

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 10.

8 marca (23 lutego) 1905 r.

Rok V

Złoże rud miedzianych w Miedziance pod Chęcinami.

Przez dr. Stanisława Łaszczyńskiego.

Przed dwoma laty umieściłem w „Chemiku Polskim“ (Nr 3, 1902 roku) krótką wiadomość o charakterze kieleckich rud miedzianych i o sposobie, którego miałem zamiar użyć do przerabiania tychże rud drogą mokrą.

Wyraziłem wówczas przekonanie, że same górne poziomy dewońskich marmurów zawierają dostateczne zapasy rudy dla rozpoczęcia przemysłu miedzianego „nie mówiąc wcale o prawdopodobnych bogactwach w poziomach dolnych, które nigdy dotąd nie były jeszcze badane“. Przypuszczenie to sprawdziło się istotnie dzięki usilnej kilkoletniej pracy w kopalni Miedziankowskiej i to w sposób, przewyższający najśmielsze nadzieje.

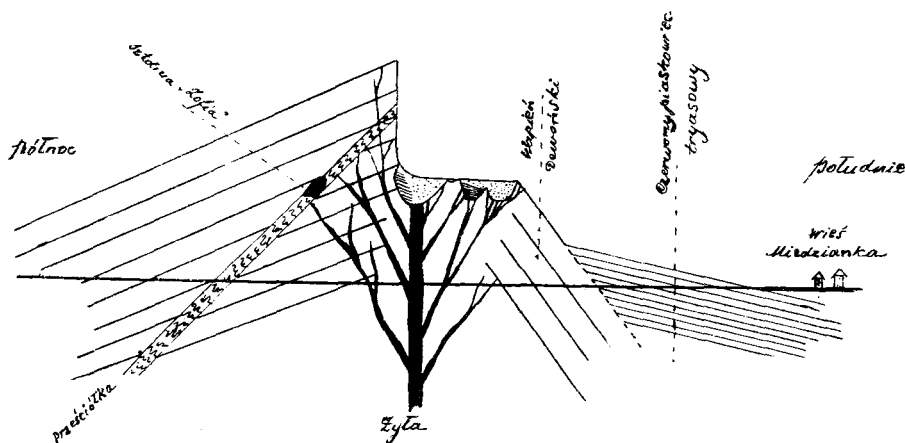
Przedewszystkiem ustalono niezbiecie fakt, że złoże Miedziankowskie ma charakter „żyły“, a mianowicie t. zw. żyły złożonej (zusammengesetzter Gang, filon complexe). Jest to jak dotąd jedyne znane złoże o tym charakterze w Królestwie Polskiem. Żyła ta rozciąga się na długości około 2 km z Płn. Zachodu na Płd. Wschód, t. j. stosuje się ściśle do ogólnego kierunku fałd tektonicznych formacyj paleozoicznych w kieleckiem. Upad jej jest pionowy; szerokość strefy rudonośnej wynosi kilkanaście do kilkadziesiątu metrów, a w północno-zachodnim końcu przekracza 150 m. Skała otaczająca żyłę jestto śródkowo-dewoński wapień koralowy. Ławice jego mają grubość około 4 m, stąd więc tylko w głębokich odkrywkach uwarstwienie można rozpoznać. Upad warstw dwustronny, t. j. ku północy pod kątem 30—40°, a ku południowi pod kątem 50—60°. Orograficznie Miedzianka przedstawia się jako pasmo wzgórz skalistych, dochodzących do wysokości 400 m n. p. m. Trzy niższe wzgórza noszą nazwę „Sów“, z oznaczeniem „duża Sowa, mała Sowa, Gajosowa Sowa“, czwarte wyższe i rozleglejsze, którego zębate wierzchołki panują nad całą okolicą zowie się „Wielką Górą“. Budowa wewnętrzna jest zupełnie jednakowa na całej długości pasma; najlepiej widać ją w Wielkiej Górze. Stok północny jest łagodny, równy, pokryty vegetacją; stok południowy zaś



Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

upada stromo, prawie pionowo, jako naga skała przeszło 50 m w dół. U stóp tej stromej skalistej ściany wzdłuż całej jej rozciągłości zalega strefa rudonośna w postaci szerokiej platformy, usianej nieprzeliczoną ilością lejkowatych dołów i spadlisk—śladów dawnej działalności górniczej. Widzimy tu przeważnie ily czerwone i rozrzucone wśród nich luźne bryły czerwonego piaskowca tryasowego; tu i owdzie wszakże występuje wysepka wapienia dewońskiego. Idąc jeszcze bardziej ku południowi dochodzimy do brzegu platformy, która nagle upada w dół dość stromo, a urwisty stok tworzy znów wyłącznie wapień dewoński. Wysokość tego spadku wynosi kilkanaście metrów, a byłaby znacznie większa, gdyby nie była zakryta pokładem czerwonego piaskowca tryasowego, który tutaj u stóp góry panuje niepodzielnie. Odtąd na południe nigdzie skała dewońska już nie występuje; przeciwnie o pół kilometra dalej ku południowi wapień muszlowy zachodzi na pstry piaskowiec, a jeszcze o kilometr wszystko zakrywa formacja jurajska.

Jest więc faktem stwierdzonym, że tutaj pokład dewonu kieleckiego zapada nagle w znaczną głębokość, aby się wynurzyć dopiero nad granicą Gali-



cyi. Stromy, wysoki brzeg północny oznacza linię pęknięcia, połączonego z zapadnięciem w głąb, a więc uskoku; pas rudonośny rozciąga się po linii uskoku. Świadczy o tem sam wygląd zewnętrzny powierzchni góry w tem miejscu. Pod niwelującą wszystką warstwą ily i piaskowca, dochodzącą na wspomnianej platformie kilku, a nawet kilkunastu metrów grubości, napotkano w robotach odkrywkowych skałę dewońską niesłychanie połamaną i nastroszoną, jakby spiętrzone kry lodu na rzece, pełną głębokich szczelin, zagłębień i jaskiń, poprzerynaną głębokimi zatokami, korytami i przerosłą we wszystkich kierunkach odpryskami rud miedzianych. Przytem okazało się, że brzeg południowy platformy upada nie tylko ku południowi, ale i do wewnątrz, ku platformie, jak to uwidoczniło na rysunku. Po zupełnem obnażeniu platformy zamieni się ona zatem w rodzaj wgłębionego koryta rudonośnego



pomiędzy północnym a południowym stokiem góry; w obecnej chwili prowadzi się właśnie roboty odkrywkowe w tym celu.

Za przyczynę powstania uskoku w pokładzie dewońskim uważać trzeba pęknięcie antyklinali; dowodzą tego typowe dla tego rodzaju zjawisk utwory, t. zw. „Ruscheln“, w Miedziance „prześciółki“. Są to całe strefy skały roz-tartej i pokruszonej w kształcie zaokrąglonych obłamków wapienia wśród gli-niastej ciemno zabarwionej masy; szerokość ich wynosi kilka do kilkunastu metrów; przerzniete są wielką ilością gładkich i wyszlifowanych płaszczyzn przesunięcia, zachodzących jak kliny jedno na drugie. Zawierają nieraz śla-dy rudy, jeśli w sąsiedztwie znajdują się odpryski żylne. Upad ich jest albo pionowy, albo do pionowego zbliżony. W takiej wielkiej „prześciółce“ ze śla-dami rudy wybita została dawna sztolnia „Zofia“ przez austriaków, którzy ją mylnie poczytali za żyłę lub pokład rudonośny; ten sam błąd popełnili Staszyc i Pusch. Dopiero dzisiejsze roboty natrafiły na ślad odprysków, którym prze-ściółka zawdzięcza swą zawartość rudy, wobec czego sztolnia „Zofia“ stała się nader ważną robotą przygotowawczą.

Te gliniaste „prześciółki“, daleko miększe od skały otaczającej, dawnym górnikom z epoki Jagiellońskiej dawały pożądane punkty zaczepienia i spo-sobność dostania się pod ziemię. W poziomach górnych aż do głębokości 30 m znajdujemy w sąsiedztwie prześciółek lub w nich samych cały system jaskiń naturalnych, bądź zupełnie pustych, bądź gliną wypełnionych. Górnictwo dawne polskie, nie mając do pomocy materiałów wybuchowych, musiało trzy-mać się w obrębie tych utworów i rozprowadzać prawdziwie krecim sposobem swój labirynt ciasnych i krętych chodniczków za miększą skałą lub szczeliną, bez żadnego planu i regularności.

Od sztolni austriackiej „Teresy“ otwarty jest dostęp aż do 5-ciu kon-dygnacji tych robót polskich, z których 3 piętra leżą powyżej, a 2 poniżej poziomu „Teresy“, sięgając w głąb, aż do 40 m głębokości absolutnej.

Wspomniałem powyżej, że w poziomach dotąd znanych t. j. aż do głębo-kości 70m żyła ma charakter złożony, t. j. składa się z wielkiej ilości odprysków żylnych, „Gangtrümer“, które przerzynają pewną strefę skały dewońskiej we wszystkich kierunkach. Najgłówniejsze z nich wszakże ciągną się równole-gle z ogólnym kierunkiem pasa rudonośnego. Takie „rozbiecie się“ żyły jest zjawiskiem znanem w geologii. Skały pierwotne lub wybuchowe, których masy nie mają żadnego kierunku łupliwości ani uwarstwienia, pękają podczas ruchów górotwórczych najczęściej w formie jednej lub niewielu szerokich, ści-słe ograniczonych szczelin, zachowujących ten charakter, aż na powierzchni; przeciwnie w skałach uwarstwionych ciśnienie może się rozłożyć na wielką ilość składowych, zwłaszcza gdy warstwy górne mają możność przesunięcia się w kierunku płaszczyzn uławicenia. Jest jednak możliwem, a nawet bardzo prawdopodobnem, że w dużej głębi, pod ciśnieniem, skała osadowa będzie się zachowywała jakby była jednolitą i podobną do skał pierwotnych. Wyraźnie wskazują to w Miedziance zwłaszcza roboty w sztolni „Zofii“; liczna sieć ży-



łek z górnych poziomów schodzi się w dół do kilku grubszych odprysków, jak gałęzie drzewa do głównych konarów; te zaś znów prowadzą wszystkie w kierunku głównego koryta żylnego.

