

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII

TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 12.

15 czerwca 1909.

Rok IX.

O solach anormalnych.

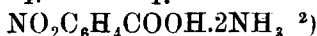
(Referat z prac publikowanych w Rozprawach Akademii Umiejętności
w r. 1908 i 1900).

Przez **A. Korczyńskiego**.

Sole, w których cząsteczka kwasu, zawierającego jeden atom wodoru, mającego ulegać jonizacji, wiąże więcej niż jedną cząsteczkę amoniaku, amidu lub aminu, nazwano solami anormalnymi. Dotychczas znano tylko następujące anormalne sole amonowe:



4. 1.



Według wartościowości pobocznych Wernera należy sól amonową wyrazić wzorem $\bar{X}(\overset{+}{\text{H}} \dots \text{NH}_3)$, w którym cząsteczka amoniaku wiązana jest wartościowością poboczną z atomem wodoru. Wzór ten nietylko miałby lepiej tłumaczyć zjawiska elektrolitycznej dysocjacji, niż wzór NH_4Cl (według którego należałoby przypuścić, że ładunek elektryczny z dodatniego wodoru przeszedł na ujemny azot) lecz także wyrażać analogię między solami amoniako-metalicznymi, a amoniako-wodorowemi, a mianowicie wspólną obu zdolność przyłączania większej ilości cząsteczek amoniaku. W pierwszym przypadku powstają sole złożone, np. $\text{XPt} \begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{matrix}$, w drugim sole

anormalne, jak np. $\text{BrH} \begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{matrix}$

Badając przyłączanie amoniaku przez jednozasadowe fenole i pierścienne kwasy karbonowe w przyrządzie eudyometrycznym Leya i Wle-

¹⁾ Zestawione podług Wernera: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. W Brunzswiku, 1905. Berichte d. deut. chem. Ges. 36, 148, (1903).

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chemie, 48, 298, (1904).



genera¹⁾, stwierdził autor, że znaczna ilość tych związków już w zwyczajnej temperaturze wiąże 1½ lub 2 cząsteczki amoniaku, pewna zaś część tworzy sole anormalne dopiero w temperaturze 0° lub temperaturze zwyczajnej mieszaniny oziębiającej. We wszystkich tych wypadkach cząsteczka związku kwasowego zawiera pewne „ujemne” substytuenty rdzeniowe, jako to F, Cl, Br, I lub grupę nitrową, tak iż im to należy przypisać wpływ na aktywowanie wodoru kwasowego. Z badań tych, przy których wytworzono około 60 cm różnych soli anormalnych, wynika, że zdolność do wytwarzania tych soli nie zależy od siły kwasu. Tak np. kwas pikrynowy, będący nader silnym kwasem, wiąże w zwyczajnej temperaturze 2 NH₃, tak samo jak 2, 4, 6-trójklorowcofenole; z tych trójklorofenol jest nadzwyczaj słabym kwasem [$k=100,10^{-7}$ (w 25°)]. Znacznie silniejsze od niego kwasy, jak np. kwas benzoesowy, cynamonowy, o-nitrobenzoesowy wiążą tylko jedną cząsteczkę NH₃. Zjawisko to występuje wybitnie u kwasu nitrobenzoesowego: związek orto, będący najsilniejszym kwasem ($K=0,888$), wiąże tylko jedną cząsteczkę amoniaku, związek meta ($K=0,0345$) wiąże poniżej 0° dwie cząsteczki, związek para ($K=0,0396$) łączy się już w zwyczajnej temperaturze z dwiema cząsteczkami NH₃. A zatem czynniki przestrzenne wywierają tu decydujący wpływ.

