

cyę wodzianu chloralu (0,453 g), to przebieg doświadczenia jest następujący: temperatura mimo bezustannego wrzenia po 10 minutach spada do 3,00°, po 15—do 2,88°, poczem znowa się podnosi, po 18 minutach wynosi 2,93°, po 30—3,25°, po 40—3,53°, wreszcie po 50 minutach dochodzi 3,61°, ale i wtedy nie ustawia się ze zwykłą dokładnością, ale waha się do 0,05°. W ponownem doświadczeniu z tym samym rozpuszczalnikiem, gdy dodana porcja wynosi 1,209 g wodzianu chloralu, temperatura spada do 3,05°, na której się jako tako utrzymuje około 5 minut, poczem bardzo wolno się wznosi i po upływie 5 kwadransów dochodzi do 3,96°. Na bocznej rurce i w górze naczynka skrapla się nieco cieczy wodnistej. Jeżeli spróbujemy obliczyć depresję według najwyższych otrzymanych temperatur, to jako stałą otrzymamy 1) 33,1, 2) 28,6, a więc mniej niż normalna stała chloroformu = 36,6. Taki sam jest przebieg doświadczenia w bromku etylu i w jodku metylu: najpierw długotrwały spadek temperatury potem powolne wznoszenie się i ciągle niepewności w ustawianiu się temperatury.

Zdaje mi się, że przyczyna tego zjawiska jest następująca: Wodzian chloralu w roztworze jest choćby w niezmiernie małym stopniu zdysocjowany na chloral bezwodny i wodę; jeżeli ilość istniejącej wskutek dysocjacji wody przekracza jej niską granicę rozpuszczalności w CHCl_3 , CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, to woda ta wystąpi w kształcie drugiej fazy ciekłej, składającej się zatem z wodnego roztworu użytych rozpuszczalników i chloralu, który stosownie do współczynników rozdziału rozdzielić się musi między fazą chloroformową np. a fazą wodną. Ta faza wodna ze swoją prężnością parcyalną składa się na ogólną prężność wrzenia, co spowodować musi obniżenie temperatury wrzenia; dopóki ta faza wodna utrzymuje się wogóle z niezmiennym składem, otrzymujemy mniej więcej stałą, najniższą dolną temperaturę wrzenia (w drugim doświadczeniu temperaturę 3,05°). Wskutek niewielkiej ilości fazy wodnej, faza ta zupełnie odparowuje, pociągając za sobą wskutek lotności i część pary chloralu, a wtedy temperatura poczyną się podnosić, jak zwykle w ebulioskopii, ale nie może naturalnie dojść do wysokości obliczonej z rachunku wedle ciężaru cząsteczkowego wodzianu chloralu i jego użytej ilości, gdyż część chloralu została pociągnięta przez odparowującą wodę—w tak długim trwaniu doświadczenia.

Barwniki siarkowe.

przez dr. Jana Bieleckiego.

(Dokończenie.)

Nową fazę w rozwoju barwników siarkowych stanowi użycie tiosiarczianów, jako środka sulfuracyi. Reakcyja ta została zastosowana po raz pierwszy przez dr. Meyenberga i Greena ¹⁾ z firmy Aniline Clayton Co Ltd, w Manche-

¹⁾ Rev. gén. des mat. col. 1900, str. 112 i str. 3.

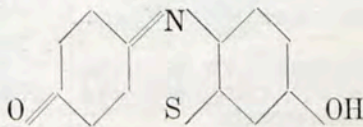
sterze, na początku r. 1898. Przedstawia ona oczywiście analogię z syntezą błękitu metylenowego, dokonaną przez Bernthseną przy pomocy tiosiarcznanu.

Według brzmienia pat. franc. Nr 289465 z d. 3/V-1899 firma Claytonowska przygotowuje naprzód kwasy jedno- i dwutiosulfonowe związków takich, jak: p-fenylenodwuamin, p-aminofenol, p-oksy- lub p-aminodwufenyloamin przez utlenienie w roztworze kwaśnym zapomocą 1 lub 2 atomów tlenu w obecności 1 lub 2 cząsteczek tiosiarcznanu sodu. Stosując pochodne chinonowe, które się redukują łatwo, przyłączając jednocześnie jedną lub 2 grupy tiosulfonowe, ilość środka utleniającego możemy zmniejszyć albo utlenienie może być całkiem zbyteczne (hydrochinon, nitrozofenol) Najprostszy przykład otrzymania barwników przedstawia ogrzewanie kwasów jedno lub dwutiosulfonowych bezpośrednio do wrzenia z rozcieńczonym kwasem siarczanym, wskutek czego barwnik się strąca.

