

J

Nr 81

Politechnika Warszawska

MAJ

NR 9

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO
I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
ROCZNIK 13

ORAZ

WIADOMOŚCI PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO

ORGAN ZWIĄZKU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

ROCZNIK 4



WYCHODZI 5-GO i 20-GO KAŻDEGO MIESIĄCA

W A R S Z A W A

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

(JOURNAL DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE)

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU
BADAWCZEGO W WARSZAWIE I POL-
SKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO

L'ORGANE DE L'INSTITUT DES RECHER-
CHES CHIMIQUES À VARSOVIE ET
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE POLOGNE

ADRES REDAKCJI: (manuskrypty, rysunki, korespondencja z autorami)
PROF. DR. KAZIMIERZ KLING, LWÓW, UL. DŁUGOSZA 6.

ADRES ADMINISTRACJI: (prenumerata i dostawa pisma, reklamacje, sprawy ogłoszeń i t. p.)
WARSZAWA, ŻOLIBÓRZ, ULICA ŁĄCZNOŚCI. — TELEFON 23-08.

K O N T O C Z E K O W E P. K. O. 149581.

WARUNKI PRENUMERATY „PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO” WRAZ Z „WIADOMOŚCIAMI PRZEM. CHEM.”:

ABONNEMENTS:

	W KRAJU	ZAGRANIĄ	
ROCZNIE	25 zł.	35 zł.	UN AN
PÓLROCZNIE	13 zł.	18 zł.	6 MOIS
KWARTALNIE	7 zł.	10 zł.	3 MOIS

OD REDAKCJI

W dziale głównym „Przemysłu Chemicznego” drukujemy z zasady wyłącznie artykuły oryginalne, które nie ukazały się jeszcze nigdzie w druku.

Rękopisy nadsyłane powinny być pisane piśmem wyraźnym (o ile można maszynowym — po dokładnym przejrzeniu przez autora) po jednej stronie kartek, z odstępem między wierszami. Cytaty należy podawać według skrótów uchwalonych przez Unię Międzynarodową (patrz Roczniki Chem. 2. 5/1922).

Redakcja prosi pp. Autorów o umieszczanie na końcu Swych oryginalnych artykułów obok streszczenia polskiego także krótkiego streszczenia w języku angielskim, francuskim lub niemieckim, zaopatrzonego tytułem pracy w tym samym języku.

Autorom prac oryginalnych dostarczamy bezpłatnie 25 sztuk odbitek. Większe ilości odbitek mogą autorowie zamówić w redakcji na koszt własny, zaopatrując manuskrypt odpowiednią wzmianką.

TREŚĆ ZESZYTU 9-go:

STANISŁAW PILAT, WAĆLAW J. PIOTROWSKI I JÓZEF WINKLER: Wyższe alkohole z węglowodorów naftowych, Część II	209
Ze sprawozdań Polskiej Akademii Umiejętności	220
Dział sprawozdawczy:	
3. Technologia paliwa i gazownictwo	222
4. Technologia bituminu naftowego	222
15. Diversa: HENRYK WDOWISZEWSKI: Postępy chemii analitycznej metaloidów w roku 1925 i w roku 1926	222
Patenty polskie z dziedziny technologii chemicznej za rok 1928	232

SOMMAIRE DU NUMÉRO 9:

STANISŁAW PILAT, WAĆLAW J. PIOTROWSKI ET JÓZEF WINKLER: Obtention des alcools supérieurs en partant des carbures de pétrole	209
Extrait des comptes rendus de l'Académie des Sciences polonaise	220
Documentation:	
3. Technologie des matières combustibles et fabrication du gaz	222
4. Technologie du bitumène de pétrole	222
15. Diversa: HENRYK WDOWISZEWSKI: Les progrès de la chimie analytique des méta-loïdes en 1925 et 1926	222
Brevets polonais du domaine de la technologie chimique de l'année 1928	232



Richard Forster

Budowa aparatów
dla wielkiego przemy-
słu chemicznego

Berlin W — 9
Königin Augustastraße 12.

KWASOTRWAŁE POMPY TŁOKOWE

**KWASOTRWAŁE POMPY CENTRYFU-
GALNE**

**AUTOMATYCZNE ZBIORNIKI CIŚNIE-
NIOWE**

**WENTYLATORY OŁOWIANE DLA FA-
BRYK KWASU SIARKOWEGO I DLA
KONCENTRACJI KWASÓW**

**URZĄDZENIA PRZEWIETRZAJĄCE DLA
KOMÓR SUPERFOSFATOWYCH**

APARATY DO ODPAROWYWANIA



Kestner
Lille-Berlin

Vertrieb: Dr. Jac. Egli
Berlin W9, Königin-Augusta-Str. 12
Tel.: Lützow 7355 u. 4264

**DLA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO I CU-
KROWNICZEGO**

**NAJWYŻSZA GWARANCJA SPRAWNOŚCI
NAJKRÓTSZY CZAS ODPAROWYWANIA
PRZY NAJWIĘKSZEJ OSZCZĘDNOŚCI
MATERJAŁU**

**REFERENCJE WE WSZYSTKICH KRA-
JACH EUROPEJSKICH I ZAMORSKICH**

**NAJNOWSZE URZĄDZENIA
DO DESTYLACJI WODY**

**OTRZYMYWANIA AZOTANU AMONOWEGO
SIARCZANU AMONOWEGO
AZOTANU POTASOWEGO**

Zbiornik
Kolegiów Zabezpieczenia
w Stalingradzie

TOWARZYSTWO ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH

„STREM”

SPÓŁKA AKCYJNA

ZARZĄD: WARSZAWA, MAZOWIECKA 7.
TELEFONY: 56-65, 314-30, 273-17 i 120-00.

FABRYKI: W STRZEMIESZYCACH, ŁODZI,
TARCHOMINIE, LWOWIE I BRZEZIU (G. Ś.)

ŁÓJ KOSTNY, KLEJ KOSTNY I SKÓRNY, MĄCZKI KOSTNE NAWO-
ZOWE, OLEINA, GLICERYNA TECHNICZNA, FARMACEUTYCZNA,
I DYNAMITOWA, STEARYNA, SUPERFOSFATY.

ZAKŁADY ELEKTRO W ŁAZISKACH GÓRNYCH

SKŁADAJĄCE SIĘ Z ELEKTROWNI O MOCY 110,000 KVA
I FABRYKI **ELEKTROTERMICZNEJ** O MOCY 12,000 KW

WYTWARZAJĄ:

Prąd elektryczny,
karbid,
żelazo-krzem o zawartości 20%, 45%, 75%
i 90% Si, **żelazo-glikno-krzem** i inne aljaże żelaza, **smołę
pierwszorzędową** oraz **wapno** do celów
chemicznych i budowla-
nych.



TOWARZYSTWO PRZEMYSŁU
CHEMICZNO-FARMACEUTYCZNEGO

D. MAGISTER KLAWE S. A.

WARSZAWA

DZIAŁY: Ogólno farmaceutyczny • Tabletek
• Kapsulek żelatynowych • Hodowli roślin
lekarskich • Zastrzyków jałowych • Organo-
terapeutyczny • Prep. bakter. i szczepio-
nek • Prep. bakter. szczepionek i surowic
weterynar. • Chemiczny.

**TOW. AKC. ZAKŁADÓW MECHANICZNYCH
BORMANN, SZWEDE I S-KA**
WARSZAWA, UL. SREBRNA 16 ZAKŁADY EGZ. OD 1875 R.

Biura własne: Lwów, Poznań. — Adres telegr.: „Bormanszwede Warszawa”

APARATY I PRZYRZĄDY DLA PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO.

CAŁKOWITE URZĄDZENIA DO FABRYKACJI Alkoholów technicznych, eteru siarczanego i t. p. Suchej destylacji. Przetwórnicy melasu i wywarów melasowych, Nawozów sztucznych. Mydła, Sztucznego lodu. **CHEŁODNI.** APARATY rektyfikacyjne „Barbet-Bormann” do spirytusu, terpentyny, nafty, benzyny, gliceryny, olejów **AUTOKŁAWY** na niskie i wysokie ciśnienie. **APARATY WYPARNE** pojedynczego lub wielokrotnego działania pod próżnią lub ciśnieniem. **EKSTRAKTORY** najnowszych typów. **KWAŚOODPORNE PRZYRZĄDY** (lane, ołowiane). **APARATY** do destylacji wody. **APARATY** do oczyszczania i zmiękczenia wody. **SUSZARNIE** zwykłe i próżniowe (Passburgi). **KOTŁY PAROWE** wszelkich racjonalnych syst.

Armaturę do pary, wody, gazu i t. d. √ Rury: kotłowe, gazowe i łączniki do nich. √ Płyty uszczelniające: Klingerit, Noorlit, gumowe z przekładkami, azbest, tekturę techniczną i t. d. √ Szczelniwa: do kotłów, maszyn parowych i pomp. √ Węże gumowe i metalowe do pary, wody i t. d. √ Smarownice. Injektory Restar-tinga. √ Odwadniacze. √ Pompy skrzydłowe: podwójnego i po-czwórnego działania, oraz wszelkie inne. √ Pasy transmisyjne: skórzane balata i z szerści wielbłądziej. √ Narzędzia — Stal. √ Żarówki. √ Tygle Morgana √ √ poleca ze składu

**ADOLF RICHTER
BIURO TECHNICZNE**

WARSZAWA, RYMARSKA 10
TEL. 10-81 i 86-80

ŁÓDŹ, PRZEJAZD 20
TEL. 380

**TOW. AKC. BUDOWY MASZYN I URZĄDZEŃ SANITARNYCH
DRZEWIECKI I JEZIORAŃSKI**

ROK ZAŁOŻENIA 1893

WARSZAWA, ALEJE JEROZOLIMSKIE Nr 71

Oddziały: **KRAKÓW, ul. Szpitalna 7,**

ŁÓDŹ, ul. Nawrot 85,

POZNAŃ, Wały Zygmunta Augusta 2,

WILNO, ulica Włkomberska Nr 3.

OGRZEWANIA ZESPOLONE. PRZEWIETRZANIA. SUSZARNIE. WODOCIĄGI. KANALIZACJE. ZAKŁADY KĄPIELOWE. PRALNIE MECHANICZNE. KUCHNIE PAROWE I GAZOWE. URZĄDZENIA DEZYNFEKCYJNE. OGRZEWANIE LUB PRZEWIETRZANIE FABRYK ZA POMOCĄ ZESPOŁÓW GRZEJNYCH.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY W POLSCE, SP. AKC.

SKRÓT „BORUTA” ZGIERZ

BARWNIKI SYNTETYCZNE

dla wszelkich wyrobów włókienniczych, skór,
futer, past do obuwia (spec. nigrozyny), pa-
pieru, farb lakowych, drzewa, słomy i t. d.

ZWIĄZKI SYNTETYCZNE ORGANICZNE

- a) PÓŁPRODUKTY DLA WYROBU BARWNI-
KÓW n. p. dwunitrochlorobenzol, anilina,
benzydyna, Kw. sulfanilowy, naftionat, sole
R i G, Kw. gamma, Kw. H i w. in.
- b) DLA PRZEMYSŁU WŁÓKIENNICZEGO:
siarkotanol, chloramina T, nitrol S, nigrofor,
sulfanol B, naftoesan AS, m. nitroanilina, m.
toluylenodwuamina.
- c) DLA GÓRNICZYCH MATERJAŁÓW KRU-
SZĄCYCH: dwunitrobenzol, dwunitrotoluol,
nitro i dwunitronaftalin, trójnitrofenol.
- d) DLA MYDLARNI – nitrobenzol.
- e) DLA IMPREGNACJI drzewa – dwunitrofenol.

KWASY I SOLE TECHNICZNE

m. i. „oleum” 65%, kwas azotowy 48° Bé,
Kw. octowy, bisulfit 36° Bé (NaHSO_3) i suchy
65% ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), sulfit (Na_2SO_3), bisulfat (NaHSO_4),
siarczan miedzi „prima”, chlorek cynku i t. d.

ŚRODKI OWADO-GRZYBOBÓJCZE (INSEKTYCYDY)

dla ochrony lasów, płodów rolnych, drzew
owocowych, warzyw, Krzewów m. i.
arsenoborutol, siarczan miedzi rolniczy,
zieleń paryska, chloropikryna.

Telefony:

W Zgierzu biuro główne: Zgierz Nr 19, Łódź: Nr 21-01

W Warszawie: Biuro Zarządu 204-49 i 175-13,

Sprzedaż barwników 108-09. – Sprzedaż insektycydów 204-01.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO
WYDAWANY Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

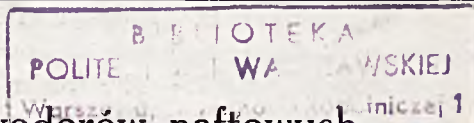
ROCZNIK XIII

5 MAJ 1929

ZESZYT 9

REDAKTOR: PROF. DR. KAZIMIERZ KLING

SEKRETARZ: DR. LECH SUCHOWIAK



Wyższe alkohole z węglowodorów naftowych.

Obtention des alcools supérieurs en partant des carbures de pétrole.

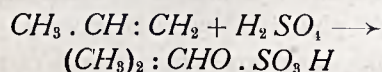
Stanisław PILAT, Waclaw J. PIOTROWSKI i Józef WINKLER.

Część II.

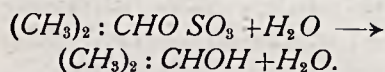
Laboratorium Technologji nafty Politechniki lwowskiej i Rafinerja „Galicja“ Drohobycz.
(Nadeszło 18 stycznia 1929).

Wyniki, które podaliśmy w Cz. I., zachęciły nas do dalszego opracowania niniejszego tematu, przyczem postawiliśmy sobie za zadanie opracowanie technicznej metody otrzymania wyższych alkoholi z gazów krakowych. Korzystaliśmy z możliwości zastosowania naszych spostrzeżeń przy uruchomionej podówczas (w lecie 1927) dystalacji wysoko-ciśnieniowej systemu „Cross“ w Rafinerji „Galicja“ w Drohobyczu.

Pierwszym krokiem w kierunku realizacji naszego zadania było przestudjowanie na aparaturze technologicznej reakcji zachodzącej między olefinami, a stężonym H_2SO_4 , oraz przejścia od kwaśnych estrów do alkoholi. Jak wiadomo, jeszcze Berthelot znalazł, że między olefinami typu C_nH_{2n} a kwasem siarkowym zachodzi następująca reakcja n. p. dla propylenu:



zachodzi więc addycja jednej cząsteczki H_2SO_4 z utworzeniem estru propylenu-siarkowego, który w dalszym ciągu przez zmydlenie wodą daje z powrotem H_2SO_4 i alkohol drugorzędny tzw. izopropylowy.



Zatem powyższa reakcja była od dawna znana, jednakże z powodu braku odpowiedniej ilości tanich olefin nie miała praktycznego zastosowania. Dopiero właśnie przemysł krakowy

dostarczył poważnej ilości olefin i od tego czasu datuje się wprowadzenie tej reakcji do techniki¹⁾.

Pierwszym patentem na sposób produkcji alkoholi z gazów krakowych był patent Seth Bliss Hunta (Pat. franc. 519250) w którym jednak tylko ogólnikowo podaje on, że estyfikuje się olefiny kwasem siarkowym, przyczem nie określa zupełnie warunków pracy²⁾.

Niestety, jak to często ma miejsce w dziedzinie patentowej, każdy następny patent z pośród poniżej przytoczonych jest poniekąd zaprzeczeniem poprzedniego tak, że wielkiej korzyści skrupulatne przestudjowanie podanych patentów nam nie przyniosło. W jednym np.

¹⁾ Chem. Zentr. IV, 38 (1921). „Neue technische Anwendungen alter Reaktionen“.

²⁾ Z dalszych patentów w tej dziedzinie należy wymienić:

- 1) Carleton Ellis Pat. am. 14041152 (1928).
- 2) Karl P. Mc. Elroy Pat. am. 1438123.
- 3) Byron E. Eldsed Pat. am. 1465600.
- 4) Lerry C. Steward Pat. am. 1452322 (1921).
- 5) Seth Bliss Hunt Pat. niem. 417410.
- 6) Carleton Ellis Pat. am. 1594823.
- 7) Harold Simonds Davis Pat. ang. 249834, Pat. franc. 612329.
- 8) H. S. Darvis i N. Murray Pat. ang. 248375, Pat. franc. 590723.
- 9) Compagny de Bethune Pat. franc. 590723.
- 10) " " " Pat. ang. 229272.
- 11) E. Damiens, M. de Loisy, O. Piette Pat. franc. 556163 i 535210.
- 12) M. S. Ramage Pat. am. 1407770.
- 13) New Jersey Testing Laboratories Mont Clair Pat. ang. 160185.

patencie wynalazca podaje jako najlepszy 100%¹⁾ H_2SO_4 , w drugim 93%²⁾ w innym 87%³⁾-owy. Jedni pracują na gorąco (30°) inni chłodzą reagujący gaz. W każdym razie, jak poznaliśmy z podanych patentów, reakcja między olefinami a H_2SO_4 nie jest tak prosta jak na pierwszy rzut oka może się wydawać. Wobec tego postanowiono przez szereg doświadczeń na urządzeniu technologicznym znaleźć optymalną koncentrację kwasu siarkowego (przy stałej temperaturze 15—20°) zamieniającego możliwie najszybciej olefiny na odpowiednie estry.

Całą aparaturę zmontowano w specjalnym lokalu bezpośrednio przy dystylacji „Cross“. Przy tym systemie z oddzielacza gazowego uchodzi gaz pod ciśnieniem 2—2.4 atm, który po redukcji ciśnienia prawie całkowicie służy do ogrzewania pieca krakowego.

Powyższy gaz podano analizie kilkakrotnie podczas zwyczajnej tury, przyczem znaleziono:

Po zapaleniu	Gęstość	% siarki	% O_2	% propyl. i homol.	% etylenu	% gazoliny
drugiego dnia	0.998	—	0.2	11%	8%	200 gr/m ³
piątego dnia	0.979	0.45	0.2	10%	9%	210 gr/m ³
ostatniego dn.	0.973	—	0.2	11%	9%	205 gr/m ³

1) Siarkę oznaczono w ten sposób, że napełniono gazometr gazem i powolnie spalono w małej lampce tak, jak przy metodzie Häusler-Englera dla nafty, przyczem gazy spalania absorbowano w alkalicznej wodzie utlenionej i wagowo oznaczano kwas siarkowy. Oczywiście ilość spalonego gazu mierzono dokładnym gazometrem (Junkersa).

2) Zawartość gazoliny znaleziono w ten sposób, że odmierzoną ilość gazu przepuszczano przez odważoną U-rurkę z węglem aktywnym.

3) Tlen oznaczono w biurcie Buntego alkalicznym pyrogallem.

4) Propylen i homologi obok etylenu oznaczono w biurcie Buntego metodą Tropscha i Philippovicha.

¹⁾ Patent Nr. 8.

²⁾ Patent Nr. 7.

³⁾ Patent Nr. 6.

⁴⁾ Około 5—20 m³/godz, pozostaje niez użytých i te oddaje się do ogólnego rurociągu gazowego.

5) Gęstość oznaczono w gazie nieodgazolinowanym aparatem Bunsen-Schillinga. Jak widać z podanego zestawienia skład gazu nie zmienia się podczas całej tury. Analiza również wykazała poważną ilość propylenu i homologów.

Część doświadczalna.