Rozróżniamy w Miedziance 3 gatunki odprysków. Pierwszy, najlepiej zbadany, tworzy system rudonośny „Zofii”. Są to pionowe szczeliny w twardej dewońskim marmurze, ciągnące się na rozciągłości kilkudziesięciu metrów; początek biorą, jak wskazuje ich kierunek, od głównego koryta żyły, od którego odbijają się pod różnymi kątami; między sobą wszakże są mniej więcej równoległe. Znajdują się one pod północnym brzegiem góry, nie przechodząc jednak na północ poza projekcję szczytów (p. rycinę). Boki takiego odprysku tworzy jednolity, twardy wapień dewoński jasnoszarego koloru; powierzchnia jego tam gdzie się styka z rudą pokryta jest cienką warstwą miękkiego marglu, w który częściowo ruda jest wprysnięta. W tym marglu leży właściwe jądro odprysku: płaskie bryły rudy; leżą one zupełnie luźno, tak że je palcami ze szczeliny żylny można wyjmować. Jako jedyny gatunek rudy występuje tu błyszcz miedziany, Cu_2S , bez żadnej domieszki innych kruszców. Zazwyczaj jest on mocno zwietrzały, po wierzchu i na złomie malachitem i kryształkami lazurytu okryty; sama masa błyszczu jest czarna, a w niej rozsiane metalicznie błyszczące cząsteczki rudy niezwietrzałej. Zwietrzenie błyszczu przypisać należy wodzie atmosferycznej cieknącej szczelinami w dół, jak też ze szczelin rudnych zawsze sączy się wilgoć. Wskutek utlenienia błyszczu powstał oczywiście siarczan miedzi, który reagując z otaczającą skałą wytworzył węglany miedzi i rozpuszczalny gips. Margiel gliniasty, otaczający rudę, jest produktem pogryzienia skały przez kwas siarczany.

W niektórych miejscach, gdzie szczelina rudonośna zwężyła się tak bardzo, że tylko ślad jej w postaci „fory” pozostał, rudy, leżące poniżej, zostały ochronione od działania opadów atmosferycznych; w takich miejscach tworzy wypełnienie szczeliny jasno szary błyszcz miedziany z połyskiem metalicznym i bez najmniejszych śladów zwietrzenia; wypełnia on najciślej szczelinę, tworząc jedną całość z otaczającą skałą. Czasem towarzyszy mu kalcyt, często jednak błyszcz leży w samym litym marmurze, nawet bez śladu widocznego, którego doń się dostał.

Wynika z tego niezbiecie, że błyszcz jest pierwotną formą, a węglany utworzyły się dopiero przez jego utlenienie. Następnie można wnioskować, że w szczeliny wapienia dostał się on pod nader silnem ciśnieniem, a wreszcie, że dostał się odrazu w formie siarczku a nie utworzył się przez jakąś późniejszą reakcję. Zauważyć trzeba, że rudy Miedziankowskie cechuje brak absolutny struktury, czy to krystalicznej, czy też wstęgowej lub koncentrycznej.

Przemawia to przeciw powstaniu ich powolnemu z nader rozcieńczonych roztworów sposobem nacieku, a raczej świadczy o stosunkowo szybkim wytrąśnięciu w postaci gotowych już szlamów Cu_2S . Siarczek miedziany powstaje np. według Becka przez działanie roztworu siarczanu miedzi na piryt miedziany; reakcja ta lub podobna mogła się odbyć w głębi ziemi, na zetknię-



ciu się wapienia dewońskiego ze skałą jakąś pierwotną lub wybuchową—złożem pierwotnem miedzi. Na wierzchu nie odbywały się zapewne, bo marmur jest absolutnie niezmieniony i nie okazuje żadnych śladów tak silnych reakcyj, któreby bezwarunkowo na powierzchni wapienia zostawić musiały znak swego działania.

Ruda ze sztolni Zofii, jako mocno zwietrzała, ma średnio 57% miedzi; zaś ruda drobna, odbita ze ścian odprysku, zmieszana z marglem i kalcytem — 16% Cu. Szerokość szczeliny żyłnej waha się od jednego do kilkunastu cali; gniazda, t. j. większe rozszerzenia się żyły, zawierają do tysiąca i więcej funtów zbitej rudy. Mineralem towarzyszącym jest tylko kalcyt i to bardzo podrzędnie; zwykle prócz marglu ruda jest jedynem wypełnieniem szczeliny.

Podobne do opisanych są odpryski, których gęsta sieć rozciąga się wzdłuż platformy południowej. Mimo, że wychodzą one tutaj nie na sam wierzch, są daleko mniej zwietrzałe od poprzedzających, gdyż warstwa kilkumetrowa iłu, zakrywająca skałę, ochroniła je od wpływu atmosferyliów. Ruda jest tutaj twarda, zbita, o metalicznym szarym połysku; siedzi mocno w wapieniu, nie przegrodzona marglem. Bryły wagi kilkudziesięciu funtów są zwykłą rzeczą; w głębokości 6 m od powierzchni znaleziono blok czystego błyszczu miedzianego wagi 400 funtów; jednak nie można go było w całości wydobyć, bo spękał po strzale dynamitowym. Analiza tej rudy, wykonana w petersburskiem laboratorium ministerjum skarbu, wykazała 68,52% Cu i 45 g srebra w tonie rudy (16,25 doli w pudzie).

Inna analiza, robiona w Wiedniu ze specjalnie czystego kawałka rudy, dała 71,89% Cu.

Co dotyczy zawartości srebra, to jest ona bardzo mała i nie zgadza się pod tym względem z dawniejszymi autorami. Lustracya Starostwa Chęcińskiego z r. 1569 powiada: „W tej górze (Miedziance) kruszec miedziany bardzo dobry, srebra ma nie mało“. Carosi w rudzie z Miedzianej Góry znalazł 300 g Ag w tonie (1 łut na 100 funtów rudy). Staszyc potwierdza to: „ruda miedziana pospolicie daje do 50 i więcej funtów ze sta; nadto jeden łut lub dwa srebra“. Nie mamy jednak powodu nie wierzyć słowom dawnych autorów, zwykle bardzo ścisłych i sumiennych. Zwykłą to jest rzeczą w złożach żylnych, że zawartość metali szlachetnych w rudzie zmienia się bardzo, zależnie od poziomu i położenia, a jeszcze więcej zależy ona od towarzyszącego rudom łoża. Do analizy na srebro posłużyła ruda błyszczowa z samego wierzchu; łożem towarzyszącem był kalcyt żółtawy z domieszką żelaza. Ruda z większej głębi na srebro nie była badana. Również nie był jeszcze badany niedawno odkryty trzeci gatunek odprysków, gdzie miedzi towarzyszy łożo kwarcowe.

Odkrycie tych odprysków jest najświeższej daty i stąd jeszcze dokładnego opisu dziś dać nie można. Zdaje się jednak nie ulegać wątpliwości, że tu właśnie natrafiono na główną głębinową szczelinę rudonośną, której inne odpryski są apofyzami. Świadczy za tem sam kwarc, typowy kwarc żylny, dziurkowany i jakby pogryziony, wąskim stosunkowo pasem pośród wapieni zale-



gający; świadczy położenie u samych stóp północnego stoku; wreszcie obfitość i bogactwo brył zbitej rudy, rozsianych wśród kwarcowego łóża. Kwarc ten jest często impregnowany w masie pirytem miedziowym i na niebiesko lub zielono zabarwiony.

Piryt miedziowy, lazuryt i malachit mają w Miedziance całkiem podrzędne znaczenie. Węglały miedzi są oczywiście produktem zwietrzenia błyszczu; co zaś do chalkopirytu, ten znajduje się w postaci drobnych kryształków w kalcycie w sąsiedztwie szczelin gliniasto-żelazistych. Nigdy nie znaleziono większych jego skupień, a największa bryłka chalkopirytu nie ważyła i funta.

Co dotyczy malachitu, to dotąd nie wydobyto ani kawałka tego minerału ze strukturą nerkową, tak pospolitą na Uralu, co również świadczy, że rudy nie powstały przez powolne naciekanie. Natomiast dość często spotyka się malachit włóknisty z pięknym połyskiem atlasowym po szlifowaniu — acz w niewielkich bryłkach.

Wreszcie wspomnieć trzeba o szpacie barytowym, BaSO_4 , który również towarzyszy rudom miedziowym; ten wszakże jest na Miedziance bardzo rzadki i znajduje się przeważnie tylko po wierzchu. Natomiast wielkie ilości tego minerału towarzyszą chęcińskim rudom ołowiu. W bezpośrednim sąsiedztwie Miedzianki od północy znajduje się góra Ołowianka, utworzona przez warstwy górnego dewonu — a zatem młodsze niż miedziankowskie. Góra ta, podobnie jak Miedzianka, zbudowana stromo ku południowi, urywająca się, przerżnięta jest odpryskami czystego błyszczu ołowianego PbS , któremu towarzyszy wspomniany powyżej szpat ciężki.

Eksplatacja tej żyły ołowianej obecnie jeszcze podjęta nie została, jest atoli w programie. W każdym razie tak bliskie (pół kilometra) sąsiedztwo dwu żył, z których jedna zawiera czysty kruszec miedziowy, druga czysty galenit bez najmniejszych śladów miedzi, jest osobliwością geologiczną i jednym dowodem więcej, że oba złoża kruszczowe muszą mieć swoje odrębne ogniska głębinowe, powstałe być może w różnych epokach geologicznych.

Eksplatacja żył kruszczowych kieleckich nigdy dotąd jeszcze nie była prowadzona na racjonalnych podstawach. Górnicy za czasów Jagiellońskich pracowali bez środków wybuchowych; wznowienie z epoki Stanisława Augusta i Staszycy nie wyszło poza roboty eksploracyjne i w niczem się nie przyczyniło do zbadania charakteru tych złóż; najnowsi wprost z uśmiechem niedowierzania przyjmowali twierdzenie, że można przywrócić dawną świetność tym kopalniom. Tymczasem z przykładu Miedzianki okazuje się dowodnie, że bogactwa kruszczowe nasze są wprost nietknięte! Z punktu widzenia geologicznego jest prawie pewne, że wszystkie inne wychodnie rud miedziowych i ołowianych w okolicy Kielc będą miały charakter żyłny, analogiczny z Miedzianką.