Inne barwniki otrzymuje się, jeżeli powyższe produkty przejściowe zamienimy wprzód na nowe produkty przejściowe przez utlenienie ich bądź samych, bądź w obecności aminów aromatycznych, aminofenolów i t. p. Wszystkie te operacje można złączyć wreszcie w jedną, wychodząc ze stosownych mieszanin: naprzód tworzą się pochodne tiosulfonowe przez jedno utlenienie, poczem znów się utlenia i wreszcie gotuje z rozcieńczonym kw. siarczanym. W ten sposób np. z mieszaniny soli sodowej nitrozofenolu i podsiarczyny sodu, wrzuconych do zimnego i rozcieńzonego H_2SO_4 , otrzymuje się po zagotowaniu następnem brunatno-czarny osad, rozpuszczalny w siarczkach alkalicznych i farbujący bawełnę niezaprawioną na brunatno-czarno.

Co dotyczy przebiegu reakcyj tych, to jest prawdopodobne, że w przypadku drugiego utleniania ma się do czynienia z kwasami tiosulfonowymi rzędu indaminowego i indofenolowego i że przez gotowanie długie związków tiosulfonowych siarka tiosiarcznanu powoduje zlanie się dwu jąder benzolowych, podobnie jak w syntezie błękitu metylenowego. Wątpliwem jest jednak, aby cząsteczka barwnika ostatecznego składała się tylko z dwu jąder benzolowych.

Tworzenie się związków tego rodzaju obserwował zresztą już Bernthsen przy działaniu kwasu siarczanego na tiodwufenyloamin, kiedy otrzymał tionol:



obok innych związków złożonych, które rozpuszczają się tylko w stężonym kwasie siarczanym.

Nie zatrzymując się dłużej z osobna nad poszczególnymi patentami i barwnikami czarnymi siarkowymi, wytworzonymi w dalszym ciągu według tej lub innej metody, ograniczę się na przytoczeniu spisu patentów na te barwniki ¹⁾:

¹⁾ A. E. Sunderland. The Sulphide Blacks; Journ. of the Soc. of Dyers and Colourists, 1901, 17 [1], 3—15.

Nr patentu, data, firma	Użyte produkty	Metoda otrzymania	Barwnik
Pat. ang. 23570, 3/X-93. St.-Denis.	(1) dwuaminy, jako to: dwu- amidodwumetyloanilino-azo- fenin, indaminy, związki azo- we (dwuaminy), (2) amidofenol, barwniki oksy- azobenzolowe, dające przez redukcją p-amidofenol	Topienie z siarką i wodzianem sodu.	Czarny
Pat. ang. 184899 (1897). St.-Denis i Vidal	Dwuoksyamido, oksydwuami- do, dwuoksytrójamido, oksy- trójamidopochodne.	Ogrzewanie z a- moniakiem i siar- czkiem sodu.	"
Pat. fran. 292400, 19/XII-99. St.-De- nis	Chlorek siarki z aminami i fenolami.	Ogrzewanie z siar- ką i siarczkiem sodu.	"
Pat. ang. 7349, St.-Denis	Fenylenodwuamin, amidonaf- tol z fenolami.	Topienie z siarką i siarczkiem sodu.	"
Pat. ang. 3576, St.-Denis	Mieszanina amidofenolu i α - naftolu.	"	"
Pat. angi. 5916 (1898), 6913, 694 (1897), Vidal	Kwas p-sulfoanilowy, p-ami- dofenol, benzo-azo-krezol.	Topienie z NaOH i S.	Stara czerń Vidala
Pat. fran. 288477 (1899), Vidal	Amidofenol lub krezol.	Działanie podsiar- czynu i topienie z Na_2S do 200 C°.	Nowa czerń Vidala
Pat. fran. 282064 (1898), Vidal	Fenole, krezole lub naftole; kwasy amidosulfonowe, oksy- sulfo lub sulfooksyazo w para- położeniu NH_2 lub $\text{N}=\text{N}$.	Topienie z S i Na_2S	Czarny
Pat. fran. 289244 (1899), Vidal	Amidooksydwufenyloamin.	Ogrzewanie z Na_2S do wydzie- lenia amoniaku.	Niebieski do czarnego
Pat. ang. 22603, XI-94, Bayer	Dwunitronaftalin.	Topienie z Na_2S , strącenie kw. sol- nym i rozpuszcze- nie w NaOH.	Czarny do brunątego
Pat. fran. 288560, V-99, Bayer	Pochodne alkilowe dwunitro- amidodwufenylaminu.	Topienie z NaS i NaOH.	Zielony
Pat. fran. 292621, XII-99, Bayer	Oksydwunitrodwufenyloamin.	Topienie z NaOH i Na_2S .	Czarny
Pat. angi. 17740 (1899), Read Hol- liday	p-amidofenol z kw. fenolosul- fonowym; nitrozopochodne amidoazobenzolu.	Topienie z Na_2S i NaOH.	Brunatny do czarnego
Pat. angi. 3539, XII-99. Pat. fran. 293905, Read Hol- liday	Kwasy amidosulfonowe otrzy- mane przez działanie dwu- siarczynu sodu na nitro- związki	"	Czarny
Pat. angi. Cassela	Oksydwunitrodwufenyloamin		Czerń na- tychmiast.
Pat. fran. 290254 (1899), Cassella	Kondensacya dwunitrochloro- benzolu z amidofenolem.	Topienie z siarcz- kiem sodu i NaOH.	Brunatny do czarnego
Pat. fran. 289128 (1899), Berlińskie Tow. Akc.	Chinonochloroamin, chinono- dwuchloroamin.	Ogrzewanie z podsiarczynami w obecności kwa- su.	Czarny
Pat. fran. 287722 (1899) Berlin.	Kwas amidokrezolosulfono- wy.	Topienie z Na_2S i NaOH.	"