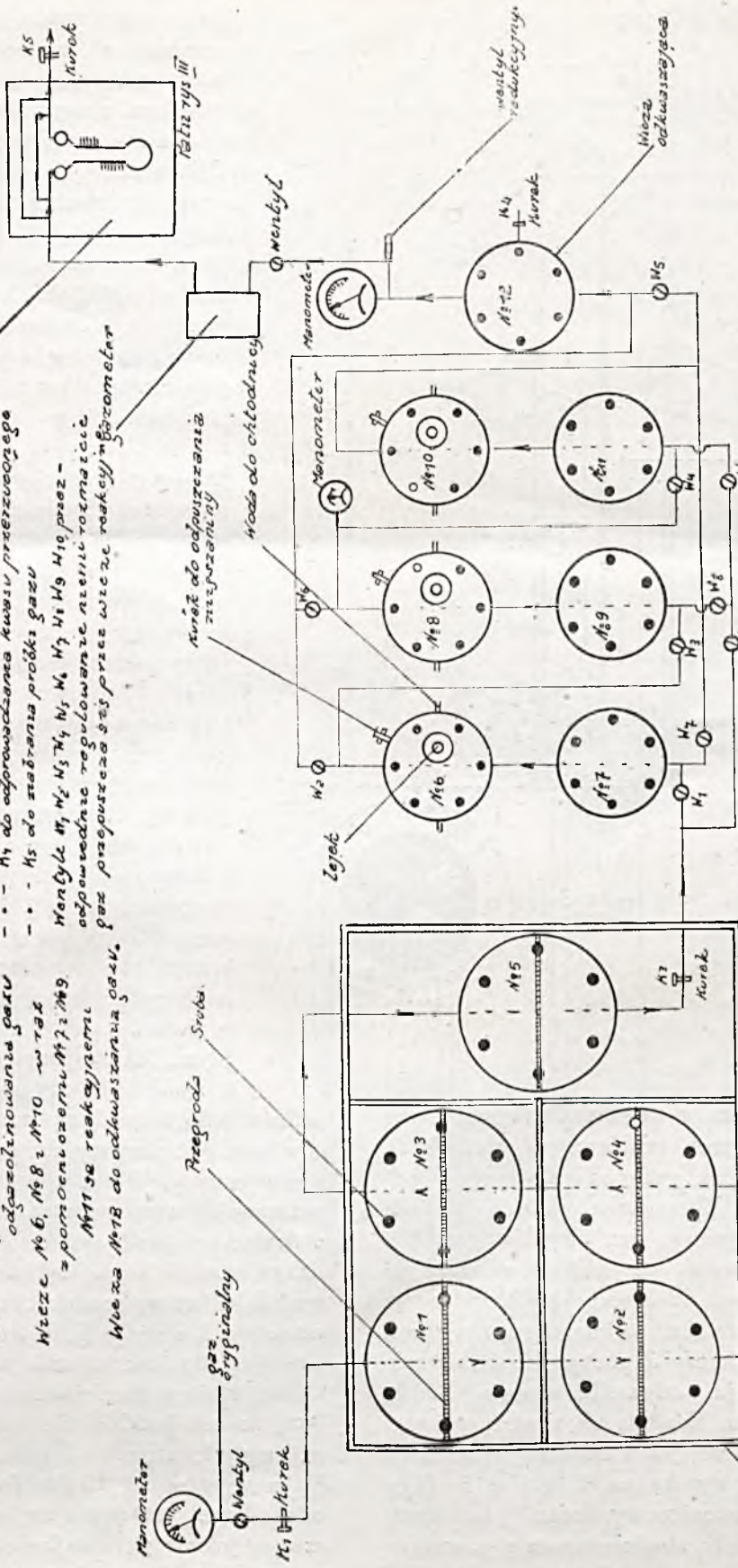
Budowa aparatury. Jak wspomniano, był do dyspozycji gaz pod ciśnieniem około 2.2 atm. Chcąc pracować pod zwyczajnem ciśnieniem należałoby zredukować ciśnienie gazu do takiego, aby jeszcze mógł pokonać ciśnienie słupów cieczy w absorberach kwasowych i opory w przewodach. Jednakże jak wiadomo — rozpuszczalność gazów w płynach pod ciśnieniem jest większa, niż bez ciśnienia, gdyż jak z prawa Henry'ego wynika, ilość rozpuszczonego gazu w danej cieczy jest proporcjonalna do ciśnienia wywartego przez ten gaz. Myślą więc przewodnią przy konstrukcji aparatu było pracować pod stojącym do dyspozycji ciśnieniem. Gaz więc pod wyższym ciśnieniem wchodził do aparatu, gdzie ulegał najpierw odwodnieniu i odsiarkowaniu, dalej odgazolinowaniu, następnie wchodził do absorberów kwasowych, stojących w stałej temperaturze 15—20°, poczem uchodził na zewnątrz. Szczegółowa budowa aparatu (patrz schemat II) była następująca: Przed całą aparaturą był umieszczony manometr I, podający ciśnienie gazu wchodzącego. Obok manometru był wentyl ćwierć calowy pozwalający wpuszczać gaz do aparatu i kurek probierczy I, służący do nabierania próbek oryginalnego gazu. Gaz wchodził następnie do dwóch wież podwójnych, o budowie uwidocznionej na rysunku I i wymiarach następujących: wysokość 1 m, średnica 20 cm, z których pierwsza była napełniona grudami wapna niegaszonego i stałego NaOH zmieszanych z wiórami drzewnymi, zaś druga była wypełniona stałym NaOH i ziarnistym wodorotlenkiem żelazowym w mieszaninie z wiórami. W pierwszej wieży gaz ulegał odwodnieniu, w drugiej zaś odsiarkowaniu. Jak dalsza praktyka wykazała, powyższa mieszanina (2 cz. NaOH + 1 cz. $Fe(OH)_3$ + 1 cz. wiórów) działa bardzo dobrze. Osuszony i odsiarkowany gaz wchodził do dalszych trzech wież, identycznych w budowie z poprzednimi, napełnionych węglem aktywnym.

Na rurze między dwiema pierwszymi wie-

Opólny szemat aparatury II.

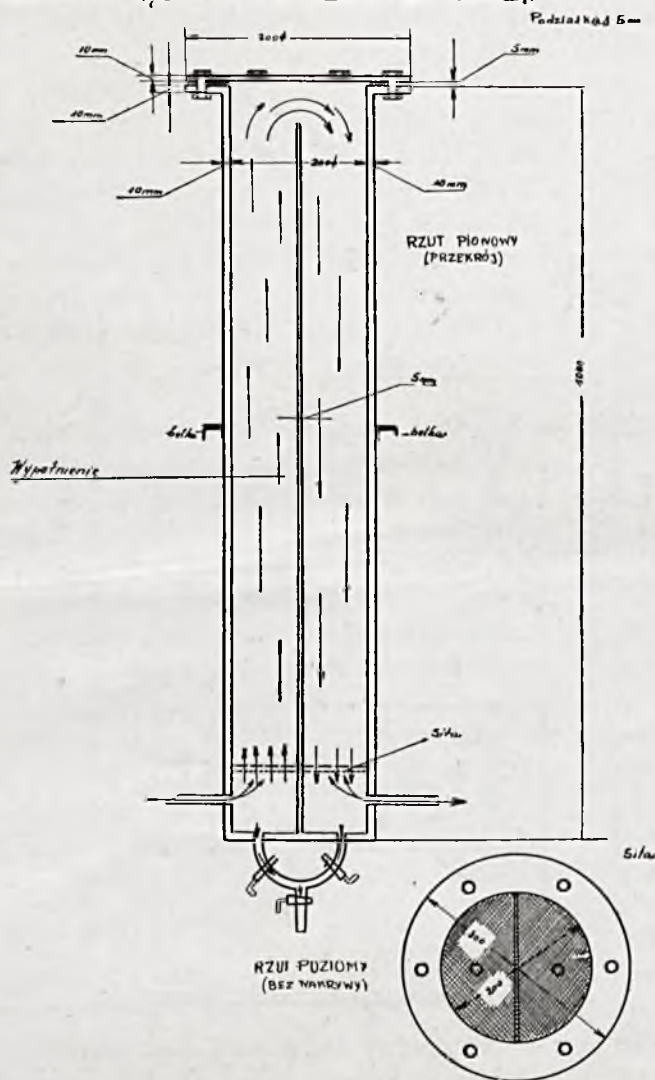
(do obryśnienia gazochodu z gazu krakowskiego destylacji „Cross”)

- Nieze Nr 1 i Nr 2 do odwodnienia z odświeżeniowego gazu
- Nieze Nr 3, Nr 4 i Nr 5 do odświeżeniowego gazu
- Nieze Nr 6, Nr 8 i Nr 10 wraz z pomocnikami Nr 7 i Nr 9
- Nr 11 ze reakcyjnymi
- Nieze Nr 12 do odświeżeniowego gazu
- Nieze Nr 1 do zabrania próbki gazu
- Nr 2 - - - - - „ - - - - - odświeżeniowego
- Nr 3 - - - - - „ - - - - - odświeżeniowego
- Nr 4 do odświeżeniowego gazu przetrzeźwionego
- Nr 5 do zabrania próbki gazu
- Niebyki Nr 1, Nr 2, Nr 3, Nr 4, Nr 5, Nr 6, Nr 7, Nr 8, Nr 9, Nr 10 przez odpowiednie regulowanie nlewu rozmiarów gaz przegrzewa się przez wieże reakcyjno-destylacyjne



Schemat II.

JEDNA Z PIĘCIU WIEŻ ABSORBECYJNYCH.



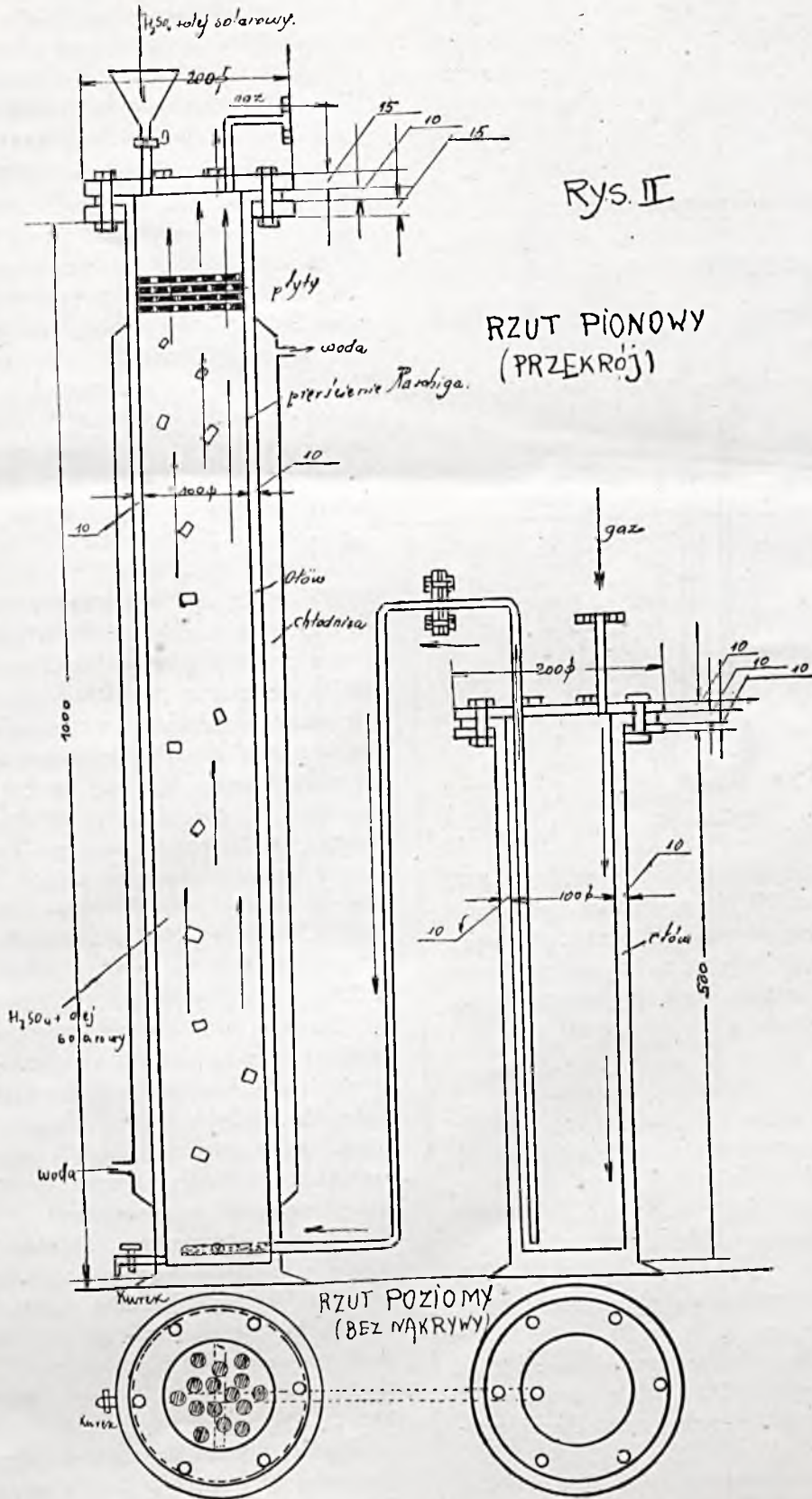
Rysunek I.

zami, a pierwszą z węglem aktywnym, umieszczony był kurek probierczy 2, służący do nabierania próbek gazu odwodnionego i odsiarkowanego. W podanych trzech wieżach z węglem aktywnym gaz ulegał odgazolinowaniu i dopiero tak oczyszczony wchodził do właściwych trzech wież reakcyjnych z kwasem siarkowym. Przedtem na rurociągu znajdował się kurek probierczy 3, służący do nabierania próbek gazu już odgazolinowanego. Każda wieża reakcyjna składała się z wieży głównej i wieży pomocniczej (patrz załączony rysunek II). Wieża główna wysoka na 1 m i o średnicy 10 cm, zaś pomocnicza wysokości $\frac{1}{2}$ m i średnicy 10 cm, były zbudowane całe z masywnego ołowiu. Gaz wchodził najpierw do wieży

pomocniczej wewnątrz pustej i stąd rurą przelewową wchodził do właściwej wieży reakcyjnej u dołu i drobnymi dziurkami z rury umieszczonej na krzyż na dnie wieży wznosił się ku górze. Cała wieża była wypełniona porcelanowymi pierścieniami Raschiga o średnicy 2 cm aż do odstępu 10 cm, od góry. Teraz na pierścieniach Raschiga leżały 4 płytki ołowiane z gęstymi otworami tak rozłożone, że naprzeciw otworu na jednej płytce nie było odpowiedniego na drugiej i na odwrót. Urządzenie to zapobiegało przepienieniu się płynu poza wieżę do odprowadzającego rurociągu. Opisana wieża pomocnicza miała za zadanie przejmowanie płynu z wieży głównej w razie gdyby z pewnych powodów ciśnienie przed wieżą reakcyjną było mniejsze niż za wieżą, wówczas płyn wchodził do wieży pomocniczej i nie niszczył innych części składowych aparatury. Skoro ciśnienie z powrotem przed wieżą reakcyjną było większe, niż za nią, wówczas płyn rurą przelewową wracał do wieży głównej. Również wieża główna miała na całej swej długości chłodzący płaszcz z doprowadzeniem wody utrzymującej temperaturę reakcji od 15—20°. U dołu wieży głównej był wentyl ćwierć calowy służący do odpuszczania płynu, zaś u góry lejek ołowiany zaopatrzony w ćwierć calowy wentyl do wlewania płynu. Takich agregatów (1 wieża duża + 1 mała) było trzy połączonych ze sobą

w ten sposób, że każdy z poszczególnych agregatów mógł być pierwszy, drugi, ostatni lub zupełnie wyłączony. W ten sposób można było nie przerywając pracy wyłączać dowolny agregat lub zmieniać kolejność wież absorbujących. Między drugą i trzecią wieżą był umieszczony manometr II, mierzący spadek ciśnienia między manometrem I, a wieżą III. Z trzeciej wieży wchodził gaz do tak zwanej wieży odkwaszającej wypełnionej pierścieniami Raschiga, mającej na celu oddzielenie ewentualnie porwanej mgły kwasowej od gazu. Wieża ta miała $\frac{1}{2}$ m wysokości i 10 cm średnicy. Na rurze odchodzącej znajdował się manometr III mierzący ciśnienie gazu na końcu aparatury. Poza manometrem był umieszczony wentyl reduk-

Wieża reakcyjna wraz wieżą pomocniczą.



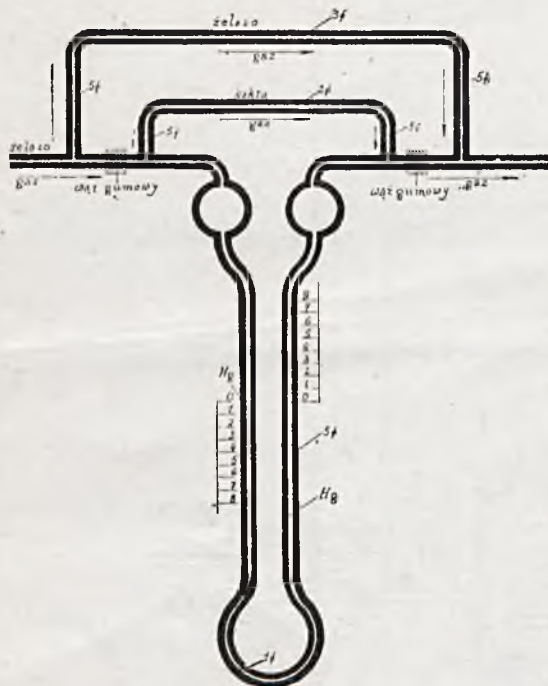
Rys. II

RZUT PIONOWY (PRZEKROJ)

RZUT POZIOMY (BEZ NAKRYWY)

Rysunek II.

cyjny, redukujący ciśnienie dwóch atmosfer, panujące w całej aparaturze do ciśnienia atmosferycznego, poczem gaz wchodził do gazometru miechowego, mierzącego ilość gazu wypływającego z aparatury. Poza gazomierzem znajdował się wycechowany anemometr¹⁾ wypełniony rtęcią (patrz rys. III), przyczem górne



Rysunek III.

kapilary były tak zdymensjonowane, że np. przy szybkości gazu 10 l/min różnica poziomów w rurce z rtęcią wynosiła 13,5 mm. Wreszcie gaz uchodził na zewnątrz, zaś na samym końcu znajdował się jeszcze kurek probierczy 4, służący do nabierania gazu opuszczającego aparaturę.

Tok pracy. Powyższa próbna aparatura miała na celu znalezienie optymalnej koncentracji kwasu siarkowego, któryby przy temperaturze 15–20° jak najszybciej i najlepiej estryfikował propylen i jego homologi. Jako stałe podczas całego toku pracy przyjęto:

- 1) Temperaturę wież absorbcyjnych 15–20°.
- 2) Szybkość przepływu gazu przez aparat ustalono po szeregu prób na 10 l/min.

Każdą wieżę reakcyjną napełniono: 1,25 l kwasu siarkowego i 2,5 l oleju solarowego. Jak bowiem wstępne próby na szklanej apa-

raturze wykazały, mieszanina kwasu siarkowego i oleju solarowego o wiele lepiej i szybciej absorbuje olefiny niż sam kwas. Dodany olej rozpuszcza w sobie olefiny i oddaje je przy mieszanii kwasowi, który w dalszym ciągu je estryfikuje. I tak przy tej samej szybkości gazów, przy stosowaniu samego kwasu siarkowego uchodzący gaz zawierał 8% propylenu i homologów, zaś przy mieszaninie 1 cz. obj. H₂SO₄ o tej samej koncentracji co przedtem (2 cz. obj. oleju solarowego gaz uchodzący z tej samej aparatury co poprzednio) zawierał tylko 3% propylenu, przyczem wydatek alkoholu z kwasu absorbcyjnego wynosił około 2½ razy tyle co poprzednio. Dlatego przy wszelkich dalszych próbach na powyższym aparacie metalowym stosowano jedynie podaną mieszaninę oleju i kwasu. Wypróbowano następujące stężenia kwasu siarkowego: 75%-owy, 77%-owy, 80%-owy, 82%-owy, 85%-owy, 90%-owy i 96%-owy.

Mimo, że cała aparatura była zbudowana na ruch ciągły, chcąc znaleźć optymalną moc kwasu musiano pracować następująco:

Po przepuszczeniu 20 m³ gazu, przerywano tok pracy i wypróżniano wszystkie wieże. Skoro kwas i olej odstały się, odpuszczano dolną warstwę kwaśną, zaś olej wracał z powrotem do wież. Z każdej wieży osobno odbierano próbkę po ¼ obj. z każdego kwasu i oznaczano gęstość. Te trzy próbki zlewano następnie razem i przerabiano na bezwodne alkohole. Otrzymaną ilość gramów mnożono przez 4 i obliczano w ten sposób wydatek alkoholi z 20 m³ gazu, poczem przeliczano na 1 m³.

Resztę kwasu absorbcyjnego wlewano do wielkiej kadzi, rozcieńczano dwiema objętościami wody i po kilku turach przerabiano na alkohole dla dalszych celów. Co pięć tur zamieniano masę odsiarkowującą i osuszającą, zaś po każdej turze wyjmowano węgiel aktywny, który ważono i w gazoliniarni regenerowano. Za każdym razem odbierano 2 kg z tego węgla i ilościowo oznaczano zawartą w nim gazolinę (której własności badano) i w ten sposób po przeliczeniu na cały węgiel była wiadoma całkowita ilość gazoliny, którą uzyskano z 20 m³ gazu, poczem przeliczano na 1 m³.

Poniżej podaje się szczegółowy opis pracy z jednej tury (trzeciej). Trzy absorbery na węgiel napełniono 40 kg zregenerowanego węgla

¹⁾ „Strömungsmesser“ nach Dr. E. Riesenfeld Chem. Zeit. 70, 678 (1927).

aktywnego o sile absorbcyjnej licząc na benzol 30%owej i ciężarze litowym 400 g. Każdy z absorberów kwasowych napełniono 1.25 l H_2SO_4 80%-ego i 2.5 l oleju solarowego. Następnie skontrolowano wszystkie wentyle i przy zamkniętym zupełnie wentylu redukcyjnym, na końcu aparatury, otworzono bardzo ostrożnie wentyl doprowadzający gaz do aparatu, aż manometr I wskazywał niezmienną się więcej ciśnienie wynoszące około 2 atm, zaś manometr III (końcowy) wskazywał 1.9 atm. Teraz bardzo ostrożnie otworzono naregulowany wentyl redukcyjny tak, aby szybkość przepływu mierzona na gazomierzu wynosiła 10 l/min.

