

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII

TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 35.

30 (17) sierpnia 1905 r.

Rok V

Fabrykacya jedwabiu sztucznego i jej postępy w ostatnich latach.

Przez d-ra B. Szolayskiego.

Wytwarzanie sztucznego włókna o połysku jedwabiu z celulozy lub jej pochodnych datuje się od bardzo niedawnego czasu, bo pierwsze próbki jedwabiu sztucznego ukazały się po raz pierwszy dopiero na wystawie paryskiej w r. 1880. Powodu tego opóźnienia nie należy jednak szukać w braku znajomości rozlicznych tych przemian chemicznych i fizycznych jakim celulozę poddać można, bo te znane już były znacznie dawniej, ale w olbrzymich trudnościach z jakimi połączone było zastosowanie wynalazków dokonanych w pracowni do technicznego wyrobu jedwabiu sztucznego. Próby przedsiębrane w różnych kierunkach i na wielką skalę trwały blisko dwa dziesiątki lat, zanim produkty o cennych właściwościach jedwabiu ukazały się w handlu. Z tego też powodu właściwy handel jedwabiem sztucznym zaczął się dopiero około roku 1889/1900 odkąd zaczęto intensywniej szukać zbytu i zastosowania dla materiału tego w rozmaitych gałęziach przemysłu przedsiębiczego. I przy tej także sposobności, jedwab sztuczny napotkał się z licznymi trudnościami, bo początkowe mniemanie, że zastąpić jest w stanie zupełnie jedwab naturalny okazały się z powodu wielu odmiennych właściwości zupełnie mylnem. Dopiero badania charakterystycznych właściwości jedwabiu sztucznego wskazały drogi do skutecznego jego zastowania tam gdzie się rzezywiście z ich powodu specjalnie nadaje.

O początkowych trudnościach w fabrykacyi i następnym szybko wzrastającym zbycie świadczy fluktuacya cen, które w r. 1898/99 wynosiły 50—60 mk. za 1 kg, w roku 1902 tylko 17 mk., a w r. 1904 z powodu bardzo znacznego popytu znowu 30 mk. W r. 1902 produkcya dzienna jedwabiu sztucznego wynosiła 2500 kg wartości 50000 mk., dziś zaś jest szacowana rocznie na $1\frac{1}{2}$ —2 mil. kg, która to liczba wobec całkowitej produkcyi powszechnej jedwabiu, wynoszącej rocznie 33 mil. kg stanowi wielkość wcale poważną.



Powodem tak szybkiego rozpowszechnienia sztucznego jedwabiu jest przede wszystkim jego wysoki połysk, przewyższający znacznie połysk jedwabiu naturalnego, a który pozwala osiągać takie efekta w tkaninach i materiałach, jakich nie można wywołać żadnymi innymi włóknami. Jedwab sztuczny posiada przytem ogromną łatwość farbowania się i przyjmuje kolory nadzwyczaj jaskrawe. Z drugiej strony jedwab sztuczny ustępuje licznymi własnościami jedwabiowi naturalnemu, tak np. posiada znacznie mniejszą siłę i elastyczność, wynoszącą zaledwie $\frac{2}{3}$ elastyczności jedwabiu naturalnego, oprócz tego bardzo małą wytrzymałość na działanie ciepła i wody. Ta ostatnia wywołuje silne pęcznienie sztucznego włókna i dalszy jeszcze ubytek wytrzymałości i elastyczności, dosiegający 60 – 70%. Z tych powodów też jedwab sztuczny nie znalazł dotąd zastosowania do wyrobu np. materij na suknie i nie może zastąpić produktu naturalnego.

Natomiast przez swój nadzwyczajny połysk i piękne efekty kolorystyczne znalazł bardzo rozległe zastosowanie w przemyśle dekoracyjnym. Służy więc np. w wielkich i coraz większych ilościach w przemyśle wyrobów pasmantaryjnych, w szczególności do wyrobu korenek i haftów, konfekcyi damskiej, krawatek, tapetów i dekoracyj ściennych. Tkany wspólnie z innymi włóknami, a szczególnie z jedwabiem naturalnym pozwala osiągać bardzo piękne efekty w tkaninach i materiałach.

Spotykany w handlu sztuczny jedwab jest materiałem różnego pochodzenia, jak zresztą o tem świadczą różne jego nazwy, a choć w większej liczbie przypadków materiałem pierwotnym jest celuloza, to jednak sposób fabrykacyi i forma, w jakiej celuloza jest stosowana, jest rozmaity. Przybrane nazwy są przeważnie czysto fantastyczne, tak że nie dają wskazówek co do sposobu fabrykacyi danego produktu. Tak np. ogólnie przyjętą nazwą na wyroby tego rodzaju w Niemczech, jest jedwab sztuczny albo „glanzstoff“, podczas gdy wyrób francuski znajduje się w handlu pod nazwą jedwabiu francuskiego lub paryskiego. Oprócz tego istnieją jeszcze i inne nazwy jak astralina, lustraceluloza i t. p.

W referacie niniejszym posługiwać się będziemy podziałem sztucznego jedwabiu opartym na rozmaitym sposobie fabrykacyi, w szczególności na rozmaitych roztworach, używanych do wyrobu nitek.

Podział taki przedstawia się w sposób następujący, jeśli uwzględnimy tylko technicznie ważne sposoby fabrykacyi:

- 1) Roztwory nitrocelulozy czyste lub w mieszaninie z substancjami innymi, jak żywica, olejem lnianym, ciałami klejowatymi i t. p. (t. zw. jedwabie kolodyonowe).
- 2) Roztwory celulozy w amoniakalnym roztworze tlenku miedzi lub chlorku cynku (glanzstoff).
- 3) Roztwory ksantogenianu celulozy (wiskoza).
- 4) Roztwory estrów celulozy.



Wszystkie te fabrykaty posiadają pewne wspólne własności, jak wielki bardzo połysk, małą wytrzymałość i elastyczność i wreszcie wielką wrażliwość na działanie ciepła i wilgoci. Odznaczają się natomiast między sobą tylko pod mikroskopem i zachowaniem się swoim w procesie farbowania. I tak jedwab wytwarzany z wiskozy odróżnia się od wszystkich innych przekrojem włókna wielokanciastym, którego inne fabrykaty nie posiadają. Jedwab wyrabiany z nitrocelulozy i innych jej estrów posiada bardzo małe powinowactwo do barwników organicznych, jeśli estry te nie zostają jak w przypadku samej nitrocelulozy zmydlane po skończonej fabrykacji na celulozę, w takim przypadku bowiem włókna przybierają z powrotem własności bawełny. Jedyne wobec barwników zasadowych włókna kolodyonowe okazują większe powinowactwo, tak że nie potrzebują być zaprawiane np. taniną lub t. p.

Włókna wytwarzane natomiast z roztworów celulozy w amoniakalnym roztworze tlenku miedzi lub wiskozy wymagają uprzedniej zaprawy, jak sama bawełna i tak jak ona zachowują się względem barwników substancyjnych.

Względem zwykłych rozpuszczalników jedwab sztuczny zachowuje się podobnie jak naturalny, natomiast odmiennie wobec roztworu 10 g siarczanu miedzi i 5 g gliceryny w 100 g wody i nadmiarze ługu potażowego. Roztwór taki nie rozpuszcza jedwabiu Chardonneta, natomiast łatwo jedwab naturalny i służyć dlatego może nie tylko jako odczynnik, ale i jako środek do oddzielania jedwabiu sztucznego z tkanin mieszanych ¹⁾. Podczas kiedy farbowany jedwab naturalny nie zmienia swego zabarwienia w spolaryzowanym świetle, czynią to wszystkie sztuczne włókna, zachowując się w takich warunkach dichroicznie.

W powietrzu fabrykaty sztuczne przyjmują tę samą ilość wilgoci, jak jedwab naturalny (około 11%), nie denitrowana nitroceluloza natomiast tylko 3–3,5%

Jedwab sztuczny z nitrocelulozy.

H. Chardonnet poraz pierwszy wytwarzał włókno o połysku jedwabiu z nitrocelulozy w r. 1885, a sposób jego opisany został w pat. niem. 38368. W pat. 46124 z r. 1888 Chardonnet podał sposób denitrowania zbyt łatwo palnego materiału zapomocą rozcieńczonego kwasu azotowego.

Dalszy rozwój fabrykacji jedwabiu z nitrocelulozy opiera się po części na patentach Chardonneta 56331, 56655 i 81599, po części zaś na patentach F. Lehnera 55959, 58508 i 82555.

W obudwu pierwszych patentach Chardonneta zastrzeżone jest wytwarzanie nitrocelulozy znanym obecnie powszechnie sposobem zapomocą nitrowania celulozy mieszaniną stężonego kwasu siarkowego i azotowego, następnego rozpuszczania suchego produktu w mieszaninie alkoholu z eterem i strącenia nitrocelulozy w formie nitek zapomocą wstrzykiwania roztworu z cienkich rurek kapilarnych wprost do wody. Patenty zastrzegają równocześnie

¹⁾ D. Herzog. Färb. Ztg. 6, 201.



i sposób denitryfikacji, posługujący się kwasem azotowym lub siarczkami albo wielosiarczkami amonu, potasowców i wapniowców. W patencie 81 599 opisany jest wreszcie sposób przygotowywania piroksyliny, łatwiej rozpuszczalnej w alkoholu i eterze, a polegający na tem, że produkt nitrowania nie suszy się zupełnie, ale wyciska po wymyciu wodą aż do zawartości jej 25 — 30%. Suchszy produkt otrzymać można, jeżeli powyższą masę wilgotną wyciska się z eterem.

