzaniu manganu w kw. nadmanganowy: 2 g stali rozpuszcza się w 2000 cm^3 rozcieńczonego kwasu azotowego o c. wł. 1,2 ogrzewa do wrzenia i dodaje dostate-



czną ilość (pełną łyżkę rogową) nadtlenu ołowiu. Utlenianie przebiega momentalnie wśród silnego pienienia się gazu. Po dodaniu nadtlenu należy zawartość kolby natychmiast ostudzić i przesączyć przez wyżarzony i zwilżony kwasem azotowym azbest używając pompy wodnej. Zabarwiony fioletowo przesącz mianuje się roztworem wody utlenionej, nastawionej na mianowany nadmanganian potasu.

W obecności chromu oznaczanie manganu nie da się w ten sam sposób skutecznie, ponieważ chrom utleni się w tych warunkach na kwas chromowy, a następnie pod działaniem dwutlenku wodoru lub siarczanu żelaza zostanie ponownie zredukowany. W takich razach H. Jervis proponuje dodawanie szczawianu amonu do ostudzonego do $70 - 80^{\circ}\text{C}$. roztworu i szybkie mianowanie nadmanganianem potasu. Obecny w płynie kwas chromowy może być następnie mianowany siarczanem żelaza. L. Schneider opracował sposób przeprowadzania manganu w kwas nadmanganowy za pomocą czterotlenku bizmutu w silnie kwaśnym roztworze w kw. azotowym. Utleniony płyn precedza się przez azbest i mianuje kwas nadmanganowy roztworem wody utlenionej.

Według J. Reddropa i H. Ramagea sposób Schneidra wymaga pewnych zmian, bez których uwzględnienia łatwo doprowadzić może do błędnych rezultatów. Do mianowania autorowie używają roztworu dwutlenku wodoru w kwasie azotowym, który to roztwór powinien się przynajmniej przez tydzień przechować bez zmiany. Roztwór taki przygotowuje się przez rozpuszczenie $3,9\text{ g}$ zupełnie wolnego od chlorków nadtlenu sodu w 500 cm^3 wody, dodaje się 220 cm^3 30%-owego kwasu azotowego i rozcieńcza do 800 cm^3 ; roztwór taki nastawia się następnie na $n/10$ roztwór kameleonu.

Do utleniania autorowie używają bizmutanu sodu, który otrzymują przez ogrzewanie 20 części wodzianu sodu w tyglu żelaznym prawie do czerwoności; następnie dodają niewielkimi porcjami 10 części zasadowego azotanu bizmutu, uprzednio wysuszonego w suszarce wodnej i wreszcie 3 cz. nadtlenu sodu, poczem stopioną masę wylewają na blachę żelazną. Po zastygnięciu potłuczoną masę ługują wodą i zbierają na sączku azbestowym. Pozostały dobrze przemyty osad suszy się i przesiewa przez drobne sito. 1 g tego preparatu posiada taką samą zdolność utleniania, jak 60 cm^3 $n/10\text{ KMnO}_4$.

W razie stosowania tego sposobu należy rozpuścić $0,55\text{ g}$ ferromanganu, zawierającego więcej, niż 20% Mn w 15 cm^3 rozcieńczonego kwasu azotowego (310 cm^3 kwasu o c. wł. $1,42$ do 1 l wody) na gorąco, następnie dodać jeszcze 15 cm^3 stężonego kwasu azotowego i gotować aż do rozpuszczenia się substancji węglowych, poczem rozcieńczyć wodą do objętości 250 cm^3 . Do 50 cm^3 tego płynu dodaje się 20 cm^3 stężonego kwasu azotowego i 15 cm^3 wody, ostudza do 16°C ., dodaje 4 g bizmutanu, miesza przez 3 minuty, a po odstaniu się płynu precedza go przy użyciu pompy wodnej przez sączek azbestowy do butelki, zawierającej 90 cm^3 kwaśnego roztworu wody utlenionej. Pozostały na sączku osad przemywa się rozcieńczonym kwasem azotowym tak długo, aż przesącz zacznie spływać bezbarwny, poczem nadmiar wody utlenionej mianuje się $n/10$ roztworem nadmanganianu potasu. 1 cm^3 użytego $n/10$ roztworu wody utlenionej odpowiada 1% Mn.