Co godzinę odczytywano manometry I, II, III, gazomierz, gazomierz Riesenfelda (anometr) i nabierano przy kurkach 2 gaz osuszony i odsiarkowany, przy 3 gaz już odgazolinowany i przy 4 gaz uchodzący z aparatury, oznaczając w tych próbkach gazu gęstość i procent propylenu i homologów opisaną metodą. Również raz na turę (przed zakończeniem) przy kurku 2 oznaczano zawartość siarki, zaś przy kurku 3 zawartość gazoliny chcąc się, przekonać czy absorbery I i II jeszcze dostatecznie odsiarkowują zaś absorbery III, IV i V nie przepuszczają gazoliny.

Tablica I podaje jeden z raportów (tura III).

TABLICA I.

Godzina	Man. I	Man. II	Man. III	Gazom. w m ³	Anometr w mm Hg	Kurek 2	Kurek 3	Kurek 4	Uwagi	
	w atmosferach					gęstość	gęstość i % propylenu			
16. X. 1927	1.9	1.6	1.4	215	13.5	0.998	0.919 10.5%	0.902 4.5%	pora obiadowa	
10-ta	1.85	1.5	1.3	216.1	13.4	0.985	0.905 11%	0.895 4%		
11-ta	1.92	1.6	1.45	216.7	13.6	0.992	0.912 11.5%	0.900 4.5%		
12-ta	1.9	1.6	1.38	217.4	13.8	1.02	0.920 12%	0.906 5%		
13-ta	1.88	1.6	1.35	218.0	13.4	0.991	0.912 11%	0.900 4%		
14-ta	1.90	1.6	1.35	218.6	13.5	—	—	—		
15-ta	1.85	1.55	1.33	219.1	13.1	0.982	0.905 10%	0.893 4%		
16-ta	1.82	1.5	1.3	219.8	13.7	0.999	0.915 10.5%	0.901 4.5%		
17-ta	1.9	1.65	1.35	220.4	13.6	0.983	0.904 11%	0.891 3.5%		
18-ta	1.75	1.50	1.25	221.0	13.5	0.989	0.921 10%	0.910 4%		
19-ta	1.85	1.65	1.4	221.7	13.8	0.995	0.928 10.5%	0.913 4%		
20-ta	1.90	1.60	1.4	222.3	13.6	0.990	0.909 10%	0.909 4.5%		
21-sza	2.0	1.75	1.70	222.9	13.5	—	—	—		w nocy nie robiono pomiarów zaś odczyty man. uskuteczniła obsługa dest. Cros
22-ga	2.2	2.1	1.9	223.7	14.0	—	—	—		
17. X.	1.75	1.55	1.3	236.0	13.2	0.993	0.935 11.5%	0.908 4%		koniec tury

IV. Wyniki.

Poniżej przedstawione są wyniki uzyskane na opisaną aparaturze przy różnych stężeniach kwasu siarkowego (tablica II).

Przy obliczeniu procentowego wydatku teoretycznego przyjęto, że absorpcji ulegał wyłącznie propylen, co jak późniejsze badania alkoholu wykazały — miało z wielkim przybliżeniem miejsce. Samo obliczenie uskuteczniano w następujący sposób: np. przy turze IV. mamy: $11.2\% - 3.5\% = 7.7\%$ (t. j. procent objętościowy propylenu zaabsorbowany przez H_2SO_4).

ona tylko 32% , zaś przy 96% -owym kwasie wynosi ona już 83.7% . Odwrotnie ma się rzecz z wydatkiem teoretycznym alkoholu. Ten w miarę stężenia kwasu maleje z 84.2% (przy 75% -owym H_2SO_4) na 36.3% (przy 96% -owym H_2SO_4). Świadczy to, że silniejszy kwas siarkowy absorbuje wprawdzie szybciej i zupełniej olefiny, jednakże reakcja nie przebiega wtedy w kierunku tworzenia się estrów dających się zmydlać na alkohole, lecz powstają coraz bardziej spolimeryzowane związki, oleiste, na ogół bez znaczenia. Najlepszy jeszcze wydatek otrzymuje się przy koncentracji $80-85\%$ H_2SO_4 .

TABLICA II.

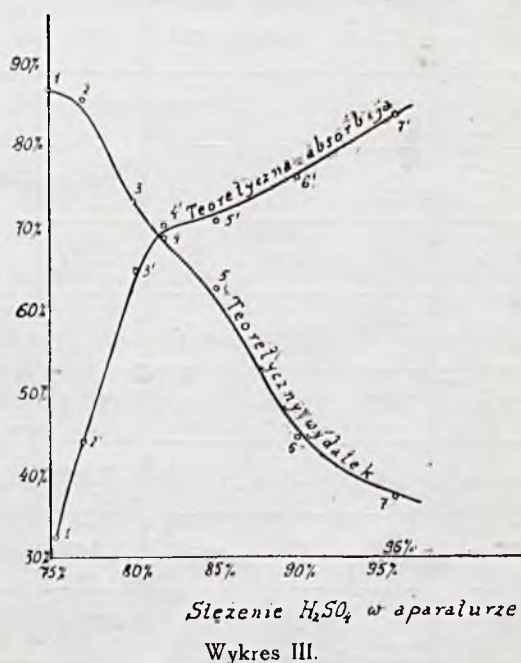
Tura	% kwasu siark.	% prop. w gaz. wchodz.	% prop. w gaz. odch.	% teor. absorpcji	Wydat. alk. g/m ³ gazu	% teor. wydatku alkoholu	Wydat. gazoliny g/m ³	Gęstość gazoliny i gr. wrzenia
I-sza	75%	11%	7.5%	32%	75	85.7%	205	0.682 35-120°
II-ga	77%	11%	6.2%	43.7%	102	85.0%	175	0.675 35-120°
III-cia	80%	11.5%	4.4%	64.5%	129	72.7%	195	0.693 40-120°
IV-ta	82%	11.2%	3.5%	70%	132	68.5%	200	0.685 35-120°
V-ta	85%	10.8%	3.1%	70%	120	62.3%	170	0.688 35-120°
VI-ta	90%	11.3%	3%	75.5%	91	43.9%	185	0.695 35-120°
VII-ma	96%	11.4%	2.2%	83.7%	85	37%	190	0.690 35-120°

Teraz 7.7×1.75 (waga 1 l propylenu) = 134.75 g.

Ponieważ według reakcji: $CH_3CH:CH_2 + H_2O \rightarrow (CH_3)_2:CHOH$ z 42 g propylenu otrzymuje się 60 g bezwodnego alkoholu propylowego, więc teoretycznie powinno się dostać $134.75 \times 60 : 42$ g bezwodnego alkoholu. Otrzymano zaś tylko jak widać z tabeli — 132 g, więc procent teoretycznego wydatku równa się $132 \times 42 : 134.75 \times 60 = 68.5\%$.

V. Wnioski.

Podane wyniki rzucają bardzo ciekawe światło na proces absorpcji olefin przez kwas siarkowy. Ilustruje je załączony wykres III. Widzimy z niego, że im silniejszy jest kwas, tem szybciej i zupełniej zachodzi absorpcja. I tak np. przy 75% -owym kwasie wynosi



Wówczas i procent teoretycznej absorpcji wynosi około 70%, czyli przy tej aparaturze i stosowanej szybkości zamieniano na alkohole 70% \times 70% \cong 50% znajdującego się w gazie propylenu. Rozumie się, że powyższe wyniki należy odnieść do temperatury przy jakiej pracowano t. j. 15°—20°. Jak zachodzić będzie absorpcja i jaki będzie wydatek alkoholi przy innych temperaturach, tego systematycznie nie badano. Sądząc jednak po skąpych obserwacjach, przypuszczać można, że przy temperaturze niższej od 15° (np. przy stężeniu kwasu równym 82%) absorpcja będzie wolniej przebiegała, jednakże teoretyczny wydatek prawdopodobnie będzie większy, gdyż zimniejszy kwas będzie bardziej działał estryfikująco, niż polimeryzująco. Jednakże uważa się, że praktyczne znaczenie ma tylko praca przy normalnej temperaturze (15—20°) gdyż aparatura musiałaby być stosunkowo bardzo skomplikowana, gdyby wymagała chłodzenia np. na temperaturę 5—10°.

Przeróbka kwasu absorbcyjnego na alkohole. Skoro zebrano znaczniejsze ilości kwasu absorbcyjnego, przerabiano je na alkohole. Po szeregu prób znaleziono, że chcąc z jednej strony zupełnie zmydlić ester propylsiarkowy (przy słabem rozcieńczeniu dystyluje obok alkoholu utworzony eter i równocześnie wydziela się propylen), zaś z drugiej strony nie chcąc zanadto rozcieńczać kwasu absorbcyjnego, należy użyć na 1 obj. kwasu absorbcyjnego 1½ do 2 objętości wody. Tak rozcieńczony kwas dystylowano i przy kwasie zupełnie nasyconym (średnio udało się około 85—90% kwasu zamienić na ester), dostawano wodno-alkoholowy dystylat, zawierający około 35 do 40% alkoholu. Powyższy dystylat neutralizowano wapnem aż do reakcji alkalicznej i rektyfikowano. Przy dobrej kolumnie rektyfikacyjnej otrzymywano już przy pierwszej rektyfikacji surowy alkohol około 86—88%-owy. Chcąc otrzymać wyżej procentowy alkohol, mieszano powyższy alkohol z techniczną solą kuchenną, która wysalała prawie że bezwodny alkohol (alkohol etylowy nie daje się solą wysolic w odróżnieniu do izopropylowego) zaś na dole zbierał się nasycony solą roztwór wodny zawierający, jak znaleziono — tylko 2—5% rozpuszczonego alkoholu. Ten ług mieszano z dystylatem wodno-alkoholowym, tak, że prawie żadnych strat alkoholu nie miano. Wysolony

alkohol mieszano jeszcze z suchem wapnem palonem i dystylowano. W ten sposób wreszcie otrzymano techniczny około 98%-owy alkohol.

Regeneracja kwasu absorbcyjnego. Po oddystylowaniu wodnego alkoholu pozostał w kociołku rozcieńczony kwas siarkowy, zawierający: 48—52% H_2SO_4 , 0.5—1% organicznej substancji zwęglonej, resztę wody. Powyższy kwas dał się przez dalszą dystylację łatwo zagęścić do mocy około 80%. Tak stężony kwas był barwy czerwonej i miał słaby zapach od SO_2 . Chcąc go uwolnić zupełnie od SO_2 należało go przez pewien czas przedmuchiwać powietrzem, co też uskutecznilo, wdmuchując pod koniec dystylacji powietrze. Ów 80%-owy kwas wzmacniano świeżym 96%-wym kwasem do żądanej koncentracji i próbowano zastosować go do powtórnej absorpcji. Otóż okazało się, że wbrew wiadomościom spotykanym w literaturze, powyższy zregenerowany kwas siarkowy absorbował w tym samym stopniu co świeży. W każdym razie przy dwukrotnej próbie ze zregenerowanym około 82%-owym kwasem siarkowym nie zauważono różnicy ani w procencie teoretycznej absorpcji, ani w procencie teoretycznego wydatku. I tak otrzymano:

% teoretycznej absorpcji . 72%
 „ teor. wydatku 65%,

zaś przy świeżym kwasie:

% teoretycznej absorpcji . 70%
 „ teor. wydatku 67%.

Pracując więc wedle podanej metody, nie otrzymuje się żadnego produktu odpadkowego, lecz ma się tutaj cały cykl zamknięty, w którym przeciętnie z 1 m³ surowego gazu pochodzącego z destylacji „Cross“ otrzymuje się średnio: 130 g alkoholi surowych około 98%-owych i 200 g gazoliny (powyższa gazolina zawiera znaczny procent amylenów, heksylenów, heptylenów etc., które udało się zamienić na odnośne alkohole). W ten sposób przy fabrykacji praktycznie nie ma żadnych odpadków.

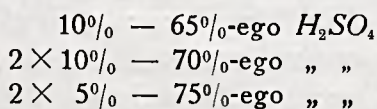
Sposób otrzymania wyższych alkoholi z gazoliny otrzymanej ubocznie przy opisanej metodzie fabrykacji alkoholu izopropylowego. Jak ostatnio nadmieniono, otrzymuje się z m³ gazu około 200 g lekkiej gazoliny o następujących przeciętnych własnościach:

1. $d_{16} = 0.675 - 0.600$.
2. destyl. wdg. Englera od 34/39 do

40° — 2%	90° — 82%
50° — 26%	100° — 88%
60° — 48%	110° — 92%
70° — 63%	120° — 93%
80° — 79%	pozost. 2%
3. analizowana metodą Riesenfeld-Bandtego¹⁾ zawiera węglowodorów:

nienasyconych 35%	naftenowych 2%
aromatycznych 6%	parafinowych 56%

Powyższa gazolina ma charakterystyczny dość niemiły zapach i jak widać z analizy, zawiera poważny procent węglowodorów nienasyconych. Nasunęło się więc przypuszczenie, czyby działaniem H_2SO_4 o odpowiedniej koncentracji, nie dało się zamienić owych lekkich nienasyconych węglowodorów, złożonych, sądząc po granicach wrzenia, z amylenów, heksylenów i heptylenów, na odpowiednie alkohole drugo- lub trzeciorzędowe. I rzeczywiście po szeregu prób znaleziono, że da się to skutecznie przez kilkakrotne wytrząsanie 65—75%-wym H_2SO_4 w temp. 15—20°. Początkowo ekstrahuje się słabszym kwasem (ok. 65%-wym) pod koniec silniejszym (75%-wym). Tok pracy był następujący: 100 cz. wag. owej benzyny wytrząsano pięciokrotnie następującymi ilościami kwasu siarkowego:



Każdy ekstrakt po półgodzinnym odstaniu rozcieńczano wodą w stosunku 1:1 i po oddzieleniu spolimeryzowanych części olejowych zlewano razem i dystalowano. Otrzymano dystalat zemulgowany wodno-alkoholowy, z którego na gorze oddzielała się warstwa nierozpuszczalna o charakterystycznym zapachu alkoholowym. (Jak wiadomo, wyższe alkohole nie mieszają się już w każdym stosunku z wodą, lecz ich rozpuszczalność we wodzie maleje ze wzrostem ilości atomów węgla w cząsteczce).

Przez dodanie soli kuchennej do warstwy wodnej wysolono z niej resztę alkoholi, oddzielone osuszono z K_2CO_3 i zredystalowano. Płyn wrzał w granicach 98—180°, zawierał więc nieco drugorzędowego alkoholu butylowego, w głównej masie drugorzędny alkohol amyłowy i wyższe alkohole, których bliższem

zbadaniem jesteśmy obecnie zajęci. Pozostała warstwa benzynowa po załugowaniu i wymyciu miała już normalny zapach podobny do gazołiny naturalnej. Jak się później przekonano¹⁾, z powodu minimalnej zawartości węglowodorów naftenowych da się z niej otrzymać przez odpowiednią rafinację czysto alifatyczną benzynę wytrącającą (normalną).

Rafinacja surowych alkoholi. Otrzymana mieszanina alkoholi, zawierająca w przeważającej części alkohol izopropylowy, posiada charakterystyczny, nieprzyjemny zapach, pochodzący prawdopodobnie od śladów związków siarkowych dystalujących w tych samych granicach wrzenia. W każdym razie nawet wielokrotna rektyfikacja bardzo mało polepsza jego zapach, również posiada on tę właściwość, że z wodą nie miesza się klarownie, jak to czyni czysty alkohol izopropylowy, lecz tworzy mętną mieszaninę, która po pewnym czasie klaruje się wydzielając na powierzchni około 1—2% warstwy olejowej o charakterystycznym zapachu. Widoczne jest więc, że surowy alkohol zawiera zanieczyszczające go ciała empireumatyczne, nadające mu i zły zapach i powodujące, że nie miesza się klarownie z wodą. Że nie jest to odosobniony fakt, świadczą o tem patenty, które mają na celu wyrafinowanie surowego t. zw. w Ameryce „Petroholu“ na produkt o ile możności bezwonny i klarownie mieszający się z wodą. I tak Seth Bliss Hunt²⁾ zakwasza surowy alkohol, miesza dokładnie z 1%-owym $KMnO_4$, neutralizuje ługiem i redystaluje. Podobnie postępuje H. F. Willkie³⁾ który również surowy alkohol traktuje z $KMnO_4$, dystaluje, odbiera tylko środkową frakcję, którą zadaje 25%-owym H_2SO_4 , znowu dystaluje, dystalaty znowu traktuje $KMnO_4$ i wreszcie redystaluje, przyczem osobno odbiera środkową frakcję, która powinna być czystym alkoholem izopropylowym. Inaczej postępuje Matthew D. Mann jr.⁴⁾ który zadaje surowy alkohol chlorkiem żelazowym, wprowadza chlor do płynu i redystaluje. Ten sam w pat. am. 1585042, pozostawia alkohol surowy z $HgCl_2$ względnie $ZnCl_2$ na pewien czas poczem alkalizuje wodnym ługiem z małą ilością podchlorynu wapniowego

¹⁾ Burstin i Winkler Przemysł Chem. 12. 445 (1928).

²⁾ Pat. am. 1518339.

³⁾ Pat. am. 1583328.

⁴⁾ Pat. am. 1601404.

¹⁾ Riesenfeld-Bandte Erdöl u. Teer. z. 9. 1927.

lub sodowego, wprowadza brom i dystyluje. Wreszcie z ważniejszych patentów nadmienić należy Carl D. Johansa¹⁾ który ogrzewa surowy alkohol z węglem aktywnym nasycenym tlenem i dezodoryzowany alkohol oddystylowuje.

Chcąc alkohol obecny uszlachetnić, próbowano pracować według podanych patentów, lecz nie uzyskano pożądanego skutku. Jedynie przez traktowanie $KMnO_4$ polepszył się zapach, jednak nie w tym stopniu, aby produkt był co do zapachu identyczny z alkoholem izopropylowym, otrzymanym syntetycznie z acetonu. Po dłuższych próbach udało się opracować metodę pozwalającą otrzymać alkohol o bardzo przyjemnej woni. Mianowicie pracuje się następująco: Surowy około 86%owy alkohol rozcieńcza się wodą na 40%owy alkohol. Ten rozwodniony alkohol zakwasza się kwasem siarkowym i miesza z 1% stałego $KMnO_4$. (Widać więc, że pierwsze stadium pracy jest identyczne z patentem Seth Bliss Hunta). Dobrze przemieszany roztwór alkalizuje się szkłem wodnym. Przy alkalizacji wytwarza się uwodniona krzemion kaposiadająca wskutek swej koloidalnej struktury — wielką siłę absorbcyjną tak, że ciała empireumatyczne zostają przeważnie pochłonięte. Wreszcie dodaje się 2% proszku odbarwiającego i po filtracji klarowny płyn dystyluje. Już tak uzyskany destylat posiadał bez porównania lepszy zapach. Chcąc zupełnie dezodoryzować alkohol, skorzystano z parafiny mającej tę właściwość, że łatwo nasiąka zapachem produktów z którymi się styka. Otóż powyższy destylat zmieszano przy 45—50° ze stopioną miękką parafiną (44—46°) której dodano około 5% i mieszano przez pół godziny, poczem pozostawiono w spokoju. Na ostygniętej cieczy wydziela się zestalona warstwa parafiny, która prawie bez strat da się zregenerować i po normalnej rafinacji z H_2SO_4 może służyć ponownie do danego celu. Dolny alkoholowy płyn po rektyfikacji, odwodnieniu z $NaCl$ i CaO daje 98%owy bezwonny alkohol²⁾.

Streszczenie uzyskanych wyników:

1) Znalezione, że gaz pochodzący z dystylacji rozkładowej „Cross“ jest bogaty w ole-

finy (propylen i homologi), których ilość waha się w granicach 10—12% objętościowych.

2) Chcąc powyższe olefiny zamienić na alkohole należy gaz odwodnić, odsiarkować i odgazolinować.

3) Do odwodnienia i odsiarkowania najodpowiedniejszą masą okazała się mieszanina $CaO + NaOH + Fe(OH)_3$ + wióry drzewne.

4) Odgazolinować można całkiem dobrze węglem aktywnym (o ile tylko gaz jest dobrze odsiarkowany), który nawet po wielokrotnym użyciu bardzo mało traci na sile absorbcyjnej. Dotychczasowy pogląd w literaturze jest odmienny, gdyż uważa się, że do odgazolinowania nienasyconych gazów węgiel aktywny nie nadaje się, gdyż traci szybko swą siłę absorbcyjną.