Zygmunt Gloger, mówiąc o „złotej“ Jagiellońskiej epoce, tak się wyraża: „Był to okres wygórowanych nadziei górniczych. Cała Małopolska sądziła że stąpa po ołowiu, miedzi i srebro“. Czy były to nadzieje „wygórowane“?



Historia podaje, że kwitnący stan górnictwa i produkcja jego odpowiadały tym nadziejom. Z powyższego opisu Miedzianki wynika, że nadzieje te w tym przynajmniej miejscu nie zawiodły, co wkrótce niezbicie stwierdzi podjęta na obszerną skalę eksploatacja. Bliższe szczegóły o przerobie rud Miedziankowych metodą elektryczną według własnych patentów podam w jednym z najbliższych zeszytów „Chemika Polskiego“.

Oznaczanie kwasu siarczanego.

I.

Ze względu na ważne znaczenie, jakie kwas siarczany i jego sole mają w chemii, a zwłaszcza w technice chemicznej, kwestya oznaczania SO_3 (lub jak chcą niektórzy — jonu SO_4) posiada znaczenie pierwszorzędne.

Jeżeli mamy do czynienia z wolnym kwasem siarczanym, to zadanie powyższe rozwiązuje się nader łatwo; mianowanie bowiem roztworem wodzianu sodowego, z użyciem oranżu metylowego, jako wskaźnika, przedstawia metodę zarówno bardzo prostą, jak i bardzo dokładną.

Zupełnie inaczej ma się rzecz jednak, gdy chodzi o oznaczenie SO_3 w siarczanach, gdyż wówczas wchodzi w grę przede wszystkim zasada, związane z bezwodnikiem kw. siarczanego, a następnie inne ciała, towarzyszące siarczanom. Najdawniejszą i zarazem najbardziej rozpowszechnioną metodą, stosowaną w takich przypadkach, jest oznaczanie kwasu siarczanego w postaci BaSO_4 ; osad ten, prawie nierozpuszczalny w wodzie, strącamy chlorkiem baru z roztworu siarczanów, zakwaszonego kwasem solnym. Sama ta metoda posiada, jak wiadomo, dwie wady ¹⁾: 1) siarczan baru adsorbuje chlorek baru i wskutek tego nie daje się całkowicie oczyścić przez przemywanie; 2) siarczan baru jest nieco rozpuszczalny w płynie słabo kwaśnym.

Inne trudności powstają, gdy w roztworze siarczanów znajdują się azotany, sole amonu i inne, wpływające na rozpuszczalność BaSO_4 ; ciała te dają się jednak stosunkowo łatwo usunąć. Obecność żelaza nastręcza znowu specjalne trudności, na które tem większą należy zwrócić uwagę, że właśnie w analizie głównego źródła kwasu siarczanego — pirytu, mamy do czynienia z roztworami, zawierającymi jednocześnie siarczany i sole żelaza. Gdybyśmy poprostu z takiego roztworu chcieli strącić BaSO_4 , to w osadzie znajdowałby się siarczan żelazowo-barowy, który podczas żarzenia wydzielą część SO_3 . Ogólnie używana metoda Lungego oznaczania siarki w pirytach pokonywa tę trudność, uwalniając przede wszystkim roztwór od żelaza. Aby w trakcie strącania $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ uniknąć powstawania i przechodzenia do osadu trudno rozpuszczalnego zasadowego siarczanu żelaza, Lunge radzi stosować się do szeregu podanych przez siebie wskazówek (patrz dalej).

Przeciwno zasadzie strącania kwasu siarczanego, jako BaSO_4 , zwłaszcza w obecności żelaza, wystąpił, jak wiadomo, R. Silberberger, proponując własną metodę, polegającą na oznaczaniu SO_3 w postaci SrSO_4 ²⁾. Zarzuty Silberbergera i wogóle cały początek jego polemiki z Lungem znany jest czytelnikom „Chemika“ z treściwego sprawozdania p. Majewskiego ³⁾. Pragnąłbym naszkicować tutaj dalszy ciąg tego ciekawego sporu, interesującego zarówno uczonych, jak i przemysłowców.

¹⁾ Por. I. Majewski, Chemik Polski IV, 28, 546 i nast. ²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 1903, str. 2755; Chem. Pol. III, str. 1121. ³⁾ Chem. Pol. I, str. 547.



Lunge w wyczerpującym artykule (Ztsch. f. angew. Chemie, 1904, № 27 i 28) dowiódł przedewszystkiem, że jego własna metoda daje rezultaty wystarczająco dokładne, jeżeli w analizie trzymać się będziemy ściśle jego wskazówek. Następnie zaś wykazał, nie szczędząc przeciwnikowi bardzo ostrych zwrotów, że metoda Silberbergera posiada liczne wady i wskutek tego nie nadaje się do oznaczania kw. siarczanego wogóle, zwłaszcza zaś do analizy piryków.

Jak wiadomo, na ostatnim kongresie chemii stosowanej utworzona została specjalna komisja pod przewodnictwem Lungego dla wypróbowania i porównania metod badania piryków. Otóż, o ile z dotychczasowych sprawozdań sędzić można, inni członkowie komisji doszli do zupełnie jednakowych z Lungem wniosków¹⁾. Rezultaty doświadczeń praktycznych, wykonanych z obudwiema metodami, przedstawić można w sposób następujący.

A. Metoda Lungego.

1) Wbrew twierdzeniu Silberbergera, z osadu wodzianu żelazowego udaje się wymyc całkowitą ilość siarczanów, jeśli tylko zachowamy wskazane przez Lungego szczegóły postępowania²⁾. A więc do roztworu, z którego chcemy strącić żelazo, należy dodać na zimno nadmiaru amoniaku i następnie ogrzewać 10—15 minut, dochodząc przytem do temperatury 60—70°; plyn po tej operacji powinien zachować jeszcze zupełnie wyraźny zapach amoniaku. W tych warunkach unikamy zupełnie tworzenia się zasadowego siarczanu żelazowego³⁾. Przesączać należy na gorąco, jak również przemywać wodą gorącą, starannie wzruszając osad. W razie pewnej wprawy z łatwością osiąga się osady $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, wolne od siarczanów⁴⁾. Jeżeli się nie ma pewności, że tak jest w istocie, to nie należy zaniedbać zbadania osadu⁵⁾, z którego, po rozpuszczeniu, można ponownie strącić BaSO_4 .

2) Błędy, wynikające z adsorpcji chlorku baru przez siarczan tegoż, jak również z rozpuszczalności BaSO_4 , są poszczególnie bardzo niewielkie⁶⁾ i leżą w granicach koniecznych niedokładności analitycznych; przytem błędy te, działając w dwu przeciwnych kierunkach, znoszą się częściowo, a czasami całkowicie. Zresztą, w razie potrzeby, można oznaczyć BaCl_2 , zatrzymany w osadzie BaSO_4 , jak również można wydobyć całkowitą ilość BaSO_4 z przesączu. Jest to jednak, jak sędzić można z poprzedniego, zupełnie zbyteczne.

Tak więc zarzut „nienaukowości“, wygłoszony przez Silberbergera pod adresem metody Lungego, jako opierającej się na kompensowaniu się błędów, jest zarzutem papierowym. Niema metod absolutnie ścisłych, tak jak niema związków absolutnie nierozpuszczalnych; wszystkie nasze metody analityczne rozdzielania i oznaczania ciał zbliżają się tylko w większym lub mniejszym stopniu do prawdy bezwzględnej.

B. Metoda Silberbergera.

1) Alkohol, którym przemywa się siarczan strontu, przechodzi zawsze mętny przez sączek (zawiera SrSO_4).

2) Odsączanie trwa nadzwyczaj długo.

¹⁾ Lunge, Ztsch. f. angew. Ch. 1904, № 33; Knorre, Ch. Ind. 1905, № 1. ²⁾ Porównaj Lunge, Chem. Techn. Unt. Met., wyd. V, t. I, str. 273—276; Taschenbuch f. Sodafabr. wyd. III, str. 140; Ztsch. f. ang. Chem. 1904, № 27, str. 916; również Knorre, Chem. Ind. 1905, № 1, str. 4. ³⁾ Potwierdza to Treadwell w Kurz. Lehrb. d. anal. Chem., wyd. II, t. 2, str. 244. ⁴⁾ Mogę to potwierdzić z własnego doświadczenia; dodać tylko muszę, że na dokładne wymycie używam więcej wody, niż Lunge na to przeznaczą. Gdy bowiem L. pisze, że (biorąc do analizy 0,5 g piryty) przesącz od $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$ razem z wodą, użytą do przemycia, nie powinien przenosić 300 cm^3 , u mnie objętość plynu wynosi 500—600 cm^3 . Objętość tę należy potem wyparować do 300 cm^3 ; nie sądzę wszakże, aby to było tak uciążliwe, jak twierdzi p. Majewski (Chemic Polski IV, № 28, str. 547). ⁵⁾ Majewski, Loc. cit. ⁶⁾ W normalnych warunkach strącania, t. j. jeżeli roztwór siarczanów jest tylko słabo kwaśny, i jeżeli strącamy podczas wrzenia niewielkim tylko nadmiarem BaCl_2 .



3) Powstający podczas zwęglania sączka SrS z trudnością tylko, po długotrwałym żarzeniu (do 10 godzin), zamienia się w SrSO_4 .

4) W obecności żelaza osad SrSO_4 zawsze zawiera żelazo, i to nie jako ślady, ale jako ilości, dające się oznaczyć (Fe_2O_3 do 0,43% osadu SrSO_4).

5) Znaczne zużywanie alkoholu (około 500 cm^3 alkoholu 95% do jednej analizy piryty) sprawia, że metoda ta jest zbyt kosztowna, aby ją można stosować w laboratoriach technicznych.

Z powyższego widać, że jeżeli metoda Silberbergera daje czasami odpowiadające rzeczywistości rezultaty, wynika to z przypadkowego kompensowania się grubych błędów (p. p. 1, 3 i 4). Fakt, że razem z SrSO_4 strącają się związki żelaza, niedające się w żaden sposób z osadu usunąć, jest przyczyną, że Silberberger, analizując swoją metodą piryty, znajdował w nich zawsze daleko więcej siarki, niż wówczas, gdy stosował metodę Lungego.

