

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 24.

11 czerwca (29 maja) 1902 r.

Rok II

Przegląd literatury chemicznej.

KWASY, ZASADY, SOLE.

Nowa metoda otrzymywania tlenu.¹⁾

Mieszanie nadtlenu sodu lub potasu albo obu wraz z nadmanganianem potasowym lub innym, z podchlorynem albo śladami soli niklowej lub miedziowej urabiamy zapomocą ciśnienia. Otrzymana masa pod działaniem wody wydziela nadzwyczaj czysty tlen już na zimno. Można używać aparatu Kippa lub innego generatora automatycznego. W razie stosowania mieszaniny nadtlenu z nadmanganianem lub podchlorynem część tlenu pochodzi z redukcji tych ciał.

(G. F. Joubert.—Compt. rend. 134, [14], 778—779.)

β

Ulepszenia w fabrykacji chlorku siarkowego.

Dotychczasowe metody otrzymywania chlorku siarkowego polegały albo na wprowadzaniu gazowego tlenu siarki i chloru do kwasu octowego lodowatego²⁾, albo też na działaniu tychże gazów bądź razem, bądź oddzielnie na kamforę³⁾. W obu jednak razach należy zużyć dużo czasu i bacznej uwagi, by otrzymać dobrą wydajność chlorku siarkowego.

Według sposobu obecnie patentowanego, reakcja ma zachodzić prawie momentalnie i ilościowo, jeżeli dwutlenek siarki i chlor działają na siebie w stanie ciekłym w obecności ciał sprzyjających ich łączeniu się, jak kamfora, kw. octowy lodowaty, bezwodny kwas mrówkowy i t. p.

Przykład: W naczyniu zamkniętem rozpuszczamy nieco kamfory w ciekłym dwutlenku siarki i wprowadzamy do tego roztworu obliczoną ilość ciekłego chloru silnym strumieniem i ochładzając. Tworzenie się chlorku siarkowego jest prawie natychmiastowe i można to zauważyć po zachodzącym zmniejszeniu

¹⁾ Por. „Chemicz. Polski“ t. I, 540.
76, str. 92.

²⁾ Por. Melsens. Compt. rend.

³⁾ Por. Schulze. Journ. f. prakt. Chem. 24, 168.



się ciśnienia. Otrzymany produkt wydziela się i oczyszcza zwykłymi sposobami.

(Pat. ang. 12861, 24/VI-901. Fabr. badeńska aniliny i sody w Ludwigs-hofen n/R.)

β

Sposób oddzielania siarczanów metali przez wyziębienie roztworów.

Pierwszy patent z dnia 14/IX-900 za Nr 128918 traktuje o oddzielaniu otrzymanych przez wyługowanie rud kwasem solnym chlorków miedzi, ołowiu, żelaza, cynku, niklu i t. p.; sposób ten polega na częściowym wykryształizowaniu ługów przez stopniowe, coraz to silniejsze ochładzanie. Późniejsze doświadczenia wykazały, że w razie zachowania tych samych warunków można i w roztworach otrzymanych przez traktowanie rud kwasem siarczanym stosować podobne frakcyonowane wydzielenie różnych siarczanów.

(Pat. niem. 129900, 17/II-901. H. Cohn w Paryżu i E. Geizenberger w Chêne-Bourg.)

L. E.

Wytwarzanie drogą suchą siarczanów magnezu, niklu i miedzi z rud zawierających oprócz tego i żelazo.

Rudę stosownie do jej składu ogrzewamy do temperatury od 500—1000° C. poczem przepuszczamy ponad nią ogrzaną mieszaninę bezwodnika siarkawego i powietrza.

Temperaturę należy utrzymać poniżej punktu rozkładu najtrudniej rozkładającego się siarczanu, a powyżej punktu rozkładu reszty siarczanów metali jakie się w rudzie znajdują; tym więc sposobem otrzymujemy zawsze tylko jeden nierozłożony siarczan, który przez wyługowanie oddzielić można. Z pozostałych metali wydziela się znów tylko jeden pod postacią siarczanu i t. d., aż do ostatniego bez obawy zbytniego naruszenia żelaza, którego siarczan rozkłada się w niskiej temperaturze.

(Pat. niem. 130298, 2/III-901. Akc. Tow. Siemens i Halske w Berlinie.)

L. E.

Otrzymywanie chlorku baru z odpadków powstałych od przerobu żuźla miedzianego.

Sposób ten polega na tem, że żużel po usunięciu z niego cynku zadajemy taką ilością roztworu chlorku magnezowego, by następnie przez prażenie tylko siarczek baru a nie razem z nim i siarczek żelaza przechodził w chlorek, poczem chlorek barowy wyługowujemy z prażonki zapomocą wody.

(Pat. niem. 129063, 25/XI-900. Fabryka chem. „Innerste Thal“ w Langelsheimie.)

L. E.

Sposób zagęszczania ługów o wysokim ciężarze właściwym.

Zapomocą szybko wirującego mieszałda rozprowadzamy ługi cienką warstwą po powierzchni, którą ogrzewamy; powiększa to szybkość parowania, zmniejsza opór płynu na wznoszenie się do góry pęcherzyków pary i ułatwia ich oddzielanie się od płynu.

(Pat. niem. 129871, 25/VIII-900. Tow. komandytowe L. Kaufmann i S-ka w Akwizgranie.)

L. E.



Wyrób kostkowego cyanku potasu.

Przez zmieszanie sproszkowanego cyanku potasu z cyankiem sodu i poddanie mieszaniny silnemu ciśnieniu w formach otrzymuje się twardy produkt i unika się strat połączonych z dotychczas praktykowanym przetapianiem cyanku potasu.

(Pat. niem. 129863, 8/VI-901. Fabryka chem. dawniej Forster i Grüneberg w Stasfurcie.) L. E.

Otrzymywanie bezwodnego cyanku sodu.

Przez odparowywanie wodnego roztworu cyanku sodu z cyankiem potasu wydziela się w miarę wzrastającego stężenia bezwodna mieszanina tych soli; tym sposobem można otrzymać produkt ten o możliwie wysokiej zawartości cyanu. Sam cyanek sodu krystalizuje się z dwiema cząsteczkami H_2O .

(Pat. niem. 130284, 19/V-901. Fabryka chem. dawniej Forster i Grüneberg w Stasfurcie.) L. E.

Bezpośrednie otrzymywanie stałego trudno rozpuszczalnego w wodzie podsiarczynu cynku.

Wodny roztwór siarczynów, zawierający więcej niż 20% kwasu siarkawego zadajemy pyłem cynkowym w obecności kwasów.

(Pat. niem. 130403, 13/III-901. Meister Lucius i Brüning w Höchście n/M.) L. E.

Oczyszczanie rud glinowych.

Bauksyt lub inną rudę żelazoglinową ogrzewamy w strumieniu siarkowodoru w jednym z aparatów należących do seryi i mogących być kolejno naładowywanymi wskutek czego proces jest ciągłym. Po przeprowadzeniu tlenków żelaza w siarczki, rudę poddajemy działaniu kwasu siarczanego lub solnego, które rozpuszczają żelazo, wydzielając H_2S , który może być zebrany. Okazuje się, że dopóki siarek żelaza jest obecny, kwas nie działa na tlenek glinu. Przemywszy od żelaza otrzymujemy tlenek glinu czysty, rozpuszczalny w kwasach stężonych. Na rudę traktowaną siarkowodorem można działać kwasem siarkawym, który rozpuszcza żelazo jako podsiarczyn. Zadając ten ostatni ługiem strącamy żelazo, a filtrat stężamy w celu otrzymania krystalicznych podsiarczynów alkalicznych. Tlenek glinu otrzymujemy wolny od żelaza, jak i poprzednio.

(Pat. ameryk. 695762, 18/III-902. D. A. Peniakoff z Brukselli.) β

CEMENT I MATERIAŁY BUDOWLANE.**Cement magnezjalny.**

Metoda wytwarzania suchego cementu magnezjalnego (pat. ros. 5421, Chem. Polsk. t. II Nr 19) została przez patent niem. 128864, 23/II-901 rozszerzona i uproszczona w sposób następujący:



Zamiast szkła wodnego w roztworze stosuje się je w stanie suchym sproszkowanym lub też zastępuje się szkło wodne krzemianami o podobnem działaniu. Podobne działanie okazują łatwo rozpuszczalne krzemiany jak: żuzle, tras, pucolana i t. p. Związki te przechodzą w łatwo rozpuszczalne przez odparowywanie z wodnym roztworem $MgCl_2$ w temp. około 130° , rozkładowej dla $MgCl_2$. Tworzy się wtedy na skutek wydzielającego się HCl wolna krzemionka hydratyzowana. Mieszanina ta razem z magnezją paloną daje dobry cement magnezjalny. J. W.

Ciężar właściwy cementu portlandzkiego.