5) Znalezione, że absorbcja olefin w kwasie zachodzi o wiele silniej pod ciśnieniem i jeżeli H_2SO_4 jest zmieszany z olejem solanym w stosunku 1:2 obj.

6) Znalezione, że skoro stężenie H_2SO_4 wzrasta od 75—96% szybkość absorbcji olefin wzrasta. Jednakże im silniejszy jest kwas, tem mniej działa on estryfikująco, lecz raczej polimeryzująco. Najlepsze jeszcze wyniki otrzymuje się stosując około 80—85%owy H_2SO_4 . Wówczas około 70% zaabsorbowanych olefin ulega estryfikacji. Powyższe daty odnoszą się do temperatury pracy 15—20°.

7) Znalezione, że najlepszy wydatek alkoholu uzyskuje się rozcieńczając kwas absorbcyjny 1.5—2-ma obj. wody i dystylując aż pozostały w kociołku kwas jest około 50%owy.

8) Opracowano metodę uzyskania z tego wodnego alkoholowego destylatu wysoko procentowego (98%) alkoholu.

9) Opracowano metodę rafinacji tego surowego alkoholu, której opis szczegółowy został podany.

10) Znalezione, że kwas siarkowy pozostały po oddystylowaniu wodnego alkoholu daje się bardzo łatwo zagęścić do 80%owego i ten w równej mierze dobrze estryfikuje olefiny na alkohole.

11) Z otrzymanej ubocznie gazoliny zawierającej, jak się przekonano, znaczny procent węglowodorów nienasyconych dają się uzyskać przez ekstrakcję 65—75%owym H_2SO_4 wyższe alkohole.

12) Pozostała benzyna jest równoważniowa z naturalną gazoliną, do której może

¹⁾ Pat. am. 1593304.

²⁾ Pat. am. 1688731. Dohaty Research Co. poleca rektyfikację z dodatkiem niższych alkoholi celem zupełnego odwodnienia wyższych homologów.

być domieszana, lub po odpowiedniej rafinacji może służyć dla swojej minimalnej zawartości węglowodorów naftenowych do wyrobu czysto alifatycznej benzyny wytrącającej (normalnej).

Dyrekcji rafinerji „Galicja“ w Drohobyczu w szczególności p. dyr. inż. J. Metzisowi, składamy za umożliwienie tej pracy, serdeczne podziękowanie.

ZUSAMMENFASSUNG.

Darstellung höherer Alkohole aus Naphtakohlenwasserstoffen.

Teil I. (Seite 184).

1. Auf Grund der dargestellten Forschungen wurde festgestellt, dass die optimale Temperatur der Bildung von Olefin-Kohlenwasserstoffe enthaltenden Gasen, welche sich zur Verarbeitung auf höhere sekundäre Alkohole eignen, beim Cracking von Oelgas in der Dampfphase bei 600—670° liegt. In diesem Temperatur-Intervall sind höchstens 5 1/2% Olefine, auf das Oelgas gerechnet, zu erhalten.

2. Es gelang aus der Mischung der daraus erhaltenen Alkohole den Isopropylalkohol, den sekundären Butylalkohol und den sekundären Amylalkohol, wenn auch nicht in absolut reinem Zustande, zu isolieren.

3. Es wurde gefunden, dass bei der für die Alkoholausbeute optimalen Temperatur gleichzeitig die höchste Ausbeute an Bezin liegt, was mit der bisherigen wissenschaftlichen und Patent-Litteratur im Widerspruch steht.

Teil II. (Seite 208).

1. Es wurde gefunden, dass die aus der Crackdistillation nach dem System „Cross“ stammenden Gase, einen hohen Gehalt an Olefinen (Propylen und Homologe) aufweisen, deren Menge von 10—12 Volumenprozenten schwankt.

2. Wenn man obige Olefine in Alkohole überführen will, so muss das Gas entwässert, entschwefelt, sowie entgasoliniiert werden.

3. Zur Entwässerung und Entschwefelung erwies sich eine Mischung von $CaO - NaOH - Fe(OH)_2$ mit Holzspänen als am meisten vorteilhaft.

4. Die Entgasolinierung lässt sich ganz gut mit Hilfe von aktiver Kohle durchführen, sofern das Gas nur gut entschwefelt ist. Die Kohle verliert auch nach vielfacher Benutzung nur sehr wenig an Absorptionskraft. Die bisherige Meinung war dagegen die, dass aktive Kohle zur Entgasolinierung ungesättigter Gase unbrauchbar sei, und zwar weil sie sehr schnell ihre Absorptionskraft verliere.

5. Es wurde gefunden, dass die Absorption der Olefine in der Säure viel besser unter Druck erfolgt und auch viel besser wenn H_2SO_4 im Volumen-Verhältnis von 1:2 mit Solaröl vermischt ist.

6. Es wurde gefunden, dass wenn die Konzentration von H_2SO_4 von 75—96% steigt, gleichzeitig die Absorptionsgeschwindigkeit der Olefine zunimmt. Je stärker jedoch die Säure wird desto weniger wirkt sie estrifizierend, dagegen desto mehr polymerisierend. Die besten Resultate erhält man noch mit einer 80—85%-igen Säure. Es werden dann ungefähr 70% der adsorbierten Olefine estrifiziert. Obige Angaben gelten für einen Temperaturbereich von 15—20°.

7. Es wurde gefunden, dass die beste Ausbeute an Alkoholen zu erhalten ist, wenn man die Absorptionssäure mit dem 1 1/2—2-maligem Volumen Wasser verdünnt und destilliert bis zu einer Säurekonzentration im Kessel von ungefähr 50%.

8. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet aus diesem wässrigen Alkohol-Destillat einen hochprozentigen (98%) Alkohol zu erhalten.

9. Es wurde eine Raffinationsmethode für diesen Rohalkohol ausgearbeitet und im einzelnen wiedergegeben.

10. Es wurde gefunden, dass die bei der Destillation des wässrigen Alkohols abfallende Säure sehr leicht bis 80% konzentriert werden kann und dann wieder bei der Estrifikation der Olefine gute Dienste leistet.

11. Auch aus dem als Nebenprodukt erhaltenen Gasolin lässt sich ein erheblicher Anteil von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie sich herausstellte, durch Extraktion mit 65—75%-iger Schwefelsäure in höhere Alkohole überführen.

12. Das anfallende Benzin ist mit natürlichem Gasolin gleichwertig, dem es beigemischt werden kann, oder es kann auch auf Grund seines geringen Gehaltes an Naphtenkohlenwasserstoffen zur Darstellung von rein aliphatischem Normalbenzin dienen.

Ze Sprawozdań Polskiej Akademji Umiejętności.

Extrait des comptes rendus de l'Académie des Sciences Polonaise.

Na posiedzeniu zwyczajnym Wydziału matematyczno-przyrodniczego w dniu 8 października 1928 r. Czł. K. Zakrzewski przedstawił pracę p. St. Rosentala p. t.: *O stałej dielektrycznej siarki przechłodzonej, tudzież kilku jej roztworów.*

Autor zmierzył stałą dielektryczną siarki w zakresie temperatur od 95° do 150°, zapomocą t. zw. rezonancyjnej

metody. Ziębiąc starannie siarkę początkowo ogrzaną, autor przekroczył punkt topliwości 119° i w granicach dwudziestu kilku stopni miał do czynienia z siarką przechłodzoną. Prócz pomiarów stałej dielektrycznej, autor określił zależność gęstości siarki od temperatury. Jako wynik pomiarów autor znajduje, że siarka przechłodzona nie wykazuje skoku stałej dielektrycznej. Krzywa zależności tej stałej od temperatury jest ciągła w całym zakresie fazy ciekłej. Natomiast w punkcie zestalenia stała dielektryczna nagle wzrasta, w przeciwieństwie do wody

i wielu innych cieczy, w których zestalenie powoduje nagły spadek stałej dielektrycznej. Z pomiarów autora wynika dalej, że siarka jest cieczą adypolową i można do niej stosować znany wzór Clausiusa-Mossotiego. Podobnie zachowują się roztwory siarki w benzolu i w dwusiarczku węgla.

Na temże posiedzeniu Czł. Wł. Natanson przedstawił pracę p. St. Ziemeckiego p. t.: *O pobudzaniu ciał stałych za pomocą elektro-nów powolnych.*

Piękne zjawiska luminescencji katodowej były przedmiotem licznych badań. Prawa ilościowe tych zjawisk sformułował Lenard (r. 1903). Według Lenarda, natężenie luminescencji wyraża się za pomocą równania $L=C \cdot i(V-V_0)$, gdzie C i V_0 są stałymi, i oznacza gęstość prądu elektronowego, V potencjał przyspieszający elektrony. Jasnym jest, że V_0 stanowi potencjał progowy, poniżej którego niema pobudzenia. Lenard wyznaczył doświadczalnie potencjały progowe kilkunastu ciał, przeważnie t. zw. fosforów. Otrzymywał liczby rzędu tysięcy woltów. Prawo Lenarda po części tylko zostało potwierdzone przez doświadczenia badaczy późniejszych. Proporcjonalność luminescencji do gęstości prądu elektronowego istotnie zachodzi; okazało się natomiast, że natężenie świecenia nie jest funkcją liniową potencjału.

Kwestja istnienia potencjału progowego, który należałoby przewidywać w świetle dzisiejszych poglądów na naturę emisji promieniowania, nie została dotychczas rozstrzygnięta. Większość obserwatorów podaje na minimalny potencjał pobudzenia liczby rzędu setek i tysięcy woltów. Autor niniejszej pracy zbadał pięć substancji, które bywały już często przedmiotem dostrzeżeń, mianowicie: tlenek wapnia, tlenek cyrkonu, siarczek wapnia, minerał *willemid* i t. zw. stały roztwór samaru w CaO . Stosując rurę katodową specjalnej konstrukcji, autor mógł obserwować luminescencję przy potencjałach rzędu kilkudziesięciu (np. 40) woltów, gdy dawne obserwacje podawały na minimalny potencjał liczby, dochodzące do tysiąca woltów. Wnioskuje stąd autor, że potencjał minimalny pobudzenia ciał stałych, jeżeli istnieje, jest tegoż rzędu, jak potencjały wzbudzenia emisji gazów. Wytlumaczenie zjawisk, podobnie jak w przypadku gazów, powinno dać teorię kwantów.

Na temże posiedzeniu Czł. K. Zakrzewski przedstawił pracę p. M. Jeżewskiego p. t.: *O dielektrycznej anizotropji cieczy nematycznych w polu magnetycznym.*

Wzór, znaleziony empirycznie przez autora w jego poprzedniej pracy dla zależności zmiany stałej dielektrycznej cieczy nematycznych od kąta między liniami magnetycznymi oraz elektrycznymi w kondensatorze, nie zgadza się ze wzorem, teoretycznie wyprowadzonym przez Orn-

steina, który objaśnia to ustawianiem cząstek odnośnych cieczy przez siły kierujące, pochodzące od ścianek kondensatora. W celu sprawdzenia przypuszczenia Ornsteina, autor wykonał szereg pomiarów stałej dielektrycznej p-azoksyanizolu i p-azoksyfenetolu w polu magnetycznym w kondensatorach rozmaitej konstrukcji. Wyniki pomiarów potwierdzają zapatrywania Ornsteina.

Na temże posiedzeniu Czł. W. Świątosławski przedstawił pracę p. A. Dorabialskiej p. t.: *O ciepłe promieniowania $-\beta$ i $-\gamma$ radu.*

Posługując się mikrokalorymetrem adyabatycznym, skonstruowanym w Zakładzie Chemji Fizycznej Politechniki Warszawskiej, autorka wykonała szereg pomiarów ciepła promieniowania radu łącznie z produktami jego rozpadu. Celem oznaczenia udziału promieni $-\beta$ i $-\gamma$ w ogólnym efekcie cieplnym użyto naczynia kalometrycznego w formie metalowego cylindra, rozdzielonego wzdłuż na dwie części. Pomiaru wykonywano w całym naczyniu kalometrycznym lub jego połowie lub wreszcie w połowie naczynia z dodatkowym ekranem metalowym, zmieniając w ten sposób absorbcję układu, który zatrzymywał odpowiednio: 1. sumę $\alpha+\beta+\gamma$ promieni, 2. promienie $-\alpha$ oraz połowę ($\beta+\gamma$), wreszcie 3. wszystkie $\alpha+\beta$ i połowę promieni $-\gamma$. Pomiaru wykonano w kalorymetrach: miedzianym, srebrnym, ołowianym oraz ze stopu Wooda.

W wyniku ogólnym doświadczeń ustalono, że ciepło promieniowania $-\beta$ radu w równowadze z krótkotrwałymi produktami rozpadu (z pewnym udziałem RaD , RaE i RaF) stanowi 9.1% efektu cieplnego promieniowania $-\alpha$. Udział promieniowania $-\gamma$ tego samego preparatu oznaczono na 12.4% w warunkach absorbcji układu o masie 37.85 g na cm^2 powierzchni.

Na temże posiedzeniu Czł. W. Świątosławski przedstawił pracę, wykonaną wspólnie z p. M. Chorążym p. t.: *O zdolności chłonięcia par pirydyny przez odmiany petrograficzne górnośląskiego węgla kamiennego.*

Autorowie wykazali, że trzy odmiany petrograficzne węgla kamiennego, wityryt, duryt i fuzyt, wydzielone w sposób mechaniczny z pokładów węgla górnośląskiego, umieszczone w eksykatorze nad pirydyną, chłoną w temp. pokojowej bardzo różne ilości pirydyny. Po 26 dniach wityryt pochłonął 70.4%, duryt 54.5%, fuzyt 12.8%, licząc na substancję bezwodną i pozbawioną popiołu.

Średnie próby węgla koksujących i niekoksujących, a więc zawierających lub niezawierających wityrytu lub klarytu, wykazały również różnice pochłaniania par pirydyny. Ekstrakt pirydynowy z węgla koksującego, po wysuszeniu go, pochłonął ponad 100% pary pirydyny, tworząc smolistą, lepka masę. Badania dają podstawę do opracowania metody oznaczania własności węgla koksujących.

Dział sprawozdawczy.

Documentation.

3. Technologia paliwa i gazownictwo.

Technologie des matières combustibles et fabrication du gaz.

Spalanie w powietrzu wzbogaconem w tlen. — W. GUMZ. — *Feuerungstechnik*. 16. 73—88. (1928).

Autor stwierdza, że przy stosowaniu na paleniskach kotłowych powietrza o wzmożonej zawartości tlenu, uzyskuje się znaczne korzyści, szczególnie kiedy się spala niskowartościowe paliwo. Teoretycznie temperatura spalania się węgla kamiennego wynosi 2000° , gdy powietrze jest normalne t. j. zawiera 21% O_2 . Przy 30% tlenu temperatura spalania się tegoż węgla w strumieniu takiego powietrza wyniesie 2300% przy 50% zaś 2640° . W czystym tlenie temperatura spalania osiąga prawie 3000° .

Dalsza korzyść płynie z tej okoliczności, że można przy wyższych procentach tlenu w powietrzu wystarczyć na palenisku z odpowiednio mniejszymi objętościami powietrza, przez co wydatnie spadają straty ciepła, uchodzącego z gazami spalania. Wraz ze wzrostem temperatury spalania, wzrasta sprawność kotła, ponieważ ciepło promieniste, oddawane powierzchni grzejnej kotła, rośnie mniejwięcej z czwartą potęgą absolutnej temperatury, a ten wzrost sprawności wyrazi się w praktyce w zmniejszeniu kosztów inwestycyjnych.

Przeprowadzeniu jednak tych projektów przeciwstawia się zbyt wysoka cena tlenu. Powszechne stosowanie tlenu nastąpiłoby dopiero, gdyby cena jego doszła do 0,6—1,0 feniga. Czystym tlen taki oczywiście być nie potrzebuje. L. S.

4. Technologia bituminu naftowego.

Technologie du bitumène de pétrole.

Drogi do ulepszenia metod rafinacji olejów mineralnych. — FRITZ SCHWARZ. — *Petroleum Z.* 24. 29. 1928.

Autor nawiązując do prac Pyhälä'ego i Johansen'a, zajmuje się kwestją rafinacji, usuwającej szkodliwe składniki olejów w stanie niezmiennym, a więc odmiennie, niż rafinacja kwasem siarkowym, która powoduje w rafinowanym oleju zmiany chemiczne. Patentowana przez autora metoda rafinacji polega na „strącaniu” mydłami pewnych składników olejów. Jako najbardziej celowe poleca autor ługowanie silnym ługiem w obecności mydeł i roztworu soli o stężeniu, wystarczającym do strącania mydła. Po ługowaniu wydzielają się mieszaniny „mydło-olejowe”. Ilość wydzielonych w ten sposób substancji olejowych zależy zarówno od ilości użytych mydeł, jak również jakości surowego oleju.

W dalszym ciągu zastanawia się autor nad stosowaniem tej metody w kombinacji z rafinacją kwasem siarkowym, proszkiem odfarbiającym i t. d.

Autor jest zdania, że kwas siarkowy działa korzystnie w tym wypadku, jeśli chodzi o otrzymanie jasnego koloru oleju; co się tyczy jednak istotniejszych własności rafinowanego oleju, w pierwszym rzędzie jego odporności na działanie powietrza i podwyższonej temperatury, to rafinacja zbyt wielką ilością kwasu siarkowego działa szkodliwie, natomiast rafinacja mydłami korzystnie.

Radzi przeto stosować kwas siarkowy tylko w tym stopniu, jaki jest potrzebny do otrzymania pożądanej barwy i uzupełnić proces rafinacyjny przez rafinację mydłami. Skuteczność tej metody ilustruje przykładami; i tak np. olej po zakwaszeniu 5% kwasu siarkowego rozdzielono na dwie części; jedną ługowano w sposób zwykły, drugą metodą autora. W pierwszym wypadku otrzymano liczbę zszmalenia 0.39, w drugim — 0.17.

Specjalnie korzystne wyniki przy stosowaniu powyższej metody, która znalazła już zastosowanie na wielką skalę, otrzymano przy rafinacji olejów turbiniowych i transformatorowych, gdzie chodzi o produkty wysokiej czystości i małej skłonności do emulgowania. W.

15. Diversa.

Henryk W DOWISZEWSKI.

POSTĘPY CHEMJI ANALITYCZNEJ METALOIDÓW W ROKU 1925 I W R. 1926.

Azot. W r. 1924 opublikował H. Ter Meulen¹⁾ bardzo ładną metodę określenia azotu w związkach organicznych, osnutą na katalitycznym wodorowaniu w obecności niklu. — Daną substancję, zmieszaną ze sproszkowanym nikiem metalicznym, ogrzewa się w prądzie wodoru, a uchodzące gazy, w celu ilościowej zamiany azotu na amonjak, przeprowadza się jeszcze raz nad ogrzanym azbestem przepojonym nikiem. Z podanych wyników badań analitycznych wnosić trzeba, że metoda jest bardzo dobra. W związkach zawierających dużo węgla otrzymuje się często zbyt niskie ilości azotu, szczególnie, jeżeli małe stosunkowo naważki badanego ciała, nie były dokładnie wymieszane z proszkiem niklu, użytym w nadmiarze i nie ogrzewano z szczególną ostrożnością. Natomiast w badaniach węgla kamiennego i koksu pozostaje zazwyczaj w węglowej pozostałości zbyt duża ilość azotu. W takich wypadkach postępuje się podług najnowszego sposobu podanego przez Ter Meulena²⁾ mianowicie: możliwie jaknajdokładniej sproszkowany węgiel miesza się z węglanem sodu, i mieszaninę tę umieszcza się w łódeczce miedzianej, wsuwa do rury kwarcowej, przez którą przepuszcza się wodór nasycony parą wodną i ogrzewa do czerwonego żaru. W przeciągu 20 minut roz-

¹⁾ Rec. trav. chim. 43, 643 (1926).

²⁾ Rec. trav. chim. 44, 271 (1925).

kład kończy się. Utworzony pierwotnie z węgla i azotu węgla badanego cyjanek sodu rozkłada się pod wpływem pary wodnej na amonjak.

Również i w ciałach białkowych określenie azotu tym sposobem daje wartości, które w kilkakrotnych określeniach jednego i tego samego ciała dają bardzo zgodne wyniki; jednakże są przeważnie wyższe od wyników otrzymanych metodą Kjeldahla. Czas trwania analizy wynosi 15 minut.

W roku sprawozdawczym 1926 wykonano bardzo dużą ilość prac nad ilościowym określeniem azotu sposobem Kjeldahla i ogłoszono je w druku. Tak n. p. K. Kürschner i K. Scharer¹⁾ oznajmiają, że otrzymali dobre wyniki przez kjeldalizację za pomocą sproszkowanej miedzi.

P. Fleury i H. Levaltier²⁾ jakoteż A. C. Andersen, B. Norman i Jensen³⁾ podają, opierając wywody na szeregu systematycznych badań, dokładne przepisy wykonania tychże badań z celem uniknięcia źródeł błędów w określeniu azotu sposobem Kjeldahla.