W patentach Lehnera, który się tak samo nitrocelulozą posługuje, stosowane są oprócz niej samej jeszcze dodatki alko jedwabiu naturalnego, albo też substancyj innych. Według patentu 58508 jedwab sztuczny otrzymuje się zapomocą wstrzykiwania mieszaniny roztworu jedwabiu w alkoholu drzewnym i nitrocelulozy w mieszaninie alkoholu z kwasem siarkowym wprost do płynu strącającego, jak np. do olejku terpentynowego, nafty, benzyny, chloroformu lub płynnych węglowodorów, i następnego wyciągania i nawijania powstających nitek na bęben wirujący.

Według patentu 55949 otrzymywać można mniej palny materiał z mieszaniny kopalu lub oleju lnianego, nitrocelulozy i soli, utrudniającej palenie się. Tak np. rozpuszcza się 500 g kopalu w 2400 g eteru, dodaje 100 g oleju lnianego, filtruje i miesza z roztworem nitrocelulozy w alkoholu metylowym i roztworem octanu sodowego w alkoholu.

Opisany w tym samym patencie sposób wytwarzania nitrocelulozy polega na tem, że materiał surowy moczy się najpierw w roztworze 10 cz. siarczynu miedzi w 100 cz. amoniaku (0,975), przez co włókna pęcznieją i dają się następnie znacznie łatwiej nitrować. Masę tę wyciska się, wymywa wodą, suszy i moczy następnie przez 5 minut w mieszaninie 4 cz. kwasu siarkowego (1,84) i 3 cz. kwasu azotowego (1,4) przy 75°. Po odlaniu kwasu nitrocelulozę wymywa się wodą, suszy i rozpuszcza w alkoholu metylowym.

Wspomniane powyżej trzy roztwory miesza się w ten sposób, aby na kilogram nitrocelulozy przypadło 200 g kopalu, 50 g oleju lnianego i 100 do 200 g octanu sodowego.

Roztwór ten odpuszcza się przez wąskie otworki, a rozpuszczalnik oddala przez suszenie w cieple.

Nieco obszerniej opisana jest fabrykacja w patencie 82555. Trój- albo czteronitrocelulozę miesza się w wilgotnym od kwasu stanie z wulkanizowanym olejem. Olej ten przygotowuje się z każdego schnącego oleju zapomocą rozpuszczenia w połowie objętości eteru i dodania 10—20%-owego chlorku siarki. Po ukończonej reakcyi, dość gwałtownej, gęsty żółty roztwór zlewa się od żółtego osadu i miesza z 10-krotną ilością nitrocelulozy. Mieszaninę tę rozpuszcza się w końcu w 5-krotnej ilości alkoholu metylowego, acetonu lub eteru i filtruje. Roztwór ten wypuszcza się bez użycia ciśnienia z rurek szklanych o średnicy $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ mm do odpowiedniego płynu strącającego, albo też na powietrze. Następuje natychmiastowe stwardnienie, a dodatek oleju ma na celu uniemożliwienie rozluźnienia się pojedynczych nitek w procesie denitro-



wania. Gotowe nitki ogrzewa się następnie dłuższy czas w wodzie, przez co resztki wolnych kwasów i rozpuszczalnik zostają oddalone a nitki nabierają większej twardości i wytrzymałości.

Z powodu zbyt łatwej palności materiału tak otrzymany musi być denitrowany, a to zapomocą traktowania połączeniami siarki, wydzielającymi łątwo siarkowodor. Najlepiej nadają się w tym celu 10%-owe roztwory siarkowodzianu amonowego z zawartością równoważnej ilości soli magnezowej. Dodatek tej ostatniej ma na celu usunięcie szkodliwej dla włókna reakcyi alkalicznej, którą tlenek magnezowy tylko w słabym stopniu posiada. Osady żadne się nie tworzą, bo MgO utrzymują równocześnie powstające sole amonowe w roztworze, a siarka osadza się bardzo powoli i dopiero po ochłodzeniu w formie krystalicznej, umożliwiającą dalsze jej zastosowanie w innych celach.

Wygotowane włókna nitrocelulozy moczy się w tym roztworze w temperaturze 40° tak długo, aż okaże w spolaryzowanym świetle farby tęczowe celulozy, wymywa wodą i suszy.

Denitrowana w ten sposób celuloza zawiera wprawdzie jeszcze azot; nie jest przeto czystą celulozą, ale i nie posiada własności nitrocelulozy. Nitki posiadają wysoki połysk i nie są bardziej palne od bawełny.

Sposób Lehnery w połączeniu z procesem Chardonnet'a stosowany jest przez firmę stowarzyszonych fabryk jedwabiu sztucznego w Frankfurcie n/M., posiadającą fabryki pod Augsburgiem i pod Zurichem, i w nowej fabryce jedwabiu sztucznego w Šarvas na Węgrzech, prowadzonej przez samego Chardonnet'a. Największą i najstarszą fabryką jedwabiu Chardonnet'a jest „Société anonyme de soie de Chardonnet“ w Besançon, która z kapitałem zakładowym 2 mil. franków dała w r. 1903 czystego zysku 2,5 mil. franków.

Specjalnie o fabrykacyi sposobem Lehnery niema obszerniejszych wiadomości. Nieco lepsze natomiast znajdują się w literaturze o fabrykacyi jedwabiu Chardonnet'a.

Według H. Pfeiffra ¹⁾ odbywa się ona w Besançon we Francyi i w Wolston w Anglii w sposób następujący.

4 kg bawełny moczy się 4—5 godzin w odstąlej przez noc mieszaninie 15 cz. HNO_3 (1,52) i 85 cz. H_2SO_4 (1,84) dopóki próbki nie okażą pod mikroskopem w świetle spolaryzowanym jasno-niebieskiego zabarwienia czteronitrocelulozy. Masę wyciska się następnie hydraulicznie, wymywa i wyciska ponownie i w postaci placków z zawartością 36% wody rozpuszcza się w mieszaninie równych części alkoholu i eteru (22 kg w 100 l). Po dwudziestu godzinach powstaje kolodyum, które się pod ciśnieniem 30 — 60 atm. wyciska przez grubą rurę do przestrzeni, gdzie zostaje w dalszym ciągu przeciskane przez rurki kapilarne o średnicy 0,01 mm. W nowszych czasach stosowana jest zamiast ciśnienia ewakuacya. Wyciskane nitki twardnieją natychmiast

¹⁾ Oesterr. Chem. Ztg. 1900, 57.



na powietrzu, zostają chwywane przez odpowiedni mechanizm, sprzedane na nitki o grubości 1—40 μ , koloru szaro-białego, posiadające 33% siły i 80% elastyczności jedwabiu naturalnego.

C. Herzog na kongresie międzynarod. chemii stosowanej w Berlinie opisał proces Chardonneta w sposób następujący.

Roztwór nitrocelulozy znajduje się w zbiorniku, z którego po przefiltrowaniu przez bawełnę rozchodzi się rurami do pojedynczych kołowrotek i tam wychodzi licznymi kapilarkami w postaci niteczek wprost do zbiornika z wodą. Twardniejące w tej chwili nitki zbierane są po kilka naraz przez kolektor i zwijane.

Grubość nitek zależna jest wobec jednakowej wielkości kapilek od gęstości roztworu i ciśnienia nań wywieranego, a regulowana jest przez ilość kapilek. Po pewnym czasie gotowe strangi się suszy i przerabia na nici.

Nowe maszyny Strehlenerta lub Grandquista (pat. niem. 96 208, 101 844, 102 573, 111 248, 111 333) umożliwiają przeprowadzenie wszystkich tych operacji w jednej. Gotowe strangi poddaje się następnie denitryfikacji, odbywającej się zapomocą traktowania wodorosiarczkiem amonowym albo roztworem chlorku miedziawego w kwasie solnym lub w roztworze chlorku potasowego. Po tym ostatnim procesie nitki się wymywa, bieli i suszy.

Wspomniane powyżej sposoby denitryfikacji pyroksyliny zapomocą połączeń miedziawych są przedmiotem kilku patentów Richtera z Berlina ¹⁾. Według publikacji starszej można przedzoną już nitrocelulozę denitrować zapomocą traktowania jej kwaśnymi solami niższych tlenków takich metali, które przechodzą z łatwością w połączenia wyżej utlenione. Najlepiej nadają się do tego roztwory chlorku miedziawego w kwasie solnym lub w roztworze chlorku potasowego. Do roztworów takich dodawać można substancje, powodujące pęcznienie lub rozpuszczanie się nitrocelulozy, jakimi są np. alkohol, eter, ketony, klej i t. p. Ciała te powodują szybsze i doskonalsze denitrowanie nitrocelulozy, przyczem wytrzymałość włókna nie cierpi zbyt. Równocześnie powstająca celuloza zostaje bielona przez wydzielające się tlenki azotu, w szczególności NO, które w dodatku mogą być w odpowiednich wieżach kondensowane lub przez kwas siarkowy pochłaniane.

W następnym patencie sposób rozszerzony jest na stosowanie połączeń miedziawych w roztworze amoniakalnym w obecności lub bez miedzi metalicznej. Patent trzeci wreszcie poleca stosowanie tych soli bez kwasów i bez amoniaku, wyłącznie w roztworze chlorku potasowego.