(Dok. nast.).

E. Trepka.

Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

Opracowane przez J. Bieleckiego i K. Jabczyńskiego.

Ługowanie miedzi z rud zapomocą amoniaku.

Tlenki miedzi rozpuszczają się w amoniaku; na tem oparty jest sposób ługowania rud miedzianych amoniakiem; aby sposób uczynić bardziej ekonomicznym, patent radzi w amoniaku rozpuścić nieco cyanku amonu, który wyciąga jednocześnie metale szlachetne, jak złoto, srebro zawarte w rudzie. Podczas ługowania przez rezerwoary z rudą i płynem wytrawiającym przepuszcza się powietrze, tlen bowiem jest niezbędnym czynnikiem w procesie rozpuszczania złota lub srebra.

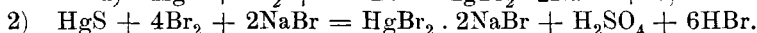
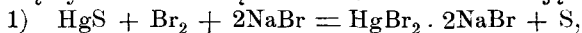
Przedmiot patentu. Sposób ługowania tlenku miedzi z rud zapomocą amoniaku i przepuszczania powietrza tem się wyróżnia, że do amoniaku dodaje się cyanku amonu, celem jednoczesnego rozpuszczenia metali szlachetnych.

(Pat. ros. 9253, 7/I-03—31/VIII-04. W. Szewelin i J. Nikołajew w Moskwie).

Wydobywanie rtęci na drodze elektrolitycznej.

Materyały, zawierające rtęć (np. cynober i t. p.), wytrawia się roztworem chlorowca, np. bromu w NaBr , następnie z roztworu strąca żelazo węglanem wapnia, o ile go już przedtem materyał wytrawiany nie zawierał, poczem nadmiar chlorowca usuwa się małą ilością świeżej rudy rtęciowej i wreszcie roztwór podaje elektrolizie z zastosowaniem przepony. W roli płynu anodowego występuje pozbawiony rtęci roztwór NaBr , w którym zbiera się brom.

Reakcyę pomiędzy siarczkiem rtęci a bromem odzwierciadlają równania:



Reakcyę drugą zachodzi w razie podwyższenia temperatury; używając bromu korzystnie jest mieszaninę ochładzać lub powoli dodawać roztworu bromowego.

W razie użycia chloru przeważa reakcyę 2.

Przedmiot patentu. Sposób wydobywania rtęci z materyałów ją zawierających, na drodze elektrolizy i zapomocą chlorowców, tem się odznacza, że do wytra-



wiania materiału stosuje się roztwór, uwolniony od rtęci w przestrzeni katodowej i następnie nasycony chlorowcem w przestrzeni anodowej.

(Pat. ross. 9234, 18/XII-02—31/VIII-04. Tow. Akc. Siemens i Halske w Berlinie).

PATENTY ZAGRANICZNE.

Oczyszczanie tantalu.

Tantal metaliczny, otrzymany np. przez redukcję sodem, zawiera zawsze nie-metaliczne części, w szczególności nie zupełnie zredukowane tlenki. Można go od nich uwolnić przez ogrzewanie w piecu elektrycznym, po wypełnieniu pewnych warunków, w których połączenia te tlenowe się ulatniają. Ogrzewanie uskutecznia się najlepiej w próżni, a łuk elektryczny może być wywołany tylko między elektrodami metalicznymi, gdyż przez użycie, np. węgla utworzyłby się od razu węgiel tantalu. Najlepiej nadają się elektrody z tantalu w postaci sztabek prasowanych lub w postaci warstwy, pokrywającej wewnętrzne ściany tyglów z magnezyi lub tlenku torowego. W ten sposób sporządza się anody, podczas gdy katodę stanowi możliwie duża sztaba tantalowa, poruszana z zewnątrz. Po wypompowaniu powietrza z tygla wywołuje się w nim łuk elektryczny prądem równokierunkowym i utrzymuje go tak długo, dopóki wszystko się nie stopi i tlenki nie ulotnią. Otrzymuje się wtenczas czysty, metaliczny tantal wolny od pęcherzyków i dający się z łatwością obrabiać.

(Pat. niem. 155 548, 16/X-03. Siemens i Halske z Berlina). *B. S.*

Stopy.

Patent poleca stop otrzymany przez stopienie 93 funtów miedzi z 7 funtami cyny i następnie dodanie 5 uncji siarczynu miedzi i dwu funtów glinu. Stopiona tak masa może być wprost odlewana.

(Pat. amer. 773 450, 25/X-04. R. S. Andersen z Waszyngtonu).

Utrzymywanie żelazocyanku sodowego z odpowiedniej soli wapniowej.

Do roztworu żelazocyanku wapniowego dodaje się odpowiednią ilość soli kuchennej, z roztworu przez odparowywanie i krystalizację wydziela się żelazocyjanek sodowy. W roztworze pozostaje chlorek wapniowy. Z silnych dostatecznie roztworów soli wapniowej opada bezpośrednio po dodaniu NaCl żelazocyjanek sodowy. Ostatnie resztki strąca się chlorkiem potasowym.

(Pat. niem. 155 806, 5/VI-03. Administracja kopani w Buschweiler w Alzacji). *B. S.*

Otrzymywanie stężonego kwasu mrówkowego z mrówczanów.

Dotychczas bezwodny kwas mrówkowy otrzymać można było sposobem Maquennea przez rozkład mrówczanów kwasem siarkowym (60° Bé) i następną wielokrotną destylację w obecności kwasu siarczanego. Z powodu łatwego w tych warunkach rozkładu kwasu mrówkowego, sposób ten jest połączony ze znacznymi stratami. W celu ich uniknięcia patent poleca sposób następujący: odpowiednią ilość mrówczanów miesza się naprzód z równą ilością gotowego kwasu mrówkowego, dodaje wśród ochładzania potrzebną ilość kwasu siarczanego i powtarza te operacje kilka razy. Wydzielający się siarczan obojętny zostaje odfiltrowany. Otrzymuje się w ten sposób roztwór wolnego kwasu mrówkowego. Tak np. do 100%-go mrówkowego dodaje się 100 kg mrówczanu sodowego i 70 kg stężonego kwasu siarczanego. Po kilkorazowym powtórzeniu tej operacji odfiltrowany kwas destyluje się.

(Pat. franc. 341 764, 30/III-04. M. Hamel). *B. S.*

Otrzymywanie mrówczanów.

Opisany sposób jest ulepszeniem syntezy Merza i Tibirica (Ber. 1880, 23) i sposobu opisanego w pat. niem. 86 419. Zamiast stosowanych tam możliwie stężonych



alkaliów sposób niniejszy poleca stosowanie ich w obecności wody, a to dlatego, że tlenek węgla rozpuszcza się w wodzie coraz więcej w miarę, jak temperatura rośnie, dając przytem wolny kwas mrówkowy, który łączy się z alkaliami. Do naczynia zamkniętego wypełnionego ogrzanym do 200° koksem wypuszcza się roztwór NaOH o 40° Bé i wdmuchuje przez $\frac{3}{4}$ godziny ogrzany poprzednio tlenek węglowy. Powstający mrówczan albo przerabia się dalej, albo osadza w postaci stałej. Również stosować można roztwory sody albo mleko wapienne (10° Bé); w ostatnim przypadku reakcyja przechodzi powolniej i dlatego prowadzona być musi w wyższej nieco temperaturze (około 250°).

(Pat. franc. 342168, 6/IV-04. Rudolf Koepp i S-ka).

B. S.

Wyrób zapalek.

Patent poleca stosowanie tlenku fosforu (P_4O) w połączeniu z chloranem potasowym i innymi zazwyczaj używanymi połączeniami. Zapalki takie mogą być zapalane o gładką i o chropowatą powierzchnię.

(Pat. ang. 15208, 9/VII-03. Fabr. chem. Griesheim-Elektron.).

B. S.

Wyrób kamieni ogniotrwałych lub wyrobów glinianych, albo powierzchni ogniotrwałych na wyrobach ceramicznych.

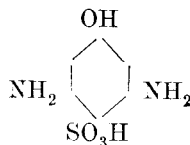
Sposób polega na stosowaniu tlenków metali rzadkich (jak ceru, lantanu, dydymu, itru, cyrkonu i t. p.) lub ich soli w celu podwyższenia ogniotrwałości. Ciała te topią się tylko w piecu elektrycznym, posiadają wysoki ciężar właściwy i z popiołem dają z trudnością żuzel. Mogą być albo wprost domieszywane do surowej masy albo też gotowe wyroby pokrywa się cienką ich warstwą. Nadają się do tego w szczególności odpadki od fabrykacyi soli.

(Paj. niem. 156756, 24/XII-02. Dr. O. Pufahl z Berlina).

B. S.

Wytwarzanie barwnika disazowego.

Patent dotyczy wytwarzania zaprawowego barwnika disazowego na wełnę przez sprzęganie diazo-pochodnej kwasu o-o-dwuamidofenolo-p-sulfonowego: z 2-ma cząsteczkami β -naftolu. Pomieniony kwas można otrzymać z chlorobenzolu przez kolejne zastosowanie następujących procesów: 1) sulfonowanie, 2) nitrowanie, 3) zamiana chloru na grupę hydroksylową zapomocą gorących alkaliów (przez co powstaje kwas o-nitro-fenolo-p-sulfonowy), 4) redukcya grupy nitrowej, 5) wprowadzenie drugiej grupy o-nitrowej i wreszcie 6) redukcya 2-iej grupy nitrowej.



Produkt sprzęgania otrzymanego w sposób powyższy kwasu o-o-dwuamidofenolo-p-sulfonowego (po uprzednim diazowaniu)—z β -naftolem przedstawia barwnik, przechodzący na włóknie wełny pod działaniem soli chromowych w czerń nader trwałą.

(Pat. franc. 345084, 25/VII-04. Kalle i S-ka).

St. G.

(Powyższy barwnik tetrazowy, nosi w handlu nazwę czerni palatynochromowej, „Palatinchromschwarz“ jest również przedmiotem pat. amer. 677231. Bad. f. aniliny i sody).

(Przyp. ref.).

Wytwarzanie bezwodnika węglowego i siarczanu wapniowego z fosforanów ubogich.