Okazało się, że u dwunitrofenolu grupy nitrowe wywierają większy wpływ w pozycji dwuorto, niż dwumeta lub orto-para, chlorowce zaś wywierają większy wpływ, zajmując pozycję orto-para do wodorotlenu fenolowego, niż będąc substytutentami w pozycji dwuorto, przy tej najkorzystniejszej, a w obu wypadkach różnej konfiguracji, fenole te łączą się z dwiema cząsteczkami amoniaku, podobnie jak przy trójsubstytucji (2:4:6) jednakowymi grupami ujemnymi.

Fakt ten pozwolił ująć w ogólniejsze prawidło zjawiska, spostrzeżone u fenolów, trójsubstytuowanych różnymi grupami (zarówno chlorowcami jak i grupami nitrowymi), zjawiska na oko dość bezładne.

Otóż jeżeli dwie jednorodne grupy ujemne zajmują tę pozycję, jaka im samym nie zapewnia przy dwusubstytucji największego wpływu, wstąpienie trzeciego, różnego od nich substytueata, daje związek łączący się z dwiema cząsteczkami amoniaku już w zwyczajnej temperaturze; zmniejszenie się zdolności wytwarzania anormalnych soli, objawiające się możliwością wytwarzania ich dopiero w niskiej temperaturze²⁾ może tylko wtedy występować, gdy oba jednorodne substytuenty zajmują tę pozycję, która przy dwusubstytucji ma wpływ największy. A zatem 2, 4-dwunitro-6-chlorowcofenole posiadają większą zdolność do wytwarzania danych soli niż

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie, 11, 590, (1905). ²⁾ Uwzględniano ciśnienia barometryczno mało różne od normalnego



2, 6-dwunitro-4-chlorowocofenole; 2, 6-dwuchlorowco-4-nitrofenole zaś większą, niż 2, 4-dwuchlorowco-6-nitrofenole.

Ale i ciężar atomowy substytutów ma pewien wpływ na wytwarzanie danych soli. Stopniowanie, zależne od ciężaru atomowego, daje się spostrzedz w kilku szeregach związków. O ile bierzemy pod uwagę stosunki, zachodzące w zwyczajnej temperaturze, mamy u o-nitrofenolu, substytuowanego w pozycji para chlorem, grupą nitrową, bromem, następujące stopniowanie: pochodna chlorowa daje normalną sól (1NH_3), pochodna nitrowa wiąże $1\frac{1}{2}$ cząsteczki NH_3 , związek bromowy daje sól anormalną z dwiema cząsteczkami NH_3 . U p-nitrofenolu substytuowanego w pozycji orto z chlorem, grupą nitrową, bromem, jodem, spostrzegamy w tych samych warunkach odwrotne stopniowanie: związek chlorowy daje sól anormalną z dwiema cząsteczkami amoniaku, pochodna nitrowa wiąże $1\frac{1}{2}$ cząsteczki NH_3 , związek bromowy i jodowy daje sól normalną. U kwasu benzooesowego ortosubstytuowanego chlorowcem, zachodzą następujące stosunki: związek fluorowy, chlorowy, bromowy, wiąże w zwyczajnej temperaturze jedną cząsteczkę amoniaku, jodowy zaś dwie. W temperaturze -15° przyłącza kwas fluorobenzoesowy ponadto 2 cząsteczki, kwas chloro- i bromobenzoesowy jedną cząsteczkę, kwas jodobenzoesowy nie przyłącza nic ponad dwie związane już w zwyczajnej temperaturze. W zwyczajnej temperaturze mamy zatem stopniowanie 1, 1, 1, 2, w niskiej zaś 2, 1, 1, 0.

Jeszcze na innej drodze starał się autor udowodnić twierdzenie, że ma się tu do czynienia z wpływami przestrzennymi; przyłączał chlorowódor do nitroaniliny w temp. -75° . Orto-nitroanilina ($k=0,015 \cdot 10^{-12}$) wiąże w tych warunkach 3 cząsteczki HCl , tak samo zachowuje się meta-nitroanilina [$k=(4,2 \text{ do } 5,3) \cdot 10^{-12}$], para-nitroanilina zaś [$k=(1,1 \text{ do } 1,3) \cdot 10^{-12}$] wiąże tylko 2 cząsteczki HCl .