Z nowszych patentów, dotyczących fabrykacji jedwabiu sztucznego z nitrocelulozy, wymienić należy jeszcze następujące. J. Duquesnoy (pat. niem. 135 316, 1900) wytwarza jedwab sztuczny w ten sposób, że rozpuszcza nitrocelulozę w mieszaninie acetonu, alkoholu amylogowego i kwasu

¹⁾ Pat. niem. 125 392, 139 442 i 139 899.



octowego i roztwór przerabia w sposób zwykły na nitki, które następnie denitruje.

J. Donge (pat. am. 699 155, 1902) zamiast polecanej przez Chardonnet'a pyroksyliny z zawartością 25—30% wody stosuje produkt z 6 — 10% wody, znacznie trwalszy i nierozkładający się nawet w razie dłuższego pozostawiania w wyższej temperaturze. Do roztworu tej pyroksyliny w eterze i alkoholu, dodaje wodne roztwory alkaliów, boraksu lub krzemianów, w celu zneutralizowania drobnych ilości wytwarzającego się kwasu.

Jedwab sztuczny z roztworów celulozy
w amoniakalnym tlenku miedzi.

Odkryty w r. 1857 przez Schweigera roztwór celulozy w amoniakalnym roztworze tlenku miedzi stosowany był już w r. 1884 przez E. Westona do fabrykacji siatek żarowych.

Stosowanie go do wyrobu jedwabiu sztucznego datuje się od r. 1890, w którym Despeissis użył go w sposób podany przez Chardonnet'a, posługując się rozcieńczonymi kwasami podczas strącania celulozy z roztworu ¹⁾.

W siedem lat później dopiero ukazał się patent Fremerego i Urbana ²⁾, stanowiący podstawę dzisiejszej fabrykacji tym sposobem. Patent ten ochrania wytwarzanie jedwabiu sztucznego sposobem Chardonnet'a z roztworu celulozy w amoniakalnym tlenku miedzi, przygotowanego w niskiej temperaturze.

Znaczna liczba następnych patentów dotyczy przygotowywania celulozy przed rozpuszczeniem, otrzymywania tych roztworów i ostatecznego traktowania gotowego włókna.

Pat. niem. 111313 tej samej firmy poleca traktowanie celulozy przed jej rozpuszczeniem chlorem. Według patentu 115989 rozpuszczanie celulozy w roztworze amoniakalnym tlenku miedzi w temperaturze poniżej 5° odbywa się w ten sposób, że przez mieszaninę celulozy, amoniaku i miedzi metalicznej, zawarte w cylindrach, sztucznie chłodzonych, przepuszcza się powolny prąd zimnego powietrza.

Według patentów franc. 286 692 i 286 925 celuloza rozpuszcza się znacznie łatwiej w roztworze miedziowym, jeśli zostaje naprzd wybielona 1,5%-wym roztworem chlorku bielącego. Z takiej celulozy otrzymać można z łatwością roztwory 10%-we, jeśli proces bielenia nie trwał za dłużej, w którym to przypadku, celuloza nie żelatynuje się, ale opada w postaci czarnych kłaczków, tak że wytwarzanie włókna staje się niemożliwym.

Zamiast roztworu miedzi służyć może w tym samym celu roztwór chlorku cynkowego. Przez suszenie zwiniętych na walcach i spowodowane tem naciąganie nitki nabierają silnego połysku.

Proces wytwarzania amoniakalnego roztworu tlenku miedzi i rozpusz-

¹⁾ Pat. franc. 203 741, 12/II-90.

²⁾ Pat. niem. 98 642, 1/XII-97.



czania w nim celulozy odbywa się natomiast według Société générale pour la fabrication des matières plastiques (pat. niem. 113208) w atmosferze nasyczonej bezustannie amoniakiem, w naczyniach hermeticznie zamkniętych. Utrata amoniaku i tem spowodowany rozkład gotowego roztworu zostają przez to ominięte, a tlenek miedzi wytwarzany jest bezustannie z metalicznej miedzi i amoniaku.

W systemie pięciu hermeticznie zamkniętych naczyń, pierwsze zawiera roztwór amoniaku, drugie amoniak i miedź metaliczną, a dwa następne roztwór amoniakalny miedzi, miedź i celulozę. Ostatnie naczynie napelnione zakwaszoną wodą służy jedynie do pochłaniania uchodzącego z systemu amoniaku. W naczynie pierwsze wdmuchiwanie zostaje powietrze, które przechodząc przez dalsze naczynia sprowadza tworzenie się roztworu miedzi i rozpuszczanie celulozy.

Inny sposób przygotowywania takiego roztworu poleca E. Bronnet w pat. 109 996. Materiałem pierwotnym jest odkryta przez Crossa i Bevana celuloza natronowa, którą się miesza z mielonym siarczanem miedzi, przyczem powstaje siarczan sodowy i luźne połączenie celulozy z wodzianem miedziowym. Połączenie to rozpuszcza się bardzo łatwo w amoniaku, a równie łatwo ulega rozkładowi pod działaniem wody na celulozę i wodzian miedzi. 162 cz. (1 mol.) celulozy rozdrobnionej miesza się na zimno z 80 cz. wodzianu sodowego i 500 cz. wody. Po upływie godziny dodaje się 249 cz. (1 mol.) zmielonego $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ i miesza. Powstającą jasno-niebieską masę rozpuszcza się w końcu w amoniaku (1 mol. celulozy i 16—20 mol. NH_3), przyczem większa część siarczanu sodowego pozostaje nienaruszona.

Otrzymane według patentu 98642 włókna suszy się według patentu 121429 i 121430 w 40° w stanie nawiniętym na cylindrze. Przez powstające naprężenie nitki nabierają większego połysku i zatrzymują większą siłę. Ponieważ suszenie w tak niskich temperaturach trwa zbyt długo, patent drugi poleca traktowanie nitek na walcu gorącą wodą lub parą wodną w temperaturze 70—100°, poczem dalsze suszenie postępuje już znacznie prędzej.

W patentach 119098 i 119099 tej samej firmy opisany jest sposób przygotowywania celulozy przed rozpuszczeniem. Celulozę surową traktuje się w zwykłej temperaturze silnemi ługami alkalicznymi, następnie bieli, wymywa, wyciska i w wilgotnym jeszcze stanie rozpuszcza w amoniakalnym roztworze miedzi. Ostatni proces przebiega w takim razie nadzwyczaj szybko, a otrzymane włókno nie okazuje żadnego powinowactwa do barwników zasadowych i musi być dlatego poprzednio zaprawiane. Podobnie przygotowuje się celulozę przed rozpuszczaniem w roztworze chlorku cynkowego (pat. niem. 118836 i 118837).

Patent wreszcie tej firmy 125310 zawiera szczegóły strącania celulozy z roztworów amoniakalno-miedziowych, stosowany jest w tym celu kwas siarkowy 30—65%-owy; słabsze kwasy dają nitki bardzo słabe, łatwo się rwące,



podczas gdy po strąceniu kwasem np. 50%-wym siła włókna i jego wytrzymałość są znacznie większe.

Właściwy proces fabrykacji nitek odbywa się w zupełnie podobny sposób, jak w procesie Chardonnetta. Roztwór wyciska się pod ciśnieniem przez rurki kapilarne do zbiornika z kwasem siarkowym, który rozpuszcza amoniak i miedź. Nitki zbierane zostają przez kolektor i przemywane, suszone i na grubsze nitki przerabiane.

Proces Fremerego i Urbana stosowany jest przez fabryki sztucznego jedwabiu w Elberfeldzie i w Alzacyi, zatrudniające przeszło 2000 robotników, dalej przez Société anonyme de soie parisienne we Francyi i w najnowszych czasach przez nowo założoną fabrykę w Austrii. Bliższe szczegóły fabrykacji tej na wielką skalę trzymane są w tajemnicy, tak że pewnych wiadomości w literaturze znaleźć nie można. Główne znaczenie mają i tu podobnie jak wogóle w fabrykacji sztucznego jedwabiu urządzenia mechaniczne do wyciągania i sprzedzania otrzymanego przez strącanie rozpuszczonej celulozy włókna.

Z nowszych w zakres ten wchodzących publikacyj wymienić wypada cały szereg patentów E. Thiela, dotyczących po większej części mechanicznej strony przerabiania roztworów celulozy na włókno i nici.

Pat. niem. 134312, 1901, podaje szczegóły powolnego suszenia gotowych nitek, poprzedzonego odwadnieniem ich przez traktowanie roztworami soli lub alkoholem. Siła nitek i ścisła ich struktura nie cierpią wtedy tak bardzo jak to ma miejsce, gdy zbyt mokre nici suszone zostają szybko i w wyższej temperaturze. Zawarta wewnątrz włókien woda wydobywa się bowiem wtedy zbyt szybko i gwałtownie i powoduje ich rozdzieranie się i rozluźnianie.

Patenty 133427 i 148889 zawierają szczegóły czysto mechaniczne natomiast w pat. amer. 710818 (1902) podany jest sposób strącania celulozy. Wysoko procentowe roztwory celulozy w amoniakalnym roztworze miedzi lub chlorku cynku wypuszczane zostają z grubych stosunkowo rurek ($\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{3}$ mm) w płyny strącające powolnie celulozę, jak np. w gorącą wodę, etery lub estry, benzol, chloroform, a w razie stosowania słabo amoniakalnych roztworów, nawet tylko w zimną wodę; stręczone nitki zostają mechanicznie lub własnym ciężarem wyciągane aż do żądanej cienkości i prowadzone przez ciecze celulozę szybko strącające, jak kwasy rozcieńczone i t. p.; otrzymuje się wtedy włókno i nitki znacznie silniejsze i elastyczniejsze o bardzo silnym połysku. Patenty 154507 i 157157 wreszcie chronią sposoby mechanicznego wyciągania nitek i urządzenia, po których nitki grubość zmniejszają pod wpływem własnego ciężaru.