Fosforany, zawierające większe ilości węglanu wapniowego, poddaje się nasamprzód prażeniu w celu zniszczenia substancyj organicznych, a następnie rozpuszcza w roztwieczonym kwasie solnym lub azotowym. Wydzielający się przez tę operacyję dwutlenek węgla może być chwytny i oczyszczany, z odsączonego natomiast roztworu strąca się fosforan dwuwapniowy mlekiem wapiennym. Po odfiltrowaniu nadmiar wapna osadza się kwasem siarczanym i otrzymuje przytem czysty siarczan wapniowy.



wy, podczas gdy odsączone roztwory kwasu solnego lub azotowego powracają do fabrykacy i służą do przerobu materiału świeżego.

(Pat. ang. 14 112, 24/VI-03. P. de Wilde z Brukseli).

B. S.

W patencie 14194 opisany sposób rozszerzony jest na wszelkie fosforany, a wreszcie i na materiały, jak kości, popiół kostny, węgiel zwierzęcy i t. p.

Otrzymywanie amoniaku i sedy gryzącej.

Sposób polega na tem, że otrzymane podczas wyładowań elektrycznych w powietrzu połączenia tlenowe azotu pochłaniane naprzód zostają przez wapno lub węglan wapniowy; powstaje przytem azotan i azotyn wapniowy, które przeprowadza się zapomocą odpowiednich soli w połączenia metali alkalicznych, np. sole sodowe. Roztwory tych soli poddaje się następnie elektrolizie między elektrodami nierozpuszczalnymi i w obecności soli ołowiu. Na skutek redukcji wydziela się amoniak gazowy, chwytany przez kwasy, w roztworze zaś pozostaje soda gryząca.

(Pat. szwedzki 18 229, 25/IX-03. G. E. Cassel z Sztokholmu).

B. S.

Wytwarzanie p-acetamido-o-nitro-o-amidofenolu i barwników azowych.

Przez nitrowanie p-acetamidofenolu mieszaniną kwasów azotowego i siarczanego, zawierającą 2 mole HNO_3 w stosunku do 1 mola użytego p-acetamidofenolu, otrzymuje się

związek dwunitrowy o budowie: $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2-\text{NH} \cdot \text{COCH}_3$. Redukcja powyższego ciała

zapomocą środków łagodnych, np. siarczku sodu, prowadzi do otrzymania w dalszym ciągu odpowiedniego produktu jednoamidowego, t. j. p-acetamido-o-nitro-o-amidofenolu. Ciało to, o p. t. 190° , przedstawia materiał podstawowy do wytwarzania barwników azowych. Jego diazopochodna sprzęga się mianowicie z sulfokwasami amidonaftolu lub dwuoksynaftaliny na związki barwiące wełnę na niebiesko i przechodzące następnie na włóknie pod działaniem soli metalów, zwłaszcza chromu, w trwałe laki niebiesko-zielone.

(Pat. franc. 339 142, 2/XI-03. Leopold Cassella).

St. G.

Przegląd literatury chemicznej.

Oznaczanie gęstości płynów zapomocą pipety i przyrządzanie płynów mianowanych na zasadzie ciężarów właściwych.

Zwykle areometry kupne a także ważki westphalowskie z małym pływakiem nie nadają się do celów dokładnego oznaczania gęstości płynów i przygotowywania płynów mianowanych. Jeżeli jednak używamy pływaków z objętością 10 cm^3 , t. j. tracących na wadze 10 g w wodzie o temp. 4° (odpowiednio $9,9913 \text{ g}$ w wodzie o temp. 15°), można wówczas robić oznaczenia z dokładnością $\pm 0,0001$. Küster i Siedler, przestrzegając pewne ostrożności, otrzymywali różnice, nie przechodzące kilku jednostki w piątym znaku dziesiętnym. W analizie objętościowej błąd, wynoszący $0,02 \text{ cm}^3$ na 20 odmierzanych cm^3 stanowi $0,1\%$, co równem jest np. błędowi $\pm 0,0001$ dla kwasu o ciężarze właściwym 1,1. Stąd widoczna, że dla przyrządzania płynów mianowanych można wychodzić również z ciężaru właściwego, oznaczonego piknometrem lub ważką Westphala. F. W. Küster i Siegm. Münch utrzymują, że do celów tych może służyć pipeta o większej pojemności. Rezultaty doświadczeń z pi-



petą o pojemności 100 cm^3 dały różnice, nie przenoszące 0,0001, wbrew zdaniu Ostwalda i Luthera, którzy w rozdziale „Oznaczanie gęstości zapomocą pipety”¹⁾ twierdzą, że ścisłość nie przewyższa 0,001. W celu zwiększenia dokładności autorowie zachowywali następujące warunki: 1) używali pipety ze zwężeniem w miejscu kreski, 2) koniec pipety został starannie wyciągnięty, 3) koniec pipety w czasie napełniania i opróżniania pozostał zanurzony w płynie na głębokość $0,5\text{ cm}$, przyczem opróżnianie trwało $1'30''$, 4) pipetę często przemywano roztworem dwuchromianu w kwasie siarczanym, 5) temperaturę pokojową utrzymywano możliwie stałą 18° C . Różnice nie przenosiły wtedy $0,043^\circ_{00}$, czyli 0,00005. Jeszcze ściślejsze wyniki daje pipeta z kranikiem i górnym przelewem, która w laboratorium winna zastąpić ważkę Mohra i piknometr, gdy chodzi o szybkie i dokładne przygotowanie płynów mianowanych. Należy tylko dla danej pipety i temperatury wyznaczyć raz na zawsze jej „wartość wodną”, t. j. wagę wody, z niej wypływającej.

Dotychczasowe tablice chemiczne uwzględniają tak zwany rzeczywisty ciężar właściwy płynów, t. j. w stosunku do wody o temp. $+4^\circ$. Küster i Münch opracowali tabelę dla przyrządzania kwasu solnego normalnego i t. d. z kwasu, którego ciężar objętościowy został oznaczony w 18° w stosunku do wody o tejże temperaturze.

Samo wyznaczanie ciężaru objętościowego można wykonać (zapomocą pipety z przelewem), jak wykazują autorowie, ze ścisłością 5 jednostek w szóstym znaku dziesiętnym.

(F. W. Küster i Siegm. Münch. Zeit. für anorg. Chem., t. 43, zes. 3).

J. M.

O radyotellurze.

Odkryte lat temu dwa przez Marckwalda ciało radioaktywne, towarzyszące tellurowi i nazwane przez niego radyotellurem, powielekroć było już przedmiotem sporu. Zarzucano, że radyotellur jest polonem i odkrycie Marckwalda polegałoby na „prostej zmianie nazwy”. Głównie Soddy z ostrą wystąpił krytyką. Marckwald bronił się i jako dalszy ciąg obrony istnienia nowego pierwiastku, radyotelluru, ogłasza pracę niniejszą¹⁾. Z 15 t blendy smolistej, czyli z 5 t resztek po wytrawieniu uranu, wydobyto zaledwie 16 g osadu, strąconego przez redukcję kwasem siarkawym (w obecności HCl), składającego się z selenu, telluru i radyotelluru. Marckwald zaobserwował jednocześnie, że podczas redukcji najpierw strąca się selen, a najtrudniej radyotellur, co byłoby w zgodności z pozycją radyotelluru poza tellurem w szeregu pierwiastków.

Drugim w tym kierunku dowodem ma być zupełna nierozpuszczalność w amoniaku tlenku radyotelluru, co wynikałoby z faktu, że już tlenek telluru jest bardzo słabym bezwodnikiem kwasowym i nie daje trwałych soli z amoniakiem, choć się w nadmiarze NH_3 rozpuszcza.

Na tej ostatniej własności opiera się Marckwald, aby jeszcze dokładniej oczyścić swój preparat od obcych domieszek: po rozpuszczeniu go w HNO_3 strąca amoniakiem drobnutki osad, zaledwie 3 mg , zawierający całą ilość radyotelluru. Preparat ten okazał się niezwykle silnie promieniotwórczym.

Marckwald przystąpił najpierw do zbadania, czy preparat zmienia swą promieniotwórczość i z jaką szybkością to czyni. W tym celu $\frac{1}{1000}\text{ mg}$ preparatu osadzono na płytce srebrnej i co pewien czas mierzono jej promieniotwórczość. Okazało się, że radioaktywność opada i że szybkość opadania wskazuje reakcję jednocząsteczkową. Świadczy to, co zresztą udowodniono już przedtem i dla innych pierwiastków radioaktywnych, że mamy tu do czynienia z objawem rozpadu i zanikania pierwiastku. Średni czas trwania atomu radyotelluru obliczono na 201,7 dnia.

¹⁾ Ostwald-Luther „Messungen”. ²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 38, str. 591.



Wreszcie Marckwald odpiera zarzuty, jakoby radyotellur był polonem: ten ostatni obniża do połowy swą promieniotwórczość w ciągu 11 miesięcy, jakkolwiek pani Skłodowska-Curie miała w rękach preparat polonowy, który tracił 67% ze swej aktywności w ciągu 6 miesięcy; natomiast radyotellur już po 139,8 dnia staje się o połowę mniej czynny. „Jest wielce prawdopodobne, czyni uwagę Marckwald, że polon p. C.-S. jest mieszaniną i zawiera w swym składzie radyotellur“.

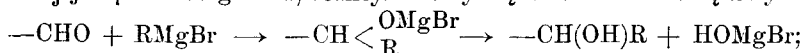
Na ostateczne wyświetlenie sprawy trzeba jeszcze poczekać.

K.

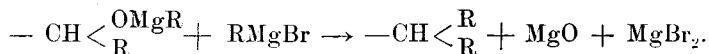
Zastąpienie tlenu w aldehydach przez rodniki węglowodorowe.

I znów reakcyja Grignarda z związkami magnezoorganicznymi doprowadza do bardzo prostej i przypuszczalnie ogólnej metody zamiany COH w —CH $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{reszta węgl.} \\ \text{reszta węgl.} \end{smallmatrix} \right.$.