Ponieważ orto- i meta-nitrofenol dają normalne sole amonowe, para-nitrofenol zaś wiąże $1\frac{1}{2}$ cząsteczki amoniaku, przeto porównywając te dane z wynikami otrzymanymi u nitroanilin, widzimy, że „ujemna” grupa nitrowa z tego samego miejsca najbardziej wspiera przyłączanie „dodatniego” amoniaku do nitrofenolu, z którego najbardziej przeciwdziała przyłączaniu „ujemnego” chlorowodoru do nitroaniliny.

Na tej drodze przychodzi autor do wniosku, że zdolność wytwarzania anormalnych soli amonowych jest funkcją obecności grup ujemnych, ich konfiguracji i ich ciężaru atomowego.

Autor badał również zachowanie się niektórych węglowodorów nitrowanych wobec amoniaku. Okazało się, że trójnitrobenzol (1:3:5) i analogicznie zbudowany toluol, dają ciemno-barwne produkty addycji, polegające na zmianie budowy cząsteczki i tem różniące się od opisanych powyżej soli. Autor przypisuje im wzór:

$(\text{CH}_3, \text{H})\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_2\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{ONH}_2 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array}$



który następnie posłużył Blanksmie¹⁾ do wytłomaczenia niektórych zjawisk w dziedzinie wielonitrowych węglowodorów aromatycznych.

Dalsze badania opisanych zjawisk powinno zdaniem autora przyczynić się do wyświetlenia roli substytutentów „dodatnich” i „ujemnych”, dla których nie mamy nawet ściślej klasyfikacji, pomimo, iż określenia te utrzymują się ciągle w pracach z dziedziny chemii organicznej i fizykalnej.

Glinki z niektórych miejscowości gub. Radomskiej.

Przez Wł. Miernika.

Analizy niżej pomieszczonych gliniek, zalegających znaczne przestrzenie, jednakże ogromnie nieprawidłowo, nieraz zaledwie w kilku centymetrowych pokładach, wykazują ich różnorodność.

Z tablicy widzimy, iż naprz. z jednej i tej samej okolicy lub nawet z wierzchu i spodu pokładu różnice w składzie chem. są znaczne. Tlenek żelazowy Fe_2O_3 , którego niektóre glinki zawierają większe ilości zbyt poniżające ogniotrwałość samej gliny, tłumaczy się to obecnością różnych gatunków i pochodzenia rud żelaznych, które zalegając to pod glinami to nad glinami, musiały tym ostatnim udzielić tego szkodliwego dla ich ogniotrwałości składnika. W Krynkach naprz. znajdują się dość bogate pod względem zawartości Fe złoża rud w glinach.

Niektóre z tych glin są nawet w znacznym stopniu ogniotrwałe, — dowodem czego mogą być powstałe w tej okolicy fabryki cegły ogniotrwałej, ceramiczne i wyrobów terrakotowych jak naprz. Dowbora w Parszowie, fabryka terrakoty Florus w Wierzbniku i kilka pomniejszych, kilka fabryk cegieł ogniotrw. i szamotowych w Ostrowcu i fabryka porcelany w Ćmielowie i do niedawna będąca w ruchu cegielnia Brody we wsi Brody własność Towarzystwa Zakładów Górniczych Starachowickich, wyrabiająca cegły do pieców pudlowych i szwejsowych, syfony i leje dla pieców Martina i różnej formy i kształtu cegły zwyczajne.