(Dok. nast.).



Dział patentowy.

PATENTY ZAGRANICZNE.

Wyroby gliniane.

Ochroniony patentem sposób polega na tem, że sztuczny stopiony tlenek glinowy, jak się go otrzymuje np. w wielkich ilościach w t. zw. procesie termitowym, miesza się z materiałem glinkowatym wiążącym i mieszaninę prasuje się w odpowiednie formy i wypala następnie.

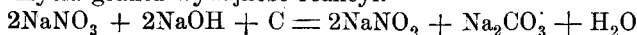
Masy tak sporządzone kurczą się przez wypalanie bardzo słabo i posiadają wielką bardzo wytrzymałość na gwałtowne zmiany temperatury. *B. S.*

(Pat. niem. 160 780, 22/VI-01. C. F. Boehringer i Synowie w Mannheimie).

Otrzymywanie azotynów.

Patent poleca stosowanie grafitu w znanym procesie fabrykacji azotynów z azotanów przez ogrzewanie ich z sodą gryzącą i węglem lub koksem w miejsce tych ostatnich.

W razie użycia grafitu wydajność reakcyi:



jest bardzo mała, jeżeli natomiast w miejsce sody zastosowane są albo tlenek wapnia albo wodzian, to wydajność staje się pomimo użycia grafitu bardzo dobra.

Fabrykacja odbywa się w ten sposób, że do stopionej w naczyniu z mieszadłem saletry dodaje się mieszaninę wapna i grafitu i ogrzewa aż do ukończenia redukcji. Po oziębieniu ługuje się masę wodą—roztwór filtruje, odparowuje i ponownie topi jak wyżej.

Po dwu razach stosunek azotynu do azotanu jest jak 9 : 1. *B. S.*

(Pat. niem. 160 671, 12/IV-03. Dr. J. Grossmann, Manchester).

Oddzielanie zanieczyszczeń w szczególności siarkowych z ropy.

Oczyszczanie surowej ropy odbywało się dotąd przez frakcyonowaną destylację i traktowanie pojedynczych frakcyj (do 150° benzyna, 150—300 nafta, ponad 300 wazelina i oleje smarne) kwasem siarkowym i ługiem sodowym i następne wymywanie wodą. Patent niniejszy poleca natomiast traktowanie surowego oleju lub jego pary podczas destylacji sodem metalicznym. Tak np. ogrzewa się 500 kg surowicy z 25 kg sodu w bańce destylacyjnej pod chłodnikiem przez godzinę, wśród mieszania i destyluje następnie wśród dalszego mieszania. Do 150° destyluje się surowa benzyna, między 150—300° olej świetlny, a ponad 300° olej parafinowy. Albo też destyluje się 500 kg oleju świetlnego i parę prowadzi przez 50 kg sodu ogrzanego do temperatury pary. W obu przypadkach otrzymuje się wprost produkty handlowe, bezbarwne i stosunkowo bezwonne. Sód pochłania nie tylko siarkę, ale działa także katalitycznie i może być użyty dowolną ilość razy.

(Pat. niem. 160 717, 22/I-04. Dr. Chr. Deichler i dr. R. Lesser z Charlottenburga i Berlina). *B. S.*

Otrzymywanie preparatów zawierających platynę, palad lub osm w formie koloidalnej.

Opisany sposób odznacza się tem, że na sole powyższych metali działa się wodzianem hydrazyny w obecności wodzianów alkalicznych i soli alkalicznych kwasów lisałbinowego i protałbinowego.



Podczas kiedy sole srebra i złota ulegają redukcji już przez same sole obudwu tych kwasów stosowane w obecności alkaliów, sole metali grupy platyny dają się redukować dopiero przez wodzian hydrazyny albo inne środki odtleniające jak aldehyd mrówkowy, hydroksylamin i t. p. i to tylko w temperaturze wyższej i w bardzo wielkiem rozcieńczeniu, bo z roztworów koncentrowanych większa część metalu wydziela się w formie nierozpuszczalnej.

Otrzymane w powyższy sposób roztwory koloidalne są bardzo trwałe nawet i w gorącu. Kwasy strącają z nich równocześnie koloidalny metal i wolne kwasy lisalbinowy i protalbinowy w formie czarnych kłaczków rozpuszczalnych łatwo w alkaliach. W połączeniu z solami tych kwasów metale są wytrzymałe na gorąco i po wysuszeniu nie tracą rozpuszczalności. Produkty takie nadają się szczególnie jako katalizatory, przyczem siła katalityczna największa jest u osmu, słabsza u paladu, a najslabsza u platyny.

(Pat. niem. 157172, 1/XI-03. Kalle i S-ka w Biebrich n/R.). B. S.

Wytwarzanie chlorku cynku z rud i wypalków cynkowych.

Materyał taki ogrzewa się w cylindrach nie wyżej jak ponad 550° (t. j. temperaturę, w której chlorek cynkowy zaczyna się sublimować) i przepuszcza się równocześnie chlorowódor sam lub w mieszaninie z powietrzem. Wszystek tlenek i siarczek cynkowy zawarty w materyale surowym przechodzi wtedy w chlorek. Gorące wypalki poddaje się następnie wyczerpującemu i systematycznemu ługowaniu wodą, a otrzymane roztwory odparowuje aż do 50° Bé. Przeważna część siarczanu cynkowego opada wtedy i zostaje wyczerpywana, podczas gdy pozostające jeszcze w roztworze resztki siarczanu stręcane zostają albo chlorkiem wapnia lub baru. Po oddzieleniu nierozpuszczalnych tych siarczanów roztwór odparowuje się dalej i pozostałość ewentualnie przetapia. Stosowanie gazowego HCl ma tę zaletę, że gaz łatwiej materyał przenika i mniej działa na tlenki żelaza, aniżeli kwas wodny, wobec czego otrzymane w ten sposób roztwory cynku są wolne niemal zupełnie od żelaza, są obojętne i dają się dla tego łatwiej przerabiać.

Sposób ten stosowany może być z korzyścią nawet dla wypalków z zawartością tylko 5—6% cynku. B. S.

(Pat. niem. 158087, 11/VIII-03. Dr. E. H. Wikander w Mundelsrup w Danii).

Sposób przygotowywania rud żelaznych, zawierających S, Zn i Pb do wytapiania żelaza.

Materyał surowy, jak np. wypalki piritowe topi się bez żadnych dodatków, przyczem domieszki, jak siarka, cynk i ołów się ulatniają. Część cynku i siarki spala się już w niskich temperaturach, reszta zaś tworzy siarczan, który przez dalsze ogrzewanie w wyższej temperaturze ulega rozkładowi na SO₂ i ZnO. Z gazów można otrzymać zarówno siarkę, jak tlenek cynkowy. B. S.

(Pat. niem. 158213, 13/IV-02. St. Solbinsky, Witten nad Rurą).

Otrzymywanie kwasu solnego z równoczesnem wytwarzaniem produktów suchej destylacji drzewa.

Sposób ten otrzymywania kwasu solnego z chloru polega na tem, że albo materyały jak drzewo, celulozę, papier i t. p. traktuje się chlorem w 150—300°, albo też ciała te poddaje się suchej destylacji w atmosferze chloru. Chlor przechodzi wtenczas w chlorowódor z wydajnością 70%, podczas gdy równocześnie otrzymuje się produkty destylacji znacznie mniej zanieczyszczone ciałami empireumatycznymi. Destylacja odbywa się w podobnych retortach, jak te które są stosowane do destylacji węgla, a więc w retortach z lanego żelaza wykładanych wewnątrz smołą i azbestem. Napelnioną danym materyałem retortę ogrzewa się powolnie i po dojściu do 150°, przepuszcza osuszony kw. siarkowym chlor. O zachodzącej reakcy świadczy nagły wzrost



temperatury o 50—70°, tak że dalsze opalenie retorty staje się zbyteczne i temperatura może być łatwo utrzymana koło 300°. Trudniej lotne produkty destylacji skraplane są w naczyniach ołowianych, lotniejsze zaś w dalej stojących cylindrach glinianych zlewanych wodą.

Po przejściu przez wężownicę glinianą, chłodzoną również, a w której resztki destylatu się skraplają, gaz zawierający już tylko HCl i CO₂ prowadzony jest przez wieżę zlewaną wodą, gdzie oddaje HCl i uchodzi następnie do komina.

Destylację w atmosferze chloru przerywa się, skoro tylko temperatura opadnie do 60° t. j. do temperatury, w której proces zwęglania ciał organicznych jest już ukończony. Retorty ogrzewa się następnie jeszcze przez godzinę, w celu wypędzenia resztek chloru z pozostającego węgla. Otrzymuje się tym sposobem węgiel drzewny, kwas solny, kwas octowy i inne kwasy, wreszcie alkohole i części solne. *B. S.*

(Pat. niem. 158086, 24/IV-03. Tow. akcyjne elektrochemiczne w Jassach).

Strącanie elektrolityczne metall na glinie.