E. Berli i H. Burkhard⁴⁾ opublikowali półmikrochemiczny sposób określenia azotu.

P. L. Hahn i G. Jäger⁵⁾ opisują reakcję na azotan, która jakkolwiek jest mniej czuła od próby dwufenilaminem, ma jednak, w porównaniu z tą ostatnią tę wyższość, że jest łatwiejszą w wykonaniu. Reakcja polega na tem, że azotany w roztworze wodnym redukuje się ołowiem metalicznym w obecności soli ołowiu na azotyny, których obecność w następstwie łatwo daje się stwierdzić za pomocą odczynnika czerni dwuazowej. W celu wykonania próby postępuje się tak: badany roztwór zaprawia się odczynnikiem t. j. mieszaniną mrówczanu ołowiu z ołowiem metalicznym i w zamkniętej probówce ogrzewa się w ciągu pół godziny, w kąpeli wodnej. Po ochłodzeniu zlewa się czysty roztwór i zaprawia go odczynnikiem dwuazo. W ten sposób można odkryć 0.1 mg azotanu w 1 cm³ roztworu o rozcieńczeniu 1:10⁷. Przez porównanie barwne z roztworami azotanu o znanej zawartości, można małe ilości azotanów (1 do 10 mg) określić z dokładnością 10%. Ciała obce zmniejszają wogóle czułość reakcji, niektóre metale ciężkie, sole amonowe, jako też i wolne kwasy niedopuszczają jej wcale.

W proponowanym przez I. Bloma⁶⁾ sposobie odkrywania azotanów, zaprawia się badany octowo-kwaśny roztwór (5 μ l) 1 cm³ octanowego roztworu kwasu sulfanilowego i α -naftylaminą. Rozczyn, bezbarwny w razie nieobecności azotanów, zabarwia się, gdy one są obecne, po dodaniu kawałka cynku, lub szczypty pyłu cynkowego, natychmiast na czerwono. W celu wydalania azotynów, można, oprócz znanych sposobów (zastosowanie mocznika, gotowania z węglanem sodu i t. d.) operować także w ten sposób, że w octanowym roztworze, zapra-

wionym w nadmiarze kwasem sulfanilowym, utworzony związek dwuazowy rozkłada się przez gotowanie. Na podobnej zasadzie polega także sposób odkrycia azotanów i azotynów, podany przez E. Eegriwe¹⁾. Azotyny można rozpoznać po zaprawieniu roztworem safraniny, przyczem tworzy się błękitne lub czerwono-fioletowe zabarwienie. Azotyny redukuje się zapomocą sproszkowanego magnezu na azotyny.

Przy sposobie wykrycia kwasu azotowego siarczanem żelazawym, który to sposób zachowuje swą czułość tylko przy dokładnym wykonaniu i przy którym także obecny jon chloru lub bromu może przeszkadzać wywołując zabarwienie od związku żelaza z chlorowcem, H. Runne²⁾ jako też F. L. Hahn i G. Jäger³⁾ radzą dodawać kwasu fosforowego.

K. Kürschner i K. Scharer⁴⁾ podają zestawienie najważniejszych metod określenia nitracji i wykazują, że można tu przeprowadzić redukcję drutem żelaznym miękkim i tlenkiem miedzi w roztworze kwasu siarkowego. — Tworzącą się przytem sól amonową można określić w zwykły sposób przez dystylację i pochłonięcie amonjaku w kwasie. W analizie kwasu nitrosiarkowego znaleźli F. I. Wilkins i H. W. Webb⁵⁾ postępując podług metody Raschig'a i Lunge'go zbyt małe zawartości azotu. Proponują oni dodawać szybko do roztworu nadmanganianu tyle badanego kwasu, aby pozostało co najmniej 30% niezwytego nadmanganianu. Po półgodzinnem ogrzewaniu do 50°, dodaje się ustawionego na nadmanganian roztworu soli Mohra w niezbyt dużym nadmiarze, a następnie nadmiar ten miareczkuje się z powrotem do różowego zabarwienia.

Do wykrycia hydroksylaminy, obok dużej ilości chlorku amonu dodaje I. Blom⁶⁾ do kilku centymetrów płynu badanego nieco octowego roztworu kwasu sulfanilowego i utlenia hydroksylamin roztworem jodu w occie lodowatym na azotyn. Po upływie 3 minut, wydała się ostrożnie nadmiar jodu tiosiarczanem i bada się α -naftylaminą na obecność azotynu. Czułość tej reakcji wynosi 0.01 mg/l.

Brom, chlor, jod, i fluor. Małe ilości bromu można określić, jak podaje P. L. Hibbard⁷⁾ metodą kwasu chromowego, jeżeli pierwotny materiał został uwolniony od substancji organicznych przez utlenienie nadtlenkiem wodoru, a następnie usunięto jod przez ogrzewanie z siarczanem żelazawym. W 15 cm³ takiego gotowego roztworu nie może być więcej jak tylko 10 mg chloru. W odpowiednio zbudowanym przyrządzie zaprawia się roztwór badany kwasem chromowym i kwasem siarkowym, brom przepędza się prądem powietrza przez płótkę z roztworem jodku potasu a wydzielony jod miareczkuje się tiosiarczanem sodu.

¹⁾ Z. anal. Chem. 69, 382 (1926).

²⁾ Apoth. Zt. 41, 916 (1926).

³⁾ Ber. 58, 2340 (1925).

⁴⁾ Chem. Ztg. 49, 1077 (1925).

⁵⁾ Chem. Ind. 45, 304 (1922).

⁶⁾ Ber. 59, 121 (1926).

⁷⁾ Ind. Eng. Chem. 18, 57. (1926).

¹⁾ Z. anal. Chem. 68, 1 (1926).

²⁾ Bull. soc. chim. 37, 330 (1925).

³⁾ Z. anal. Chem. 67, 427 (1926).

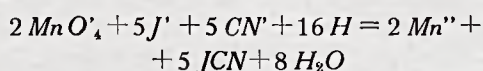
⁴⁾ Ber. 59, 897 (1926).

⁵⁾ Ber. 58, 2335 (1925).

⁶⁾ Ber. 59, 121 (1926).

F. L. Hahn i H. Wolff¹⁾ przy bezpośrednim miareczkowaniu jodków nadmanganianem, postępują w ten sposób, że na roztworze umieszczają warstwę estru octowego. W tym roztworze rozpuszcza się wydzielony jod barwą brunatną, tak, że końcowy punkt miareczkowania uwidacznia się przez wystąpienie różowego zabarwienia wyraźnie spostrzegalnego w wodnym roztworze. Szkodliwy wpływ dużej ilości chlorków i bromków można usunąć przez dodanie soli manganowej i kwasu fosforowego.

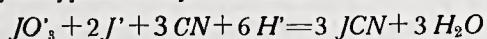
Bezpośrednie miareczkowanie jodków nadmanganianem potasu możliwe jest również w obecności cyjanku potasu. Przytem tworzy się zgodnie z równaniami



bezbardwy jodocyjan, a nadmiar nadmanganianu w końcu reakcji jest bardzo wyraźnie widoczny. Tę metodę podaną pierwotnie przez N. McCulloch'a²⁾ zaleca w nowszym czasie G. Alsterberg³⁾. Natomiast R. Lang⁴⁾ stwierdził, że wyniki otrzymane tym sposobem są zbyt wysokie. Z tego powodu zmienił on nieco sposób operowania, a mianowicie: do brunatnej pierwotnie cieczy dodaje on nadmanganianu aż do zupełnego prawie odbarwienia a następnie, dodawszy skrobi, rozpoznaje po znikaniu błękitnej barwy ilościowe tworzenie się jodocyjanu. Ten związek może być znów miareczkowany tiosiarczanem. Możliwy obecny nadmiar nadmanganianu usuwa się podług Alsterberga (w innym miejscu) kwasem szczawiowym. W obecności jonów bromu, dobrze działa dodatek kwasu salicylowego.

Określenie jodków w obecności chlorków i bromków podług L. W. Winklera⁵⁾ jako też St. Bugarskiego i B. Horvath'a⁶⁾ przyczem jodek utlenia się w słabo kwaśnym roztworze wodą chlorową lub bromową na jodan, uproszczył E. Schulek⁷⁾. Wiąże on mianowicie nadmiar bromu (przy użyciu wody chlorowej dodaje się także bromku potasu) z roztworem fenolu i jod, wydzielony wskutek dodatku jodku potasu oraz kwasu fosforowego, miareczkuje tiosiarczanem.

Miareczkowanie jodków roztworem jodanu, podług metody R. Langa⁸⁾ polegające na tworzeniu się jodocyjanu w myśl równania:



zbadał na nowo I. M. Kolthoff⁹⁾ i stwierdził użyteczność tego sposobu. Przy użyciu roztworów miareczkowych $n/100$ i mikrobiurety można dokładnie określić bardzo małe ilości jodu (0.1 mg z dokładnością do 1%). Ponieważ zaś w tak rozcieńczonych roztworach

skrobia jako wskaźnik źle działa, przeto radzi on dodawać nieco chloroformu i miareczkuje do zupełnego zaniku barwy fioletowej kropli chloroformu.

Określenie chlorków, bromków i jodków, wspólnie będących w roztworze badanym, biegnie szybko sposobem wypracowanym przez R. Berga¹⁾. Sposób polega na tem, że jodek i jodan w kwaśnym roztworze w obecności acetonu, tworzą produkty zastępstwa jodem w acetonie oddziaływując na siebie, natomiast chloro i bromowodór nie działają, względnie działają bardzo powoli. W ten sposób jodek może być określony obok niezbyt dużej ilości bromku i chlorku, przez bezpośrednie miareczkowanie roztworem jodanu. Koniec miareczkowania znamionuje zupełne zniknięcie barwy skrobi. Po usunięciu bromków bromianem oraz acetonu można określić chlorki. Ilość bromku wyłania się pośrednio z sumy trzech chlorowców.

Do wykrycia lub określenia chlorku, bromku lub rodanku obok cyjanku, można ten ostatni, jak to E. Schulek²⁾ w nowszym czasie stwierdził, związać z formaldehydem w alkalicznym lub dwuwęglano-alkalicznym roztworze, przyczem tworzy się glikolan sodu lub też można go związać z sześciometyleno-czworoaminą a chlorowcem, po zakwaszeniu roztworu kwasem azotowym, może być w sposób zwykły osadzony azotanem srebra. Cyjanek może być również wydalony przez gotowanie roztworu z dodatkiem kwasu borowego i grubego proszku pumeksu.

Metoda R. Berga³⁾ odkrycia i szybkiego określenia chlorków w obecności dużych ilości bromków i jodków polega na tem, że kwasy bromo i jodowodorowy pod wpływem kwasu bromowego w obecności acetonu zamieniają się na produkty substytucyjne acetonu z chlorowcami, na które nie działa azotan srebra. Natomiast kwas chlorowodorowy w czasie potrzebnym do wykonania określenia jako też przy odpowiednim zgęszczeniu (1—1,5 n) nie ulega takiemu wpływowi. Z tego powodu jon chloru może być jakościowo wykryty azotanem srebra i określony ilościowo metodą wagową lub miareczkowym sposobem Volharda. Nadmiar bromianu da się usunąć przed miareczkowaniem za pomocą siarczanu żelazowego.

Chlor można określić w obecności cyjanku potasu np. w handlowym preparacie w sposób prosty, jeżeli cyjanek rozłoży się na gorąco za pomocą wody utlenionej⁴⁾.

W miejsce papierków jodoskrobiowych do próby kroplowej, w celu określenia chloru w wodzie chlorowej, podchlorynie wapnia i t. d. radzi K. Feist⁵⁾ zaprawić badany roztwór zmierzonym nadmiarem alkalicznego roztworu arseninu sodu i nadmiar miareczkować bromianem podług wskazówek Györy. Lyman E. Porter⁶⁾ określa chlor w po-

¹⁾ Chem. Ztg. 50, 674 (1926).

²⁾ Chem. News 57, 135 (1888).

³⁾ Biomchem. Z. 166, 1.

⁴⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 122, 338 (1922).

⁵⁾ Z. anal. Chem. 39, 85 (1900).

⁶⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 63, 184 (1900).

⁷⁾ Z. anal. Chem. 66, 161 (1925).

⁸⁾ Z. anal. Chem. 67, 42 (1926).

⁹⁾ Mikrochemie 3, 75 (1925).

¹⁾ Z. anal. Chem. 69, 369 (1926).

²⁾ Z. anal. Chem. 65, 433 (1924/25).

³⁾ Z. anal. Chem. 69, 342 (1926).

⁴⁾ M. Bock. Chem. Ztg. 50, 391 (1926).

⁵⁾ Apoth. Ztg. 41, 46 (1926).

⁶⁾ Ind. Eng. Chem. 18, 730 (1926).

wietrzu w ten sposób, że zmierzoną ilość powietrza przeciąga za pomocą odpowiedniego aspiratora przez 10 cm^3 odczynnika o-tolidyny (1 g o-tolidyny rozpuszcza w 100 cm^3 zgęszczonego kwasu solnego i rozcieńcza wodą do 1 litra) i po pewnym czasie określa barwnie w naczynkach Nessler'a. Jako cieczy do porównania służącej używa się mieszanin roztworu siarczanu miedzi z roztworem dwuchromianu potasu o określonym zgęszczeniu. Zawartości chloru odczytuje się z tablic w częściach chloru na 100 cz. powietrza. Sposób ten ma być co do dokładności równy sposobowi jodometrycznemu, jednakże da się wykonać daleko szybciej.

P. L. Hibbard¹⁾ publikuje jodometryczny sposób określenia trzech chlorowców (*Cl. Br. J.*). Sposób zasada się na tem, że z roztworu, którego objętość wynosi $5\text{--}10\text{ cm}^3$, po zaprawieniu go kwasem siarkowym, małą ilością siarczanu żelazowego i małą ilością kwasu azotowego przez ogrzewanie i przeprowadzenie prądu powietrza, przepędza się jod do roztworu jodku potasu. Brom, po ochłodzeniu roztworu wydziela się w stanie wolnym i może być na chłodno za pomocą kwasu chromowego i prądu powietrza również przeprowadzony do roztworu jodku potasu. Na koniec chlor oswabada się za pomocą nadmanganianu potasu i chwyta go również w roztworze jodku potasu. Rozumie się, że organiczne substancje muszą być przedewszystkiem zniszczone (za pomocą H_2O_2) tlenowe zaś związki chlorowców muszą być zredukowane kwaśnym siarczynem sodu.

O mikrookreśleniu chlorków, bromków i jodków podaje do wiadomości H. Strebinger i I. Pollak²⁾. Radzą oni osadzać jod jako jodek palladu. Jod i brom, jako też jod i chlor obok siebie wyłaniają się z sumy jodku srebra i bromku srebra względnie jodku srebra, i chlorku srebra, tudzież jodu określonego w drugiej próbie jako jodek palladu. Chlor i brom jeden obok drugiego wylicza się z sumy srebra związanego z chlorowcami i z elektrolitycznie oznaczonej ilości srebra z osadu srebra rozpuszczonego w 3%-wym roztworze cyjanku potasu.

Ponieważ zawartość nadchloranu w saetrze chilijskiej, może w nawozie sztucznym wynosić najwyżej 0.5%, przedto z inicjatywy komitetu dla saletry chilijskiej w Berlinie, wykonano wiele prac, których treścią były sposoby rozpoznania i prostego ilościowego określenia nadchloranu w saetrze chilijskiej. — W jednej z tych prac K. A. Hofmanna, T. Hartmanna i U. Hofmanna³⁾ proponowany jest sposób polegający na tem, że barwniki z grupą amoniową czwartego stopnia tworzą trudno rozpuszczalne nadchlorany. Wymienieni autorzy używają jako odczynnika 0.1%-wego roztworu wodnego błękitu metylenowego „B extra“ badeńskiej fabryki anilinosodowej i rozpoznają przybliżoną zawartość nadchloranu po czasie, jaki upływa od chwili dodania odczynnika do 100 cm^3 roztworu zawierającego 20 g saletry a zjawieniem się pierwszego, w rzu-

conem światło zielonkawatego, kryształka. I tak: 0.6% nadchloranu odpowiada czasowi 1—2 sekundy, 0.5% — 10 sekundom 0.4% — 40 sekundom 0.3% 90 sekundom w temperaturze pokojowej. W celu powiększenia pewności wyników, można po upływie dokładnie 10 minut przesączyć roztwór przez utwardzony sączek o jednakowej wszędzie gęstości i przesączem otrzymanym nasycić paski bibuły. Paski takie wysuszone w 100° porównuje się z paskami, które w sposób zupełnie identyczny otrzymano, stosując roztwór normalny o znanej ilości nadchloranu.

Również porównanie barwne, odsączonego po upływie godziny od nadchloranu błękitu metylenowego, z roztworami takiegoż błękitu o znanej zawartości, daje wyniki dość dobre. W saetrach z bardzo małą zawartością nadchloranu (0.2 do 0.05%) zdarza się, że wypadający równocześnie azotan barwnika uniemożliwia porównanie. W takim razie lepiej jest używać nasyconego, wodnego roztworu nadchloranu błękitu metylenowego, z którym postępuje się w zasadzie tak samo, jak ze zgęszczonym odczynnikiem.

F. L. Hahn⁴⁾ określa zawartość nadchloranu w saetrze na zasadzie zjawiska, że roztwór błękitu metylenowego zaprawiony dużą ilością siarczanu cynku, po dodaniu doń małej ilości roztworu saletry zawierającej nadchloran, zmienia barwę z czysto ciemno błękitnej przez znacznie jaśniejszą zielonawo błękitną do czerwono-fioletowej. Ta zmiana barw, przy udziale wszystkich innych niezmiennych warunków operowania, zależy tak wyraźnie od ilości nadchloranu, że go w ciągu 5 minut można określić do 2% z dokładnością do 0.2%. Stosując roztwór nadchloranu o znanej zawartości, można określić nadchloran drogą barwną z dokładnością nawet mniej niż 0.05%.

G. Leimbach²⁾ określa nadchloran w saetrze wagowo w formie nitronadchloranu przez osadzenie z roztworu w kwasie octowym. Główna ilość sodu musi być naprzód zamieniona na chlorek sodu przez działanie zgęszczonym kwasem solnym, a w celu zniszczenia kwasu azotowego i obecnego w roztworze kwasu chlorowego trzeba wyparować płyn kilkakrotnie z kwasem solnym.

Jeżeli obok nadchloranu ma być określony chloran, to można podług K. Scharrera³⁾, zredukować najprzód chloran na chlorek w roztworze wodnym zaprawionym kwasem azotowym przez 3 godzinne gotowanie z delikatnie sproszkowanym magnezem używając tegoż 5 g na 0.8 g ClO_3 . Chlorek w roztworze odsączonym od nierozpuszczonego Mg osadza się azotanem srebra. W drugiej próbie określa się sumę chloranu i nadchloranu przez redukcję ze sproszkowaną miedzią⁴⁾ przez topienie, poczem w wylugowanym wodą stopie, określa się chlorki w zwykły sposób azotanem srebra. Chlor należący do nadchloranu wyłania się z różnicy obu określeń.

¹⁾ Z. angew. Chem. 39, 451 (1926).

²⁾ Z. angew. Chem. 39, 432 (1926).

³⁾ Ber. 59, 2746 (1926).

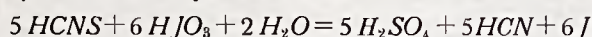
⁴⁾ Chem. Ztg. 50, 274 (1926).

¹⁾ Ind. Eng. Chem. 18, 836 (1926).

²⁾ Mikrochemie 3, 38.

³⁾ Z. angew. Chem. 39, 451 (1926).

Jodan z rodankiem potasu w roztworze kwaśnym działa w myśl równania



to też zakwaszając podług danych I. Bicskei¹⁾ roztwór badany na jodan kwasem siarkowym (na 8—10 cm³ roztworu 2 cm³ 20 %-owego H₂SO₄) po dodaniu jednej kropli roztworu skrobi i nieco rodanku potasu (nie więcej jak 20—40 krotną ilość obecnego w roztworze jodanu) to obecny jodan natychmiast, lub po kilku sekundach zdradza swą obecność pojawieniem się błękitnego zabarwienia. 0.0005 g jodanu zawartego w 10 cm³ roztworu, można wykryć z dostateczną wyrazistością obok 0.6 g chloranu potasu 2.5 g azotanu potasu i obok 0.01 g bromianu potasu.

E. Schulek²⁾ podaje metodę określenia podjodynu i jodanu, podbromianu i bromianu jako też jodanu i bromianu. Podjodyn i jodan określa się jeden obok drugiego w ten sposób, że w jednej części badanego roztworu oznacza się sumę podjodynu i jodanu z ilości jodu wolnego, wydzielonego z danego jodku potasu przez zakwaszenie. W drugiej części roztworu, wiąże się podjodyn dodatkiem 5 %-owego roztworu fenolu i wprowadzeniem kwasu węglowego z fenolem, a jodan określa się jodometrycznie. Podjodyn wyłania się wtedy z różnicy pierwszego i drugiego miareczkowania. W taki sam sposób wykonuje się określenie bromianu w obecności podbromianu. — Zamiast wiązania bromu w podbrominie wprowadzaniem kwasu węglowego, prościej jest dodać 5 %-owego kwasu solnego do zmiany barwy metyloranżu.