Przemysł garncarski, który w swem rozwoju w tej okolicy musiał mieć chwile nawet pewnego arcyzmu, — dowodzą różne doniczki kwiatowe, miski z upiększeniami, garczki, tak zwane dwojaczki, trojaczki i t. d. Bardzo ładne, gustowne i ozdobne naczynia wyrabiane były w kolonii Wanacya (2 wiorsty na południowy zachód od Wierzbnika, naprzeciwko rzeki Kamienna). Rza, główna dostarczycielka jeszcze i w obecnej chwili wszelkich naczyń glinianych, przodowała podobno i w doborze i w wyborze, chociaż przemysł ten pod naporem przedmiotów emaliowanych i bla-

¹⁾ Blankema. Chemisch Weekblad r. 1909, zeszyt 6.



Gliny gubernii Radomskiej.

№ 12

Powiat Iłżecki.

P o c h o d z e n i e

S k ł a d c h e m i e z n y

Miejscowość	Wieś	Gmina	Strata przy prazeniu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O + Na ₂ O	U w a g i	
Z różnych miejsc i du- kli śledczych na gruntach tej wsi	Brody	Wierzbnik	12,48	58,43	25,60	1,44	ślady	2,56	ślady	0,013	ślady			
	"	"	7,55	68,80	22,30	0,60	"	0,50	"	0,011	"	1,19		
	"	"	6,50	71,09	20,08	0,73	"	0,43	0,37	0,037	"	1,43		
	"	"	9,70	67,98	20,10	1,28	nie oznaczone							
	"	"	7,50	69,00	21,42	2,11	ślady	0,74	ślady				biała wierzchnia	
	"	"	6,45	72,24	18,80	2,47	"	0,74	"				biała spodnia	
	"	"	12,00	61,84	23,55	2,11	"	0,11	"				czarna	
	"	"	7,45	72,95	17,00	0,94	"	1,20	"			1,29		
	"	Klepacze	Błaziny	7,00	75,65	16,01	0,43	"	0,22	"			1,47	
	"	"	"	11,00	60,64	26,52	0,86	"	0,85	"			0,94	
Z granicy Chylic	Gadka	Mirzec	4,30	81,25	13,46	1,29	nie oznaczone							
	Błaziny	Błaziny	14,00	56,66	26,10	1,14	ślady	1,84	0,75				czarna	
	"	"	20,40	39,13	40,60	0,59	"	ślady	ślady	0,110			twarda tłusta	
	"	Kutery	"	7,69	61,08	25,42	4,43	"	"	"	0,071		1,61	
	"	Ruda	Wierzbnik	8,85	69,01	20,07	1,30	"	0,84	"			0,91	szara
	"	"	"	9,98	59,02	21,03	8,70	"	0,54	0,31			1,07	jasno - żółta - tłusta, przy leżeniu szybko twardniejąca
	"	"	"	9,08	56,91	30,16	3,91	"	ślady	ślady			1,29	pokład wierzchni
	"	"	"	15,33	51,64	27,21	3,32	"	0,60	0,44			1,61	
	"	"	"	8,21	58,89	28,08	2,35	"	0,53	0,72			1,39	
	"	"	"	8,72	63,80	23,79	2,29	"	0,71	0,51			1,11	
"	"	"	10,39	68,20	20,21	1,27	"	0,75					szara	
"	"	"	6,68	76,34	14,58	2,58	"	0,64					różowa	

CHEMIK POLSKI.

269



Powiat Iłżecki.