Przepisy obowiązujące przy odbiorze cementu portlandzkiego podają w niektórych państwach pewien najmniejszy jego ciężar właściwy. Tymczasem w przepisach tych nie zwraca się uwagi na okoliczności, wpływające ujemnie na dokładne oznaczanie ciężaru właściwego danego cementu. Wiadomo bowiem, że cement portlandzki, zwłaszcza, jeżeli jest mialko zmielony, szybko pochłania dwutlenek węgla i wilgoć z powietrza, wskutek czego staje się lżejszym. Oznaczenie ciężaru właściwego w takim cemencie nie może więc być decydujące, gdyż otrzymana liczba będzie niższą od rzeczywistej. Dla oznaczenia przeto ciężaru właściwego w odleżałym cemencie portlandzkim, należy go uprzednio przez mocne wyprażenie doprowadzić do stanu, w jakim się znajdował zaraz po wypaleniu. Wysuszenie cementu w temp. $120^\circ C$. ani nawet wygrzanie nad palnikiem Bunsena nie prowadzi do celu, ponieważ kwas węglowy i woda, jako po większej części chemicznie z cementem związane, nie pozwalają się w tej temperaturze wydalić. Dla usunięcia więc kwasu węglowego i wody potrzebna jest koniecznie temperatura bliska tej, w której cement był wypalony, należy zatem cement w niewielkich ilościach (5—10 g) wyprażyć w ciągu 20—30 minut w płomieniu dmuchawki do stałej wagi, poczem dopiero ciężar właściwy oznaczyć. Oznaczanie ciężaru właściwego w niewyżarzonym cemencie nie może mieć ścisłego znaczenia i wyborowy cement może być nieraz nieprzyjęty dlatego, że przez odleżenie się zmienił ciężar właściwy na niższy, niż wymagają przepisy. Produkt taki uważany bywa za gorszy niż jest w rzeczywistości.

Wysoki ciężar właściwy cementu portlandzkiego (Candlot, Cim. et chaux hydraul. Ed. II p. 110 tableau; Feichtinger, Chem. Technolog. der Mörtelmaterialien p. 187) pozwala znakomicie odróżniać go od innych tego rodzaju zapraw. Ciężar właściwy cementu portlandzkiego waha się pomiędzy 3,10 i 3,25 (Ztschr. f. anal. Chem. 1884, S. 175; Dingler 1891, S. 115) zależnie od stopnia wypalenia i zawartości tlenku wapnia.

Co dotyczy odleżałego cementu portlandzkiego, to jak niejednokrotnie stwierdzono, jego ciężar właściwy jest niższy od ciężaru właściwego cementu świeżego o mniej więcej 0,2. I tak np. z 3,165 zmniejsza się do 3,05, z 3,125 do 3,05 (Candlot, Cim. et chaux hydr. Ed. II, str. 110, rozdział II.) Dwutlenek węgla i wilgoć z powietrza wpływają korzystnie na wartość cementu, ponieważ neutralizują w nim pozostałe ilości wolnego tlenku wapnia, których nigdy w portlandzkim cemencie w zupełności uniknąć niepodobna.

Przez oznaczenie ciężaru właściwego nie da się skonstatować w świeżym cemencie portlandzkim szkodliwych własności pęknięcia (Treiber) ponieważ ciężar



właściwy może przenosić nawet 3,10, a mimo to cement prób na stałość objętościową nie wytrzymuje. W takim przypadku należy cement pozostawić czas pewien na składzie, poczem staje się on najczęściej zupełnie stałym objętościowo, ale jednocześnie wskutek pochłonięcia dwutlenku węgla i wilgoci z powietrza, ciężar właściwy cementu spada do 3,05—3,00. Po wyprażeniu zaś odleżalego cementu ciężar właściwy podnosi się do 3,10 i wyżej.

W poniżej zamieszczonej tablicy wykazane są ciężary właściwe 25 rozmaitych cementów przed ich wyprażeniem i po wyprażeniu (Dingler, 1891. 281, 115 i Böckmann, Technol. p. 701).

Nr porządkowy	CIĘŻAR WŁAŚCIWY	
	C e m e n t	
	niewyprażony	wyprażony
1	3,011	3,166
2	3,031	3,176
3	3,090	3,172
4	3,094	3,150
5	3,079	3,168
6	3,126	3,185
7	3,114	3,128
8	3,083	3,118
9	3,080	3,123
10	3,130	3,150
11	3,042	3,183
12	3,064	3,137
13	3,079	3,165
14	3,060	3,167
15	3,045	3,140
16	3,055	3,131
17	3,126	3,194
18	3,092	3,182
19	3,103	3,219
20	3,076	3,176
21	3,113	3,179
22	3,084	3,141
23	3,126	3,184
24	3,072	3,175
25	3,144	3,234

Liczby czarne oznaczają ciężar właściwy cementu szybko wiążącego, który przeważnie nie podlegał odleżeniu się.

Co do naturalnych, albo mieszanych cementów to ich ciężar właściwy dochodzi do 3,09, nigdy jednak po wyprażeniu nie osiąga 3,10. Właściwość ta odróżnia je od cementu portlandzkiego, którego ciężar właściwy, jak wspomniano wyżej, nie bywa niższy od 3,10.

Należy jeszcze zaznaczyć, że jeżeli na przykład cement portlandzki w stanie niewyprażonym, lecz wysuszonym tylko w 120° C. wykazuje ciężar właściwy 3,06 do 3,04, to zwykle bywa zabrakowywany, jakkolwiek wszystkie inne próby z nim dokonywane wykazują jego znakomite przymioty, a nawet przechodzą największe wymagania, i tak: tenże sam cement po wyprażeniu



wykazuje ciężar właściwy około 3,162, próby zaś na rozciągliwość dają następujące rezultaty:

po 3 dniach	16 kg	} Piasek normalny niemiecki
" 7 "	21 "	
" 28 "	24 "	
		w stosunku 1 : 3

Z doświadczeń tych widzimy, jakie niesłuszne i fałszywe można wyciągnąć wnioski przez oznaczanie sposobem przepisany przez władze ciężaru właściwego cementu portlandzkiego, t. j. w stanie niewyprażonym. Ważność kwestyi, sądzimy, zainteresuje szersze koła specjalistów.

(Thonindustrie-Ztg. 1902, Nr 14, str. 142.)

W. T. i A. C.

Wyrób sztucznej masy kamiennej z gipsu palonego.

Sposób ten polega na tem, że gips zarabiamy najpierw wodą oraz tlenkami lub wodorotlenkami magnezu, glinu lub cynku, a następnie po wylaniu do form lub sprasowaniu stwardniałą masę napajamy roztworem kwasu fosforowego lub kwaśnych fosforanów wyżej wymienionych lub im podobnych metali.

(Pat. niem. 129609, 14/VI-900. K. Raspe w Weissensee pod Berlinem.)

L. E.

Sposób wyrabiania masy naśladującej marmur.

S. Sborowitz (pat. austr. 6889, 1/VIII-901) podaje sposób następujący wyrabiania marmuru sztucznego:

1½ kg nieorganicznego barwnika nierozpuszczalnego w spirytusie ugniatamy z 150 g azbestu włóknistego, poprzednio nasyczonego roztworem szelaku (50 g w 100 g spirytusu) na miękką masę. Barwnik miesza się z azbestem i osiada w mniejszych lub większych kawałkach między włóknami tegoż, tworzą się jasne żyły na kolorowym podkładzie. W ten sposób otrzymaną masę wkładamy w odpowiednie naczynia i ogrzewamy na słabym ogniu aż do wypalenia spirytusu, a następnie prasujemy w formach i suszymy ostatecznie na powietrzu. Po wysuszeniu przedmiot, zrobiony z tej masy może być obrabiany i polerowany jak marmur. Dla podniesienia efektu wyrabianych przedmiotów można do azbestu lub barwnika dodać przed zagnieceniem opilek metalowych, masy perłowej, szkła i wogóle przedmiotów błyszczących

J. W

Wyrób pumeksu sztucznego.

Ch. Diesler korzysta z pat. niem. 57682, który opiewa, że kamienie sztuczne, zrobione np. z gliny i krzemianów, przez powiązanie zapomocą szkła wodnego zamieniają się na ciała porowate przez wyparowanie zawartej w nich wody, i w pat. niem. 129294, 3/VI-98 podaje sposób wyrabiania pumeksu sztucznego z piasku pumeksowego:

Bardzo mialko sproszkowany piasek pumeksowy rozprowadza się 10—15%-wym roztworem NaHO lub KHO w stosunku 100 kg piasku na 100 l roztworu; mieszaninę odparowujemy na kąpeli wodnej lub parowej, aż do zgęstnienia na ciasto, które następnie umieszczamy w formach i ogrzewamy



w piecu do temp. 300°. Temperaturę tę zwiększamy szybko do 700° C. Przez gwałtowne wyparowanie wody tworzy się porowata masa, mająca w zupełności zastąpić pumeks.

J. W.

Farbowanie cementu.

Wyrób barwnego cementu portlandzkiego polega na tem, że do materyałów surowych, służących do wyrobu cementu białego, dodajemy soli lub tlenków metali.

(Pat. niem. 130127, 3/IV-900. K. Ehemann w Monachium.)

L. E.

Konserwowanie drzewa.

Drzewo moczymy najpierw w dziegciu brzoźowym, a następnie w kąpieli przygotowanej z kwasu pektynowego i węglanów alkaliów; poczem drzewo suszymy lub też jeszcze napawamy sykatywem.

(Pat. niem. 129463, 29/XI-900. A. M. Effendi w Neuilly.)

L. E.

SZKŁO, WYROBY CERAMICZNE I EMALIE.

Wyrób szkieł do celów optycznych.

Wielkie reflektory używane przez astronomów przyrządza się z odszkło-nego szkła, które wskutek fizycznych swych własności i łatwości otrzymywania go w wielkich kawałach (do 15000 *kg* wagi) najlepiej się do tego celu nadaje. Sproszkowane szkło ogrzewamy w ogniotrwałych formach prawie aż do punktu topliwości, a następnie zapomocą prasy hydraulicznej przytłaczamy do ciastowatej masy stempel, którego spód formuje odpowiednią płaszczyznę i jednocześnie odrzyna brzegi.

(Pat. niem. 128667, 2/II-901. F. Delonele w Paryżu.)

L. E.

Farbowanie szkła na powierzchni.

Powierzchnię szkła pokrywamy warstwą farby pokostowej, którą następ-nie utrwalamy przez przysypanie proszkiem żywicy i następne stopienie.