Jeżeli w roztworze znajduje się jodan obok bromianu i takowe mają być ilościowo określone, to w takim razie, w jednej części roztworu wykonuje się redukcję przez gotowanie z kwasem siarkowym. Powstały jodek utlenia się potem w nadmiernie alkalicznym roztworze podbrominu na jodan, nadmiar podbrominu wiąże się znowu z fenolem i po dodaniu jodku potasu i kwasu fosforowego, miareczkuje się wydzielony jod tiosiarczanem. W drugiej części analizowanego roztworu, określa się jodometrycznie sumę jodanu i bromianu.

Na koniec należy jeszcze wspomnieć o metodzie którą proponuje A. Busch³⁾ w celu ilościowego określenia chlorowców w związkach organicznych. — Metoda polega na katalitycznej redukcji czynnym w palladzie wodorem. 0.1 do 0.2 g substancji rozpuszcza się w 30 cm³ alkoholu, 10 cm³ czystego (nie zawierającego węglanu) roztworu wodorotlenku potasu, 3 g palladowanego węglanu wapnia zawierającego 1 % Pd jakoteż 10 kropli wodzianu hydrazyny. Palladowany węglan wapnia przygotowuje się w następujący sposób. Do 50 g świeżo osadzonego węglanu wapnia dodaje się roztworu 0.85 g chlorku palladu i ogrzewa się dotąd, dopóki stojący nad osadem roztwór nie okaże się zupełnie bezbarwny. Osad zabarwiony na żółto od wodorotlenku palladu

odsąca się, wymywa aż do zaniku reakcji na chlor i przechowuje się w czystym powietrzu w eksykatorze nad kwasem siarkowym.

Cały przygotowany w ten sposób roztwór, ogrzewa się przez 30 minut w kąpeli wodnej z chłodnicą zwrotną, przyczem wodór czynny, wywiązujący się przy rozkładzie hydrazyny wespół z katalizą palladu, odłączają chlorowiec od związku organicznego i zmuszają go złączenia się z zasadą na chlorek. Po odsączeniu i wymyciu katalizatora, odparowuje się z przesączu alkohol, uwalnia się od organicznych produktów redukcji, jakie w pewnych okolicznościach mogą się wydzielić, odsąca je w danym razie i na koniec, po silnem zakwaszeniu kwasem azotowym, osadza się chlorowiec i określa go w formie związku ze srebrem.

Użycie drogiego palladu tak ze względu na częste użycie i zastosowanie katalizatora, jako też i możliwość łatwego, praktycznie rzecz biorąc, ilościowego regenerowania metalu, nie może stanowić zarzutu obciążającego metodę. Ograniczone jej zastosowanie ma tę przyczynę, że posługiwać się nią można tylko wtedy, gdy ma się do czynienia z substancjami rozpuszczalnymi na gorąco w alkoholu etylowym, metylowym lub mieszaninie wody z alkoholem, co najmniej jednak w wodzie, która w pewnych razach może służyć jako roztwórnik. Metoda natomiast zawodzi najzupełniej w analizach związków zawierających czynniki niszczące katalizator, a do takich należą: rtęć, arsen, siarka i fosfor.

W wagowym określeniu fluoru w rozpuszczalnych fluorkach przez osadzanie w formie fluorku wapnia, dużą niedogodność stanowi trudne sączenie się osadu. Tę niedogodność usuwa sposób podany przez F. L. Hahna¹⁾ mianowicie wspólne osadzanie fluorku wapnia z siarczanem. Hahn radzi zgęszczony badany roztwór fluorku zaprawić ługiem alkalicznym do różowego zabarwienia fenoltaleiny, potem odbarwić roztwór dodatkiem kilku kropli kwasu octowego i na koniec dodać tyle siarczanu sodu, aby na 100 cm³ płynu było co najmniej 0.2 g Na₂SO₄. Osadzenie wykonuje się na chłodno nadmiarem chlorku wapnia. Osad złożony z fluorku i siarczanu wapnia, po parogodzinnem staniu daje się łatwo sączyć i wymywać. Po wysuszeniu, oddziela się osad od sączka, ten spopiela a potem wrzaz z osadem praży słabo na bunzenowskim palniku i waży. Po zważeniu, zwilża się osad w tygłku zgęszczonym kwasem siarkowym, wydymia takowy a potem praży słabo do stałej wagi. Z powiększenia się ciężaru wynika ilość fluoru. (1 mg przyrostu ciężaru = 0.654 mg fluoru).

R. I. Meyer i W. Schulz²⁾ oznajmiają, że do jakościowego wykrycia i ilościowego określenia małych ilości fluoru, nadaje się sposób osadzania roztworem octanu lantanu, jako fluorek lantanu, który jest trudniej rozpuszczalny od fluorku wapnia.

W. D. Treadwell i A. Köhl³⁾ zajmowali się znanym sposobem miareczkowania fluoru metodą

¹⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **151**, 127 (1926).

²⁾ Z. anal. Chem. **67**, 142 (1925/26).

³⁾ Z. angew. Chem. **38**, 519 (1925).

¹⁾ Z. anal. Chem. **69**, 385 (1926).

²⁾ Z. angew. Chem. **38**, 203 (1925).

³⁾ Helv. chim. Acta **9**, 470 (1926).

Greeffa i w końcu doszli do sposobu operowania, który w gruncie rzeczy zgadza się ze sposobem Greeffa. W potencjometrycznym miareczkowaniu, można podług wymienionych autorów¹⁾ przy użyciu mikrobiuretki i 0.033 drobinowego roztworu żelaza w małej objętości płynu określić 1 mg fluoru z dokładnością do 0.05 mg. Elektroda wskaźnikowa jest drut platynowy. Przez wprowadzenie kwasu węglowego, porusza się płyn i równocześnie stwarza odpowiednie dla miareczkowania zgęszczenie jonów wodoru.

Na zasadzie, że przez mieszanie roztworu soli cyrkonu z roztworem wodnym siarczanu alizaryno-sodowego, powstaje fioletowe zabarwienie, które może być usunięte jonem fluoru wskutek utworzenia się słabo dysocjującego związku złożonego, fluorku cyrkonu²⁾, złożyli I. H. de Boer i I. Bartsart³⁾ czysto empiryczną miareczkową metodę określenia fluoru. Dwie jednej i tejże samej wielkości próby roztworu tlenochlorku cyrkonu, zaprawia się równymi objętościami zgęszczonego kwasu solnego i do jednego z tych roztworów dodaje się nieznaną ilość roztworu fluorku. Od takich dwu prób zabarwionych siarczanem alizaryno-sodowym na fioletowo, dodaje się, miareczkując nadmiar cyrkonu, roztworu fluorku o znanej zawartości aż do równego pomarańczowego zabarwienia. Różnica odpowiada obecności nadmiaru fluoru. Sposób ten nie jest zbyt dokładny, zasługuje jednak na uwagę ze względu na możliwość szybkiego miareczkowania fluoru we fluorkach złożonych (K_2BeF_4 , KBF_4 , Na_2SiF_6) jako też we fluorkach nierozpuszczalnych (CaF_2 , MgF_2 , PbF_2) i takich minerałach jak np. kryolit. Te ostatnie minerały rozpuszczają się na chłodno lub przez ogrzewanie w kąpieli wodnej, w nadmiarze zgęszczonego roztworu cyrkonowego i nadmiar cyrkonu miareczkuje się w sposób opisany wyżej.

Fosfor. Miareczkowanie fosforanów solami uranilowymi w roztworze kwasu octowego da się wykonać podług Sven Bodforss'a⁴⁾ sposobem potencjometrycznym na elektrodach rtęciowych z dodatkiem małej ilości siarczanu rtęci. Odchylenia od wyników teoretycznych wynoszą średnio 3—4%_{0/100}, Bodforss⁵⁾ podaje jeszcze dalszy opis metody miareczkowej określenia fosforu. Ogrzany, słabo azotowo-kwaśny roztwór fosforanu miareczkuje się mianowanym roztworem azotanu bizmutu w obecności jodu potasu i cynchoniny. Końcowy punkt miareczkowania zdradza tworzenie się czerwonego, trudno rozpuszczalnego związku jodu, bizmutu i cynchoniny. Kwas cytrynowy jako też wapno nie przeszkadzają reakcji w roztworze zaprawionym dostateczną ilością kwasu azotowego, natomiast w obecności kwasu siarkowego reakcja nie zachodzi. W surowych fosforanach, fosfor może być określony tym sposobem, tylko w tych wypadkach, gdy go jest dużo.

K. Someya¹⁾ donosi, że osadzanie kwasu fosforowego molibdenianem amonu lub octanem uranilowym pozwala, w związku z redukcją molibdenu względnie uranu, określać kwas fosforowy drogą utlenienia ortecią ołowiu.

Schikorr²⁾ oznajmia, że przez ługowanie eterem roztworów zawierających chlorek żelaza i kwas fosforowy, tenże kwas przechodzi częściowo do eteru. Z tego powodu zarzuca on amerykański sposób, w którym określenie fosforu w ferrowanadzie polega na usunięciu żelaza eterem.

Do celu określenia fosforu w stopie żelazo-fosfor zaleca L. E. Pützer³⁾ sposób osnuty na użyciu kwasu nadchlorowego. 0.25 g badanej próby rozpuszcza się ogrzewając w 35 cm³ 60%-owego kwasu nadchlorowego. Po ochłodzeniu zobojętnia się amoniakiem i opadłe wodorotlenki rozpuszcza się w małym nadmiarze kwasu azotowego. Płyn rozcieńczony do 75 cm³, ogrzany do 85°, zadaje się molibdenianem amonu.

Krzem. Wykonanie analizy krzemianów podług nowej metody podanej przez R. Schwartz'a i A. Schinzingera⁴⁾ przedstawia się w następujący sposób: Krzemian rozkłada się przez topienie z węglanem litu i aż do określenia magnezu pracuje się w sposób zwykły. Magnez, którego z powodu obecności litu, nie można ważyć jako fosforanu, osadza się jako arsenian amonowo magnezowy i określa się miareczkowo sposobem podanym przez Klingenfussa⁵⁾. Następnie w przesączu od magnezu, usuwa się nadmiar arsenu siarkowodorem, przesącz od siarczku arsenu zaprawia się, w celu wydzielenia głównej ilości litu, dwuamonowym fosforanem, poczem wyparowuje się i sole amonowe wydalają przez słabe prażenie. Resztę pozostałą rozpuszcza się w wodzie i odsącza fosforan litu. W przesączu usuwa się nadmiar kwasu fosforowego metodą żelazo-octową a po dwukrotnym sączeniu, wyparowuje się przesącz do stanu suchego i wydalają sole amonowe do reszty. Ostatek rozpuszczony w wodzie, służy do wydzielenia ostatnich reszt litu na zasadzie rozpuszczalności chloru litu w alkoholu amyłowym od chloru sodu i potasu w alkoholu tym nierozpuszczalnych. Ze sumy chloru sodu i potasu, jako też z ilości potasu określonego jako nadchloran, otrzymuje się potas i sól. Metoda ta, jakkolwiek bardzo żmudna i wymagająca wiele czasu, ma jednak tę zaletę, że z wyjątkiem litu, wszystkie inne składniki określa się w jednej naważce badanej próby. Metoda ta może być użyta w tych wypadkach, gdy do badań dano zbyt mało materiału i nie wystarcza go do wzięcia drugiej naważki, w celu określenia alkaliów. Co dotyczy kłopotliwego i żmudnego sposobu operowania, spowodowanego obecnością dużych ilości litu, zdaje się być rzeczą wątpliwą, czy wygoda

¹⁾ Helv. chim. Acta 8, 500 (1925).

²⁾ I. H. de Boer Chem. Weekblad 21, 404 (1924).

³⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 152, 213 (1926).

⁴⁾ Svensk Kem. Tidskr. 37, 296 (1925).

⁵⁾ Svensk Kem. Tidskr. 38, 333 (1926).

¹⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 148, 58 (1925). 152, 368, 382 (1926).

²⁾ Mitteil. Materialprüfam. zeszyt 4, 80 (1925).

³⁾ Iron and Steel Inst. 111, 395 (1925).

⁴⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 151, 214 (1926).

⁵⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 138, 195 (1924).

wynikająca z użycia jednorazowej naważki i topienia zbytnio się wogóle opłaca.

A. Stadel er¹⁾ opublikował wyniki badań przedłożonych przez komisję chemiczną Zw. hut niem. nad przedmiotem określeń kwasu krzemowego w rudach, żuźlach, dorzutach i materiałach ogniotrwałych w obecności fluoru. — Na zasadzie dokonanych prac uznano metodę Berzelius'a za najodpowiedniejszą.

Metoda ta, polega jak wiadomo na topieniu rozkładowym z węglanem amonu i osadzeniu tlenkiem cynku, przy równoczesnym badaniu przesączu i uchwyceniu rozpuszczonego w przesączu i wodach wymywnych kwasu krzemowego. W obecności małych ilości fluoru (do 1%-tu), kwas krzemowy może być wydzielony wprost jak zwykle kwasem solnym. W próbach flusspatu, które nie zawierają kwasu krzemowego rozpuszczalnego w kwasach, jako też ołowiu i baru w ilości najwyżej 1% dobre wyniki, w ręku doświadczonego i wprawnego chemika, daje szybka metoda ekstrakcji kwasem octowym F. F. Sisco²⁾.

W metodzie tej, próbę badaną, możliwie delikatnie sproszkowaną, ogrzewa się z kwasem octowym i resztę praży do stałej wagi następnie wydymia się resztę kilkakrotnie z kwasem fluorowodowym i ze straty ciężaru znajduje się kwas krzemowy.

Pokazało się między innymi, że poprawiona przez H. Mend e' go³⁾ metoda Berzeliusa, polegająca na topieniu próby z węglanem sodowo-potasowym i wylugowaniu stopu wodą, po wydzieleniu SiO_2 i przesączeniu, pozostawia w przesączu kwas krzemowy, który następnie musi być wydzielony tlenkiem cynku i węglanem amonu, nie przedstawia żadnych wygod, w celu bowiem otrzymania dobrych wyników, należy również i w tej metodzie określać kwas krzemowy w przesączu i wodach wymywających. Wydymianie kwasu krzemowego z kwasem siarkowym jakże Mend e proponuje w celu uczynienia kwasu krzemowego nierozpuszczalnym, nie dosiada, zdaniem komisji chemicznej, zamierzonego celu.

Zupełną zgodność z powyżej przytoczonym wykazują wyniki badań H. P insla⁴⁾ nad określeniem krzemu w surowcu i żeliwie metodą kwasu siarkowego Rubriciusa. Pomimo bowiem całkowitego prawie wydymienia kwasu siarkowego, jakkolwiek otrzymuje się kwas krzemowy łatwo dający się sączyć i po umiejętnym wymyciu czysto biały, mimo to, w przesączu i wodzie wymywnej znajduje się zawsze około 0.25% całej ilości kwasu krzemowego, który przez wyparowanie określony być musi. W praktycznych laboratorjach można otrzymać wyniki dostatecznie dokładne, jeżeli po zupełnym wydymieniu kwasu siarkowego, resztę rozpuszcza się w kwasie solnym, wyparowuje się powtórnie i resztę pozostałą suszy się w kąpieli piaskowej w 130- do 140°.

Po oblanu takiej suchej reszty rozcieńczonym kwasem solnym, odsąca się kwas krzemowy przez gęstą sączkę, używając w tym celu gładkiego lejka, a do ostatecznego wyniku doda się jeszcze jako poprawkę 0.05%.

Verfürth¹⁾ podaje szybką metodą określenia krzemu odpowiednią w praktycznych analizach w ruchu fabrycznym, specjalnie dla stali, surowca i żeliwa, dającą wyniki z dokładnością ± 0.01 do 0.02% Si. Metodę wykonuje się tak: Zależnie od ilości krzemu w próbce badanej, rozpuszcza się 0.3 do 3 g w bromowanym kwasie solnym i po wyparowaniu suszy się w podwyższonej temperaturze. Resztę, po ochłodzeniu oblewa się 10 do 15 cm^3 zgęszczonego (1.19) kwasu solnego, rozcieńcza wodą, sączy i wymywa a następnie po podsuszeniu spala się i praży. W żeliwie zawierającym 5% Si i wyżej, musi być kwas krzemowy po zważeniu wydymiony z kw. fluorowodorowym i siarkowym, a przesącz jeszcze raz wyparowany w celu określenia reszt SiO_2 .

Selen. Jedną z metod oddzielenia selenu od telluru, stanowi wydzielenie selenu z roztworu w kwasie solnym za pomocą bezwodnika kwasu siarkawego. Dawniejsze prace V. Lenhera²⁾ dowodziły, że przy dużych ilościach telluru opada on równocześnie z selenem, szczególnie, jeżeli roztwór nie zawiera dostatecznej ilości kwasu solnego. Z dalszych prac tegoż samego V. Lenher'a wraz z C. H. Kao³⁾ wynika, że i temperatura, w której się strąca gra ważną rolę. Wypadający początkowo, czerwony, bezpostaciowy selen, przechodzi podczas ogrzewania w odmianę metaliczną i w tej właśnie chwili zabiera ze sobą tellur oraz sole metaliczne, kwas solny i t. d. które to domieszki nie dają się usunąć przez najtroskliwsze nawet wymywanie. To też autorzy na podstawie swych prac badawczych, proponują następujący sposób operowania. Tlenki obu pierwiastków, których ilość nie wynosi więcej niż 0.25 g, rozpuszcza się w 100 cm^3 stężonego kwasu solnego i dodaje się podczas ciągłego mieszania 50 cm^3 kwasu solnego stężonego, nasyconego w temperaturze zwykłej bezwodnikiem kwasu siarkawego. Po opadnięciu selenu na dno naczynia, sączy się go przez tygiel Goocha, wymywa się naprzód stężonym kwasem solnym a potem chłodną wodą aż do zaniku reakcji na chlor. Wodę usuwa się alkoholem a ten ostatni eterem i na koniec suszy się w ciągu 3—4 godzin w temperaturze 45° a potem przez 1—2 godzin w 120—130°. W odparowanym przesączu po selenie, wydziela się tellur metodą Lenhera i Homberga⁴⁾ za pomocą bezwodnika kwasu siarkawego i chlorowodoru hydroksylaminowego.

Selen może być także określony sposobem podanym przez Janna sch a i Müllera⁵⁾ za pomocą chlorowodoru hydroksylaminowy w roztworze silnie zakwaszonym kwasem solnym i w ten sposób od-

¹⁾ Ber. Chemiker-Ausschusses Eisenhüttenleute 1926 Nr. 47.

²⁾ Technical analysis of Steel and Steelwork Materials New York 1, 452 (1923).

³⁾ Chem. Ztg. 49, 921 (1925).

⁴⁾ Chem. Ztg. 50, 924 (1926).

¹⁾ Metall 1926. 117.

²⁾ J. Am. Chem. Soc. 21, 347 (1899).

³⁾ J. Am. Chem. Soc. 47, 769 (1925).

⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. 30, 387 (1908).

⁵⁾ Ber. 31, 2388 (1898).

dzielony od telluru. V. Lenher i C. H. Kao¹⁾ zwrócili uwagę na okoliczność, że podczas takiego operowania, część selenu uchodzi łatwo w postaci chlorku. Aby tego uniknąć, proponują wykonywać strącanie selenu w roztworze zawierającym 17% kwasu solnego podczas 4 godziny trwającego ogrzewania z chlorowodorkiem hydroksylaminy, przy czym 10 cm³ 25 %-owego osadnika wystarcza do wytrącenia 0.5 g SeO₂. W takich warunkach nie trzeba obawiać się wydzielenia telluru przez hydrolizę.

Osadzenie selenu biegnie również dobrze w roztworach kwasu winowego i cytrynowego.

W celu określenia małych ilości selenu (do 0.0001% w 25 g próby) wypracował M. Schmidt²⁾ metodę, która przedstawia się tak: 10—20 g rudy rozpuszcza się w wodzie królewskiej i po dodaniu sody bezwodnej wyparowuje się do stanu suchego a potem ostatek suszy się w 100°. Kwas azotowy usuwa się przez kilkakrotne odparowanie z kwasem solnym, ostatek rozpuszcza się w wodzie i odsąca od nierozpuszczalnej reszty zawierającej nieco kwasu krzemowego, srebra i ołowiu. Resztę ołowiu określa się jako siarczan a do przesączu od siarczanu ołowiu wprowadza się siarkowodór. Po wylugowaniu arsenu z osadu siarczków za pomocą węglanu amonu, rozpuszcza się arsen w kwasie azoto-solnym, kwas azotowy usuwa się za pomocą solnego i silnie kwaśny solny roztwór zaprawia się na gorąco chlorkiem cynawym. Po 24 godzinnym staniu może nastąpić porównanie wydzielonego selenu z osadami, które powstały z roztworów selenu o znanej zawartości, otrzymane w jednakowy sposób, a przede wszystkim w obecności głównych składników rudy, przez które to porównanie, osiąga się przybliżone zawartości selenu. Obecny w próbie tellur, złoto i platyna opadają razem z selenem.— Na tellur bada się osad przez ogrzewanie ze zęszczonym kwasem siarkowym, w którym tellur rozpuszcza się barwą wiśniowo-czerwoną. Złoto i platyna podczas traktowania osadu kwasem azotowym, pozostają nierozpuszczone.