Nr patentu, data, firma	Użyte produkty	Metoda otrzymania	Barwnik
Pat. fran. 289594 Pat. angi. 11656 (1899), Berlin.	Kwas nitrochlorobenzolosul- fonowy z toluylenodwuami- nem.	Topienie z Na_2S i NaOH .	Czarny
Pat. ang. 12763, Pat. fran. 290284 (1899), Berlin.	Amidofenol z nitrooksyd- wufenyloaminem.	"	"
Pat. ang. 12076, Pat. fran. 289128 (1899), Berlin.	Chloro-p-amidofenol i chino- nochloroimid	Ogrzewanie z podsiarczonym sodu i gotowanie następnie z kwa- sem.	"
Pat. fran. 290058 (1899), Berlin	Dwunitrooksydwufenyloamin	Topienie z S i NaOH .	"
Pat. fran. 292954 (1899), Berlin.	Mieszanina dwunitrooksy- dwufenyloaminu z dwunitro- fenolem.		Farbuje na czarn. wzw. kap. z NaCl
Pat. angi. 5325 (1900), Berlin.	Kwas oksynitrofenyloamino- sulfonowy, odksydwunitro, nitro dwuchloro benzolo sulfo- nowy, amidofenolosulfonowy. Oksychlorodwunitrodwufeny- loamin.	Topienie z Na_2S i NaOH .	Czarny
Pat. fran. 296988 (1890), Berlin.		"	"
Pat. fran. 288514 (1899), Meister Lucius i Brüning	Kwas oksydwunitrodwufeny- loaminosulfokarboksylowy.	Topienie do 120— 180° C. z siarcz- kiem sodu i NaOH .	"
Pat. fran. 283414 (1899), M. L. i B.	p-oksymetylo-m-amidodwufe- nylamin.		
Pat. fran. 288135 (1899), M. L. i B.	Amidodwunitrodwufenylo- aminosulfonowy.	"	Czarny do niebiesk.
Pat. fran. 288525 (1899), M. L. i B.	Trójnitroamidodwufenylo- amin.	"	Czarny
Pat. fran. 289881 (1899), Ruch	Kwas ftalowy i bezwodnik z amidofenolom.	Topienie z Na_2S i NaOH .	"
Pat. angi. 5581 Kalle	Kwas oksydwunitrofenyloa- minokarboksylowy.	Topienie z Na_2S i NaOH .	"
Pat. angi. 6245 (1900), Pat. fran. 286813, Kalle	Homologony kwasu dwuni- trofenylooksytyloaminokar- bonowego.	"	"
Pat. angi. 11709 (1899), Pat. fran. 292793, Claus i Réé	Pochodne dwufenyloaminu, trójnitrooksydwufenyloaminu lub mieszaniny.	Topienie z siarką i NaOH .	"
Pat. angi. 14763 (1899), Claus i Réé	Amidofenol z nitrooksyd- wufenyloaminem.	"	"
Pat. angi. 12026 (1899), Claus i Réé	Mieszanina dwu- i trójnitro- oksydwufenyloaminu.	"	"
Pat. angi. 8398, Pat. fran. 283424 (1899), M. L. i B.	Kwas dwunitroamidodwufe- nyloaminosulfonowy.	Topienie z S i NaOH .	"
Pat. angi. 5039 (1899), Pat. ang. 21832, 22460 (1898), Clayton Aniline Co	Dwuamin, anilina, toluidyna, dwumetyloanilina, ksylidyna, fenol, krezol i t. p.	Traktowanie tio- siarczaniem i utle- nianie zapomocą H_2SO_4 i $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.	"