(Pat. niem. 129041, 6/XI-900. G. M. Gerken w Kaiserslauternie.)

L. E.

Otrzymywanie napisów lub rysunków na szkłe.

Rozgrzanem ostrzem platynowem lub t. p. prowadzi się po powierzchni szkła, wskutek czego szkło częściowo się stapia, pozostawiając w tych miejscach wgłębienia.

(Pat. niem. 130084, 15/VI-901. Dr. T. Thunberg w Upsali.)

L. E.



Sposób usuwania szkodliwego działania wapna w ceglach palonych.

Szkodliwe działanie wapna zawartego w ceglach palonych usuwamy przez traktowanie cegieł nasyconą lub przegrzaną parą bądź to w specjalnych komorach, bądź też odrazu w piecu.

(Pat. niem. 130291, 19/IX-901. L. Schmelzer w Magdeburgu.)

L. E.

METALURGIA.**Wydobywanie złota i srebra przez amalgamację.**

Prażoną i rozdrobnioną rudę traktujemy amoniakiem i bromem gazowym; przez to ma następować lepsze zmydlenie olejów i tłuszczów, które przeszkadzają amalgamacji. Wydajność metali szlachetnych zwiększa się.

(Pat. niem. 129437, 8/I-901. Międz. Tow. wydob. metali w St. Zjedn.)

A.

Wydobywanie złota z wody morskiej.

Wiadomo, że złoto znajduje się w wodzie morskiej i przypuszczalnie w formie jodku. Aby złoto wydobyć stamtąd patent radzi dodawać do wody morskiej w oddzielnych zbiornikach wapna gaszonego: tworzy się jodek wapnia a złoto osadza się w postaci szlamu na dnie, skąd wydobywamy je zwykłymi już sposobami.

(Pat. niem. 129870. H. Bull i A. Watling w Londynie.)

A.

Niklowanie przedmiotów metalowych przez wcieranie.

Przeznaczony do niklowania przedmiot pokrywa się najpierw miedzią przez wcieranie zapomocą gałganka lub szczoteczki roztworu 1000 cz. H_2O , 200 cz. $CuSO_4$ i 50 cz. H_2SO_4 . Tak przygotowaną powierzchnię powleka się płynem, składającym się z 1000 cz. kwasu solnego, 60 cz. niklu, 30 cz. cyny i 10 cz. żelaza, do których po ich rozpuszczeniu się dodać należy 30 cz. H_2SO_4 . Poczem umaczawszy gałganek w pyłku cynkowym, pociera się nim przedmiot. Miedź i cynk tworzą element galwaniczny, który strąca z roztworu nikiel.

Chcąc mieć nieco grubszą warstwę niklu, należy przedmiot jeszcze raz pokryć miedzią i niklować po raz drugi.

(Pat. niem. 128863, 30 XII-900. E. Jasset i A. Cinqualbre w Paryżu.)

A.

Hartowanie stali.

Do hartowania stali używa się gliceryny z wodą. Patent niniejszy o tyle zmienia warunki, że dodaje jeszcze chlorki alkaliów lub ziem alkalicznych.

(Pat. niem. 128490, 7/V-901. P. Galopin w Genewie.)

A.



ELEKTROCHEMIA I ELEKTROMETALURGIA.

Bezpośrednie łączenie się chloru z węglem.

Reakcyja ta uchodziła dotąd za niemożliwą; Davy działał chlorem na węgiel w łuku Volty, jednakże bez skutku. Badania podjęte zostały na nowo przez Boltona, który doszedł do odmiennych wyników.

Doświadczenia wykonane zostały w przyrządzie, składającym się z dwu części: cylindrycznej, w której wytwarzano pomiędzy elektrodami węglowymi łuk Volty i kuli, w której zbierały się wytwory oddziaływania. Przyrząd napełniano chlorem, zamykano krany, doprowadzające gaz i łączono elektrody ze źródłem prądu, posiadającym napięcie 43 wolt. Ciekawem jest, że w prądzie gazu reakcyja się nie odbywa: temu przypisać należy ujemny wynik doświadczenia Davyego. Jeżeli krany zamkniemy, to wkrótce powstają kryształy, osadzające się w dolnej kulistej części przyrządu. Analiza wykazała, że kryształy składały się przeważnie z perchloroetanu, C_2Cl_6 . W gorętszych częściach łuku powstaje prawdopodobnie w znacznej ilości perchlorobenzol, C_6Cl_6 . Podczas doświadczenia elektroda odjemna straciła na wadze 0,0252 g, dodatnia zyskała 0,0012 g.

Z bromem i jodem powstają również krystaliczne związki, które jednakże dotąd nie zostały ściślej zbadane.

(Werner v. Bolton.—Ztschr. f. Elektroch. 8, 165—170.)

Lorenz twierdzi, że obserwował już w r. 1888 (Ztschr. f. angew. Chem. 1893, 313) bezpośrednie łączenie się chloru z węglem, działając chlorem na stal celem oznaczenia węgla w stali podług metody Wöhlera (chlor działa w tym przypadku nie na węgiel, lecz na węglík żelaza Fe_3C ; reakcyja powyższa nie dowodzi więc bynajmniej bezpośredniego łączenia się chloru z węglem. *ref.*).

(Ztschr. f. Elektroch. 8, 203.)

M. C.

Otrzymywanie glinu w piecu elektrycznym.

Szczegóły dotyczące tej fabrykacyi, prowadzonej na wielką skalę, stanowią przeważnie tajemnicę kół przemysłowych. Haberowi i Geipertowi udało się osiągnąć niezłe wyniki w doświadczeniach prowadzonych w małej skali. Przyjrzyjmy się bliżej warunkom, w jakich czysty glin na tej drodze może być otrzymany.

Materiał do otrzymania glinu od czasu znakomitych badań Devillea stanowi wyłącznie kryolit. Prócz naturalnego kryolitu, zawierającego szkodliwe domieszki, używają w przemyśle materiału sztucznego. Skład obu jest następujący:

	Kryolit naturalny	Kryolit sztuczny
SiO_2	3,10%	0,20%
Fe_2O_3	0,23	0,03
H_2O	0,75	3,50
Al_2F_6	38,35	51,84
NaF	57,56	44,70
	99,99%	100,27%



Kryolit sztuczny jest dogodniejszy do użytku z dwu względów: 1) zawiera mniej żelaza i krzemu, wpływających nader szkodliwie na własności otrzymywanego glinu; 2) zawiera nadmiar fluorku glinu, który obniża temperaturę topienia masy.

Elektrolizę prowadzono w wydrążeniu klocka węglowego, który stanowił katodę; ruchoma anoda składała się również z węgla. Autorowie za konieczny warunek do osiągnięcia pomyślnego rezultatu uważają łatwość i dokładność regulowania odstepu anody od dna wydrążenia. Napięcie prądu wynosiło 7—10 wolt, średnia siła prądu 310 amperów. W miarę wydzielania glinu dosypywano tlenku glinu. Po upływie 5 godzin otrzymano 270 g glinu, z których 230 stopiło się w kulę, spoczywającą na dnie naczynia; reszta rozrzucona była w stopie w postaci małych kuleczek. Wydajność prądu wynosiła 54,3% teoretycznej wydajności. Wyniki z naturalnym kryolitem mniej były zadawalające.

Własności otrzymanego glinu. Glin z kryolitu sztucznego daje się łatwo walcować; natomiast glin, otrzymany przez elektrolizę produktu naturalnego kruszy się pod prasą. Z odwalcowanej blachy wycięto paski, które poddano próbom; wyniki prób były następujące: długość 18 cm, grubość 0,53 cm, szerokość 2,83 cm, wytrzymałość na rozierwanie 24,88 kg, wytrzymałość na złamanie 16,59 kg na milimetr kwadratowy. Ciężar właściwy metalu wynosił 2,674 (po przetopieniu).

Analiza chemiczna wykazała niezmiernie drobne ilości domieszek, a mianowicie: żelaza (ślady), sodu (0,023%), węgla (0,05%) i krzemu (0,034%). Otrzymany metal był więc niemal zupełnie czysty chemicznie.

We wnioskach autorowie zaznaczają, że otrzymywanie glinu w podanych wyżej warunkach, przebiega tak spokojnie i prawidłowo, „jak zwykle wydzielanie metalu w elektroanalizie“. Wobec trudności zaznaczonych w opisie doświadczeń, należy jednakże wniosek ten uważać za nieco optymistyczny.

(F. Haber i R. Geipert.—Ztschr. f. Elektroch. 8, 1—8, 26—33.) M. C.

O elektrycznym otrzymywaniu podchlorynów i chloranów alkaliów.

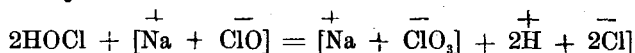
Straty, powstające podczas elektrolizy chlorków alkaliów, stosowanej na wielką skalę do wytwarzania ługu bielącego (podchlorynu sodu) i chloranu potasu, wynikają przeważnie z dwu względów: wytwarzany podchloryn ulega u katody w pewnej mierze odtlenieniu, u anody natomiast wydziela się w części wolny tlen, powodujący oczywiście stratę energii elektrycznej. Pierwszą niedogodność usuwa patent Imhoffa (pat. niem. 110420), polegający na dodaniu do elektrolitu drobnych ilości chromianu potasu, który działa prawdopodobnie katalitycznie; w obecności chromianu potasu podchloryn prawie zupełnie nie zostaje utleniony u katody.