Przedmioty z glinu macza się naprzód w roztworze chlorku cynawego i alunu amonowego, przez co pokrywają się cienką warstwą cyny. Przedmioty tak przygotowane mogą być złożone, srebrzone lub innemi metalami pokrywane w zwykły sposób galwanoplastyczny. *B. S.*

(Pat. ang. 21609, 8/X-03. J. Creswick i H. Stan w Sheffield).

Sposób kontaktowy fabrykacji kwasu siarkowego.

Przedmiotem patentu jest sposób kontaktowy utleniania SO₂ w obecności wody, tak że produktem reakcji jest wprost wodny kwas siarczany. Masa kontaktowa umieszczona jest między biegunami baterii elektrycznej, której prąd dostarczać może całkowitą ilość potrzebnego do utlenienia dwutlenku siarki tlenu przez rozkład doprowadzanej równocześnie wody. Potrzebny tlen może być również doprowadzany w części razem z gazem w formie powietrza. Masę kontaktową stanowi ziarnisty krzem oczyszczony poprzednio przez traktowanie go kwasem azotowym. Przechodzenie prądu elektrycznego przez masę kontaktową ułatwiają umieszczone w niej sztaby z węgla, ołowiu, lanego żelaza lub jakichkolwiek substancyj nierozpuszczalnych w kwasie siarczanym. *B. S.*

(Pat. niem. 157767, 15/III-03. A. von Grätzel; Hannover).

Elektrolityczny sposób wytwarzania wodzianów alkalicznych, chloru i wodoru z wodnych roztworów chlorków.

Przedmiotem patentu jest elektroliza wodnych roztworów chlorków alkalicznych prowadzona w dwu po sobie następujących operacjach, z użyciem elektrod z węgla i posrebrzanego ołowiu, z których ostatnie opatrzone są licznymi otworami wypełnionymi porowatym srebrem. Elektrody zanurzone są bezpośrednio i jedno obok drugich w roztworze, bez stosowania diafragmy.

Właściwością nowego tego sposobu jest to, że wydzielający się pierwotnie chlor pochłaniany zostaje przez porowate srebro anody, tworząc z niem chlorek srebra, podczas gdy u katody chlorek alkaliczny przechodzi niemal zupełnie, bo aż do 95%, w wodzian z równoczesnym wydzielaniem się wodoru. Pierwsza ta operacja prowadzona przy anodach srebrnych trwa aż do zupełnego rozkładu chlorku i daje wyłącznie wodzian i wodór. W następnej operacji elektrody srebrne łączy się z biegunem odjemnym, węglowe zaś z dodatnim. Na węglu wydziela się wtedy chlor, podczas gdy wydzielający się na płytach srebrnych wodór redukuje chlorek srebra na metaliczne srebro i kwas solny, podlegający dalszemu rozkładowi na chlor i wodór. W operacji tej drugiej wyłącznym produktem elektrolizy jest chlor, podczas gdy elektrolit, t. j. roztwór wodzianu zupełnie się zmienia. Po ukończonej redukcji chlorku srebra, kierunek



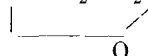
prądu elektrycznego zmienia się ponownie i wykonywa operację pierwszą. Główną zaletą sposobu tego jest to, że każda pojedyncza operacja odbywa się z maksymalnym napięciem prądu tylko $2\frac{1}{2}$ wolta i że diafragmy są zupełnie zbyteczne. B. S.

(Pat. niem. 160967, 12/VII-03. J. Heibling w Fos (Górna Garonna).

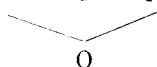
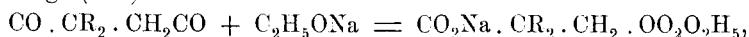
Przegląd literatury chemicznej.

Nowa synteza kwasów dwuzasadowych.

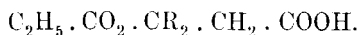
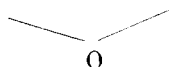
Podczas redukcji estrów $R \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ zapomocą sodu i alkoholu powstają alkohole pierwszorzędowe $R \cdot CH_2 \cdot OH$. Jeżeli redukcji poddamy ester kw. dwuzasadowego, to powstaje z niego glikol, jednocześnie zaś w niektórych przypadkach tworzą się laktony z powodu, że tylko jedna z dwu grup karboksyetylowych uległa reakcyi, podczas gdy druga pozostała nietkniętą. Taki przebieg reakcyi jest charakterystyczny dla kwasów dwuzasadowych niesymetrycznych. W kwasach tych redukcji ulega przedewszystkiem karboksyl, związany z grupą pierwszorzędową CH_2 , to też podczas redukcji kwasu $COOH \cdot CR_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ powstaje lakton $CO \cdot CR_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$.



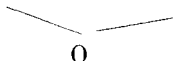
Lakton analogiczny otrzymać można z kwasu $\alpha\alpha$ -dwumetyloglutarowego. Zamiast estrów do redukcji można używać bezwodników kwasowych, reakcyja wówczas przebiega z lepszą wydajnością. Początkowo z bezwodnika i z alkoholu tworzy się sól estru kwaśnego (orto):



następnie zaś ta sól ulega redukcji, dając ten sam lakton, który otrzymać można podczas redukcji eteru obojętnego. Teorya przewiduje możność otrzymywania laktonów $CH_2 \cdot CR_2 \cdot CH_2 \cdot CO$, jeżeli redukcji poddamy estry kwaśne (allo):

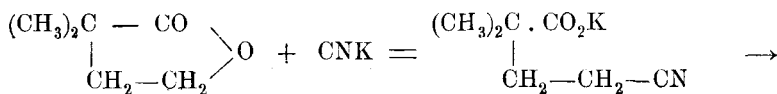


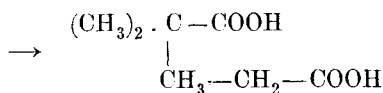
Możemy więc w bezwodniku niesymetrycznego kwasu dwuzasadowego wymieniać bądź jedną, bądź drugą grupę CO na CH_2 , przez co dochodzimy do dwu izomerycznych laktonów. W rzeczywistości też podczas redukcji bezwodników reakcyja przebiega zazwyczaj w dwu kierunkach, przeważający jednak jest ten, który prowadzi do powstawania laktonów $CO \cdot CR_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2$. Metoda powyższa jest dość ogólna i da-



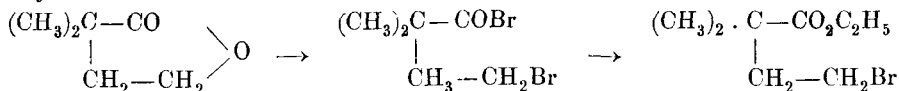
je bardzo dobre wyniki, szczególnie w porównaniu z poprzednią Wislicenusa.

Laktone mogą służyć za punkt wyjścia do dalszych syntez kwasów dwuzasadowych. Wskutek ogrzania laktonu z cyankiem potasu otrzymujemy potasową sól nitrilu, tę zaś już nie trudno zamienić na kwas wolny, np.:





Oprócz tego można laktony zapomocą pięciobromku fosforu zamienić na bromowane γ -estry:



Te zaś bromowane estry mogą być użyte do kondensacyi z estrem malonowym, cyanooctowym metylomalonowym, cyanooctowym i metylomalonowym, wskutek tego otrzymujemy w rezultacie takie kwasy, jak $\alpha\alpha$ -dwumetyloglutarowy, $\alpha\alpha$ -dwumetyloadypinowy, $\beta\beta$ -dwumetyloadypinowy, α -izopropylloadypinowy i wiele innych, dotychczas syntetycznie nigdy nie otrzymanych. Nowa ta metoda obok ogólnego znaczenia posiada jeszcze wielką wagę dla chemii terpenów.

(Bull. Soc. chim., Paris, tom 33—34, str. 879).

Fr. Zn.

Oznaczenie w superfosfatach kwasu fosforowego, rozpuszczalnego w kwasie cytrynowym.

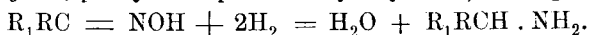
Metoda Petermanna oznaczania kwasu fosforowego w superfosfatach w technice okazała się niepraktyczną, ponieważ nie można nią dokonać oznaczenia w ciągu jednego dnia. Natomiast poniżej podana metoda Seiba uprzystępnia to oznaczenie w ciągu godziny. W małym moździerzyku ważymy 2,5 g superfosfatu, rozcieramy go z 10 cm³ ciepłego rozcieńczonego kwasu siarkowego (20 cm³ H₂SO₄ + 80 cm³ H₂O) i płyn wlewamy do 1/4-litrowej kolby. Operację tę powtarzamy 3 razy, wreszcie ilościowo zapomocą pozostałego wymieszanego (t. j. 20 cm³ H₂SO₄ + 80 cm³ H₂O) kwasu siarkowego wprowadzamy superfosfat do kolby i mieszamy całość przez 1/2 godziny. Po ochłodzeniu dodajemy H₂O do znaczka (do 250 cm³), filtrujemy i w 50 cm³ filtratu oznaczamy kwas fosforowy mieszaniną magnezową. Seib w praktyce przez 3 lata oznaczał kwas fosforowy tą metodą i zawsze otrzymywał dobre rezultaty.

(Zeit. f. analit. Chem., 44, 397).

St.

O redukcji oksymów.