Nr patentu, data, firma	Użyte produkty	Metoda otrzymania	Barwnik
Pat. angi. 1007 (1899), Pat. fran. 295712 (1900), T. przem. chem. w Bazylei	Związki wzoru ogólnego: X. CH ₃ NH. Y X(CH ₃) ₂ NY XCHNY gdzie X=OH, NO ₂ , NH ₂ albo oksypochoodne fenylu, tolylu, naftolu, CN, COOH lub karbamid, a Y= rodnik aminu aromatycznego z grupą nitro, OH, lub tio.	Topienie z Na ₂ S i NaOH.	Różne czar- ne
Pat. fran. 296810 Stolaroff	1. 2. 4 dwunitrofenol.	Topienie z Na ₂ S i NaOH od 115 do 200° C.	Czarny
Pat. fran. 293138, 292793 (1899), Bad. fabr. anil. i sody	Dwunitrodwuoksydwufenyloamin.	Topienie z Na ₂ S i NaOH	"
Pat. fran. 294491, Pat. niem. 11892, Bad. fabr. anil. i sody		"	"
Pat. niem. 112299, Noetzel Istel	Oksydwunitrodwufenyloamin.	Ogrzewanie z chlorkiem siarki i Na ₂ S.	"
Pat. angi. 8083 (1899), Ashworth i Bürger	Ogrzewanie nitrozofenolu i fenolu z H ₂ SO ₄ , a następnie z siarką i NaOH.		"
Pat. fran. 293721, Ruch	Związki aniliny i t. p. dwuazowane i połączone z różnemi fenolami.	Topienie z siarką.	Farb. czar- no z solą kuchenną tylko

W handlu jednak znajduje się zaledwie około dwudziestu z tych barwników siarkowych. Dla oceny wartości ich, ważnem jest wiedzieć, czy to są związki zredukowane, czy nie, a jeżeli zredukowane, czy przedstawiają połączenia tiosiarczanych, czy siarczków. Metoda Richardsona i Aykroyda do badania kaszu Lavala daje się i tu z korzyścią zastosować: 2,5 g barwnika rozpuszcza się więc w 250 cm³ wody i dodaje amoniakalnego roztworu chlorku cynku, który strąca siarczki, wielosiarczki i barwnik. Filtrat od tego dopełnia się do 500 cm³ wodą i bada na siarczany, tiosiarczany, węglany i wodziany. Tablica poniższa przedstawia rezultaty badań nad barwnikami handlowemi:

	Czerń natychm. FF extra	Czerń St.-Denis	Czerń Amida-zol	Dwu-chroin	Czerń Vidala M	Czerń Tiogen	Czerń Sulfani-łowa
Siarczki	0	14,72%	1,92%	2,30%	0	11,52%	0
Tiosiarczany	6,4%	1,92%	4,74%	5,4 %	12,16%	4,16%	3,68%
Siarczany	3,6%	0,8 %	3,84%	0	4,3 %	1,2 %	2,4 %

Metody farbowania temi różnemi barwnikami czarnemi mało się różnią między sobą; należy tylko zwracać uwagę na następujące punkty:

1) ilość płynu w kąpeli, 2) należyte napojenie towaru, 3) usunięcie urządzeń miedzianych i 4) możliwie krótkie wystawienie tkaniny na powietrze.