270

P o c h o d z e n i e

S k ł a d c h e m i e c z n y

Miejscowość	Wieś	Gmina	Strata przy prażeniu	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Mn ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	SO ₂	K ₂ O + Na ₂ O	U w a g i
Przy drodze z Wierzbnika do Lipia	Lipie	Wierzbnik	10,38	60,05	25,24	1,86	ślady	1,70				1,00	
	Wierzbnik	"	8,83	58,34	27,68	1,37	"	1,40	0,83	0,091		1,49	
	Michałów	"	9,72	58,10	26,40	4,60	"	1,60	ślady				żółta
	"	"	9,70	59,58	26,43	3,07	"	1,17	"				czerwona
Kolinia Młynek niedaleko Brodów w lesie	Lubienia	"	13,60	49,04	32,10	2,57	"	1,25	0,62			1,31	
"	"	"	8,90	60,40	26,26	2,24	"	0,50	ślady			1,44	biała
"	"	"	23,20	41,91	29,00	1,64	"	1,37	0,80			2,09	czarna
"	"	"	13,00	43,80	30,52	10,10	"	0,75	0,80			1,00	żółta
"	"	"	12,70	52,00	29,14	2,61	"	1,00	1,07			1,60	szara I
"	"	"	12,50	52,30	28,52	2,98	"	0,75	1,35			1,70	szara II
"	"	"	12,04	53,62	27,34	3,81	"	1,00	1,37			0,98	
Przy drodze z Lubieni do Lipia	"	"	11,66	52,35	29,07	4,46	0,24	0,89	ślady			1,21	
Koło osady Nadleśnego	"	"	12,96	52,29	28,36	3,97	0,12	0,77	1,30			0,84	
	"	"	10,39	50,18	30,96	4,14	0,23	1,44	2,16			1,07	
	Parszów	Wielkawieś	9,50	57,51	28,40	3,04	ślady	0,62	0,62	ślady		0,94	biała żółtawa i różowa
	"	"	7,00	68,04	19,65	4,20	"	0,55	0,34	"		1,17	biała i fioletowa
	"	"	9,40	60,74	25,36	3,14	"	0,39	1,12	"			szara
	"	"	9,00	57,60	29,55	1,74	"	0,29	0,72			1,63	jasno-szara
Między Parszowem i Wąchockiem	Wielkawieś	"	6,90	67,19	21,25	0,75	"	1,00	0,64			1,40	biała
	"	"	7,57	68,00	17,77	4,83	"	0,95	0,71			1,09	czerwona
Z lasu rządowego koło wsi donacyjnej „Rataje” niedaleko Wąchocka	Rataje	"	10,11	53,97	31,27	1,23	0,13	2,11	0,31				

CHEMİK POLSKI.

N^o 12



Powiat Opatowski.

Z różnych miejsc szybów poszukiwanych i szybów eksploatowanych na potrzeby cegielni Brody	Krynki	Kunów	6,00	73,40	18,76	0,54	ślady	1,20	0,76		
	"	"	5,00	74,00	18,03	0,67	"	1,20	0,61	1,00	
	"	"	9,40	67,90	20,94	0,40	"	0,48	0,79	0,85	
	"	"	8,00	63,50	24,50	0,70	"	0,90	0,77	1,55	
	"	"	7,10	69,60	20,76	0,50	"	0,75	0,43	1,12	
	"	"	7,00	67,00	23,51	0,57	"	0,55	0,61	1,56	
	"	"	9,00	62,93	27,00	0,78	"	0,25	0,48		
	"	"	13,00	50,36	34,08	1,80	0,17	0,50	0,45		
	"	"	10,50	53,16	31,63	1,70	ślady	0,55	0,33	2,17	biała
	"	"	16,40	50,23	28,81	2,64	"	0,45	0,57	1,54	czarna
	"	"	11,84	51,32	29,59	3,51	"	0,95	1,29	1,72	
	"	"	18,71	46,33	27,27	2,48	"	1,05	0,93	3,33	
	"	"	11,88	50,84	29,93	3,57	"	1,30	0,90	2,02	
	"	"	19,64	39,19	28,43	8,38	0,27	2,98	0,41	1,35	
	Z gruntów donacyjnych	"	"	9,90	58,26	26,98	1,00	ślady	0,20	1,34	2,07
	Janik	"	16,20	46,40	35,02	1,88	"	0,35	0,39	0,080	0,021
	Krynki	"	0,83	83,80	13,79	0,96	0,21	0,38		0,070	

mułek nader drobnoziarnisty

Powiat Koński.

Niedaleko stacji Nie- kłań	Ruda-Ma-	Ruda-Ma-	10,00	58,20	28,78	0,87	ślady	0,75	0,48	0,051	1,40
	leniecka	leniecka	10,70	54,31	31,13	1,25	"	0,65	0,45	0,066	1,71
	Rozwady	Odrawąż?	11,20	52,80	33,07	0,80	"	0,35	0,51	0,061	1,88

Powiat Opoczyński.

Drzewica	Drzewica	11,00	51,84	32,35	1,40	0,30	2,39	0,75		
----------	----------	-------	-------	-------	------	------	------	------	--	--



szanych z dniem każdym upada. W Hły na każdej prawie uliczce, a zwłaszcza prowadzącej od Seredzic stoją nieczynne przy domach piece garnearskie niektóre bardzo nawet duże jako pomniki tego działu przemysłu od zamierzchłych czasów. Materiałów surowych—glin i kwarcu ¹⁾ mamy pod dostatkiem i w wyrobie cegieł szamotowych i dinasowskich powinniśmy stanowić poważną konkurencyę jak pod względem produkowanego gatunku tak i cen względem zagranicy, zkąd przy budowie pieców hutniczych zmuszeni jesteśmy na wagę sprowadzać cegły.

Lekceważenie sobie dóbr naturalnych, nieumiejętne ich wyzyskiwanie i złe zrozumienie interesu jest przyczyną, iż niejedna placówka pracy leży odłogiem, kraj biednieje, a setki rąk wyciągają swe dłonie po pracę.

Dość wspomnieć, iż jedna z większych fabryk Zagłębia Dąbrowskiego, należąca do kapitałów zagranicznych, sprowadzała wagonami biały piaskowiec, twardy, drobnoziarnisty z okolic Wierzbnika na budowę pewnych części pieców płomiennych, a okoliczne huty, stojące prawie na tym piaskowcu, uważały go za „nieodpowiedni”; dodać muszę, iż piaskowiec ten wytrzymywał podobno dłużej działanie procesów hutniczych, niż cegły (sprowadzone z zagranicy), a w znacznym stopniu obniżał koszt produkcji.

Wykrywanie systematyczne rodników kwasowych.

Przez Tadeusza Miłobędzkiego.

Wykrywanie rodników zasadowych (kationów) daje się łatwo uskutecznić drogą stopniowego strącania i odsączenia osadów z powstających coraz to nowych przesączów: wszak wszyscy znamy ów pięciogrupowy układ (grupy: HCl, H₂S, (NH₄)₂S, (NH₄)₂CO₃; grupa Mg, K i Na), pozwalający analizy jakościowe tak pomyślnie rozwiązywać. Aczkolwiek i tutaj wykrywamy nieraz w przesączu kationy w osobnych porcjach obok siebie, nie zaś, jakby to się należało, po sobie, np. sól—potas, wapń—stront, bar; cynę—antymon, jednak zdarza się to wyjątkowo, że słusznie nazywamy ów układ analizy na kationy systematycznym, gdyż, posiłkując się nim, systematycznie, po kolei kationy wykrywamy, a wykrywszy, jako już zbędne, przez strącenie, w osadzie usuwamy.

Natomiast rozbiór jakościowy rodników kwasowych (anionów) niezrównanie trudniej ująć w systematyczną ciągłość. Nie dał takiego ujęcia C. K. Fresenius; nie daje również takiego ujęcia znana klasyfikacya Bun-

¹⁾ O kwarcach pomówię w innym № Chemika Polskiego.



sena; nie jest też systematyczny w całym znaczeniu tego słowa, i, zresztą, niema pretensyi do tego, układ Abegga i Hertza ¹⁾).

Układ ten dzieli aniony na 6 grup analitycznych:

I grupa—mieszaniiny magnezowej; strącają się fosforany i arseniany.

II grupa—wapniowa; strącają się fluorki, szczawiany, winiany, cyanki, arseniny, fosforyny, częściowo borany wapniowe.