Redukcja oksymów, która dokonywa się zazwyczaj zapomocą amalgamatu sodu, odbywa się bardzo łatwo według metody Sabatiera i Senderensa, t. j. pod wpływem rozdrobnionego niklu w strumieniu wodoru. Operując w temperaturze od 180° do 220°, otrzymuje się początkowo pierwszorzędowy amin, według równania:



W powyższej jednak temperaturze nikiel wywołuje rozkład wspomnianego aminu, podobnie, jak to Sabatier i Senderens zauważyli, uwodorniając nityle i anilinę. Powstaje tu amoniak i amin drugorzędowy:



w pewnych przypadkach daje się zauważyć tworzenie się nawet trzeciorzędowej zasady (RR₁CH)₃ · N. Regulując odpowiednio dopływ oksymu oraz wodoru, który winien być zawsze w nadmiarze, można całkowicie przeprowadzić oksym w mieszaninę aminów. Podobnież sproszkowana miedź może służyć do uwodorniania oksymów, przy czem powstaje też sama mieszanina aminów pierwszo- i drugorzędowych.

(Mailhe. C. r. 26, 1691, 1905).

Em.

Rozkład pary chloroformu.

W salach operacyjnych, w których zastosowują chloroform, nieraz wytwarzają się nieprzyjemne, a nawet szkodliwe dla chłorych gazy; dzieje się to wtedy, gdy w cza-



sie lub po operacyi płoną lampy gazowe. Podjęte na skutek tej obserwacyi, badania przez Domerguea wykazały, że chloroform się rozkłada w żarze na kwas solny, chlor i węgiel: $\text{CHCl}_3 \rightarrow \text{C} + \text{HCl} + \text{Cl}_2$; w razie dostępu powietrza tworzy się równocześnie i tlenek węgla „CO”, w obecności miedzi (np. przy palnikach) nawet i acetylen. Należało-by zatem gazowe oświetlenie usunąć z soli operacyjnych,

(Gaz. des hopit. 1905, podł- Raport. Pharm. 1905, 17, 299).

St.

Utlenianie moczem.

Badania nad utlenianiem kwasu arsenawego i nad redukcją kwasu arsenowego sokami zwierzęcymi, skłoniły do zbadania tej własności na moczu ludzkim. Badania przeprowadzone przez Bertrama wykazały rezultat pozytywny; jako przyczynę utleniania moczem Bertram podaje obecność w moczu wody utlenionej; niewątpliwie są to drobne ilości tej substancji utleniającej, którą zawiera mocz, być jednak może, że zjawisko to posłuży do wyświetlenia procesów fizyologicznych i farmakologicznych w organizmie ludzkim.

(Arch. f. Physiol. 108, 109).

W,

O esteryfikacyi siarczanem dwumetylu.

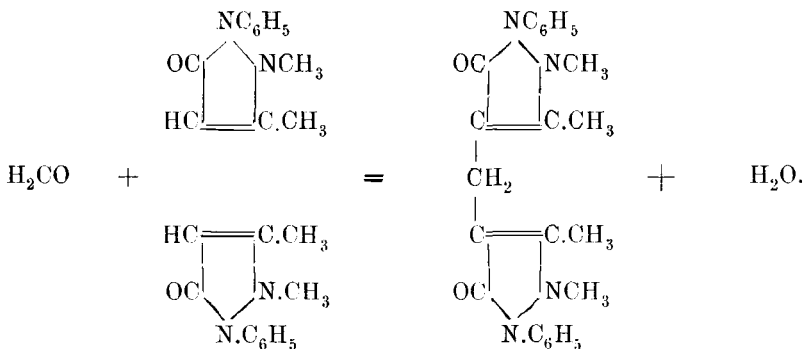
Graebe esteryfikował kwas benzoesowy siarczanem dwumetylu i zauważył, że sole stałe dają większą wydajność, niż roztwory; sól potasowa daje lepsze rezultaty, niż sodowa; pierwsza z nich dostarcza teoretycznej wydajności. Narazie jeszcze tych rezultatów nie uogólnia; kwas octowy zachowywał się analogicznie z kwasem benzoesowym. Metylowanie suchych soli kwasu naftolowego i czterochlorobenzoesowego dało te same rezultaty, co i metylowanie roztworów. Za korzystne Graebe uważa esteryfikowanie siarczanem dwumetylu tylko w tych przypadkach, gdzie dotychczas używano soli srebrowych i jodku metylu.

(Lieb. Ann. Chem. 340, 244).

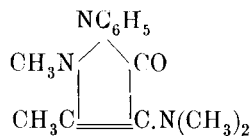
W.

Nowy sposób badania piramidonu.

Antypiryna, jak to wykazał Guido Pellizari, łączy się z aldehydem mrówkowym, tworząc związek w wodzie prawie że nie rozpuszczalny, zwany dwuantypirynometanem.



Piramidon zaś, który jest dwumetyloamidoantypiryną i posiada wzór: nie jest zdolny do reagowania z formolem. Na tej różnicy polega sposób wykrywania domieszki antypiryny do piramidonu. W jednej próbce umieszczamy 1 g piramidonu, w drugiej 0,8 g piramidonu i 0,2 g antypiryny. Do każdej z nich dodajemy po 5 cm³ wody, 5 cm³ kwasu solnego i 2 cm³ 40%-owego roztworu aldehydu mrówkowego i pozostawiamy



je w zwykłej temperaturze na 4 dni. Po upływie tego czasu dolewamy do nich po 10 cm^3 wody i tyle amoniaku, aby reakcja była wyraźnie alkaliczną. W tych warunkach zawartość pierwszej próbki nie zmienia się zupełnie, podczas gdy w drugiej w bardzo krótkim czasie powstaje osad krystaliczny, który po odsączeniu, przemyciu i wysuszeniu waży $0,20\text{ g}$ (teoria wymaga $0,214\text{ g}$ dwuantypirynometanu). Z przesączonego można wyciągnąć chloroformem nietknięty piramidon w ilości $0,8\text{ g}$. Zamiast pozostawiania mieszaniny na 4 dni w temperaturze zwykłej, można ją ogrzewać 4 godziny w 100° na kąpeli wodnej. Krystaliczny związek antypiryny i formolu powstaje już wówczas, jeżeli antypiryna domieszana jest do piramidonu w takiej ilości, że tendencyjne fałszowanie piramidonu jeszczeby się nie opłacało. Reakcja jest więc do celów praktycznych dostatecznie czuła.

(Bull. Soc. Chim., Paris, t. 33—34, str. 845).

Fr. Zn.

Przyczynek do badań wody dla kotłów parowych.

Prócz soli wapnia i magnezu, formujących osady na ścianach kotła parowego, woda nieraz zawiera w niemałych ilościach kwas krzemowy, SiO_2 , który będąc złym przewodnikiem ciepła, staje się nieraz przyczyną strat i niebezpieczeństwa. Wyjaśniły to trzy przypadki deformacji kotłów parowych, badane przez inżyniera „hanowerskiego” związku nadzoru nad kotłami parowymi⁴.

Analizy więc przed i po oczyszczeniu kotłów, jako też analizy osadów i wody z kotłów po 2-miesięcznym funkcyonowaniu prowadzą do następujących wniosków o przyczynach deformacji kotłów parowych.

Zawartość SiO_2 w wodzie jest stosunkowo wysoka; przez ciągłe gotowanie i wyparowywanie zawartość ta wzrasta i tworzy z pozostałymi czynnikami muł, który się osadza na ścianach kotła.

Większa zawartość SiO_2 w tym mule zmniejsza w wysokim stopniu przewodnictwo cieplne, skutkiem czego ściany kotła się przegrzewają, a w miejscach najbardziej ogniem dotkniętych deformują. Dla uniknięcia więc wypadków należy możliwie często wypuszczać szlam z kotłów.

Często chemikalia, a szczególnie alkalia, używane do oczyszczania wody, zawierają kwas krzemowy, zawartość więc tego ciała w wodzie w tym przypadku wzrasta; używanie więc chemikaliów, możliwie pozbawionych kwasu krzemowego, leży w interesie każdego fabrykanta.

Ogólnie używane metody i przyrządy do oczyszczania wody dla kotłów parowych nie pozbawiają wody kwasu krzemowego. Należy więc na to zwrócić baczną uwagę.

(Dr. W. Thörner, Chem. Zeit., 1905).

T. H.

Porównanie trwałości zabezpieczającego od rdzy pokrycia żelaza warstwą cynku.

Porównywano np. druty żelazne cynkowane różnymi sposobami, mianowicie: cynkowane na gorąco, następnie sposobem t. zw. nacierania i na koniec cynkowane elektrolitycznie. Próbkę drutu wieszano pod kloszem, zawierającym prócz pewnej ilości wody na dnie, a więc nasyconym parą wodną; około 12% dwutlenku siarki i około 15% dwutlenku węgla. Klosz wraz z zawartością poddawano zmianom temperatury od 6 do 45° wskutek czego obserwowano obfite skraplanie się wody na ściankach klosza i na próbkach drutu.

Okazało się, że drut cynkowany sposobem nacierania rdzewieje łatwo pomimo początkowego połysku; drut cynkowany na gorąco jest cokolwiek trwalszy, lecz zwłaszcza w miejscach, które podczas mechanicznego obrotu uległy deformacji, zbyt gruba warstwa cynku odpada; drut zaś cynkowany elektrolitycznie jest daleko trwalszy, zarówno względem mechanicznych deformacji, jak i na wpływy atmosferyczne.