Zależnie od rodzaju materiału bawełnianego, urządzenie maszynowe bywa różne. Luźną bawełnę można farbować w zwykłej kadzi, przykrytej pokrywą drewnianą dziurkowaną, wskutek czego bawełna jest należycie zanurzona w kąpeli. Po skończonem farbowaniu, bawełnę wyrzuca się na odpowiedni pomost, aby nadmiar cieczy spłynął napowrót do kąpeli, następnie przemywa ją i wywołuje; albo też płyn z kadzi farbierskiej spuszcza się do rezerwoaru, umieszczonego poniżej, a mycie i wywoływanie uskutecznia się w tej samej kadzi.

Podczas farbowania przędzy również trzeba baczyć na dokładne zanurzenie towaru w kąpeli, do czego mogą służyć odpowiednio zgięte rury żelazne, jak to wskazuje fig. 1.

Przed farbowaniem, które trwa około godziny, przędzę należy dobrze wygotować. Poczem przędzę się wyciska, przemywa szybko wodą i wywołuje w odpowiedniej kadzi. W wielkich farbiarniach używają w tym celu długiej kadzi, w jednym końcu której wchodzi, a w drugim wychodzą motki przędzy, poczem się je wyżyma, owija w bawełniane okrywy, wiruje i wiesza na parę godzin. Następnie wywołuje się nie przemywając. Zresztą metodę tę można zależnie od potrzeb modyfikować.

Barwniki czarne siarkowe oddają ważne usługi w farbiarstwie materiałów, które mają być trwałe na pot i mydło, a więc skarpetki, pończochy i t. p. Urządzenie odpowiednie składa się ze zwykłej kadzi drewnianej, zaopatrzonej na jednym końcu w parę walców wyżymających, jak to przedstawia fig. 2.

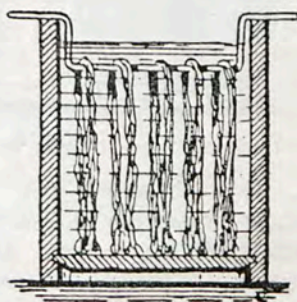


fig. 1.

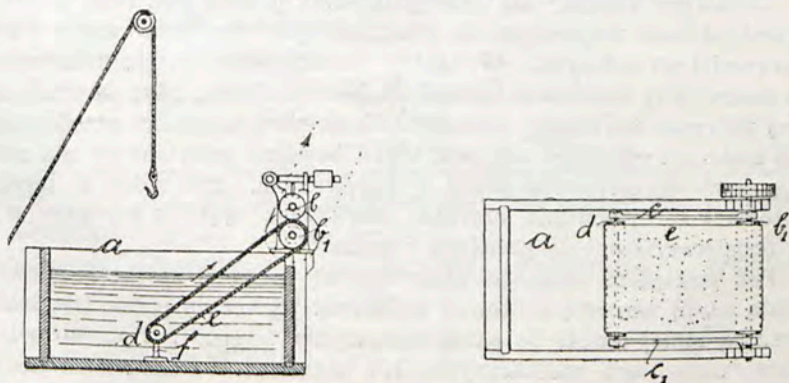


fig 2.

Naokoło dolnego walca *b* przechodzi ruchomy fartuch bez końca, *e*, którego drugi koniec umocowany naokoło drugiego walca *d* wchodzi w parę kierowniczych rynien blisko dna kadzi i dosięga wierzchołka kadzi w kierunku ukośnym. To pozwala na wyjmowanie fartucha z kadzi podczas procesu far-

bowania, po skończeniu zaś operacji fartuch napowrót wstawiony opada własnym ciężarem we właściwe położenie.

W ciągu ubiegłych lat dwu zastosowano wreszcie barwniki siarkowe i do farbowania tkanin. Poniższy szkic (fig. 3) przedstawia urządzenie zwykłego dżygiera w tym celu używanego. Po przemyciu tkaniny wywołuje się w osobnem naczyniu.