F. Ibbotson i H. Brearley, biorąc pod uwagę działanie azotanu żelazowego na wodę utlenioną, zalecają mianowanie kwasu nadmanganowego siarczanem żelazowym i w tym celu proponują rozpuścić $1,1\text{ g}$ metalu w 35 cm^3 kwasu azotowego o c. wł. $1,2$ i do ostudzonego cokolwiek roztworu dodawać niewielkimi porcjami bizmutan aż do wystąpienia stałego zabarwienia nadmanganianowego lub wydzielania się tlenu manganowego podczas gotowania, następnie dodaje się niewielki nadmiar kwasu siarkowego, wody utlenionej lub nie zawierającego manganu siarczany żelazawego. Do ostudzonej tej mieszaniny dodaje się 10 cm^3 wody i tyle bizmutanu, by znaczna część jego pozostała nierozłożona i następnie po wymieszaniu cieczy precedza się ją



przez sącdek azbestowy do pustej flaszki i przemywa 3—4%-owym kwasem azotowym, wreszcie dodaje się nadmiar siarczianu żelazawego i mianuje kameleonem.

Według tego zmienionego sposobu utlenia się również i chrom na kwas chromowy, o ile bizmutan dodawany był do gorącego roztworu. Kwas chromowy musi być następnie zredukowany przez dodanie dostatecznej ilości kwasu siarkawego nim przystąpi się do drugiej oksydacji.

Dość łatwy i szybki w wykonaniu sposób oznaczania manganu w żelazie lub stali podaje I. V. R. Stehman. 0,2 g żelaza lub stali rozpuszcza się na kąpieli wodnej w sześciocalowej probówce w 10 cm³ kwasu azotowego, następnie precedza przez mały sącdek do próbówki (10 : 1 cali), przemywa dwukrotnie gorącą wodą zakwaszoną kwasem azotowym i dolewa przez sącdek 15 cm³ roztworu azotanu srebra (1,33 g AgNO₃ do 1 l wody). Po dodaniu 1 g persiarczianu amonu ogrzewa się probówkę na płomieniu i utrzymuje 10 minut we wrzeniu, poczem ostudza się szybko; przelewa do małej zlewki i po dodaniu 5 cm³ nasyconego roztworu soli kuchennej mianuje roztworem arseninu sodu nastawionym na nadmanganian potasu.

Otrzymane przez utlenienie manganu na kwas nadmanganowy płynny mogą być bezpośrednio użyte do kolorymetrycznego oznaczania manganu, o ile zawartość jego nie przewyższa 1%.

Ledebur proponuje następujący sposób.

0,2 g żelaza rozpuszcza się na gorąco w kolbie ze znaczkim o pojemności 100 cm³ w 15—20 cm³ zwykłego kwasu azotowego, ostudza i doprowadza do znaczka. 10 cm³ tego płynu ogrzewa się w małej zlewce do wrzenia z 2 cm³ kwasu azotowego, dodaje niewielki nadmiar nadtlenu ołowiu i gotuje ponownie przez 2 minuty, poczem cokolwiek ostudza, przesącza przez azbest i przemywa wodą. Przesącz wraz z wodą od przemycia zbiera się w cylindrze, używanym do kolorymetrycznych oznaczeń węgla według Eggertza, miesza się i porównywa bądź to z roztworem nadmanganianu potasu, zawierającym 0,072 g KMnO₄ w 500 cm³ wody (1 cm³ tego roztworu odpowiada 0,05 mg manganu) bądź też z drugą próbką przygotowaną w ten sam sposób, lecz zawierającą stal normalną o wiadomej ilości manganu.

Inne środki utleniające, jak np. czterotlenek bizmutu, lub bizmutan sodu lub wreszcie persiarczany amonu w obecności niewielkiej ilości azotanu srebra dają również dobre wyniki w kolorymetrycznem oznaczaniu manganu.