Tellur. Jeżeli tellur znajduje się w roztworze siarko-alkalicznym, to sposób ilościowego określenia polega na zakwaszeniu tego roztworu, odsączeniu osadu telluru, zawierającego siarkę i rozpuszczeniu powtórnie w dymiącym kwasie azotowym. Rozczyn, po wydaleniu kwasu azotowego kwasem solnym i oddaleniu kwasu siarkowego węglanem baru, służy do określenia telluru zwykłym sposobem. Daleko szybciej wykonuje się tę metodę, z pewną nawet elegancją, postępując podług wskazówek A. Brukla i W. Maxymowicza³⁾. W metodzie tej kwas telluro-sulfonowy, jako też obecny wielosiarczek, rozkłada się siarkiem sodu przez gotowanie i wolny zupełnie od siarki tellur, można ważyć wprost po odsączeniu, wymyciu i wysuszeniu. Na podstawie tej reakcji, wypracowali wymienieni autorzy, metody do określenia telluru obok ołowiu, bizmutu, rtęci, miedzi i srebra. W mieszaninie selenu i telluru można

opisanym sposobem określić jedynie tellur z dobrym wynikiem.

W. T. Schrenk i B. L. Browning¹⁾ opublikowali miareczkową metodę określenia selenu i telluru. Przez utlenienie użytym w nadmiarze nadmanganianem potasu i powrotne miareczkowanie siarczanem żelazawym, drogą potencjometryczną można określić, w roztworach nie zawierających chlorków, sumę selenu i telluru. Z drugiej znów strony, tellur można określić w roztworze kwasu siarkowego, dodając doń, w celu utlenienia, w nadmiarze roztworu chromanu potasu i miareczkując potencjometrycznie nadmiar chromianu siarczanem żelazawym. Sole żelaza trójwartościowego, miedź i selen nie przeszkadzają. Natomiast, jeżeli obecne są selen i tellur obok siebie w roztworze, to mogą być określone przy wspólnej pomocy metody chromianowej i nadmanganowej.

Siarka. Do określenia siarki w wielosiarczках zamieniają A. Kurtenacker i K. Bittner²⁾ siarkę wielosiarczku siarkiem sodu na tiosiarczan. Ten tiosiarczan, po osadzeniu jodnosiarczku 10%-wym roztworem octanu cynku i po związaniu nadmiaru siarczku z formaldehydem, oraz po pozabawieniu go wpływu na jod, określa się jodometrycznie. Pierwotną zawartość tiosiarczanu trzeba w jednej części analizowanego roztworu, po osadzeniu siarki siarczku solą cynkową — określić oddzielnie.

W. Geilmann³⁾ donosi, że zawartość siarki łatwo rozpuszczalnych siarczków w ilości 1 do 10 mg da się określić za pomocą $\frac{1}{20}$ roztworu jodu przy użyciu mikrobiurety podzielonej na $\frac{1}{100}$ cm³ z taką samą dokładnością jak i w zwykłej analizie, jednakże z zastrzeżeniem, że muszą być zachowane wszystkie warunki podane w oryginalnej pracy.

W. Bernard⁴⁾ radzi w analizie technicznej ługów sulfo-wodnianowych, które oprócz sulfo-wodzianu (głównego składnika) zawierają jedynie małe ilości siarczków, tiosiarczanów i siarczynów, — nie osadzać jonu siarki węglanem cynku podług Wöbera⁵⁾, lecz świeżo osadzonym węglanem kadmu.

K. Pauli⁶⁾ podaje sposób analizowania siarko-wodnianów i podobnych ługów, w którym to sposobie, na zasadzie kilku miareczkowań, mogą być określone wodorosiarczki, siarczki, siarczyny, tiosiarczany, węglany, dwuwęglany i wodorotlenek potasu. Zasadą metody jest skombinowany jodo-rtęciowy sposób Wöbera⁷⁾ rozszerzony o tyle, że użytek jodu, jako też wartościowość kwasowa jodo-rtęci tak w roztworze pierwotnym, jako też i w uwolnionej od kwasu węglowego próbie (Ba(HO)₂), musi być oznaczona. Dobrą stroną metody stanowi okoliczność, że unika się uciążliwego osadzania siarki w formie siarczku cynku lub kadmu.

Metoda podana przez A. Kurtenackera i K.

¹⁾ Am. Chem. Soc. **48**, 139, 2550 (1926).

²⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **142**, 115 (1925).

³⁾ Z. anorg. allgem. Chem. **146**, 324 (1925).

⁴⁾ Z. angew. Chem. **38**, 289 (1925).

⁵⁾ Chem. Ztg. **44**, 601 (1920).

⁶⁾ Z. anal. Chem. **68**, 286 (1926).

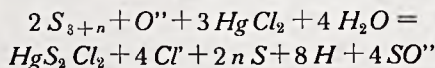
⁷⁾ Lunge-Berl. Chem. tech. Untersuchungsmethoden, wyd. 7, t. 1, str. 924.

¹⁾ Am. Chem. Soc. **47**, 2454 (1925).

²⁾ Metal u. Erz **22**, 511 (1925).

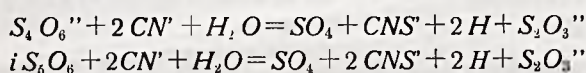
³⁾ Z. anal. Chem. **68**, 14 (1926).

Bittnera¹⁾ do określenia kwasów trzy, cztero i pięcioletowego razem, wykonuje się w zasadzie w sposób następujący: W jednej części roztworu badanego określa się sumę wszystkich wymienionych wyżej kwasów. Z równoważników wodoru, które powstają przez traktowanie chlorkiem rtęci podług ogólnego równania.



Drugą próbę roztworu badanego zaprawia się w nadmiarze roztworu siarczynu sodu wskutek czego trójtionian i pięcioletionian zamieniają się na trójtionian, a powstały tiosiarczan, po związaniu nadmiaru siarczynu, miareczkuje się jodem w roztworze zakwaszonym kwasem octowym.

Do trzeciej próby dodaje się cyjanku potasu i powstały na zasadzie równań.



tiosiarczan odmierza się jodem po uprzednim zniszczeniu formaldehydem nadmiaru jonów cyjanu, jako też i powstałego z trójtionianu siarczynu. Z użytych równoważników ługu w pierwszym miareczkowaniu, jako też ilości zużytych równoważników jodu w drugim i trzecim miareczkowaniu, można obliczyć ilości trój, cztero i pięcioletionianów.

H. Roth²⁾ publikuje miareczkowe określenie wodorosiarczynu. Do kolby Erlenmeyer'a, w której znajduje się 25 cm³ wody daje się 1—2 cm³ octu lodowatego, szczyptę dwuwęglanu sodu i około 0.1 g kwasu salicylowego. Potem dodaje się w nadmiarze $\frac{n}{10}$ roztworu siarczanu żelazawo-amonowego i odważoną ilość badanego preparatu. Odwrotne miareczkowanie nadmiaru soli Mohr'a, wykonuje się około $\frac{n}{10}$ roztworu alkalicznym wodorosiarczynu, który w celu usunięcia działania powietrza, chroni się pod warstwą nafty. Mianowanie roztworu wodorosiarczynu, który w ciągu 60 minut nieznacznie zmienia swoje miano, — wykonuje się w stosunku do roztworu żelaza w sposób opisany wyżej.

C. Rupp³⁾ w celu określenia wartości preparatów wodorosiarczynowych, wsypuje do naczynia z roztworem alunu amonowo-żelazawego, zabarwionego rodankiem potasu na czerwono, z naczyńka z naważką twardy wodorosiarczyn, aż do odbarwienia się roztworu. Z ilości wodorosiarczynu (obliczonej z różnicy na wadze) jaka była potrzebna do odbarwienia, oraz po wprowadzeniu poprawki 0.3% na błąd powietrzny w razie, jeżeli roztwór nie był pierwotnie wygotowany, wyłania się reducyjna wartość badanego preparatu.

Do technicznego określenia kwasu siarkowego w siarczanach rozpuszczalnych, często bywa w użyciu metoda chromianowa. W takich razach wytrąca się, jak wiadomo kwas siarkowy roztworem chlorku

baru, użytym w nadmiarze, a nadmiar ten określa się chromianem lub dwuchromianem.

H. Roth⁴⁾ proponuje używać w rodzaju wskaźnika końca miareczkowania, próby kropkowej na papierkach przepojonych roztworem p₁p₂ — dwuamidyno-dwufenilaminu, kwasem winowym, kwasem salicylowym i wysuszonych. Najmniejszy nadmiar dwuchromianu, podczas odwrotnego miareczkowania roztworu zalkalizowanego amonjakiem (wolnym od CO₂) zdradza się błękitnym zabarwieniem na papierku.

H. Atkinson⁵⁾ osadza, w celu objętościowego określenia rozpuszczalnych siarczanów, nadmiar chlorku baru, alkoholowym roztworem stearynianu alkalicznego jako stearynian baru i rozpoznaje końcowy punkt miareczkowania po alkalicznej reakcji, jaką zdradza roztwór w chwili, gdy zjawi się nadmiar stearynianu alkalicznego. Jako wskaźnika używa Atkinson uniwersalnego wskaźnika B. D. H. British Drug Houses złożonego z 4 cz. błękitu bromofenolowego (0.04 %-wego) 1 cz. purpury bromokrezolowej (0.04 %-wej) 6 cz. czerwieni metylowej (roztwór alkoholowy 0.02 %-wy) i 4 cz. błękitu bromotymolu. Wskaźnik ten, w chwili zjawienia się reakcji alkalicznej, z barwy żółtej przechodzi w zieloną. Miano roztworu stearynianu określa się przy pomocy roztworu chlorku baru. Metale ziem alkalicznych, jak wogóle wszystkie metale, które tworzą trudno rozpuszczalne stearyniany, przeszkadzają i muszą być najpród usunięte. W celu określenia siarczanu w obecności ołowiu, może służyć w odpowiednim wykonaniu metoda benzydynowa, jak tego dowodzi praca Vlastymila i M. Matuli⁶⁾.

Jeżeli do roztworu siarczanu dodamy barwnika oksazynowego np. błękitu prawdziwego, to zabarwienie fioletowe znika i po upływie pewnego czasu zjawia się stopniowo zabarwienie żółte. To zjawisko pozwala, jak twierdzi E. Eegriwe⁴⁾ wykryć 0.002 mg siarczynu w 0.35 cm³ roztworu. Tiosiarczany i czterotioniany reakcji tej nie dają. Natomiast siarczki, wielosiarczki i jony wodorotlenowe przeszkadzają pojawieniu się jej. Związki te w danym razie muszą być poprzednio usunięte z pomocą węglanu wapnia lub przez wprowadzenie kwasu węglowego aż do zmiany barwy dodanej poprzednio fenolfaleiny.

Znany sposób Noves'a i Helmera określenia siarki w żelazie ulepszył K. Järwinen⁵⁾ o tyle, że osadza siarczan baru bez poprzedniego wydalenia żelaza. Otrzymany surowy siarczan baru, wespół z węglistym osadkiem, stapia z węglanem sodowo-potasowym i małą ilością saletry. Po wylugowaniu stopu wodą i przesączeniu, osadza siarczan baru rozcieńczonym roztworem chlorku baru na gorąco, wydzielając teraz czysty siarczan. Aby zapobiec ewentualnemu przechodzeniu osadu przez sączek, dobrze jest przed osadzaniem, dodać 20 kropeł

¹⁾ Z. anorg. allgem. Chem. 142, 119 (1925).

²⁾ Z. angew. Chem. 39, 645 (1926).

³⁾ Chem. Ztg. 49, 42 (1925).

⁴⁾ Z. angew. Chem. 39, 1599 (1926).

⁵⁾ Analyst 50, 590 (1925).

⁶⁾ Chem. Ztg. 50, 486 (1926).

⁷⁾ Z. anal. Chem. 69, 382 (1926).

⁸⁾ Z. anal. Chem. 68, 397 (1926).

10 %-wego roztworu czerwieni kongo lub lakmusu. W ten sposób przez ogrzewanie opada osad siarczanu baru w formie kłaczkowatej dobrze się sączący.

Tlen. H. Schmalfluss i H. Werner¹⁾ na podstawie własności tlenu azotu łączenia się z tlenem na wyższe tlenki, które reagują z dwufenilaminem wywołując błękitne zabarwienie, osnuli bardzo czuły sposób odkrywania tlenu w mieszaninie gazów. Badany gaz wprowadza się do opróżnionego od tlenu naczynia, w którego wnętrzu umieszczono poprzednio skrawek papieru sączkowego zwilżonego kroplą kwasu siarkowego z dwufenilaminem. Ślady tlenu (0.01% objętościowy w 100 cm³ gazu) już po upływie 1 sekundy zabarwia papier na błękitno. Obecność bezwodnika kwasu siarkowego, chlor, brom, cyanowodor oraz cyan i kwas węglowy nie przeszkadzają pojawianiu się reakcji.

Do określenia zawartości ozonu, naozowanego powietrza przeprowadza H. B. Mc. Donnell²⁾ gaz przez roztwór zawierający tiosiarczan, jodek potasu i skrobię w określonych ilościach. W jednakowych chyżościach przepływu, ilość ozonu jest proporcjonalna do czasu, jaki upływa do zjawienia się błękitnego zabarwienia.

O określeniu wody utlenionej, nadtlenków i ich soli, drogą miareczkową informują E. Rupp i G. Siebler³⁾. W analizie wody utlenionej zaprawiają oni w nadmiarze $n/10$ roztworem arsenawym i ługiem sodowym; po upływie minuty, zakwaszają zgęszczonym kwasem solnym i w ogrzanym prawie do wrzenia płynie, miareczkują nadmiar arsenu bromianem do odbarwienia metyloranżu dodanego poprzednio.

W analizie nadtlenków ziem alkalicznych, oraz nadtlenku cynku, dodaje się takowe do użytego w nadmiarze roztworu arsenawego i rozpuszcza je w dodanym kwasie solnym, potem zaprawia się płyn ługiem sodowym i postępuje się dalej w opisany wyżej sposób. Nadtlenek sodu musi być, jak w metodzie jodometrycznej, przesycony naprzód wodą barytową. Dalszy bieg pracy jest taki sam jak w analizie nadtlenków ziem alkalicznych. Nadsiarczany reagują dostatecznie szybko w słabo alkalicznych roztworach, ogrzewane do rozpoczynającego się wrzenia, tak, że po upływie minuty mogą być miareczkowane z powrotem bromianem. Nadborany, które wiążą tlen z równowagą bardziej chwiejną, niż nadsiarczany, analizuje się w takiż sam sposób.

Węgiel — Wodór. W celu szybkiego określenia węgla w związkach organicznych, spalają H. D. Wilde jr. i H. L. Lochte⁴⁾ substancję badaną (80 do 200 mg.) w bombie kalorymetrycznej w atmosferze i pod ciśnieniem tlenu. Utworzony kwas węglowy pochłania się w 0.5 n roztworze wodorotlenku baru, znajdującym się w bombie. Ilość CO₂ określa się przez miareczkowanie kwasem, z różnicy między zmianą barwy fenoltaleiny i metyloranżu.

W analizie chlorowcopochodnych, przelewa się

zawartość bomby do kolby, dodaje się wodzianu hydrazyny i opiłek aluminium a uchodzący, po zakwaszeniu kwas węglowy, wprowadza się do naczynia z wodorotlenku baru.

I. Lindner¹⁾ wypracował sposób miareczkowego określenia węgla i wodoru w związkach organicznych. W metodzie tej, prowadzi się wodę wraz z kwasem węglowym, wytworzone przez spalenie związków organicznych, nad chloronaftylo-tlenochlorkiem fosfiny, a otrzymany przytem chlorowodor oraz kwas węglowy chwyta się w wodorotlenku baru i miareczkuje się.

O metodzie pół mikrometrycznej do szybkiego określenia węgla i wodoru znajdujemy publikację E. Berla i H. Burkhardt'a²⁾. 10 — 15 mg węgla miesza się dokładnie z czystym, suchym chromianem ołowiu, nie zawierającym węglanów i substancyj organicznych, umieszcza w łódeczce i wsuwa ją do rury z trudnotopliwego szkła lub rury kwarcowej, tkwiącej w piecu elektrycznym, ogrzewając następnie do czerwonego żaru. Gazy spalania przeprowadza się przez naczynko z kwasem siarkowym, które mieszaninę gazów pozbawia wody. Kwas węglowy określa się wagowo lub objętościowo.

Do określenia grafitu i węgla związanego w żelazie z jednej naważki radzą W. A. Burford i W. Badder³⁾ postępować w sposób następujący: ze stali normalnej, o znanej zawartości związanego węgla, jako też próby badanej odważa się po 1 g do cylindra o pojemności 100 cm³ z marką, rozpuszcza się w kąpieli wodnej w 20 cm³ kwasu azotowego (1.12). Po zupełnym ujściu gazów ochładza się i osadza żelazo 25 cm³ 30 %-wego ługu sodowego. Po dopełnieniu do marki, miesza się dokładnie i po odstaniu się osadu, z czystej cieczy górnej, wyciąga się pipetą i określa węgiel sposobem barwnym Eggertza⁴⁾.

Od sprawozdawcy: Metoda ta zakrawa na fantazję, bo roztwór stali, czy żelaza w kwasie azotowym, — przez dodanie przepisanego 30 %-wego ługu sodowego — sprawia, że żelazo opada jako wodorotlenek, ale też równocześnie płyn nad osadem jest bezbarwny i do porównania sposobem Eggertza nieprzydatny. Barwa roztworu, na której Eggertz osnuł barwne określenie węgla związanego, pochodzi od związku organicznego, bardzo subtelnie w cieczy rozdzielonego, który to związek, po osadzeniu wodorotlenku żelaza, razem z takowym opada, pozostawiając nad osadem czystą ciecz.

W celu określenia grafitu rozpuszcza się zawartość cylindra w kwasie azotowym, sączy się i postępuje dalej sposobem podanym przez Ledebura⁵⁾.

L. Moser i F. Hanika⁶⁾ podają jako wynik planowo wykonanych badań, nad rozpuszczalnością tlenu węgla w kwaśnym i amonjalkalnym

¹⁾ Z. anal. Chem. 66, 305 (1024/25).

²⁾ Ber. 59, 890 (1926).

³⁾ Z. anal. Chem. 69, 456 (1926).

⁴⁾ Z. anal. Chem. 32, 509 (1893).

⁵⁾ Z. anal. Chem. 33, 74 (1894).

⁶⁾ Z. anal. Chem. 67, 448 (1925/26).

¹⁾ J. prakt. Chem. 111, 62 (1925).

²⁾ J. Ind. Eng. Chem. 18, 135 (1926).

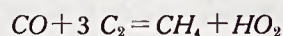
³⁾ Pharmaceutische Centralhalle 66, 193 (1925).

⁴⁾ J. Am. Chem. Soc. 47, 440 (1925).

roztworze chlorku miedziawego, że dla celów analizy gazowej należy oddać pierwszeństwo roztworowi amonjalkalnemu. To samo wypływa również z badań H. R. Amblera¹⁾ z których okazało się, że kwaśny roztwór chlorku miedziawego, w przeciwieństwie do amonjalkalnego, nie pochłania w żadnym wypadku całkowicie tlenu węgla. Gaz ten pochłania się całkowicie przez zawieszony w kwasie siarkowym tlenek miedziawy lub też w roztworze siarczynu miedzi w kwasie siarkowym, do którego dodano β -naftolu²⁾. Przez obwinienie pipety gazowej z pochłaniaczem, drutem nikielinowym i puszczenie prądu w celu ogrzania pipety do 60°, szybkość pochłaniania znacznie się powiększa.

Szybka metoda określenia kwasu węglowego w wodorze osnuli A. F. Larson i C. W. Whitaker³⁾ na tym fakcie, że mieszanina tlenu węgla

z wodorem w temperaturze 290—310°, przeprowadzona nad niklem, rozpada się tworząc metan w myśl wzoru



W odpowiednim przyrządzie skrapla się woda, która następnie w różny sposób może być określona.