Sposób cynkowania na gorąco, wskutek nieczystego cynku, wymaga większej



jego ilości dla zapobiegania rdzewieniu; sposób zaś cynkowania zapomocą elektrolizy wymaga daleko mniejszej ilości cynku dla zabezpieczenia od rdzy, gdyż osadza się czysta warstwa cynku. Warstwa ta, osadzonego elektrolitycznie cynku, przylega silnie do żelaza, a że jest cienka, więc nie zostaje uszkodzona przez deformację podczas mechanicznego obrotu. Cynkowanie sposobem nacierania choć daje cienką warstwę cynku nie odpadającą wskutek deformacji, to jednak nie zapobiega rdzewieniu, gdyż cynk i tu nie jest dostatecznie czysty.

(Ztschr. f. Elektrochem., № 22, 1905 r., str. 333).

L. S.

Czerwony koloidalny roztwór złota.

Czyste, otrzymane przez osadzenie kw. szczawiowym, złoto rozpuszczamy w nadmiarze kwasu solnego, dodając jednocześnie kilka kropel kwasu azotowego. Po odparowaniu nadmiaru kwasu rozpuszczamy chlorek złotowy w wodzie niezawierającej elektrolitów. Używano roztworów o zawartości od 0,002 do 0,05% złota. Przez roztwór przepuszczano tlenek węgla, otrzymywany działaniem kwasu siarkowego na kwas szczawiowy. Mieszanie tlenku i dwutlenku węgla wpuszczamy wprost po przejściu przez płótkę z wodą do naczynia z roztworem chlorku złotowego. Po 2—3-ch minutach płyn zabarwia się na kolor jasno czerwony lub niekiedy fioletowy, a po dłuższym przeciągu czasu staje się purpurowym. Dla otrzymania 1 l roztworu o zawartości 0,002% złota wystarcza dwugodzinne przepuszczanie tlenku węgla.

Po wstrząsaniu z węglem kostnym czerwone zabarwienie roztworu znika, jeżeli nie dodano poprzednio koloidów (np. gumy arabskiej, żelatyny), bo wtedy barwa zachowuje się. Podobnie do węgla działa siarczan barowy. Wstrząsanie z kwarcem sproszkowanym nie odbarwia płynu. Przeciwnie zaś porcelana sproszkowana, osadzony kwas krzemowy i strzępki papieru do filtrowania powodują odbarwienie się płynu. Roztwory elektrolitów osadzają koloidalny roztwór złota, przyczem zabarwienie z czerwonego staje się najpierw fioletowe, następnie niebieskie, w końcu znika zupełnie. Wystarczy niewielka ilość np. kwasu solnego, aby roztwór z czerwonego stał się niebieskim. Dodawanie koloidów utrudnia osadzanie.

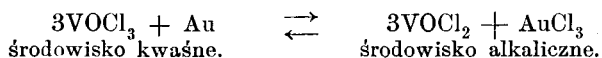
Reakcja otrzymywania koloidalnego roztworu złota może służyć do wykrywania tlenku węgla. Powietrze zawierające 1 cm³ tlenku węgla w 1 l po przepuszczeniu przez roztwór chlorku złotowego zabarwia jeszcze dostrzegalnie płyn.

(J. Donau. Monatsh. f. Ch. 26, 5, str. 525).

L. S.

Zachowanie się związków wanadowych względem złota i roztworów złota.

Kwas wanadowy i inne związki wanadowe, odpowiadające pięciotlenkowi wana-du (V₂O₅), nie strącają złota z jego roztworów ani w obojętnym, ani w kwaśnym, ani w alkalicznym środowisku. Podwyższenie temperatury nie wpływa na przebieg reakcji. Powstają jedynie trudno rozpuszczalne sole złota i kw. wanadowego. Zupełnie inaczej zachowują się wspomniane związki wanadowe względem złota metalicznego w środowisku kwaśnym wogóle, szczególnie zaś w obecności kwasu solnego. Reakcję należy sobie tłumaczyć w ten sposób, że początkowo tworzą się nietrwałe chlorki kwasu wanadowego, które rozpadają się na Cl i na chlorowe związki wanadu, odpowiadające czterotlenkowi tego pierwiastku. Powstający zaś chlor jest właśnie czynnikiem, powodującym rozpuszczanie się złota. Po zobojętnieniu lub zalkalizowaniu środowiska reakcja przebiega w odwrotnym kierunku; wszystko złoto osiada w postaci metalicznej; związki wanadowe utleniają się z powrotem na związki typu V₂O₅. Cały przebieg reakcji można uplastyczyć zapomocą równania:



Jeżeli więc zmieszamy złoto metaliczne z roztworem jakiegoś wanadanu i jakie-



gokolwiek chlorku, to przez zakwaszenie środowiska wprowadzimy złoto do roztworu, przez dodanie ługu strącimy je z powrotem.

Podczas gdy utleniające i redukujące działanie związków typu V_2O_5 i V_2O_4 jest zależne od środowiska, wanadowe związki typu V_2O_2 w każdym środowisku strącają złoto bardzo energicznie.

Opisane tu zachowanie się kwasu wanadowego względem złota wraz ze znanym faktem, że złoto w naturze towarzyszą ogromnie często wanadany, nasuwają myśl, że może i w naturze odbywał się podobny proces rozpuszczania i strącania złota w obecności chlorków zależnie od środowiska, jakie istniało w danej chwili. Podobnie do kwasu wanadowego zachowują się też selenowy i tellurowy.

(Chem. Ztg. № 60, 1905, str. 799).

Fr. Zn.

Enzymy w buraku cukrowym.

Jeżeli burak pozbawimy dostępu tlenu, to nie przestaje on wydzielać bezwodnika węglowego, lecz odbywa się to na mocy rozszczepienia, zbliżonego do procesów fermentacyjnych. Proces ten zwany śródcząsteczkowym, a w najnowszych czasach wspólnie ze zwyczajnym oddychaniem ochrzczonego nazwą „dyssymilacya“, zastąpić może przez pewien przeciąg czasu oddychanie normalne.

Podczas oddychania śródcząsteczkowego buraka występują głównie bezwodnik węglowy i alkohol etylowy obok nieznacznych ilości dodatkowych produktów.

W niektórych roślinach niższych i wyższych stwierdzono obecność enzymów, które grają rolę pośredników w procesach powyższych. Sacharoza bezpośrednio nie fermentuje i musi uprzednio być rozszczepiona na dwie heksozy: glukozę i lewulozę. W buraku pozbawionym przez pewien czas dostępu powietrza znajdujemy zawsze pewną ilość cukru przemienionego wyższą od normalnej. Zjawisko to naprowadza na myśl, że w komórce buraka, pozbawionego dostępu tlenu wytwarza się enzym — inwertaza, który tę hydrolizę wywołuje.

Niżej wymienionym badaczom udało się stwierdzić to przypuszczenie następującym sposobem. Z buraków trzymanyh pod wodą, wypłonią w atmosferze wodoru, w ciągu 14 dni wyciśnięto sok pod ciśnieniem 50 atmosfer. Dodano doń 60% alkoholu absolutnego i otrzymany osad po przemyciu alkoholem wysuszono. Osad zmieszano z chloroformem i przecedzono przez płótno. Z tak otrzymanej mętnej cieczy, zawierającej domniemaną inwertazę, dodano po 5 cm^3 do dwu kolbek z 25 cm^3 10% roztworu sacharozy. Jedną kolbkę dla porównania ogrzewano na kąpieli wodnej w ciągu 30 minut. Następnie do obu kolbek dodano po 2% chloroformu i po 16 godzinnem staniu w temperaturze 25°C . po dopełnieniu do 100 cm^3 poddano analizie. 25 cm^3 roztworu z 50 cm^3 płynu Fehlinga dało miedzi:

Próba z gotowaniem 0,0122 g miedzi

Próba bez gotowania 0,1014 g miedzi

Następnie zrobiono próbę z sokiem wyciśniętym z buraka pod ciśnieniem 350 atmosfer i otrzymano podobne rezultaty. Ciż sami badacze zajęli się dalej stwierdzeniem obecności w komórce buraczanej drugiego enzymu — zymazy, wywołującej fermentację heksozy w podanych warunkach. W tym celu trzymano buraki, wypłonię zapomocą 0,5 sublimatu, w wypłonięj wodzie w ciągu 14 dni. Autofermentacya rozpoczęła się już po 24 godzinach, tak że musiano wciąż odświeżać atmosferę wodorową. Sok wyciśnięty pod ciśnieniem 100 atmosfer, pozostałość poddano ciśnieniu 400 atmosfer i tak otrzymane dwa soki zlało do cylindrów z dodatkiem 10 g metaarsenu potasu. Przez cylindry przepuszczano wodór i jednocześnie oznaczano wydzielony CO_2 .

Doświadczenia powyższe wykazały, że siła fermentacyjna jest prawie równie wielka tak soku wyciśniętego pod 100, jak pod 400 atmosferami. Na 500 cm^3 soku otrzymano w ciągu 6 dni CO_2 0,1787 g i $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 0,1198 g. Fermentacya nastąpiła wyraźna, przyczem sok nie zawierał komórek ani bakteryj.



Do wypłonięcia soku używano różnych środków antyseptycznych, jak sublimatu, toluolu, tymolu, metaarsenu potasu i przekonano się, że wszystkie te środki działają prawie jednakowo.