Przebieg tej zamiany w dwu się odbywa fazach: 1) w pierwszej w myśl ogólnej, podanej już przez Grignarda, reakcyi tworzy się alkohol trzeciorzędowy:



2) w drugiej zaś w obecności nadmiaru magnezobromku organicznego i w wyższej temperaturze reakcyja idzie dalej:



Na razie F. i L. Sachowie ograniczyli się na aldehydzie p-dwumetyloaminobenzoesowym, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$, który w myśl reakcyi pierwszej przeprowadzali w metylo-4-dwumetyloaminofenylkarbinol, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH(OH)CH}_3$. Podobnież wytworzono pochodną benzylową: $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH(OH)CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, która przez destylację w próżni straciła wodę i przeszła w połączenie nienasycone: 4-dwumetyloaminostylben, $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Ważniejszy jest wynik dalszej pracy tychże samych autorów: oto z p-dwumetyloaminobenzaldehydu przeszli oni wprost do pochodnej trójfenylometanowej $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH(C}_6\text{H}_5)_2$. Zmieszano mianowicie 1 cząst. gr. aldehydu z 4 cząst. gr. fenylbromku magnezu w roztworze eterowym; po oddestylowaniu eteru i ogrzaniu do 110° przez czas dłuższy, pozostałą masę wytrawiano na zimno rozc. H_2SO_4 i wydzielony olej odpędzano z parą wodną.

Autorowie próbują tę samą reakcyę zastosować do benzaldehydu, lecz napotykają pewne trudności, które obiecują sobie usunąć.

(F. i L. Sachowie. Ber. d. d. chem. Ges., 38, str. 511 i 517). S. S.

Oznaczanie wolnego kwasu fosforowego w superfosfatach.

20 g superfosfatu wyklócamy z wodą, jak zwykle, w litrowej kolbie w ciągu $1\frac{1}{2}$ godziny; dolewamy 1 g żelazocyanku potasu, rozpuszczonego w małej ilości wody, mieszamy i filtrujemy. W 100 cm^3 filtratu rozrabiamy odważoną ilość chemicznie czystego węglanu wapnia, płyn mieszamy w ciągu $1\frac{1}{2}$ godziny; filtrujemy go przez filtr szwedzki; pozostały na filtrze nierozpuszczalny węgiel wapnia nieco przemywamy, suszymy, spopieliamy, żarzymy ostrożnie i ważymy.

W oddzielnej próbce węglanu wapnia oznaczamy procentową zawartość CaCO_3 . Z ilości rozpuszczonego CaCO_3 obliczamy ilość wolnego w superfosfacie kwasu fosforowego, uwzględniając fakt, że każdej cząsteczce CaCO_3 odpowiada jedna cząsteczka P_2O_5 .

Analiza upraszcza się, jeżeli oznaczanie CaCO_3 wykonywamy w przyrządzie Scheiblera lub jeszcze lepiej objętościowo, rozpuszczając go w n. kwasie solnym i mianując nadmiar kwasu n. NaOH w obecności oranżu metylowego.

Rezultaty mogą być porównywane, aczkolwiek nie są pozbawione błędów. (Gerhardt. Chem. Ztg. 1905, № 14, str. 178).

a.



Mianowanie kwasu siarkawego w roztworze alkalicznym.

Dwie dotąd zaproponowano metody mianowania kwasu siarkawego w roztworze alkalicznym, a specjalnie w roztworze kwaśnego węglańu sodu: 1) bezpośrednio mianowanie kwasu siarkawego jodem i 2) odmianowywanie nadmiaru jodu tiosiarczanem.

Według ścisłych pomiarów Ruffa i Jerocha metoda pierwsza daje złe wyniki, z przyczyny przyspieszającego wpływu jonów jodowych na szybkość utleniania siarczynu przez tlen powietrza. Metoda znów druga prócz tego samego źródła błędu co i pierwsza, jeszcze jedną niedokładność ujawnia: jod z alkalią łączy się na podjodyn, który utlenia tiosiarczan na siarczan.

Ruff i Jeroch wypróbowali następujący sposób mianowania siarczynów w roztworze alkalicznym: do ściśle odmierzanej ilości roztworu siarczynowego, przyrządzonego na wodzie uprzednio wygotowanej i w atmosferze CO_2 oziębionej, dodajemy węglanu sodu kwaśnego, aż do nasycenia, oraz mannitu w stosunku 20%, w razie małych ilości SO_2 , albo 10%. W razie ilości większych kwasu siarkawego. Mianujemy jodem w atmosferze CO_2 . Mannit wstrzymuje katalityczny wpływ jonów jodowych.

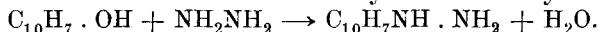
(O. Ruff. i W. Jeroch. B. d. Ch. Ges. 38, str. 409).

J.

Zastępowanie grupy hydroksylowej przez hydrazynową NHNH_2 .

Napróżno dotąd starano się zastąpić bezpośrednio OH przez $\text{NH} \cdot \text{NH}_2$ w związkach aromatycznych. Opierając się na patentach fabryki badeńskiej, która zamianę OH na NH_2 uskutecznia z łatwością i w niższej temperaturze zapomocą amoniaku w obecności siarczynu amonowego, Franzen zastosował z dobrym wynikiem wodzian i siarczyn hydrazyny.

A więc z α -naftolu, wodzianu i siarczynu hydrazyny i alkoholu w ciągu 8 godzin ogrzewania w bombie do 100° Franzen otrzymał α -naftolohydrazynę:



W sposób analogiczny z 2,3 dwuoksynaftalinu otrzymano 2,3-naftyleno dwuhydrazynę, $\text{C}_{10}\text{H}_6 < \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{NH}_2 (2) \\ \text{NH} \cdot \text{NH}_2 (3) \end{smallmatrix}$, z wydajnością 57%.

β -Naftylohydrazyna powstała z ogrzewania β -oksynaftoesanu hydrazyny.

(H. Franzen. Ber. d. d. chem. Ges. 38, str. 266).

S.

Oddzielanie srebra od ołowiu.

Metoda opiera się na własności hydrochinonu redukowania soli srebra w roztworze kwasu octowego, przyczem sole ołowiu pozostają bez zmiany.

Sposób postępowania: stop lub minerał o zawartości srebra i ołowiu rozpuszczamy na drodze zwykłej, a w razie potrzeby nawet z pomocą kwasu winnego; prze-filtrowany płyn zobojętniamy i rozpuszczamy w nim nieco octanu sodu. Powstały osad z octanu ołowiu zasadowego rozpuszczamy w kwasie octowym i płyn ogrzewamy do wrzenia. Wtedy dolewamy kilka cm^3 roztworu hydrochinonu (2 cm^3 4%-owego roztworu wystarcza do strącenia 0,1 g srebra); natychmiastowo wydziela się srebro. Pozwalamy mu osiąść, filtrujemy, przemywamy go 5%-owym roztworem azotanu amonu, aby uniknąć mętnego przesączu. Wreszcie srebro suszymy i przepalamy w tyglu porcelanowym.

Obecność kadmu jest bez wpływu. Miedź zaś częściowo redukuje się, częściowo zaś osadza w postaci fenolatu. Bizmut również częściowo zostaje zredukowany. W razie ich obecności przebieg analizy komplikuje się. Z początku postępujemy, jak wyżej; gdyby wydzielił się osad z zasadowej soli bizmutu, odsączamy go i przesącz strącamy hydrochinonem; osad po odfiltrowaniu suszymy, prażymy i rozpuszczamy w stężonym kwasie azotowym, aby następnie strącić AgCl . W nieobecności bizmutu z osadem postępujemy jak zwykle; w razie przeciwnym jednocześnie strącają się tleno-



chlorki bizmutu, a wtedy operację rozdzielania uskuteczniamy według przepisu Freseniusa. (Anl. tom I, str. 617).

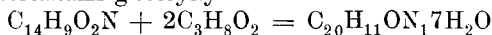
(H. Lidholm. Ber. d. d. chem. Ges. 38, str. 566).

K.

O nowej syntezie w szeregu antracenowym i o nowych barwnikach.

W trakcie badań reakcji Skraupa pomiędzy gliceryną a p-amidoantrachinonem w obecności środków odciągających wodę, Bally zauważył rzecz niezmiernie interesującą; oto reakcja nie zatrzymuje się na utworzeniu pierścienia pirydynowego lecz idzie dalej: do reakcji wciągnięta zostaje nowa cząsteczka gliceryny i nowy zamyka się pierścień.

W normalnie przebiegającej syntezie Skraupowskiej powinna powstać opisana już przez Graebego antrachinonochinolina; nie tworzy się jej ani śladu, a natomiast głównym produktem jest ciało żółte, krystaliczne, o punkcie topliwości 251° i o wzorze empirycznym $C_{20}H_{11}ON$. To samo ciało powstaje z antrachinonochinoliny Graebego przez kondensację jej z gliceryną, co przemawia za reakcją 1 cząsteczki β -amidoantrachinonu z 2 cząsteczkami gliceryny



i potwierdza wniosek o pojawieniu się nowego pierścienia, który autor nazywa pierścieniem benzantronowym.

Nowe to ciało będzie więc benzantronochinoliną o przypuszczalnej budowie (I): w której pozycja nowego pierścienia względem pirydynowego pozostaje jeszcze niepewna.

Dalsze badania podjęte z produktami redukcji antrachinonu, a nawet z samym antrachinonem, potwierdziły, że i w tym razie powstaje również pierścień benzantronowy. Tak np. kondensacja antranolu albo też antrachinonu z gliceryną w kwasie siarczanym prowadzi do najprostszego reprezentanta tej grupy: benzantronu, $C_{17}H_{10}O$, któremu autor przypisuje wzór II.

Nowe te ciała przez stopienie z barwnikami przeobrażają się w barwniki kadziowe (Küpenfarbstoffe), odznaczające się wyjątkową odpornością. Budowa ich, z których jeden, pochodzący od benzantronochinoliny, nazwany został cyanantrenem i puszczony w obieg, nie jest jeszcze wyjaśniona. Bezwątpienia jednak pierścień pirydynowy nie staje się tu konieczny; sam nawet benzantron po stopieniu z KOH daje intensywny niebiesko-fioletkowy barwnik kadziowy o ogromnej odporności. Jest to zarazem pierwszy barwnik bezazotowy, ciągnący bezpośrednio na włókna roślinne.

(O. Bally. Ber. d. d. chem. Ges. 38, str. 194).