Co dotyczy straty u anody z powodu wydzielania się tlenu, to Lorenz i Wehrlin wykazali, że przez użycie platynowanych elektrod stratę tę można ograniczyć do minimum. Stosując oba równocześnie środki, dodatek chromianu i platynowane elektrody, otrzymać można w niskiej temperaturze ług bielący, zawierający do 38,5 g czynnego chloru w litrze; wydajność prądu wynosi w tym przypadku 87%; w bardziej rozcieńczonych roztworach osiągnąć można z łatwością nawet 99%. Niestety sposób ten nie jest jeszcze zdalny do użytku



technicznego, gdyż pod wpływem większej gęstości prądu czerń platynowa odpada (rozpuszcza się?).

W podobny sposób zmniejszyć można stratę podczas otrzymywania chloranu sodu. Foerster (Journ. prakt. Chem. 63, 141) dowiódł, że chloran sodu powstaje w kwaśnym roztworze. Z tego względu przypuszcza on, że zachodzi następująca reakcja:



Warunek niezbędny stanowi więc obecność wolnego kwasu podchloraowego. Podczas elektrolizy chlorku sodu wolny kwas powstaje u anody w miarę wydzielania tlenu (znikania jonów hydroksylowych); wtedy też podchloryn sodu poczyną się przeistaczać w chloran. Wydzielanie tlenu stanowi jednakże—jak wyżej zaznaczono—stratę prądu i wskutek tego najwyższa wydajność prądu podczas otrzymywania chloranu wynosi w tych warunkach 64–70%.

Straty tej uniknąć można, dodając stopniowo do elektrolitu kwasu solnego; w ten sposób elektrolit sam przez się jest kwaśny. Następująca tabelka ilustruje przebieg doświadczenia. Używając chromianu potasu jako katalizatora i platynowanej anody osiągnąć można niemal teoretyczną wydajność.

Temperatura 13°, siła prądu 3,0–3,5 amp.; gęstość prądu 0,117 amp. na cm^2 .

Czas od początku Odtlenienie Wydzielenie tlenu Wydajność prądu
elektrolizy

30 min.	0,3%	0,7%	99,0%
1 g. 15 min.	dodano 0,16 g HCl		
1 " 25 "	0,9%	1,1%	98%
1 " 35 "	dodano 0,8 g HCl		
1 " 55 "	0,0%	1,1%	98,9%
2 " 30 "	dodano 1,2 g HCl		
7 " 15 "	0,4%	1,6%	98,0%

Po 94 godzinach przerwano elektrolizę; elektrolit zawierał 83,28 tlenu pod postacią chloranu, co stanowiło 94,45% wydajności prądu.

(F. Foerster i E. Müller.—Ztschr. f. Elektroch. 8, 8—17.)

M. C.

Elektryczne osadzanie cyny.

Elektryczne osadzanie cyny ma doniosłe w przemyśle znaczenie; znaczna ilość cyny zostaje w ten sposób zregenerowana z odpadków blachy białej; wreszcie sam proces pokrywania przedmiotów cyną (galwaniczne cynowanie) mógłby być stosowany szczególnie do przedmiotów o znacznej objętości, których z tego powodu nie można cynować na gorąco. Jednakże główny szkopuł polega na tem, że cyna z roztworów osadza się przeważnie w postaci gąbki.

Pfannhäuser mniema, że gąbka cynowa powstaje w roztworach ubogich w cynę, wskutek miejscowego wydzielenia jonów wodorowych, potasowych i t. p. kationów, które są w nadmiarze. Z tego względu poddawał on elektrolizie stężone roztwory chlorku cynowego i cynawego. Wynik był pomyślny: cyna się wydzieliła w postaci jednolitej warstwy. Jednakże w razie jeżeli gęstość prądu przekracza 1 amper na centymetr kwadratowy, powstają kryształki cyny, opisane już poprzednio przez Trechmanna.

(W. Pfannhäuser.—Ztschr. f. Elektroch. 8, 41—43.)

M. C.



NAWOZY.**Wyrobienie superfosfatu zasadowego.**

Zwykły superfosfat kwaśny zadajemy mialkiem wapnem gaszonym do wyraźnej reakcji alkalicznej, przez co wolny kwas fosforowy i fosforan wapnia pierwszorzędowy, $\text{CaH}_4\text{P}_2\text{O}_8$, przekształcają się na łatwo rozpuszczalny w 1 części kwasu cytrynowego i 1000 częściach wody fosforan wapnia drugorzędowy CaHPO_4 , przydatny jako nawóz dla kwaśnej i ubogiej w wapno ziemi.

(Pat. niem. 130074, 6/XII-900. J. Hughes w Londynie.)

L. E.

Otrzymywanie trwałego nawozu z mąki fosforowej Thomasa lub superfosfatu i soli amonowych.

Przez dodanie wysuszonego drobno roztartego błota saturacyjnego z cukrowni do soli amonowych, np. siarczanu amonowego, nim ten ostatni zmieszany zostanie z mąką fosforową Thomasa lub superfosfatem, zapobiegamy wydzielaniu amoniaku z soli amonowych i wytwarzamy nawóz bardziej sypki, a jednocześnie dostarczający ziemi wapna.

(Pat. niem. 129034, 31/X-900. O. Luther w Dortmundzie.)

L. E.

Sposób otrzymywania ciał tłuszczowych i nawozowych z ekskrementów.

Stałe i ciekłe ekskrementy destylujemy z dodaniem lub bez małej ilości wapna w celu otrzymania amoniaku. Następnie traktujemy kwasem siarczanym, siarkawym lub solnym i filtrujemy. Osad po wysuszeniu ekstrahujemy benzyną, wskutek czego otrzymujemy 14—17% tłuszczu, poczem może być użyty jako nawóz albo do fabrykacji papieru. Filtrat zaś zobojętniamy wapnem lub magnezją i otrzymany fosforan zbieramy i suszymy.

(Pat. ang. 13135, 27/VI-901. Tow. akc. budowy maszyn dawniej Beck i Henkel z Cassel, w Niemczech.)

β

PAPIERNICTWO.**Otrzymywanie drzewnika.**

Rozdrobnione części roślinne gotujemy pod ciśnieniem z czystą, albo słabo zakwaszoną wodą, przyczem poddajemy je działaniu prądu elektrycznego,

(Pat. niem. 128831, 25/XI-900. J. R. Desmarest w Vanves i J. M. P. Geyer w Tunisie.)

L. E.

Sposób otrzymywania papieru nieprzemakalnego.

Na papier namoczony w roztworze kleju działamy aldehydem mrówkowym, przez co osiągamy nierozpuszczalność warstwy klejowej, a następnie tak przygotowany i wysuszony materiał poddajemy działaniu gorącej wody lub pary i suszymy ponownie; ma to na celu wtłoczenie nierozpuszczalnego kleju w tkanki materiału i zwiększenie elastyczności. Przez zanurzenie jeszcze w wodzie



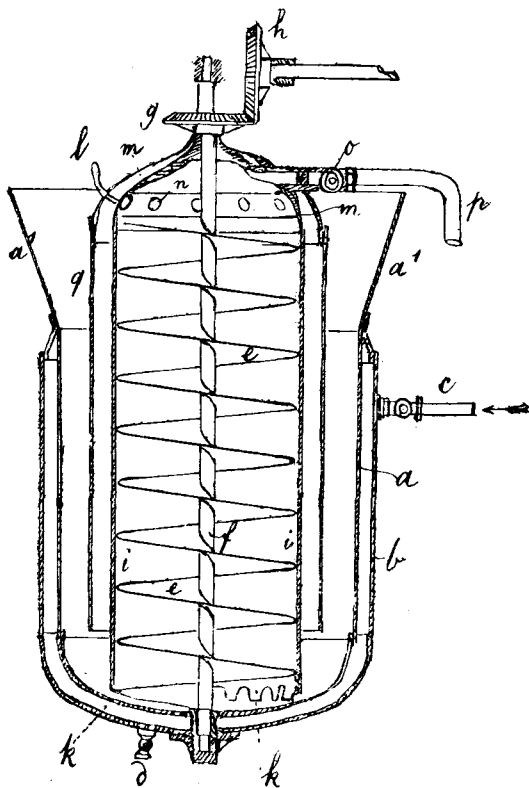
amoniakalnej i wysuszenie otrzymujemy produkt wolny od kwasów i mogący mieć zastosowanie w celach higienicznych

(Pat. niem. 129525, 21/V-901. K. J. Gössmann w Amherst w St. Zjednoczonych.) L. E.

Przyrząd do otrzymywania kwaśnego mydła żywicznego, zawierającego kwas węglowy.

Mydło żywiczne, specjalnie używane w papiernictwie, tem lepiej działa, im więcej zawiera w sobie wolnej żywicy i im drobniej i jednostajniej jest ona w roztworze wodnym mydła rozdzielona. Według Wurstera ilość straconej wolnej żywicy powiększa się przez użycie wody zawierającej CO_2 . Przyrząd Culmanna służy właśnie do otrzymywania w bardzo krótkim czasie kwaśnego mydła, zawierającego dwutlenek węgla.

Kociołek otwarty *a* o podwójnych ścianach ogrzewa się parą doprowadzaną do niego zapomocą rury *c*; dla wypuszczania wody skroplonej służy kran *d*. W kociołku tym osadzony jest na osi pionowej ślimak *e*, poruszany kołami



stożkowemi *g*, *h*. Ślimak *e* przykryty jest dzwonem *i*, którego brzeg dolny, stojący na dnie kociołka, zaopatrzony jest w wycięcia *k*. W górnej części dzwonu umieszczone są otwory *n*, dające się zamykać zapomocą zasuw pierścieniowej *m*, poruszanej rączką *l*. Na dzwonie *i* nasadzony jest drugi płaszcz

q nieco większy i krótszy, niedochodzący do spodu kociołka. Spód kociołka powinien być wypukły, aby nieczystości znajdujące się w roztworze mydlanym, mogły osiadać na dnie i nie były przez ślimaka podnoszone do góry. Dla zapobieżenia przelewaniu się roztworu mydła podczas gotowania, kociołek podwyższony jest przez nasadę lejowatą *a'*.