Zabarwienie występujące podczas tworzenia się tlenku manganu-meta-fosforowego posłużyło A. J. Rossiemu do opracowania następującego sposobu: 0,0695 g tlenku manganawo-manganowego rozpuszcza się w kwasie solnym i odparowuje do suchości pozostałość rozpuszcza się w 10 cm³ kwasu azotowego 24° Bé i dodaje 100 cm³ 10%-owego roztworu metafosforanu sodu i wreszcie wśród ciągłego mieszania dodaje 15 g węglanu wapnia, poczem płyn rozcieńcza się wodą do 500 cm³, tak że 1 cm³ tego płynu odpowiada 0,0001 g manganu. Z precedzonego tego płynu przygotowuje się w kalibrowanych rurkach przez odpowiednie rozcieńczenie wodą całą skalę barw, które służą do porównywania z przygotowaną w ten sposób próbką, zawierającą 0,25 g badanej stali.

L. E.

Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

Opracowane przez J. Bieleckiego i K. Jabliczyńskiego.

Wyrób koksu metalurgicznego.

Wyłącznie z węgla tłustych, o zawartości 16—32% części lotnych, wyrabiano dotąd koks; był on jednak kruchy i niezbyt zdatny do celów metalurgicznych, jeżeli



zawartość części lotnych przewyższała 20%. W razach podobnych do węgla, przed jego skoksowaniem, dosypywano węgla chudego (antracytu, półantracytu, koksu). Nie zawsze jednak warunki tak się układają, żeby oba te gatunki węgla leżały blisko siebie. W patencie niniejszym podany jest sposób zamiany tłustego koksującego się węgla na chudy, którego w żadnej już temperaturze nie udaje się bezpośrednio skoksować. Mianowicie ogrzewamy węgiel tłusty w ciągu jakich 30 minut w temp. 320°C ., wciąż go mieszając; wtedy część zawartych w nim substancyj lotnych, uchodzi. Ogrzewanie najlepiej jest prowadzić w cylindrze, w którym obraca się oś z łopatkami. Tak przegrzany węgiel miesza się w stosunku odpowiednim z węglem tłustym i wypala; dostajemy koks twardy i ścisły.

Treść patentu. Sposób wyrobu koksu metalurgicznego z węgla tłustego, niedającego w warunkach zwykłych koksu zbitego, tem się wyróżnia, że część węgla ogrzewamy w ciągu pewnego czasu w temp. 320°C . i wśród ciągłego mieszania, celem zamiany go na węgiel chudy, który zmieszany z pozostałą częścią węgla tłustego poddaje się koksowaniu na drodze zwykłej.

(Pat. ross. 9845, 27/X-03—21/II-05. F. Baga w Petersburgu).

Wyrób brykietów.

Patent niniejszy jest dopełnieniem do poprzedzającego (№ 9845) i dotyczy wyrobu brykietów. Mianowicie mieszaninę węgla tłustego i chudego, przygotowanego według opisu w patencie poprzedzającym, proszkujemy; następnie proszkiem tym napełniamy formy metalowe, niezbyt szczelnie przykryte, które ogrzewamy w piecu do temp. 440°C . w ciągu 6 godzin. Formy wyjmujemy z pieca i oziębiamy je szybko, pograżając np. w wodzie. Brykiety odróżniają się twardością i nie zmieniają się od wpływów atmosferycznych.

Treść patentu. Sposób wyrobu brykietów węglowych według patentu № 9845 tem się wyróżnia, że koksujący się lub tłusty węgiel mieszmamy z niekoksującym się lub z chudym, otrzymanym przez ogrzewanie tegoż węgla tłustego w ciągu pewnego czasu w cylindrze metalowym do temp. 320°C . wśród ciągłego mieszania; poczem mieszaninę ogrzewamy w formach.

(Pat. ross. 9846, dopełniający do pat. 9845, 27/X-1903—28/II-1905. F. Baga w Petersburgu).

Mieszanina wybuchowa.

Dotychczas w użyciu był jedynie sposób Nobla, według którego watę strzelniczą rozpuszczało się w nitroglicerynie i otrzymywało żelatynowaną masę, zdatną do użytku wprost lub po zmieszaniu z materiałami sproszkowanymi.