Wiadomo, że zymaza trudno dyfunduje. Zauważono, że sok, wyciśnięty z drożdży i przecedzony przez filtr Chamberlanda, posiada zdolność fermentacji spontanicznej. Sok buraczany, przecedzony przez filtr Chamberlanda, zachowuje się podobnie. Sok buraczany, wyciśnięty pod ciśnieniem 400 atmosfer, przesączaemy przez filtr i piasek wypłoniemy i znajdziemy po 6-u dniach w pierwszym przypadku $0,114\text{ g CO}_2$, w drugim $0,218\text{ g CO}_2$. Próba soku bez cedzenia dała w tymże czasie $0,297\text{ CO}_2$.

Tak więc zymaza buraczana jest podobna do zymazy drożdżowej pod względem swych własności koloidalnych i małej rozpuszczalności w wodzie. Oddychanie śródcząsteczkowe buraka należy przypisać działalności inwertazy i zymazy buraczanej.

(Stoklasa, Jelinek, Vitek. Bericht. d. Versuchst. f. Zuckerind. w Pradze).

J. M.

Wiadomości bieżące.

Wwóz produktów chemicznych do Rosyi w pierwszym kwartale r. b. przedstawiał się w sposób następujący:

	1 kw. 1905		1 kw. 1904	
	Ilość w t. pud.	Wartość w t. rb.	Ilość w t. pud.	Wartość w t. rb.
Produkty chemiczne i farmaceutyczne:				
z Niemiec	368	1327	512	1584
z Anglii	81	296	101	296
z Belgii	5	5	5	5
z Austrii	23	78	27	79
Barwniki:				
z Niemiec . . .	60	1068	98	1598
z Anglii	20	79	43	140
z Austrii	15	82	24	78
z Belgii	—	—	1	2
Węgiel kamienny:				
z Niemiec	29794	3277	9259	926
z Anglii	4240	466	3694	369
Preparaty tanninowe:				
z Niemiec . . .	149	188	192	216
z Anglii	9	15	44	39
z Austrii	20	12	30	19

Produkcyja nafty towarzystwa naftowego w Baku wynosiła w r. 1904/5 26695026 p., z czego sprzedano 20 957 180 pudów, na opał zużyto podczas wiercenia 1104356 p, i podczas eksploatacyi.

Pomimo wojny Japonia tylko nieznacznie podniosła cenę kamfory, widocznie w celu konkurencyi ze sztuczną kamforą, wyrabianą w Niemczech. Obecnie podobno w tym samym pewnie celu ma Japonia znacznie zwiększyć swoją produkcję kamfory.

W r. 1904 wwieziono do Turcyi 14000 skrzyń szyb szklanych o powierzchni 100² stóp francuskich. W r. 1903 wwóz ten wynosił 10 600 takich skrzyń.

Firma de Brün i Dörfling, Hamburg—Nowy York daje następujące sprawozdanie z cen bieżących: białko kurze droższe; na białko z krwi zapotrzebowanie jest bardzo duże, cena - mocno; sól anilinowa w cenie się trzyma, zapotrzebowanie na wywóz duże; kwas karbolowy nie uległ niższej cen, przewidywana jest nawet wyższka cen, z powodu wielkich zapotrzebowań do Japonii; zapotrzebowanie na kwas octowy i glicerynę również duże, niższi cen na razie przewidzieć nie można.

Kierownik stacyi geologicznej w Perth, stolicy Australii Zachodniej, geolog Simpson, podaje ciekawe szczegóły o zabarwianiu szkła promieniami słonecznymi. Zauważył on zarówno w Perth, jak i na wybrzeżu i w głębi Australii, że przezroczyście, bezbarwne szkło po pewnym czasie pod wpływem promieni słonecznych nabiera barwy niebieskiej lub czerwonej. W Perth przyrmy szklane, używane do krycia podziemnych pomieszczeń w celu uprzyśtępnienia światła, już po 1 — 2 latach przyjmują kolor ametystowo-niebieski. W Loolgardzie złotodajne wzgórza przedstawiały w r. 1893 jeszcze kompletną pustynię; obecnie ziemia miejscami jest tam pokryta warstwą stłuczonego szkła, a mianowicie odpadkami różnorodnych naczyń szklanych, używanych przez poszukiwaczy złota. Wszystkie te kawałki szkła zabarwione są na przeróżne odcienie koloru czerwonego; części kawałków szkła tkwiące w ziemi są bezbarwne, natomiast części, wystające nad powierzchnią ziemi lub leżące na ziemi, są zabarwione. Jeżeli przyczyną tego zabarwienia szkła są promienie słoneczne, co badacze uważają za



możliwe, to częsty objaw zabarwiania szkła w dzielnicach australijskich tłumaczyć się daje okolicznością, że w Australii zachodniej prawie stale niebo jest nie zachmurzone i charakter pustyni całej okolicy umożliwia wywieranie całkowitego wpływu promieni słonecznych

Dochody fabryk. Tow. farbierni i wykończalni M. A. Szustowa w Moskwie zakończyło r. 1904 zyskiem 20750 rb., wobec zysku 23281 rb., osiągniętych w roku 1903. Dywidendy wypłacono 8 tys. rubli, t. j. 2% od kapitału zakł. 400000 rb.

Tow. kysztymskich zakładów górniczych osiągnęło w 1904 r. 54740 rb. zysku. Przychód wynosił 2397648 rb., rozchód rubli 2342907. Z osiągniętego zysku 5% odpisano na kapitał zapasowy, resztę odpisano na amortyzację.

Petersburskie tow. fabryki cementu portlandzkiego i materiałów budowlanych zakończyło r. 1904 zyskiem 277335 rb., wobec 340359 rb. zysku, osiągniętego w r. 1903. Dywidendy nie wypłacono; zysk zużyto na amortyzację.

Tow. żydłowskie kopalni węgla i rud zakończyło rok 1904 stratą 87689 rubli, wobec 322320 rb. strat, jakie towarzystwo poniosło w r. 1903

Tow. akc. wyrobów bawełnianych Lorentz i Krusze w Zgierzu zakończyło rok 1904 stratą 24356 rb., wobec 55301 rubli zysku, osiągniętego w r. 1903, w którym wypłacono dywidendy 2,5% od kapitału zakładowego 600000 rb.

Tow. akc. fabryki żelatyny i kleju „Żelatyna“ zakończyło rok 1904 stratą 33047 rubli, wobec 32026 rb. straty, jaką poniosło tow. w roku ubiegłym.

Tow. białostockiej manufaktury p. f. „Eugeniusz Beker“ osiągnęło w r. 1904 zysku 19722 rb.

Belgijskie tow. akc. przemysłu górniczego „Zolta Rzeke“ w Krzywym Rogu zakończyło r. 1904 zyskiem 139964 rb. Do sumy tej dołączono czysty zysk z r. 1903 w sumie 50595 rb. Dywidendy wypłacono 161250 rb.

Tow. akc. zakładów chemicznych Tram-pedach i S-ka w Rydze zakończyło r. 1904

stratą 54615 rb., wobec straty 119305 rb., poniesionej w r. 1903. Ogólne dotychczasowe straty tow. wynoszą 169694 rb.

Zysk tow. manufaktury I. Gerelin i S-ka w Iwanowo-Wozniesieńsku wyniósł w 22-im roku operacyjnym (1904/5) 151957 rubli, wobec 733084 rb. zysku, osiągniętych w r. 1903/4. Dywidendy wypłacono 6,5% od kapitału zakładowego 2 mil. rb., wobec 16% dywidendy, wypłaconych w roku ubiegłym.

Tow. akc. manufaktury Hempel i S-ka w Grodzisku zakończyło r. 1904/5 zyskiem 51203 rb., wobec zysku 81880 rb. osiągniętego w r. 1903/4; dywidendy wypłacono 2,5% od kapitału zakładowego 1 mil. rb. W roku ubiegłym dywidendy wypłacono 3,5%

Tow. trzechgórskiej cementowni w Moskwie zakończyło swój 7-y (1904) r. operacyjny stratą 8941 rb., wobec 14115 rb. zysku, osiągniętego w r. 1903.

Towarzystwo produkcji nafty w Baku zakończyło r. 1904/5 zyskiem 547154 rb., z czego zapłacono podatku przemysłowego 77435 rb.; dywidendy wypłacono 460234 ruble, co stanowi 20,01% od kapitału zakładowego 2300000 rb.; dwa lata ubiegłe również przynosiły 20% dywidendy, a w roku 1901/2 dywidenda wynosiła 27%.

Zakłady potażowe Wilhelmshalla w Andorbeck osiągnęły w pierwszym półroczu r. b. 734067 mk. czystego zysku, wobec czystego zysku w sumie 541491 mk., osiągniętych w tym samym okresie czasu roku ubiegłego.

Fabryka prochu w Palatynacie bawarskim pomimo wysokich cen saletry osiągnęła w 1904 r. 204264 mk. zysku, wobec 213534 mk. osiągniętych w r. 1903. Dywidendy wypłacono 8%; widoki na rok bieżący są dobre.

Tow. białostockiej manufaktury pod firmą „E. Bekker i S-ka“ zakończyło swój 9-ty rok operacyjny (1904) znacznie mniejszym zyskiem od zysku roku zeszłego, a mianowicie 19083 rb. zysku wobec rubli 95506, osiągniętych w r. 1903. Dywidendy nie wypłacono; w roku zeszłym zapłacono 7% dywidendy.

TREŚĆ: Fabrykacja jedwabiu sztucznego i jej postępy w ostatnich latach, p. d-ra B. Szolajskiego. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