Kociołek napelnia się mieszaniną gorącego roztworu sody i stopionej żywicy, poczem wprowadzamy ślimaka w ruch i temperaturę pary podtrzymujemy od 75 do 85° C. Zasuwa *m* wtedy jest otwarta, wentyl zaś *o* zamknięty. Przez bardzo szybki ruch ślimaka, mieszanina ciągle się podnosi, wypływa przez otwory *n* oraz miejsce pomiędzy jednym dzwonem a drugim, do kociołka z powrotem, co trwa tak długo dopóki zawartość kotła nie jest dobrze wymieszana. Nagromadzony w górnej części dzwonu *i* dwutlenek węgla, jest wciąż porywany i pochłaniany w znaczniejszych ilościach przez płynną masę przez ślimaka doprowadzoną. Po skończonej operacji zasuwę *m* zamykamy, natomiast otwieramy wentyl *o*, będący więc w ruchu ślimak *e*, wypycha mieszaninę mydlaną z aparatu przez rurę *p*. Duża zawartość dwutlenku węgla sprawia częściowy rozkład obojętnego żywiczanu sodu i wydzielenie większej ilości żywicy wolnej przez rozcieńczanie mydła wodą gorącą.

(Pat. niem. 125994. Dr. Charles Louis Culmann, Hamburg.)

S. N.

PRZEMYSŁ FERMENTACYJNY.

Fabrykacja spirytusu denaturyzowanego, mogącego zastąpić naftę.

W jakimkolwiek ośrodku, zawierającym cukier, wywołujemy dwie następujące po sobie fermentacje. Pierwsza fermentacja odbywa się pod wpływem bakterij amylowych, druga pod działaniem zwykłych drożdży spirytusowych.

1) Fermentacja amyłowa. Do jakiegokolwiek roztworu cukrowego dodajemy węglanu wapnia w nadmiarze, a później ochładzamy do 40° C. przygotowany w ten sposób płyn wprowadzamy do zamkniętej kadzi, zaopatrzonej w węzownicę, w której może krążyć woda o dowolnie wysokiej temperaturze, zależnie od kierunku, w jakim temperatura masy fermentującej oddala się od 40°. Pokrywa kadzi posiada rurkę do usuwania wytwarzających się gazów i rurkę, która łączy kadrę fermentacyjną z małą kadzią, gdzie się znajduje podłoże z bakteriami amyłowymi. Gdy roztwór cukrowy znajduje się w kadzi, dodajemy wtedy płynu fermentacyjnego, ażeby wywołać fermentację amyłową.

2) Fermentacja alkoholowa dodatkowa. Fermentacja amyłowa rozkłada pewną ilość cukru, później rozkładowe jej działanie przerywamy. Wtedy przepuszczamy zawartość kadzi przez oziębiacz, który obniża temperaturę do 24° C. i płyn wlewamy do drugiej kadzi, gdzie dodajemy zwykłych drożdży spirytusowych. Drożdże rozkładają resztę powstałego cukru. Po ustaniu fermentacji płyn destylujemy w jakimkolwiek aparacie destylacyjnym. W końcu otrzymujemy alkohol etylowy z bardzo dużą zawartością alkoholu amyłowego; posiada on przeto wielką siłę świetlną, i może być używany zamiast nafty we wszelkich jej zastowaniach.

(Pereire i Guignard.—Rev. d. d. prod. chim. 1902, Nr 9.)

J. S.



CUKROWNICTWO.

Czyszczenie roztworów cukrowych zapomocą związków fluoru.

Roztwór cukrowy zadajemy najpierw roztworem fluorokrzemianu żelazowego o 20—40° Bé w stosunku 1,2—1,5 kg FeSiF_6 na 1 kg zawartego w cukrze popiołu (alkaliów), przyczem osadza się fluorokrzemian potasowy. W celu usunięcia soli żelaza, zwłaszcza organicznych, traktujemy filtrat glinianem baru lub strontu aż do reakcji alkalicznej, następnie mlekiem wapiennym i wszystko ogrzewamy do 75—100° C. Powstały stąd osad zawiera sole wapniowe kwasów organicznych, barwniki i resztę żelaza pod postacią glinianu. Sposobem tym usuwamy 60—65% popiołu i podnosimy czystość o 10%. Pozostałe w roztworze nadmiary wapna i baryty osadzamy zapomocą fosforanu amonowego, ten ostatni zaś usuwamy łatwo zapomocą węgla kostnego.

(Pat. niem. 128975, 13/XI-900. L. Lefranc w Bose-le-Hard.) L. E.

Sposób zgęszczania soków w warnikach usuwający tworzenie się drobnego kryształu.

Sposób polega na tem, że przez ogrzewanie środkowej tylko części warnika wytwarza się tamże wir zagęszczonego płynu, który podnosi się w środku i opada znów przy ścianach naczynia.

(Pat. niem. 127561, 12/X-98, W. Greiner w Brunświku.) L. E.

Gotowanie soku na warniku z zastosowaniem pary jako środka wywołującego cyrkulację płynu.

Sposób polega na tem, że parę wodną pod zmniejszonym ciśnieniem i z małą szybkością doprowadzamy szeroką rurą do rur cyrkulacyjnych otwartych z obu dwu końców i tak umieszczonych, że dolne końce sięgają prawie do dna warnika, podczas gdy górne wystają cokolwiek ponad powierzchnię płynu. Podnosząca się w tych rurach pod postacią dużych pęcherzy para wyrzuca w górnej części sok zawarty w rurze, a przez to umożliwia przypływ soku dolnym otworem.

(Pat. niem. 129005, 27/V-98. K. Pieper w Berlinie.) L. E.

Gotowanie soku z zastosowaniem wdmuchiwanego powietrza lub innego gazu, jako środka wywołującego cyrkulację płynu.

Sposób niniejszy będący uzupełnieniem poprzedniego polega na tem, że parę wodną zastępujemy powietrzem lub jakimś innym gazem wprowadzanym pod zmniejszonym ciśnieniem do rur cyrkulacyjnych. Można przytem również stosować parę i powietrze oddzielnie lub naprzemiennie.

(Pat. niem. 129006, 10/VI-98, dodatkowy do pat. 129005. K. Pieper w Berlinie.) L. E.

Urządzenie do napełniania warnika i robienia dociągów.

Ażeby uniknąć zmian w szybkości wypływania soku przez rurę doprowadzającą podczas robienia małych dociągów i zasilania warnika większemi por-



cyami płynu, złączenie rury z warnikiem nazewnątrz tegoż jest tak urządzone, że przekrój jego może być zmieniany.

(Pat. niem. 129007, 22/II-901. W. Greiner w Brunświku.)

L. E.

Krystalizacya w ruchu odcieków otrzymywanych w fabrykacyi cukru.

Masę krystalizującą zabiera z dna zbiornika pompa, która ciągnie ją do góry i podaje następnie na blachy rozdzielające, skąd z powrotem masa opada na dno zbiornika, przez co wytwarza się znaczny ruch masy krystalizującej i przyrost kryształów. Najkorzystniej jest posługiwać się jedną pompą wspólną dla dwu zbiorników.

(Pat. niem. 129376, 4/VII-901. O. Limpricht w Schwanebek.)

L. E.

TŁUSZCZE, OLEJE, MYDŁA, POKOSTY, LAKIERY, GUMY, KAUCZUK.

Oczyszczanie żywic, olejów lub tłuszczów.

Oleje i t. p. ciała można oczyścić i odbarwić, zadawszy je ługiem w ilości niedostatecznej do zmydlenia i mieszając w atmosferze dwutlenku węgla z zastosowaniem ciśnienia, albo pary, albo bez ich stosowania. Otrzymany produkt czysty oddzielamy od ługu.

(Pat. ameryk. 696222, 25/III-902. F. Arledter, New-York.)

β

Preparowanie ciężkich olejów smołowych do nasycania, konserwowania i dezynfekcyi.

Sposób otrzymywania ciężkich olejów do celów powyższych polega na tem, że oleje smołowe zadajemy bądź to (jak w patencie głównym) alkoholowym roztworem soli miedziowych, bądź też alkoholowymi roztworami azotów: rtęci, srebra, cynku lub kadmu, także chlorków: cynowego, glinu, rtęci-cynku lub kadmu, jak również i octanów: rtęci, cynku lub kadmu.

(Pat. niem. 129167, 5/IV-901, dodatkowy do pat. 121901, 24/V-99. Dr. H. Nördlinger w Flörsheimie.)

L. E.

Wulkanizowanie gumy.

W cylindrze podwójnym i zaopatrzonym w termometr, manometr, krany wypustowe umieszczamy, które rzeczy mają być wulkanizowane z jakąś substancją lotną, jak np. z bromkiem, jodkiem lub węglanem amonu, któraby ułatwiając się z wzrostem temperatury wywierała odpowiednie ciśnienie, miała powinowactwo do związków siarki i zubożętniała związki, szkodliwie działające na gumę. Ilość soli amonowej obliczamy zależnie od wymiarów cylindra, aby można było otrzymać pożądané ciśnienie.

(Pat. amer. 697792, 15/IV-902. A. O. Bourn, Bristol, Rhode Island.)

β

Zachowanie się kauczuku względem stężonego kwasu azotowego.