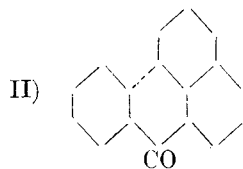
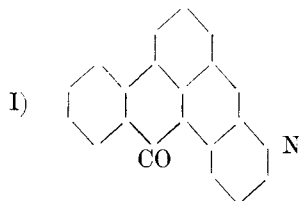
a.

Oznaczanie wartości dwutlenku sodu.

Wartość dwutlenku sodu, Na_2O_2 , jest zależna od tego, ile dany preparat może oddać tlenu do reakcji utlenienia czyli ile go może w stanie wolnym wydzielić. Ks. Grossmann poddaje krytycznej ocenie sposoby postępowania objętościowe, stosowane przez E. Ruppą i gazometryczne podane dla różnych nadtlenków przez Lungego, w szczególności zaś dla Na_2O_2 przez Archbutta. Autor podaje wyniki analiz tego preparatu, w których stosował metody wyżej podanych chemików z niektórymi zmianami.

A. Metody objętościowe:

a) 200 cm^3 wody zamrożono w mieszaninie oziębiającej o temp. — 15° wśród ciągłego mieszania. Do lodu wsypało z wolna w małych porcjach, ciągle mieszając,



odważoną ilość preparatu, wymieszanego dokładnie z 50-krotną ilością czystej bezwodnej soli kuchennej. Mieszaninę pozostawiono aż do stopienia się lodu i po zakwaszeniu rozcieńczonym H_2SO_4 mianowano $n/2$ roztworem nadmanganianu. Na 1 g dwutlenku zużyto 41,70 i 41,67 cm^3 kameleonu, co odpowiada 0,16680 i 0,1667 g tlenu.

b) Mieszaninę 100 cm^3 wody ze 100 cm^3 rozcieńczonego H_2SO_4 ochłodzono jak wyżej i dodano mieszaninę dwutlenku sodu z solą kuchenną. Na 1 g Na_2O_2 zużyto 41,18 i 41,28 cm^3 kameleonu, co odpowiada 0,1647 i 0,1651 g tlenu.

c) W celu mianowania bezpośredniego mieszaninę 40 cm^3 $n/2$ kameleonu, 40 cm^3 rozcieńczonego H_2SO_4 i wody do 200 cm^3 zamrożono jak wyżej i dosypano mieszaninę Na_2O_2 z NaCl. Potem dodano roztworu siarczynu żelazowego, nastawionego poprzednio na kameleon i mianowano nadmiar tego roztworu kameleonem. Na 1 g Na_2O_2 zużyto 38,18, 41,96, 35,34 i 36,97 cm^3 kameleonu, co odpowiada 0,1327, 0,1678, 0,1409 i 0,1479 g tlenu. Jak widać sposób c) zastosowania mieć nie może, podczas gdy a) i b) dają dość zgodne wyniki.

d) Zakwaszony roztwór jodku potasu zamrożono jak wyżej i wsypiano mieszaninę Na_2O_2 z NaCl. Po stopieniu się lodu zobojętniono kwas sodą i wydzielony jod mianowano $n/10$ roztworem kwasu arsenawego. Na 1 g Na_2O_2 zużyto 200 i 189,49 cm^3 , co odpowiada 0,1605 i 0,1519 g tlenu.

e) Postępowano według metody Rupp'a, t. j. rozkładano Na_2O_2 wodzianem Ba i powstały BaO_2 mianowano jodometrycznie, z tą jedynie zmianą, że oblewanie dwutlenku sodu nasyconym roztworem $\text{Ba}(\text{OH})_2$ wykonywano w ampulce reakcyjnej azotomierza Lungego w celu skonstatowania, czy podczas tej czynności nie uchodzi O_2 i w jakiej ilości. Wyniki tego doświadczenia potwierdziły domniemanie, że tlen wydzielają się rzeczywiście i że rezultaty tej metody są niepewne.

B. Metody gazometryczne:

Stosowano tutaj azotomierz Lungego i metodę Archbutta, polegającą na rozkładzie Na_2O_2 na tlen i NaOH w obecności katalizatora, z tą tylko różnicą, że substancję wkładano odwrotnie, t. j. w naczynko wewnętrzne, odczynnik zaś w przestrzeń zewnętrzną.

a) Dla pełności szeregu analiz zrobiono doświadczenia z użyciem 15 cm wody bez ciała katalizującego. Rozkład okazał się nieprawidłowy i niepełny.

b) 15 cm^3 wody z kwasem siarczanym 1 : 10. Tlenu wydzielilo się zbyt mało. Z 1 g Na_2O_2 wydzielilo się:

113,87 cm^3	co odpowiada 0,1629 g tlenu
118,70 " " " "	0,1710 " "

c) 15 cm^3 wody i 2 krople nasyczonego roztworu azotanu kobaltu.

132,13 cm^3	0,1888 g tlenu
132,62 " "	0,1895 " "
131,42 " "	0,1878 " "

d) Woda z $1/10$ kwasem siarczanym + 2 krople azotanu kobaltu.

132,30 cm^3	0,1890 g tlenu
132,61 " "	0,1895 " "
132,00 " "	0,1886 " "

e) Czerń platynowa (według Clem. Winklera) zawieszona w 15 cm^3 wody.

126,93 cm^3	0,1813 g tlenu
130,31 " "	0,1862 " "
125,54 " "	0,1794 " "
125,10 " "	0,1788 " "

f) Złoto koloidalne 40,00 cm^3 tlenu.

g) Platyna koloidalna 35,00 cm^3 tlenu.

W rezultacie autor dochodzi do wniosku, że najlepsze wyniki daje metoda



gazometryczna Archbutta, w której stosuje się ciało katalizujące (azotan kobaltu); należy tylko uwzględnić możliwość uchodzenia wolnego tlenu podczas czynności wstępnych, jak to wykazują doświadczenia autora. Stosowanie nadmanganianu potasu do oznaczania gazometrycznego jest nieodpowiednie.

(Grossman, Chemiker-Zeitung 1905, № 12).

J. M.

Mikrowaga Nernsta.

Operować z ilościami bardzo małymi i skrócić przez to długość trwania analizy jest celem idealnym udoskonaleń w metodach analitycznych. Że nie wkraczamy tu w rzeczy niewykonalne świadczy opisana niedawno temu mikrowaga Nernsta. Od owego czasu wiele już z jej pomocą prac uczyniono, choćby np. wspomnieć „Ilościowe oznaczanie rtęci w urynie“ przez Jänickiego. Pozwala ona operować z ilościami, nie przenoszącymi 1—2 mg, a przytem z dokładnością w ważeniu do 0,0001 mg.

W krąg analiz, wykonywanych z tak małymi ilościami, wchodzi naturalnie najprostsze, jak np. oznaczania CO_2 w wapniakach, H_2O , popiołu i t. p.; analizy, w których prowadzić trzeba operację strącania i wymywania, nie nadają się naturalnie do tego celu.

O. Brill wykonał oznaczenie CO_2 w szpacie wapiennym; do analizy odważył 1—2 mg substancji, którą w tygielku platynowym wagi 18 mg wypalił; znalazł 93,94% CO_2 zamiast teoretycznej ilości 93,96%. Podobnie oznaczył wodę w $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; wypadło mu 51,05%, zamiast teoretycznych 51,15% H_2O .

W końcu Brill daje kilka rad praktycznych w obchodzeniu się z wagą. Należy wszystko przestrzegać, aby zlepianie nitek szklanych i kwarcowych uskuteczniać nie zapomocą szkła wodnego, które jest hygroskopijne, lecz zapomocą laku lub celuloidu.

Mikrowaga Nernsta ma znaczenie i dla praktyki w razach, gdy idzie o dokładne i szybkie oznaczania. Wyrabia ją firma: Spindler i Hoyer w Getyndze.

(O. Brill. Ber. d. chem. Ges. 38, str. 140).

J.

Analiza azotowiazków według metody Kjeldahla.

Azotowiażki powinno się w pierw zredukować, inaczej rezultaty są niedokładne. Oto sposób postępowania: do kolby o długiej szyjce, na 500 cm^3 , wrzucić 0,15—0,2 g substancji, dodać 10 cm^3 alkoholu, następnie wsypać 0,5—1 g pyłu cynkowego; poczem wlewać 2—5 cm^3 stężonego kwasu solnego (1,19) aż do odbarwienia płynu. Gdy to nastąpi dodać 10 cm^3 stęż. H_2SO_4 i 0,5 g kryst. CuSO_4 ; ogrzewać, póki się nie ukaza białe dymy. Wreszcie wsypać około 6 g sproszkowanego K_2SO_4 i z nim ogrzewać, dopóki płyn nie stanie się przezroczystym i jasno zielonym (zwykle w ciągu $\frac{1}{2}$ godziny). Dalej już postępować jak zwykle.

(C. Flamand i B. Prager. Ber. d. chem. Ges. 38 str. 559).

a

Ulepszona metoda oznaczania azotu w amidokwasach.

Staněk zastosował w tym celu reakcję pomiędzy amidokwasami a kwasem azotowym: wydzielony zostaje azot. Autor rozpuszcza azotyn sodu w dymiącym kwasie solnym; prawdopodobnie tworzy się tu chlorek nitrozyłu. Płyn po odsączeniu od strąconego chlorku sodu ma kolor pomarańczowo żółty i miesza się bez rozkładu z płynem, nasyconym solą kuchenną i zakwaszonym HCl . Z amidokwasami reaguje szybko, rozkładając ją ilościowo z wydzieleniem azotu oraz drobnej domieszki NO . Oznaczeń dokonywa się w atmosferze CO_2 . Po ukończeniu reakcji dwutlenek węgla pochłania się wodzianem potasu, tlenek azotu alkalicznym roztworem KMnO_4 a azot wolny mierzy się.

(V. Staněk. Rozpr. české ak. p. Chem. Ztg. 1905 № 5 str. 48).

a



Ustawianie nadmanganianu zapomocą trójtlenku arsenu.