P. Schuftan¹⁾ określa ilość tlenu węgla przez zmierzenie zmniejszenia się objętości związanego z reakcją. Określenie to udaje się przy użyciu katalizatora złożonego z niklu i tlenu glinu, przy równoczesnej nieobecności tlenu, z dokładnością dostateczną do zawartości 10% tlenu węgla. Za to biegnie nie tylko szybciej, lecz daje wyniki daleko dokładniejsze od wyników ogólnie stosowanych metod absorbcyjnych.

Patenty Polskie

z dziedziny technologii chemicznej za rok 1928.

- | | | |
|---|------|--|
| Chemiczna obróbka metali. Kl. 48. | | |
| Powłoki chromowe. Sposób elektrolitycznego osadzania chromu metalicznego w celu wytwarzania — ych na innych metalach. R. Appel. 1928 r. P. P. 9421. | a 6 | |
| Kl. 49. | | |
| Zwiększanie trwałości. Sposób — materiałów. Siemens-Schuckertwerke. G. m. b. H. 1928 r. P. P. 9393. | l 12 | |
| Hutnictwo żelaza. Kl. 18. | | |
| Piec regeneracyjny topielny z komorami do gazu i powietrza. H. Moll. 1928 r. P. P. 8483. | b 14 | |
| Rudy. Sposób oddleniania. Nybergs Grufaktiebolag. 1928 r. P. P. 8809. | a 1 | |
| Metale. Urządzenie do wyżarzania. Siemens-Elektrowarme-Gesellschaft m. b. H. 1928 r. P. P. 8700. | c 9 | |
| Rudy i opłóczki. Urządzenie do spiekania. P. Anderson. 1928 r. P. P. 9155. | a 1 | |
| Brykiety. Sposób wyrobu — ów, służących do przeróbki w wielkim piecu. Malmbrukaktiebolaget. 1928 r. P. P. 9085. | a 2 | |
| Doprowadzanie. Urządzenie do — ia materiałów dodatkowych w postaci ciekłej, gazowej albo pyłu w piecach szybowych albo topielnych. A. Wagner i E. Hilgers. 1928 r. P. P. 9345. | a 5 | |
| Kl. 31. | | |
| Żelazo płynne. Urządzenie do oczyszczania i odgazywania — go i in. metali. J. Deschesne. 1928 r. P. P. 8975. | c 15 | |
| Materiały wybuchowe i towary zapalowe. Kl. 78. | | |
| Naboje. Sposób zwiększania zdolności detenacyjnej — ów do rozsadzania. F. C. Bunge i Inst. ba- | | |
| | | dawczy dla chemii górniczej i materiałów wybuchowych. 1928 r. P. P. 8649. |
| | | Proch. Sposób fabrykacji — u czarnego i podobn. materiałów wybuchowych. Lignoza, Sp. Akc. 1928 r. P. P. 8872. |
| | | Proch. Sposób zwiększania bezpieczeństwa — u czarnego i podobn. materiałów wybuchowych wobec pyłu węglowego i gazów kopalnianych. Lignoza, Sp. Akc. 1928 r. P. P. 8871. |
| | | Zabezpieczanie od wybuchu. Sposób i przyrząd do — pyłu węglowego i gazów wybuchających podczas urabiania węgla materiałami wybuchowymi. Górnośląski Związek Przemysłowców Górniczo-Hutniczych Z. z. 1928 r. P. P. 9264. |
| | | Gospodarstwo rolne i leśne, ogrodnictwo, sadownictwo. Kl. 5. |
| | | Siarczyny. Zastosowanie — ów. I. G. Farbenindustrie. A. G. 1928 r. P. P. 8843. |
| | | Konserwowanie. Sposób trwałego konserwowania zwierząt i roślin. J. Hochstetter i G. Schmeidel. 1928 r. P. P. 9080. |
| | | Środki działające fungicydalnie. I. G. Farbenindustrie A. G. 1928 r. P. P. 8476. |
| | | Nawozy. Kl. 16. |
| | | Superfosfaty. Sposób wzbogacania. A. Gaillard. 1928 r. P. P. 8560. |
| | | Superfosfaty. Sposób otrzymywania — ów o niskiej procentowości wilgoci. A. Gaillard. 1928 r. P. P. 8561. |
| | | Azotowy środek nawozowy. Sposób wytwarzania — ego reagującego alkalicznie. N. Caro i R. Frank. 1928 r. P. P. 9197. |

¹⁾ Analyst 50, 167 (1925).

²⁾ Th an. Glückauf 61, 346.

³⁾ Ind. Eng. Chem. 17, 317 (1925).

¹⁾ Z. angew. Chem. 39, 276 (1926).

HRUSZOWSKA FABRYKA WYROBÓW KAMIONKOWYCH S.A.



HRUŠOV NAD ODROU CZECHOSŁOWACJA

Kwasoodporne wyroby kamionkowe dla wielkiego przemysłu chemicznego

Aparaty, zbiorniki, maszyny, pompy centryfugalne i łożkowe, rurociągi, węzownice, ekshaustory, przetłoczniki automatyczne, grusze ciśnące, emulzery, inżektory, zawory i t. p. Kwasoodporna szamota, ogniotrwała szamota. Szamota dla wurników celulozy, kamienie dla wurników celulozy i t. p. Młyny bębnekowe z twardej kamionki. Płyty do filtrowania papieru.

Reprezentacja: B./T. Inż. JÓZEF ELTERMAN, Warszawa, Chmielna 27, tel. 188-10

WYROBY WŁASNE

IMPORT ZBYTECZNY

BIAŁE OLEJE WAZELINOWE „GALKAR“

BEZ BARWY, SMAKU I ZAPACHU
O WYSOKIM PUNKCIE ZAPALNOŚCI
O NISKIM PUNKCIE KRZEPNIĘCIA

ZASTOSOWANIE:

W PRZEMYSŁE mechanicznym, chemicznym, włókienniczym, spożywczym, cukierniczym,

OLEUM PARAFINI LIQUIDUM

Olej leczniczy — odpowiadający przepisom najnowszej VI. farmakopei niemieckiej oraz innym obowiązującym farmakopejom



„KARPATY“

SPRZEDAŻ PRODUKTÓW NAFTOWYCH
Spółka z ogr. por.

Centrala: LWÓW, ul. Batoiego 26
Tel. 3-62, 3-64, 9-15

WARSZAWA, Marszałkow.Ka 151
Tel. 172-74, 282-04, 224-81

ODDZIAŁY I SKŁADY W CAŁEJ POLSCE

TOWARZYSTWA

LURGI

FRANKFURT NAD MENEM

**INSTALACJE
ELEKTRYCZNEGO
OCZYSZCZANIA
G A Z Ó W**



**DLA WSZYSTKICH
G A Ł Ę Z I
PRZEMYSŁU
CHEMICZNEGO**

SYST. COTTRELL-MÖLLER

**Piece mechaniczne do
prażenia :: Mechaniczne
piece sulfatowe ::
Budowa fabryk
superfosfatu ::
Urządzenia do
fabryk celulozy**



**Nowoczesne urządze-
nia fabryk kwasu siar-
kowego met. in-
tensywnąs. Lurgi
i ulepsz. metodą
kontakt. s. Ten-
telew-Harmuth.**

**Spirale do wypełniania kwasowych wież absorb-
cyjnych — Urządzenia do spiekania rud systemu
Dwight-Lloyd — Aparatura chemiczna i ciepła**

REPREZENTACJA W POLSCE:

DOM HANDLOWY DANIEL KRAUSHAR S.A.

WARSZAWA, Skrzynka 104 — TELEFON 325 55 — Adres Telegraficzny NIEL.

TOW. AKC.

ZAKŁADÓW CHEMICZNYCH W CZĘSTOCHOWIE

ZARZĄD W WARSZAWIE, ULICA PIĘKNA 39 TELEFON 510-41

CHROMOWE SOLE: SIARCZAN MIEDZI, CYNKOWE I CYNOWE SOLE,
BORAKSI I KWAS BORNÝ, NADBORAKS SODU, SOLE MAGNEZU,
SALETRA RAFINOWANA, SOLE ANTYMONU, TLENKI CYNÓ, MIEDZI
ETC. SOLE BARU, ETÉR SIARCZANY, MIELARNIA SZPATÓW.

WARSZAWSKA FABRYKA WYROBÓW OŁOWIANYCH I CYNOWYCH

W. KEMNITZ

WARSZAWA-PRAGA, ULICA TERESPOLSKA Nr 24. — TELEFON 84-24.

FABRYKA WYRABIA:

RURY I BLACHE Z OŁOWIU I CYNÓ, DRUT Z OŁOWIU, CYNÓ I KOMPOZYCJI,
PŁOMBY OŁOWIANE, FOLJĘ OŁOWIANĄ, CYNFOLJĘ ORAZ STANJOL, CYNĘ DO LUTOWANIA ZWYCZAJNĄ, ORAZ W RURKACH NAPEŁNIONYCH KALAFONJĄ LUB PASTĄ PASTA DO LUTOWANIA (RAPIDAN), KABELEK DO TELEFONÓW, WELNA OŁOWIANĄ, WSZELKIE PASKI Z OŁOWIU, CYNÓ LUB KOMPOZYCJI, OŁÓW DO WITRAŻY I T. P.

Inż. ANTONI KIELBASIŃSKI i S-ka

BIURO BUDOWLANE

WARSZAWA, UL. ZŁOTA Nr 30.

TELEFON Nr 284-57.

projekty pawilonów wystawowych  warszawa boduena 1 tel. 223-04 

H. CEGIELSKI S. A.

KAPITAŁ ZAKŁADOWY I REZERWOWY 9,337.194 ZŁOTYCH
OBSZAR TERENU FABRYCZNEGO 1,500.600 MTR²

FABRYKI W POZNANIU

2) GÓRNA WILDA 142/180. 2) STRUMYKOWA 12.13 3) PRZEDM.ĘSCIE GŁÓWNA
ZARZĄD GŁ.: POZNAŃ, GÓRNA WILDA 142/180, TEL. 42-76

ROK ZAŁOŻENIA

1846

ADRESY:

Dla listów: Skrzynka pocztowa 1008

Dla telegramów: „Hacegielski—Poznań”

PRACOWNIKÓW

3500

ZBIORNIKI DO PŁYNÓW I GAZÓW. :: KONSTRUKCJE
ŻELAZNE. SUWNICE. :: CAŁKOWITE URZĄDZENIA
KOTŁOWNI. :: TABOR KOLEJOWY NORMALNY
I WĄSKOTOROWY. :: CAŁKOWITE URZĄDZENIE I PO-
JEDYNCZE APARATY DLA CUKROWNI, GÓRZELNI, REK-
TYFIKACJI SPIRYTUSU, KROCHMALNI I SYROPIARNI.
LOKOMOBILE. WALCE SZOSOWE. MASZYNY ROLNICZE.

PRZEDSTAWICIELSTWO W WARSZAWIE
BRACKA 16. — TELEFON 136-30, 103-80 i 278-00.

AKWAWIT

REKTYFIKACJA OKOWITY
i FABRYKA CHEMICZNA

SPÓŁKA AKCYJNA W POZNANIU, ULICA CIESZKOWSKIEGO Nr 5

Adres telegr.: „AKWAWIT“ — Poznań — Numery telefonów: 3033, 3035, 3554, 3564

Kapitał zakładowy 6.250.000 zł. Kapitał zapasowy 750.000 zł.

NASZA FABRYKA CHEMICZNA WYRABIA I DOSTARCZA NA NAJDOGODNIEJSZYCH WARUNKACH:

Eter siarkowy c. w. 0,722 do celów aptecznych
Eter siarkowy c. w. 0,725 do celów przemysłow.
Eter siarkowy absolutny
Alkohol amyłowy p. w. 128/132° i 130/132°
Alkohol izobutyłowy p. w. 106/108°
Alkohol propylowy p. w. 96/98°
Chloroform do celów przemysłowych
Jednochlorobenzol
Para- i orto-dwuchlorobenzol

Aldehyd benzoesowy (esencja gorzkich migdałów)
Kwas benzoesowy
Żug sodowy 38/40°Bé
Kwas solny 19/21°Bé wolny od kwasu siarko-
wego i od arsenu
Eter octowy
Eter mrówkowy
Octany: amyłowy, izobutyłowy i propylowy
Kolodjum różnoprocentowe

LAKIERY BŁONNIKOWE (Zaponałack-werniks) bezbarwne i we wszystkich kolorach, do pokrywania metali, szkła, drzewa, tektury, skóry i t. d. w celu ochrony przeciw wpływom atmosferycznym, oraz

LAKIERY BŁONNIKOWE KAPSIOWE do kapslowania butelek.

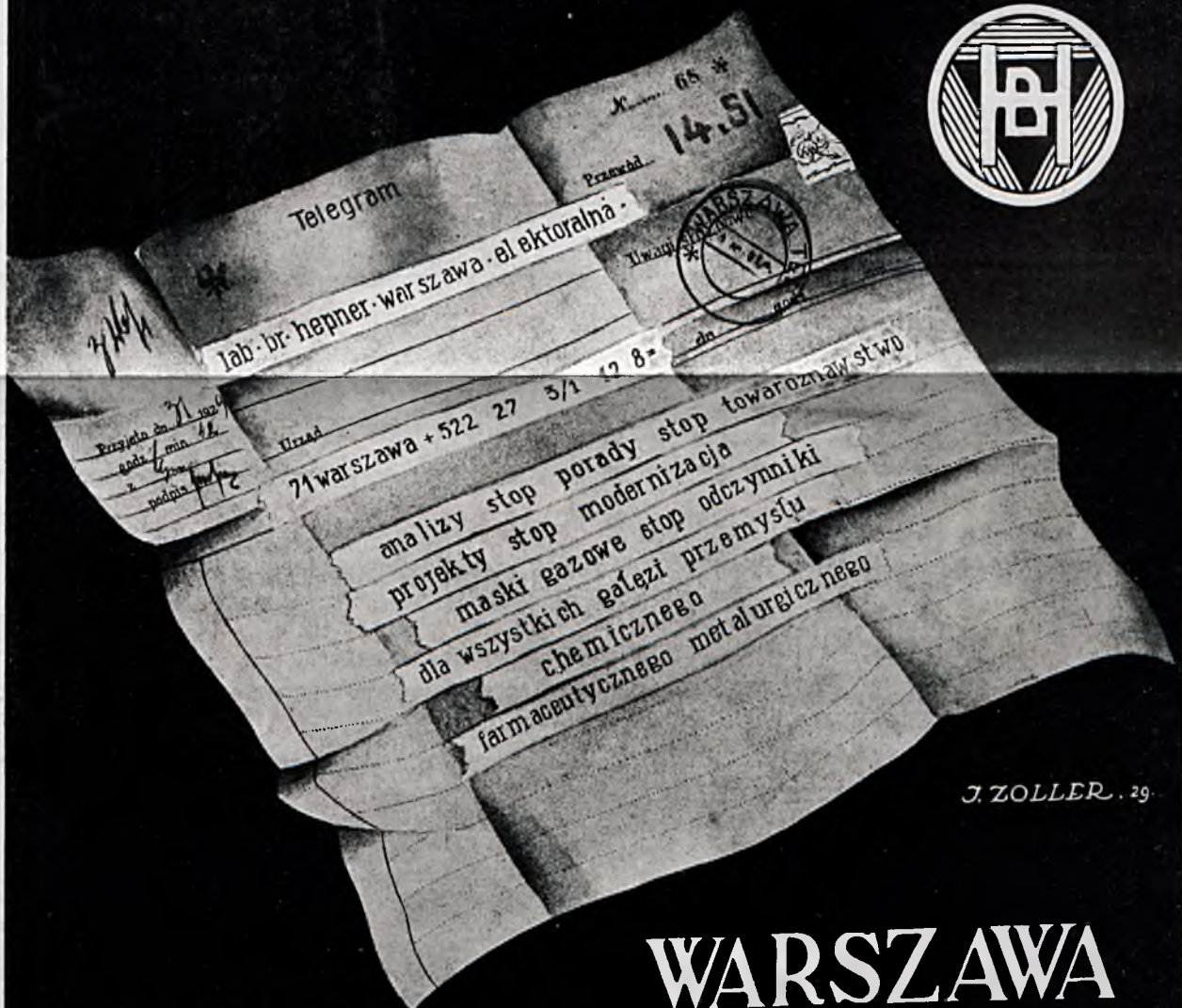
ROZPUSZCZALNIKI do lakierów błonnikowych

GENERALNY PRZEDSTAWICIEL NA B. KONGRESÓWKĘ i MAŁOPOLSKĘ

HENRYK ZALEWSKI W WARSZAWIE, ULICA ŚWIĘTOKRZYSKA 16 m. 7

Adres telegr.: „AKWAWIT“ — Warszawa — Telefon 188-15

Laboratorjum D^{r.}B^{ci}Hepner



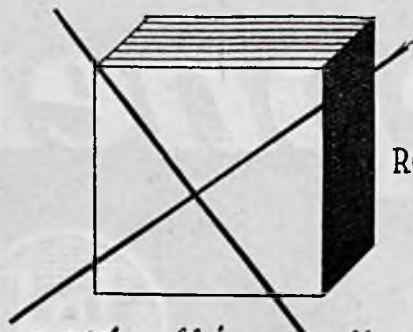
J. ZOLLER . 29

TEL: 405-14

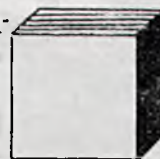
WARSZAWA
ELEKTORALNA.18.

*Analiza chemiczna, jest rękojmią
każdej transakcji handlowej*

nie **IŁOŚĆ**
a **JAKOŚĆ**



ROZSTRZYGA PRZY ZA-
KUPIE TOWARU



*Wszelkie analizy, porady z zakresu chemii
technicznej i towaroznawstwa.*

**Wszelkie sposoby fabrykacji. ♦ Modernizacja. ♦
Projekty nowych urządzeń**
przy współdziałaniu wybitnych specjalistów zagranicznych.



**ODCZYNNIKI ♦ CHEMIKALIA ♦
PŁYNY MIANOWANE**
dla przemysłu i celów naukowych.
PRZEDSTAWICIELSTWO FABRYKI CHEMICZNEJ
Dr. Theodor Schuchardt



Dział masek ochronnych i okularów.

Respiratory
jako ochrona przeciw kurzowi.

Maski gazowe
przeciw wszystkim gazom trującym,
również tlenkowi węgla.

Oszczędność i dobra organizacja pracy biurowej zapewniają rozwój i stwarzają dobrobyt.

REMINGTON

RACHUJĄCY I KSIĘGUJĄCY



Nieźródlna maszyna do rachowania, księgowania, sporządzania wszelkiego rodzaju zestawień, list płacy, wykonywująca automatycznie w jednym i tym samym czasie kilkanaście czynności buchalteryjnych. — Demonstrujemy na życzenie bez obowiązku kupna.

TOWARZYSTWO PRZEMYSŁOWO-HANDLOWE

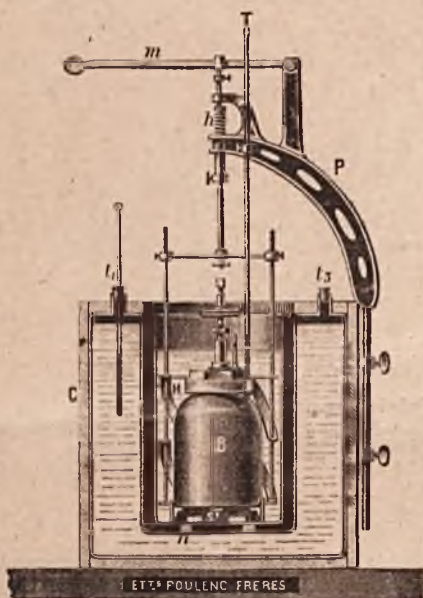
BLOCK-BRUN

SPÓŁKA AKCYJNA

WARSZAWA, HOTEL BRISTOL

ODDZIAŁY: Katowice, Kraków, Lwów, Łódź,
Poznań, Wilno, Gdańsk

POLECAMY ZE SKŁADU



CHEMIKAŁJA DO ANALIZ
CZYSTE I TECHNICZNE

PRZYRZĄDY I SZKŁO
„PYREX“ DLA LABORA-
TORJÓW CHEMICZNYCH
I BAKTERJOLOGICZNYCH

PRZYRZĄDY I CHEMIKAŁJA
DO KONTROLI TECHNICZNEJ

WYŁĄCZNA SPRZEDAŻ NA POLSKĘ
SZKŁA „PYREX“

PLINY MIANOWANE

ŚRODKI LECZNICZE I OPATRUNKOWE

dla ambulatorjów fabrycznych

ŚRODKI DEZYNFEKCYJNE dla przemysłu

ZAPRAWA PYŁOCHŁONNA powstrzymująca podnoszenie się
kurzu w salach fabrycznych

KWAS SIARKOWY, NAWOZY SZTUCZNE oraz

WSZELKIE PRODUKTY CHEMICZNE

do celów przemysłowych

PRZEMYSŁOWO-HANDLOWE ZAKŁADY CHEMICZNE

LUDWIK SPIESS i SYN

SP. AHC.

WARSZAWA