Podczas działania stężonego kwasu azotowego na gumę, zachodzi gwałtowna reakcyja, temperatura wzrasta do 96°, mieszanina zapala się, a kauczuk rozpu-



szcza się całkowicie. Dodawszy do powstałej masy wody, R. Ditmar otrzymał żółtawo-czerwony osad, który po rozpuszczeniu w octanie etylowym i ponownem strąceniu eterem wykazał skład $C_{10}H_{12}N_2O_6$. Oznaczenie ciężaru cząsteczkowego (256) zapomocą metody ebullioskopowej Beckmanna potwierdziło skład, a mianowanie ługiem wykazało, że jest to kwas jednozasadowy. Ciało to topi się w $142-143^\circ$ i rozkłada się gwałtownie w temperaturze wyższej. Rozpuszcza się w octanie etylowym, aldehydzie benzoesowym, nitrobenzolu i strąca z tych roztworów zapomocą eteru. W alkaliach rozpuszcza się, dając czerwono-krwiste roztwory, z których strąca się napowrót zapomocą kwasów.

(R. Ditmar.—Ber. 1902, 35, [7], 1401—1402.)

B. J.

Wyrób nowego materiału do celów lakierniczych.

Otrzymane przez działanie kwasu siarczanego na oleje mineralne żywice przemysłowe nasamprzód od kwasu, a następnie poddajemy działaniu wysokiej temperatury dopóki nie wytworzy się zupełnie twarda masa, którą następnie rozpuszczamy w odpowiednich rozpuszczalnikach.

(Pat. niem. 129166, 5/II 901. F. Winkler w Berlinie.)

L. E.

Wyrabianie mydła z nafty.

Mieszaninę oleju wazelinowego i nafty dodajemy do mydła podczas lub po całkowitem jego zmydleniu się. Olej wazelinowy odbiera odór od nafty i czyni mydło twardszem.

(Pat. niem. 129303, 11/X-99. J. F. Kammerer w Ludwigsburgen.)

L. E.

SUCHA DESTYLACJA, PRODUKTY SMOŁOWE, NAFTA.

Zwęglanie odpadków ciekłych, zawierających substancje organiczne i sole nieorganiczne.

Odpadki ciekłe, np. z cukrowni, z fabryki celulozy siarczynowej i t. p., zagęszczamy najpierw do konsystencji papki, a następnie, zmieszawszy tę masę z łatwopalnymi materiałami, jak np. trocinami, torfem, odpadkami korkowymi i t. p. wypalamy w otwartych piecach płomiennych.

(Pat. niem. 130665, 22 V-901. J. Szamek w Budapeszcie.)

L. E.

Ulepszenia w destylacji drzewa.

Destylacja drzewa prowadzona według zwykłych sposobów daje następujące produkty: 1) węgiel drzewny, 2) wody zawierające spirytus metylowy, kw. octowy, inne homologiczne kwasy tłuszczowe, małą ilość acetonu i t. d. 3) smoły, 4) gazy, składające się z tlenków węgla i wodoru.

Pereire i Guignard zaprowadzają ważną zmianę w zwykłym sposobie postępowania: wszystkie lotne produkty destylacji przeprowadzone są do dodatkowej retorty i ogrzewane tam do temperatury bliskiej jasnej czerwoności, a leżącej w każdym razie między jasną a ciemną czerwonością. Retorta, ta zawiera węgiel. W tych warunkach zachodzą następujące reakcje:



- 1) Woda rozkłada się dając z węglem CO i H₂.
- 2) Kw. octowy daje aceton według równania: $(C_2H_4O_3)_2 = C_3H_6O + CO_2 + H_2O$.
Dwa ostatnie produkty (CO₂ + H₂O) pod wpływem węgla przechodzą w CO + H₂.
- 3) Smoły rozkładają się i tworzy się benzol.
- 4) Dwutlenek węgla gazów destylacyjnych rozkłada się według równania $CO_2 + C = 2CO$.

Ostatecznie lotne produkty rozkładają się przeto: a) alkohol metylowy, b) aceton lub wyższe homologiczne ketony, pochodzące z rozkładu kwasów tłuszczowych, octowego i jego homologonów, c) benzol, d) gazy CO i H₂, e) amoniaki, utworzone przez rozkład substancyj azotowych drzewa.

Produkty lotne przeprowadzane są do przyrządu oczyszczającego z odpowiedniami solami (siarczan glinu, fosforan wapnia) i tam pozostawiają swój amoniak. Płyiny: alkohol metylowy, aceton, benzol kondensują się w oziębiaczu. W mieszaninie mogą one zastąpić naftę we wszystkich jej zastosowaniach. Gazy, składające się głównie z tlenku węgla i wodoru, mogą być użyte do redukcji.

(Pereire i Guignard.—Rev. d. prod. chim. 1902 Nr 9.)

S. J.

BARWNIKI, BIELARSTWO, FARBIASTWO, DRUKARSTWO, APRETURA.

Drukowanie indyga na bawełnie.

Związek dwusiarczynowy ketonu kwasu o-nitrofenylomlecznego wypuszczony przez firmę Kalle i S-ka przed wielu laty pod nazwą soli indygowej nie utrzymał się w praktyce z powodu swej nietrwałości i wydajności znacznie niższej od teoretycznej i ustąpił miejsca czystemu ketonowi tegoż kwasu dającemu się przechowywać przez czas dłuższy, a zwanemu przez tę firmę solą indygową T. Przed samem użyciem sól tę mieszamy z dwusiarczynem w ilościach ściśle do druku potrzebnych, gdyż resztki pozostałe, ulegając rozkładowi, giną dla nas bezużytecznie. W marcu r. b. przyznano we Francji innej firmie, mianowicie Tow. chem. zakładów rodańskich, dawniej Gilliard, Monnet i Cartier w Lyonie, patent na rozpuszczanie owego ketonu w rozcieńczonym kw. octowym zamiast w dwusiarczynie. W ten sposób otrzymujemy związek trwalszy, o wyższej wydajności (odcienie mocniejsze) bez wpływu ujemnego na noże drukarskie.

Farba składa się z 10 g ketonu kwasu o-nitrofenylomlecznego, 100 cm³ kw. octowego 40%, 40 cm³ wody i 150 g zagęszczalnika. Po wydrukowaniu i przepuszczeniu tkaniny suchej przez ług sodowy 15% indygo zostaje wytworzone na tkaninie.

Metoda ta z powodu ceny wysokiej tylko w razach wyjątkowych używana na bawełnie, może oddać usługi w drukarstwie wełny, gdzie sposób Schliepera i Bauma wcale nie bywa stosowany ze względu na mocną alkaliczność farby drukarskiej, ale i tutaj okaże się niezbędnem osłabienie kąpieli ługu sodowego, albo też zastąpienie jej amoniakiem.

(Pat. franc. 316121, z d. 20/III-902)

igb.



O indantrenie.

W Nr 14 „Chemika Polskiego“ z r. b. zaznaczyliśmy przemianę, jakiej barwnik ten podlega pod wpływem środków utleniających. W praktyce fabrycznej jednak kłopotliwym jest działanie głównie chloru, który chociaż barwnika nie niszczy, ale odcień jego przemienia (podobnie jak kwasy działają na czerń anilinową). Przez traktowanie w ciągu kilku minut wrzącą kąpielą, lekko alkaliczną można przywrócić towarowi odcień pierwotny.

Obecnie P. Jeanmaireowi, jak to widać z listu jego do milhuskiego Komitetu chemicznego, udało się wypracować metodę zapobiegawczą ujemnemu działaniu chloru, polegającą na parowaniu towaru gotowego.

W zestawieniu tej metody z przepisami poleconymi dawniej przez fabrykę Badeńską postępowanie tak się przedstawia. Po wydrukowaniu farbą złożoną z 100 g indantrenu S, 60 g FeSO_4 , 10 g SnCl_2 i 830 g zagęszczalnika przepuszczamy towar przez kąpiel NaOH 18–20° Bé w temp. 70–80° C. z dodatkiem Mn_2O_3 , służącym do utrzymania czystości rysunku białego. W kąpieli tej tkanina przebywa $\frac{1}{2}$ min., poczem należy ją wypłókać, kwasieć w H_2SO_4 1,5–2° Bé i przeprać w kąpieli z NaOH lub sody w ilości 0,5–1 g na litr w 60° C. Po wyjęciu i wysuszeniu towar gotowy podlega parowaniu w ciągu 1,5–2 godz.

(Posiedz. Tow. milhuskiego z d. 12/III-902.)

igb.

Chloroanizydyna.

Nowy ten związek P. Julius i F. M. Jahrmarkt otrzymują, według patentu amerykańskiego 695812, przez gotowanie nitro-p-dwuchlorobenzolu z ługiem potażowym i alkoholem metylowym i redukowanie powstałego chloronitroanizolu zapomocą żelaza i kwasu octowego. Chloroanizydyna przedstawia ciało stałe białe o punkcie topliwości 83° C., jej siarczan topi się w 170° C., a acetylowa pochodna w 103° C.; dwuazowana i połączona z β naftolem daje barwnik czerwony, prawie nierozpuszczalny w wodzie, zmieniający się na fioletowoczerwony pod wpływem kwasu siarczanego.

(Pat. ameryk. 695812, 18/III-902. P. Julius z Ludwigshafen i F. M. Jahrmarkt z Mannheim w Niemczech.)

β

Fabrykacya nowych leukogalocyjanin.

Działając środkami redukującymi na gallocyjaniny, otrzymane z chlorowodanu nitrozodwufenylaminu i kwasu galusowego lub jego pochodnych, jak kwas galamowy, estry kwasu galusowego i galoanilid, albo na galocyjaniny sulfonowe, wytworzone przez działanie kwasów nitrozoalkilobenzylolanilinosulfonowych na kwas galusowy lub jego pochodne, albo wreszcie na galocyjaniny, będące produktem sulfonowania związków z chlorowodanu nitrozodwufenylaminu i kwasu galusowego, otrzymuje się nowe leukogalocyjaniny.