Patent niniejszy radzi stosować roztwór kleju w glicerynie do żelatynowania nitrogliceryny. Jedną część roztworu klejowego (w stosunku: 1 cz. kleju na 7 cz. gliceryny) wystarcza do stwardnienia 5 cz. nitrogliceryny. Wraz z roztworem klejowym można posiłkować się także watą strzelniczą; użyć np. 92 cz. nitrogliceryny, 5 cz. waty strzelniczej i 3 cz. roztworu klejowego (1:7).

Treść patentu. Materiał wybuchowy tem się odróżnia, że w żelatynowanym roztworze kleju w glicerynie rozpuszczono nitroglicerynę z dodaniem lub bez waty strzelniczej.

(Pat. ross. 9847, 14/X-02—28/II-05. Chr. E. Bichel w Hamburgu).

Materiał wybuchowy.

Przepis niniejszy jest dalszym ciągiem poprzedniego. Wynalazca dosypuje do masy chlorku sodu lub potasu i saletry amonowej, które mają zwiększać trwałość masy.

Np.: 25,3% nitrogliceryny, 1,7% waty strzelniczej, 6,9% roztworu kleju w glicerynie (1:35), 25,6% NaCl i 41,5% saletry amonowej.



Przepis inny: 22% nitrogliceryny, 0,6% waty strzelniczej, 11% KCl, 0,6% mąki drzewnej, 8% roztworu klejowego (1 : 3) i 57,8% saletry amonowej.

Treść patentu. Materiał wybuchowy, według patentu № 9847, tem się wyróżnia, że w celu zwiększenia jego trwałości dodajemy chlorków metali alkalicznych i saletry amonowej do nitrogliceryny, waty strzelniczej i roztworu kleju w glicerynie z dodatkiem lub bez mąki drzewnej.

(Pat. ross. 9848, 25/IV-03—28/II-05. Chr. E. Bichel w Hamburgu).

Sekcja chemiczna.

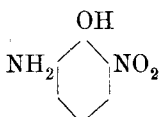
Dnia 3-go czerwca odbyło się posiedzenie członków Sekcji chemicznej. Porządek dzienny obejmował:

1) Wybór sekretarza; wybrany został p. Stanisław Weil.

2) Pan Stanisław Plewiński wygłosił odczyt: „Metodyka chemii w szkole średniej”. Na wniosek przewodniczącego obrano komisję do rozpatrzenia programu i metod wykładu chemii w szkołach średnich, w której skład weszli pp. Boguski, Znatowicz, Łagodziński, Heilpern, Piotrowski, Humnicki i Plewiński.

3) P. Józef Leśkiewicz odczytał „O kwasie izopikraminowym”.

Kwas izopikraminowy, mający skład



otrzymany był przez Dabneya zapomocą reakcji, która niezupełnie wyświetlała je-

go budowę. P. Leśkiewicz otrzymał go, nitrując kwasem azotowym aceto-paramidofenol rozpuszczony w kwasie siarczanym. Po zmydleniu kwasem siarczanym na kąpieli wodnej otrzymujemy kw. izopikraminowy. Autor otrzymał również dwuazopochodną w postaci kryształów żółtych, krystalizując to ciało z kwasu octowego.

Jednocześnie ukazała się także publikacja Franciszka Reverdaina i Augusta Dressla w Berl. Ber. d. d. chem. Gesel. № 7, 1905, wobec czego dalszych badań zaniechano.

4) P. Józef Leśkiewicz przedstawił ulepszoną lupę Zeissa z Jeny, która służy do patrzenia obu oczami i powiększa do 150 razy. Przez ten stereoskop rozpatrywano kryształy otrzymanych przez pana L. preparatów. Rozpatrujemy obiekt w świetle odbitem, aparat ten jest bardzo dogodny i oddać może duże usługi w technice.

TREŚĆ: O działaniu ciepła na celuloid, p. Franciszka Gervais, inż. gór. — Zastosowanie trwałych podsiarczynów (hydrosiarczynów) w drukarstwie tkanin, p. igb. — Wilder D. Bancroft, Przyszły rozwój chemii fizycznej, p. S. B. — Rozwój przemysłu chemicznego nad Górnym Renem (c. d.), według odczytów Henryka Caro skreślił dr J. Berlinerblau. — O objętościowym oznaczaniu manganu (dok.), p. L. E. — Dział patentowy. — Sekcja chemiczna.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