Do oznaczania miana KMnO_4 C. Lang poleca As_2O_3 , którego roztwór przechodzi się bardzo długo w stanie niezmiennym. Reakcja pomiędzy KMnO_4 a As_2O_3 przebiega początkowo bardzo gwałtownie, przy końcu natomiast bardzo powoli; skoro natomiast do zakwaszonego kwasem siarczanym roztworu As_2O_3 dodamy minimalną nawet ilość chlorku bromku lub jodku, reakcja szybko wtedy przebiega. Szczególnie dogodny jest bromek potasu: dolewa się $0,5 \text{ cm}^3$ n/200 KBr do roztworu trójtlenku arsenu i mianuje nadmanganianem ogrzany do wrzenia płyn, zawierający 25% kwasu siarczanego.

W tenże sam sposób Lang oznacza wartość braunsztajnu: rozpuszcza mianowicie odważoną ilość As_2O_3 w 70% H_2SO_4 , wsypuje odważoną ilość braunsztajnu i ogrzewa płyn aż do rozpuszczenia się tego ostatniego; wtedy roztwór rozcieńcza wodą, dodaje $0,5 \text{ cm}^3$ n/200 KBr i mianuje nadmanganianem nadmiar As_2O_3 .

(C. Lang. Vestn. kr. ceske spol. w Praze p. Chm. Ztg. 1905 № 5 str. 48).

A.

Obecność radu w szlamie i w ziemi z Capri.

Sprawę obecności substancyj radioaktywnych (radu) w najrozmaitszych rodzajach ziemi a zwłaszcza w osadach źródeł leczniczych uważać trzeba za dowiedzioną. Świeżo jeszcze jednego dowodu dostarcza F. Giesel. Z 60 kg szlamu ze źródła na Capri, po wyługowaniu kwasami, wydobyto zaledwie drobnutką ilość radioaktywnego siarczanu baru, niezmiennającego swej aktywności w ciągu $1/2$ roku; z krzywej opadania promieniotwórczości indukowanej przez preparat Giesel wnioskuje o zawartości w nim radu i emanu.

Podobną drogą ze zwykłej ziemi kapryjskiej osiągnięto preparat, w którym również dowiedziono obecności radu; kiedy go przeprowadzono następnie w bromek baru i odwodniono, zaczął świecić całkiem wyraźnie.

W obu ziemiach Giesel nie znalazł uranu.

(F. Giesel. Ber. d. chem. Ges. 38 str. 132).

J.

Wiadomości bieżące.

Sekcja chemiczna. Zebranie sekcyjne w sobotę dnia 11 marca r. b. rozpocznie p. T. Miłobędzki, asystent w politechnice warszawskiej, odczytem „O kalibrowaniu i sprawdzaniu naczyń do analizy objętościowej“. Następnie inż. W. Wróblewski zademonstruje elektryczną lampę tantalową. Posiedzenie zakończy: wybór sekretarza Sekcji i sprawy drobne.

Nowa fabryka. W Przemysłu otwarta została w końcu r. z. pierwsza w Galicji fabryka plomb, płyt i innych wyrobów ołowianych, pod firmą pp. Stanisława i Stefana Drzewieckich.

(Czasopismo techniczne № 1, 18).

Nowa metoda wydobywania cynku. F. Kellermann opisuje w Berg u. Hüttenm. Ztg., 63, str. 969 nowy sposób wytapiania cynku; zastępuje on zupełnie obecne retorty destylacyjne szamotowe, mało trwałe, przez piece szybowe, wskutek czego umożliwia

przerób rudy w sposób ciągły. Ruda zmieszana z topnikiem i materiałem redukującym (węgiel drzewny lub koks) wrzuca się przez górny wylot pieca. Podnosząca się para cynkowa i gazy przedostają się do zbieracza, gdzie cynk ulega kondensacji. Żużel w sposób zwykły odpuszczany bywa dołem. Najważniejszy jest wybór topnika, który powinien dawać z rudą łatwo topliwą i łatwo płynny żużel.

Materiału redukującego dosypuje się w nadmiarze, a ciepło, potrzebne do stopienia, doprowadza się z zewnątrz. Odpływ gazów spalania tak jest skierowany, że nie stykają się z parą cynkową, wskutek czego przepalanie cynku możliwie jest ograniczone.

Kilka podobnych pieców daje się złączyć w jedną baterię ze wspólnym paleniskiem do gazu generatorowego.

Kellermann opisuje dokładnie urządze-



nie pieca i jego obsługę, a wreszcie podaje zużycie paliwa w ciągu 24 godzin.

Minerał torowy. Na Ceylonie Survey odnalazł nowy minerał, toranit, zawierający 76,22% tlenu torowego. Może on mieć duże znaczenie dla fabrykacji koszulek żarowych, gdyż dotychczas sole torowe wydobywano nieomal wyłącznie z brazylijskiego piasku monacytowego. Toranit jest promieniotwórczy i zawiera, według Ramsaya, rad i hel.

Dochody fabryk. Towarzystwo warszawskie cukrowni: Ostrowy, Walentynów i Tomczyn w kutnowskim przyniosło w okresie 1903/4 r. zysku czystego 257391 rubli, z czego przeznaczono 216000 rb., czyli 12% na dywidendę. Kapitał akcyjny 1800000 rb., amortyzacyjny 1540705 rb. i zapasowy 450000 rb.

Fabryka krochmalu i syropu „Sokół“ w Mińsku zamknęła okres r. 1903/4 (4 rok oper.) stratą 3393 rb. Kap. akc. 150000 rb.

Walcownia „Włochy“ w 1903/4 r. dała dochodu 94564 rb. Dywidenda 7%. Kapitał akc. 600000 rb. i amortyzacyjny 133806 rb.

Tow. oczyszczania bawełny i wyrobu olejów roślinnych w Turkiestanie straciło w 1903/4 r. 167097 rb. Kapitał akcyjny 300000 rb.

Cukrownia Brześć-Kujawski w wrocławskim osiągnęła w 1903/4 roku dochodu 150855 rb. Dywidenda 12%. Kapitał akc. 500000 rb., amortyz. 422035 rb.

Fabryka „Huta Bankowa“ w Dąbrowie zamknęła rok operacyjny 1903/4 czystym zyskiem 585126 rb., prócz wydatków: 64000 rb. na amortyzację akcyjną, 64000 rb. dla rady zarządzającej i 37533 rb. na kapitał rezerwowy. W okresie sprawozdawczym wypłaciła robotnikom w Hucie Bankowej 1419519 rb. z ogólnej ilości wydatków 7016995 rb.; w rozchodzie figuruje także suma 41155 rb., wydana na poszukiwania nowych pokładów rudy i węgla. Kapitał zakładowy 2353380 rubli (6300000 fr.), amortyzacyjny 2310677 rb., zapasowy 1112955 rb., zapas. 500000 rb. i gwarancyjny 750500 rb. Dywidenda ogólna 20% i prócz tego 5% od akcji głównych.

Cukrownia „Ostrowite“ w okresie roku 1903/4 (4 rok oper.) straciła 13659 rb. Kapitał akc. 450000 rb. Strata z lat poprzednich wynosi 26363 rb.

Tow. fabryk metalowych „B. Hantke“ w 1903/4 r. (21 r. oper.) osiągnęło dochodu 562366 rb., który prawie w całości przeniesiono na kapitał amortyzacyjny.

W okresie sprawozdawczym wypłacono robotnikom 945191 rb. Kap. akc. 6 mil. rb., obligacyjny 2802000 rb., amortyzacyjny 472121 rb. i zapasowy 184048 rb. Zarząd stanowią pp. H. Hantke, Oskar Caro, Emil Goltz, Paul Fischer i Rudolf Segenscheidt.

Tow. fabryk chem. P. K. Uszkowa i S-ki zakończyło okres 1903/4 r. (21 rok oper.) czystym zyskiem 3560 rb., z którego przeznaczono 32 rb. 5 kop na kapitał wsparć dla robotników i ich rodzin w razie starości, choroby lub nieszczęśliwego wypadku z robotnikiem. Niezależnie od czystego zysku towarzystwo odliczyło z rozchodów ogólnych 191263 rb. na kapitał amortyzacyjny oraz 60000 rb. dla dyrektorów zarządu. Kap. akc. 2400000 rb., znajdujący się prawie wyłącznie w rękach rodziny Uszkow. Kap. amortyz. 2922376 rb., zapasowy 420492 rubli, ubezpieczeniowy 75000 rb. i na rozszerzenie fabryki rubli 849963. Do zarządu fabryką wybrano trzech z rodziny Uszkow.

Cukrownia „Michałów“ w błońskim w dochodzie za okres 1903/4 r. wykazuje sumę 10359 rb., którą, po doliczeniu do niej 11003 rb. z kapitału zapasowego, przeznaczono na amortyzację. Kap. akc. 600000 rb., amortyzacyjny 375029 rubli i zapasowy 3349 rb.

Tow. akc. cukrowni Mayznerowskich „Łanięta, Marya i Izabelin“ zakończyło okres r. 1903/4 dochodem 100930 rb., z czego na amortyzację przeznaczono 70000 rb. Dywidenda 2%. Kap. akc. 1400000 rb.; amortyzacyjny 463253 rb. i rezerwowy 18827 rb.

Tow. akc. zjednoczonych hut „Królewska“ i „Laura“ w Berlinie z fabrykami „Katarzyna“ i „Blachownia“ w Królestwie Polskim dało w 1903/4 roku ogółem 7070513 rb. dochodu i udzieliło dywidendy w wysokości 11%. Huta „Katarzyna“ w roku sprawozdawczym przyniosła czystego zysku 217726 rb., prócz odpisanych 210532 rb. na amortyzację i 51069 rb. na cele dobroczynne, na polepszenie bytu pracowników i t. p. Kapitał zakładowy huty w wartości ziemi (71181 rb.), majątku nieruchomego (1544128 rubli) i ruchomego (1719441 rb.), wyniósł razem 3334751 rb., amortyzacyjny 2745751 rb. Druga huta „Blachownia“ w tymże samym okresie przyniosła tylko 9452 rb. dochodu, prócz odliczonych na amortyzację 1091 rb. Wartość majątku obliczono na 170032 rb.; kapitał amort. równa się 160582 rb.

TREŚĆ: Złoża rud miedzianych w Miedziance pod Chęcinami, p. d-ra Stanisława Łaszczyńskiego. — Oznaczanie kwasu siarczanego, p. E. Trepkę. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Дозволено Цензурою. Варшава 23 Февраля 1905 г.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego