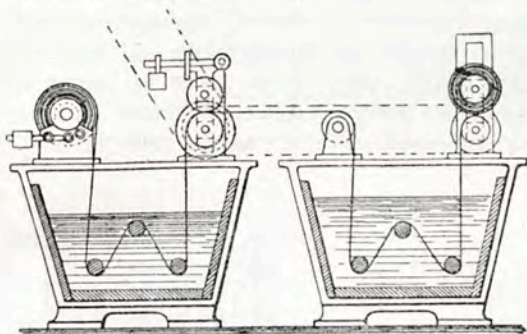


fig. 3.

ku. Jeżeli bawełna jest merceryzowana, $\frac{1}{2}$ — $\frac{2}{3}$ barwnika i innych produktów wystarcza do otrzymania tego samego odcienia; lecz nie należy zmniejszać ilości tych dodatków w kąpeli stałej. Po dokonaniem wyfarbowaniu i przemyciu tkaniny, czerń otrzymaną należy jeszcze utrwalić. Uskutecznią się to różnemi sposobami: dla czerni „tiogen“ np. zapomocą gotowania z rozcieńczonym ługiem sodowym, dla innych najlepiej jest stosować dwuchromiany, albo CuSO_4 , aluny chromowe lub też zwykłe. Następnie towar przemyci się należycie wodą, aż do reakcyi objętej na papierze lakmusowym, albo też rozcieńczonym ługiem w celu usunięcia wszelkich śladów kwasu i uczynienia towaru po wysuszeniu miększym w dotknięciu.

Ciekawym bardzo, ale niewyjaśnionym jeszcze jest fakt, że trudno jest otrzymać odcienie ciemniejsze na tkaninach już raz farbowanych barwnikami siarkowemi i wywołanych. W takich razach najlepiej jest dofarbować je na kolor ciemniejszy zapomocą barwników bezpośrednich, gdyż barwniki zasadowe ciągną wówczas zazwyczaj nierówno. Szczególne trudności przedstawia otrzymanie niebiesko-czarnego odcienia; błękit bowiem metylenowy nie nadaje się, gdyż zmywa się całkowicie przed wywołaniem. Być może, że nowy sposób patentowany ¹⁾ farbowania czarnym siarkowym wraz z indygiem w zwykłej kąpieli podsiarczynowej da pożądanę rezultaty.

Pod względem własności utleniania się barwniki czarne siarkowe przedstawiają ścisłą analogię z czernią anilinową: wywołane przez utlenienie na powietrzu są mniej trwałe na parowanie, mydło, światło i t. p., niż gdy do wywołania użyto soli metalicznych. Na tkaninach bawełniano-wełnianych nie należy wywoływać czerni zapomocą soli miedzianych i chromowych, gdyż barwnik wełny staje się po parowaniu brudno-brunatnym; najlepiej jest w tym razie użyć roztworu chlorku cynku, zalkalizowanego sodą i zadanego drobną ilością nadtlenuku sodu.

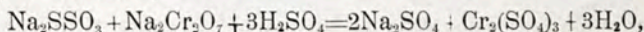
¹⁾ Pat. franc. 295589, Meister Lucius i Brüning.

Czarne siarkowe można też używać i w drukarstwie tkanin bawełnianych, jeżeli się je rozpuści w dwusiarczynie sodu, który podczas parowania rozkłada się, a barwnik pozostaje nierozpuszczalny. Można je też kombinować z barwnikami chromowymi, jak z błękitem alizarynowym, żółcią antracenową, brunatnym kwaśnym antracenowym.

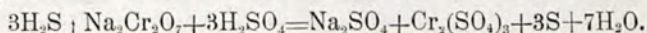
Na wełnie nie otrzymano jeszcze dobrego odcienia czarnego zapomocą barwników siarkowych. Dają się one jednak z powodzeniem stosować do wszelkich włókien, mających skład lignoceluloz, jak: len, konopie, rami, juta i t. p. Do farbowania jedwabiu ich się nie używa.

Oprócz czarnych znajdują się też w handlu różne barwniki siarkowe dające odcienie niebieskie, zielone i brunatne, a wszystkie odznaczają się trwałością na mydło, światło, a także na farbowanie krzyżowe.

Ujemną stronę czarnych barwników siarkowych przedstawia własność ich rozmiękania bawełny. Powoduje to prawdopodobnie wolny kwas, który albo pozostaje na włóknie po wywołaniu, albo powstaje wskutek rozkładu (utlenienia) wielosiarczków zaabsorbowanych przez bawełnę wraz z barwnikiem, albo też wreszcie przez rozkład samego barwnika. Oczywiście jest, że produkt najłatwiej się utleniający, a nie powodujący nierównego farbowania, jest też najlepszy. Z tego względu barwniki pod postacią połączenia tiosiarczczanu są najlepsze, gdyż nie tworzą nierozpuszczalnych siarczków metalicznych z takimi metalami, jak miedź i t. p., używanymi do wywoływania, i proces utlenienia bywa normalny:



podczas gdy w razie barwnika siarczkowego zachodzi strącenie wolnej siarki na tkaninie:



Jeżeli chodzi o wykazanie czerni siarczkowej na włóknie i odróżnienia jej od czerni anilinowej lub bezpośredniej, należy odpowiednią próbkę poddać następującym reakcyom: gotowaniu z podsiarczynem sodu, ze stężonym roztworem chloreku cynawego (SnCl_2) ze zalkalizowanym nadtlentkiem wodoru, a także działaniu stężonego kw. siarczanego.