Przykład: 40 kg galocyjaniny z chlorowodanu nitrozodwufenylaminu i kw. galusowego rozrabiamy w 1000 l wody i po dodaniu 12 kg HCl (20° Bé) działamy stopniowo 12 kg pyłku cynkowego wraz z 20 kg kw. solnego. Po skończeniu redukcji, filtrujemy, a barwnik otrzymany pod postacią zielonawego osadu



zarabiamy z wodą na pastę lub suszymy. Barwnik ten farbuje włókna zaprawione chromem na odcienie fioletowo-niebieskie.

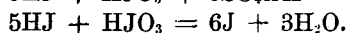
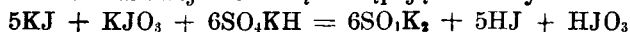
(Pat. ang. 4551, 22/II-902. Fabryka bawników dawniej L. Durand, Huguenin i S-ka w Bazylei, Szwajcaria.) β

PRODUKTY ORGANICZNE.

Sposób wytwarzania jodu w chwili użycia.

Wiadomo, że jod w chwili wydzielenia się działa energiczniej, niż jod handlowy. Z tego względu zasługuje na uwagę sposób Tixiera wytwarzania jodu w chwili, kiedy się go ma użyć, zapomocą materiału wygodnego i dającego się łatwo przechowywać. W tym celu używamy kartek z papieru chemicznie czystego lub tektury, albo innego podobnego materiału. Jedne kartki napawamy roztworem jodku i jodanu potasu, inne roztworem kwaśnego siarczanu potasu; po wysuszeniu należy je przechowywać w miejscu, do którego niema dostępu światło i wilgoć. Ażeby wytworzyć jod zanurzamy w wodzie po jednej kartce każdego z tych dwu gatunków.

Roztwór jodku i jodanu potasu do napawania otrzymujemy odparowując do suchości mieszaninę 50 g jodu metalicznego z 80 g ługu potażowego 36° Bé i dodając następnie wody destylowanej do ogólnej wagi 500 g; taki roztwór można przechowywać dowolnie długo w dobrze zatkannej flaszce z żółtego szkła. Roztwór kwaśnego siarczanu potasu przygotowujemy rozpuszczając 1 część tej soli w 9 częściach wody destylowanej. W chwili zanurzenia w wodzie kartek jodanowej i dwusiarczanowej zachodzą następujące reakcje:



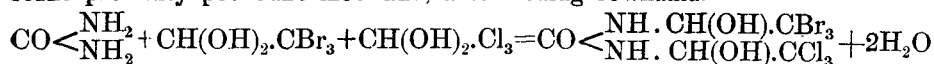
1 cm³ wydziela około 2 mg jodu.

(Tixier.—Revue d. prod. chim. 1902 Nr 9.)

S. J.

Otrzymywanie chloralobromalocmocznika.

Kondensując 1 cząsteczkę mocznika z 1 cz. chloralu i 1 cz. bromalu lub ich wodzianami otrzymujemy jeden mieszany mocznik podstawiony, a nie dwa różne produkty pochodne mocznika, a to według równania:



Związek ten ma być zastosowany do celów terapeutycznych.

(Pat. niem. 128462, 22/II-900. Kalle i S-ka w Biebrich n/R.) β

CHEMIA ANALITYCZNA.

Studia nad objętościowem oznaczaniem żelaza i nowa metoda redukcji związków żelazowych.

Prof. Gintl, po wypróbowaniu całego szeregu metod objętościowych oznaczania żelaza, dochodzi do wniosku, że większość ich nie daje dokładnych rezultatów i że nawet metody uznawane powszechnie za pewne i wiarogodne, związane są z licznymi błędami. Trzeba to zwłaszcza powiedzieć o oznaczaniu minimalnych ilości żelaza. Wśród metod, pozwalających wprost oznaczyć związki żelazowe, bez poprzedniej ich redukcji, jedna tylko metoda jodometryczna



Duflosa i Mokra, polegająca na reakcyi między chlorkiem żelazowym a jodkiem potasu i mianowaniu wydzielonego jodu tiosiarczanem sodu—aczkolwiek nieco uciążliwa—pozwala jednak osiągnąć, po zmodyfikowaniu i ulepszeniu jej przez Konincka i Nihoula (Rev. univ. d. ch. [5] 21, 58) zupełnie dokładne wyniki; o reszcie zaś metod trudno wyrazić się z uznaniem, gdyż są albo zbyt uciążliwe, albo niedokładne. Należą tu: metoda Freseniusa, stosująca chlorek cynawy, którego nadmiar mianuje się jodem, dalej sposób, podany przez Kl. Winklera, zalecający mianowanie soli żelazowych chlorkiem cynawym w obecności molibdenianu sodowego, jako wskaźnika, lub podobna do poprzedniej metoda Mahona, gdzie wskaźnikiem jest chlorek platynowy i rtęciowy. Do nielepszych rezultatów doprowadzają: sposób Landolta i Kremiera, polegający na odtlenianiu soli żelazowych tiosiarczanem sodu i mianowaniu jego nadmiaru jodem, lub Haswella mianowanie tiosiarczanem w obecności kwasu salicylowego jako wskaźnika.

Daleko częściej od poprzednich bywają stosowane w praktyce analitycznej metody oznaczania żelaza drogą mianowania soli żelazawych. Mianowanie nadmanganianem potasu daje tu bezwątpienia jaknajlepsze rezultaty, jeżeli tylko dany roztwór nie zawiera chlorowców i jeśli podczas poprzedniej redukcji nie wprowadziliśmy doń związków, któreby mogły wejść z nadmanganianem w reakcyę. Co dotyczy środków, stosowanych w razie obecności chlorowców, mających na celu usunięcie szkodliwego działania zwłaszcza kwasu solnego, jak siarczan manganawy, kwas fosforowy, to utrudniają one w znacznej mierze podczas mianowania uchwycenie kresu reakcyi, a nadto niezawsze okazują się skuteczne. Sam proces redukcji również wiąże się często z błędami. Tutaj autor opisuje obszernie związki do odtleniania używane, jak kwas siarkawy i jego sole, siarkowodór, cynk i miedź metaliczną. W razie użycia kwasu siarkawego niezbędny jest znaczny jego nadmiar, a następnie długo trwające gotowanie płynu, aby nadmiar usunąć, przyczem możliwość częściowego utlenienia soli żelazawych nie zdaje się zbyt przemawiać za tym środkiem. Znacznie lepszym wydaje się siarkowodór, jednak mętnienie płynu wskutek wydzielającej się siarki nie pozwala podczas mianowania dokładnie uchwycić końca reakcyi. Co dotyczy cynku, to nawet produkt sprzedawany w handlu, jako absolutnie czysty, nie jest wolny od żelaza i wobec tego stosowanie cynku do redukcji w razach, gdy chodzi o oznaczenie minimalnych ilości żelaza, może pociągać za sobą błędy dość znaczne. Najlepszym stosunkowo środkiem redukcyjnym jest miedź metaliczna, jednak i ten środek może w razie oznaczania małych ilości żelaza wpłynąć ujemnie na wynik. Powodem tego jest okoliczność, że roztwory redukowane miedzią, wymagają w razie mianowania stale pewnego nadmiaru nadmanganianu, aby zabarwienie czerwone pozostało trwałem; występująca mianowicie z końcem reakcyi między tlenkiem żelazawym, a nadmanganianem czerwona barwa utrzymuje się przez kilka sekund, poczem znika i potrzeba znowu dodać nieco nadmanganianu, aby ją utrwalić. Zjawisko to towarzyszy stale płynom odtlenianym miedzią, redukowaną czy to za pomocą alkoholu, czy w prądzie wodoru. Doświadczenia, jakie autor przeprowadził w celu wykrycia źródła tego zjawiska, utwierdzają go w przekonaniu, że specyjalnie w razie miedzi redukowanej alkoholem na nadmiar nadmanganianu wpływa częściowo powstający podczas redukcji acetylenek miedzi a wogóle obecne w roztworze ślady tlenku miedziawego i zawieszone, w postaci bardzo delikatnego pyłu, cząstki miedzi.



Ponieważ opisane powyżej środki nie pozwalają osiągnąć dokładnych rezultatów, Gintl proponuje użycie palladu, naładowanego wodorem, który pozwala odtlenić sole żelazowe w krótkim stosunkowo czasie. Ładowanie palladu wodorem można skutecznie albo elektrolitycznie zapomocą elementów Bunsena lub stosownej baterii akumulatorów, umieszczając w wodzie, zakwaszonej kwasem siarczanym, drut palladowy, jako katodę, a mając platynę za anodę, albo dogodniej przez żarzenie drutu palladowego, a nawet ogrzewanie go w 100° C. przez pół godziny w prądzie czystego wodoru.

Mając drut już naładowany, wkładamy go końcem spiralnym do kolbki, zawierającej dany roztwór, zakwaszony kwasem siarczanym, w ten sposób, aby zwoj zupełnie zanurzył się w płynie, a drugi koniec wystawał z szyjki, poczem zatykamy kolbkę wentylem Bunsena i ogrzewamy na kąpieli wodnej przez $1\frac{1}{2}$ godziny. Z upływem tego czasu redukcja jest ukończona i po ostygnięciu płynu i splókanu zwoju zwoju wodą można przystąpić do mianowania.

Wyniki tej metody są zupełnie zadawalające.

(Dr. W. H. Gintl.—Ztschr. f. angew. Chem. 1902, str. 398—402 i 424—434.)
St. G.

Oznaczanie tytanu.

Gustaw Becker zauważył, że ilościowe oznaczanie tytanu w augitach zawierających tlenki żelaza, glinu i tytanu, przedstawia pewne trudności, ponieważ kwas tytanowy przechodzi bardzo łatwo do osadów SiO_2 i $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$. W rozprawie swej („Zur Kenntniss des sesquioxyd- und titanhaltigen Augite“) podaje on dokładny sposób oznaczania ilościowego tego pierwiastku. Miałko sproszkowany minerał stapiamy z węglanem sodu i potasu i po rozpuszczeniu stopu w HCl , oraz utlenieniu FeO , strącamy SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 i Fe_2O_3 zapomocą NH_3 . Przemyty, wyprażony i zważony osad stapiamy z małą ilością węglanu sodu i potasu i do gorącego płynnego stopu dodajemy w nadmiarze kwaśnego siarczanu potasu, KHSO_4 , uprzednio możliwie odwodnionego. Prażenie zostaje przerwane wtedy, kiedy jeszcze wydziela się SO_3 . Stop, po ochłodzeniu tygielka silnym prądem powietrza, zalewa się zimną wodą; po 12 godzinach wszystko prócz SiO_2 , który jako mialki proszek osiada na dnie, przechodzi do roztworu. Filtrowanie skutecznia się przez sączek zwilżony HCl . Osad przemywamy początkowo zimną, później letnią, a na koniec gorącą wodą. SiO_2 w ten sposób oddzielony, łatwo się przemywa i jest zupełnie czysty. W przesączu zawierającym Ti , Fe i Al oddzielamy Ti od Fe i Al przez zobojętnianie na ciepło roztworu sodą i jednocześnie dodawanie roztworu SO_2 . Po półgodzinnym gotowaniu w przykrytej zlewce i odnawianiu ilości SO_2 dodajemy sody po kropki aż do słabo alkalicznej reakcji. Ilość SO_2 odnawiamy i po krótkim gotowaniu wlewamy pewien nadmiar rozcieńczonego H_2SO_4 , który strąca w zupełności TiO_2 . Odsączanie skutecznia się natychmiast przez podwójny sączek. Pierwsze krople przesączu muszą być powtórnie przesączone i dopiero wtedy przesącz jest przezroczysty; ponieważ i woda przemywająca początkowo przechodzi zmętniona, przeto przemywać najlepiej nad oddzielną zlewką dla zaoszczędzenia czasu. Osad przemywamy wodą gorącą, do której dodajemy cokolwiek H_2SO_4 i roztworu SO_2 . Przesącz po przegotowaniu nie powinien z H_2O_2 okazywać śladów tytanu. W ten sposób otrzymany kwas tytanowy przedstawia się jako delikatny, ścisły osad jasno-żółtego koloru,



który po prażeniu przechodzi w mniej lub więcej żółto-bronzowy. Czystość osadu tytanu probujemy przez stapianie z KHSO_4 i rozpuszczanie stopu w zimnej wodzie. Roztwór po dodaniu H_2O_2 zabarwia się charakterystycznym kolorem pomarańczowo-żółtym; roztwór nie powinien dawać reakcji na żelazo z żelazo- i żelazicyankiem potasu, ani też rodankiem amonu. Próby na Al: z siarczanem cezu—mikrochemiczna, jak również z NH_4Cl po nasyceniu NaHO roztwór nie powinien wykazywać nawet śladów Al.

Becker uważa za konieczne przykrywanie zlewki, w której odbywa się osadzanie Ti, w tym celu, aby atmosfera SO_2 nad płynem zapobiegała utlenianiu się FeSO_4 i aby żelazo pozostało w roztworze jako sól żelazawa. Przed odsączaniem zaleca się więc również z tych samych względów dodawanie roztworu SO_2 .

W przesączu po oddzieleniu Ti osadzamy amoniakiem Fe i Al po uprzednim utlenieniu żelaza. Osad Al_2O_3 i Fe_2O_3 ważymy i stapiamy z KHSO_4 ; Fe oznaczamy objętościowo, a Al z różnicy.

(G. Becker.—Thonind. Zeit. 1902, Nr 47.)

J. W.

O wykrywaniu kwasów tłuszczowych w wodach zanieczyszczonych.

Kwasy tłuszczowe, spotykane w wodach zanieczyszczonych mogą pochodzić z wód stojących, ze ścieków, z zanieczyszczeń fabrycznych, wreszcie z rozkładu substancji białkowych pod wpływem działalności bakterij anaerobijnych. Obecność kwasów tłuszczowych słusznie uważana jest za dowód zanieczyszczenia; pomimo to wykrywanie i oznaczanie ich nie było dotychczas przedmiotem badań.

Kwasy tłuszczowe znajdują się nieraz w wodzie w postaci związków z wapniem, magnezem, żelazem, a nawet z niemetalami, jak np. siarką. Sposób wydzielania ich z wody zasadza się na nierozpuszczalności soli barowych. Sole te albo destylujemy i w destylacie wymywamy kwasy tłuszczowe, albo przeprowadzamy w sole sodowe, z których kwasy wydzielamy zapomocą odpowiedniego rozpuszczalnika; pierwszy sposób, jako bardzo szybki i dostatecznie ścisły nadaje się do badania jakościowego, drugi odpowiedniejszy jest do badań ilościowych.

Do odmierzonej objętości wody (2—5 litrów) dodajemy 25 cm^3 na litr mieszaniny równych objętości nasyconego roztworu wodzianu baru i chlorku baru (1:5), po wymieszaniu i odstaniu w ciągu 2 godzin wydzielamy z płynu osad kłaczkowaty; płyn zlewamy, a osad przezywamy wodą destylowaną, aby wypłókać chlorek baru. W końcu otrzymujemy masę krystaliczną zabarwioną tlenkiem żelaza, złożoną z soli tłuszczowych baru, z siarczanu, węglanu i fosforanu baru, wapnia, magnezu i z tlenku żelaza. Dalej można postępować według dwu sposobów:

1-o. Osad przeżyty wprowadzamy do kolbki z dziesięciokrotną objętością wody, zakwaszamy silnie kw. siarczanym i fosforowym. Destylujemy w próżni z dopływem powietrza, który powinien być dostateczny, aby porwać ze sobą pary kwasów tłuszczowych i utrzymać osad w zawieszeniu. Po odjęciu jednej czwartej pierwotnej objętości, destylację przerywamy, ochładzamy i wpuszczamy powietrze; poczem powtórnie oddestylowujemy taką samą



porcję. Dwie te destylacje zwykle są dostateczne do usunięcia kw. tłuszczowych. Dla przekonania się zresztą o tem, do jednej części destylatu dodajemy kroplę zasadowego octanu ołowiu; czysta woda zachowują się przytem jak destylowana, t. j. nie dają osadu ani zmętnienia; zanieczyszczone dają męty lub osad rozpuszczalny w kw. octowym. Octanu ołowiu należy dodawać ostrożnie gdyż osad rozpusza się w nadmiarze. Ten sam rezultat otrzymujemy z amoniakalnym chlorkiem baru.

Drugą część płynu ekstrahujemy chloroformem lub eterem; po odparowaniu rozpuszczalnika pozostaje masa krystaliczna.

2-o. Osad barytowy ogrzewamy w zlewce z podwójną objętością roztworu węglańu sodu (1:5) na kąpieli wodnej, często mieszając; osad odbarwia się i część żelaza przechodzi do roztworu z kwasami tłuszczowymi; po godzinnem ogrzewaniu płyn zlewamy na mały filtr, a osad powtórnie traktujemy w powyższy sposób węglanem rozcieńczonym równą objętością wody. Obadwa filtry, związane razem, zobojetniamy i zakwaszamy silnie kw. fosforowym, poczem ekstrahujemy czystym chloroformem. Po oddzieleniu i odparowaniu rozpuszczalnika, pozostałość rozpuszczamy ponownie w możliwie małej jego ilości, wyparowujemy na starowanym szkiełku zegarkowym i ważymy. Pozostałość jest krystaliczna, składa się głównie z igiełek o punkcie topliwości między 40—60°, w temp. 100° część ich ulatnia się.

Zawartość kwasów tłuszczowych w wodzie wobec innych jednakowych warunków zależy od rozcieńczenia; pod tym względem najczystsza jest woda na wiosnę, a najbardziej zanieczyszczoną w zimie i w czasie suszu.

Kwasy tłuszczowe nie są szkodliwe same przez się, jeżeli zawartość ich zbliża się do 1 mg na litr. W razie większej zawartości woda nie daje już reakcji wody czystej (z paradwuzobenzolem lub fioletem krystalicznym); w zimie kwasy nie wpływają silnie na własności wody, natomiast w lecie pod wpływem bakterij powstają w wodach takich związki siarkowe organiczne lub metaliczne.

(H. Causse.—Bull. d. Soc. Chim. de Paris. XXVII str. 343—346).

S. J.

Wykrywanie alkoholu w chloroformie.

Według metody oficjalnej farmakopei francuskiej w celu wykrycia alkoholu w chloroformie parę cm^3 jego kłócimy 1—2 minuty w zakorkowanym cylindrze z paru kryształami nitrosiarczku żelaza. W razie obecności alkoholu występuje mniej lub więcej silne zabarwienie brunatne, gdy czysty chloroform nie zmienia się i pozostaje całkiem przezroczysty.

B. J.

TREŚĆ: Przegląd literatury chemicznej przez A., B., M. C., L. E., S. G., igb., B. J., S. N., W. T. i A. C., J. W.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Дозволено Цензурою. Варшава, 23 Мая 1902 г

Warszawskie Akc. T-wo Artystyczno-Wydawnicze