Oto schemat tych reakcyj:

Barwnik	Podsiarczyn sodu	Chlorek cynawy	Nadtlenek wodoru	Stęż. kwas siarczany
Czerń bezpośrodkowa	odbarwia się	odbarwia się	nie zmienia się	niebieszczeje
„ anilinowa	odbarwia się, lecz odzyskuje pierwotny kolor po przemyciu	odbarwia się	brunatnieje	brunatnieje
„ siarkowa	nie zmienia się	brunatnieje, a po przemyciu odzyskuje pierwotny kolor	niebieszczeje	zabarwia się na zielono niebiesko

Pozostaje jeszcze farbiarzowi rozstrzygnąć, kiedy utarbowana bawełna może rozmięknąć, rozluźnić się. Kilka metod zalecano w tym celu, jak parowanie lub ogrzewanie w naczyniu zamkniętem, lecz żadna nie daje ścisłych rezultatów. Jedynie pewną drogę przedstawia tylko analiza użytego barwnika.

Stal niklowa.

W ostatnich latach stal niklowa t. j. stal martenowska lub tyglowa z zawartością niklu od 2% do 25% znalazła w przemyśle bardzo szerokie zastosowanie ze względu na swe własności i bardzo znaczną wytrzymałość, około 70 kg na mm² obok wysokiego, do 30% i wyżej, wydłużenia. Na zasadzie własnej praktyki, a także według referatu Brownea i Portera: „Métallurgie et propriétés de l'acier au Nickel“ na ostatnim kongresie międzynarodowym badania materiałów konstrukcyjnych—daje nam W. A. Zdanowicz z Düsseldorfu kilka ciekawych spostrzeżeń w kwestyi własności i zachowania się stali niklowej martenowskiej. (Stahl und Eisen, Nr 14, 1901.) Pozostawiwszy na stronie uwagi o technicznym postępowaniu przy obróbce stali niklowej, widzimy z powyższej pracy, że stal niklowa posiada znacznie mniejszą skłonność do likwacji podczas twardnienia, aniżeli zwykła stal węglowa, jak wskazuje następująca tabliczka, oparta na rezultacie badania Brownea i Portera zlewka stali niklowej, pochodzącej z zakładów amerykańskich „Bethlehem Steel Co.“ Zlewka o przekroju 1683 mm i długości 3010 mm był wiercony z obu końców i na głębokości w pewnych odstępach analitycznie badany:

Głębokość swidra w mm	D Ó Ł							G Ó R A						
	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni
25	0,32	0,80	0,022	0,022				0,31	0,72	0,025	0,03			
50	0,31	0,80	0,028	0,036				0,30	0,72	0,026	0,03			
75	0,29	0,79	0,029	0,036				0,30	0,72	0,028	0,033			
100	0,29	0,79	0,029	0,035	0,163	0,04	3,07	0,30	0,72	0,028	0,032	0,172	0,04	3,07
200	0,28	0,76	0,030	0,036				0,29	0,72	0,029	0,03			
300	0,29	0,74	0,028	0,032				0,29	0,72	0,027	0,03			
400	0,27	0,74	0,029	0,034				0,29	0,73	0,029	0,033			
500	0,27	0,74	0,029	0,035				0,31	0,75	0,035	0,038			
600	0,27	0,73	0,030	0,036				0,34	0,75	0,040	0,05			
725	0,27	0,72	0,027	0,034	0,162	0,042	3,068	0,36	0,76	0,046	0,061	0,170	0,043	3,277

Skład chemiczny zatem zlewka stali na różnej głębokości w obu przypadkach jest prawie identyczny, szczególnie niklu i manganu, jeśli przy tem weźmiemy pod uwagę zwykłe wahanie się rezultatów analizy.

Następnie, według p. Z. do dobrej stali niklowej nie należy wprowadzać znacznej ilości manganu i krzemu, gdyż w przeciwnym razie zwiększyłoby się