III grupa—barowa; strącają się chromiany, siarczany, fluorokrzemiany, siarczyny barowe.

IV grupa—cynkowa; strącają się żelazocyanki i żelazicyanki cynkowe.

V grupa—żelazowa obejmuje rodanki i octany.

VI grupa—srebrowa; strącają się bromki i jodki.

A nie jest on całkowitym i systematycznym gdyż, po pierwsze, nie obejmuje paru ważnych związków (siarczków, azotynów, tiosiarczanów, chloranów); dalej nakazuje wykrywanie wielu anionów w próbach oddzielnych, wstępnych, w warunkach nieraz wprost niepozwalających daną reakcję wypełnić; a mam tu na myśli głównie w tej chwili: wykrywanie azotanów wobec bromków za pomocą stężonego H_2SO_4 (wydziela się brunatny brom) i roztworu $FeSO_4$ (wydziela się również brunatny $Fe(NO)_nSO_4$); wykrywanie chlorków za pomocą reakcyi chromylowej: reakcyja ta wobec niewielkiej ilości chlorku i wielu związków, choćby bromków i jodków, albo bardzo, a bardzo jest trudna do wykonania, albo zgoła nie daje się wykonać; wykrywanie rodanków wobec jodków za pomocą roztworu $FeCl_3$ (rugujący się wolny jod maskuje reakcyę); wreszcie układ Abegga i Hertza posiada jeszcze ten brak, że wprowadza do analizy zbliżone, bądź co bądź, z własności kationy wapniowy i barowy, co ma ten skutek, że osad Ca^{++} (tak będą odtąd znaczył osady, tworzące się po wprowadzeniu do roztworu pewnych kationów) zawiera prawie zawsze i te rodniki kwasowe, które za chwilę po tem wobec kationów barowych już doskonale się strącają.

Te właśnie niektóre braki układu Abegga i Hertza skłoniły mnie do podjęcia systematycznych doświadczeń, a doświadczenia te doprowadziły mnie do następujących wyników:

Przekonałem się, że w próbach wstępnych można się ograniczyć tylko badaniami co do podchlorynów i boranów — resztę anionów można już wykrywać systematycznie. Atoli żeby nie wprowadzać do analizy kationów amonowych, zwiększających rozpuszczalność soli strontowych (gdyż właśnie bar i wapń zastąpiłem w mym układzie, jak to zaraz zobaczymy, przez stront) wykrywanie fosforanów, arsenianów, fosforynów i arseninów lepiej jest uskuteczniać w oddzielnej porcyi. Znów względ, że kationy niezbędne do podziału na grupy wprowadzam przeważnie w postaci roz-

¹⁾ Z. f. anorg. 23, 236.



tworów azotanów, zmusił mnie do wykrywania również w oddzielnej porcji azotynów i azotanów.

Zwracam uwagę, że poddaję analizie substancję w wodzie rozpuszczalną. Jeśli jest nierozpuszczalna, przez gotowanie ze sodą przeprowadzam rodniki kwasowe do roztworu. A wtedy węglany wykrywam w osobnym przyrządzie w pierwotnej substancji drogą mącenia roztworu $\text{Ba}(\text{OH})_2$ przez rugowany za pomocą 2nHCl bezwodnik węglowy, o czym również patrz niżej przy systematycznym wykrywaniu węglanów. Jeśli wydzielają się, maskujące tutaj CO_2 , bezwodnik siarkawy i HCN , pierwszy zatrzymujemy w roztworze wielojodku potasowego ($\text{KJ} + \text{nJ}_2$), drugi w roztworze AgNO_3 . Odczyn roztworu analizowanego powinien być obojętny lub alkaliczny.

Plan całkowitej analizy będzie następujący:

Pierwsza próba oddzielna. Po zapachu i utlenianiu indyga wykrywamy podchloryny. Nawiasem mówiąc, po zapachu dają się również rozpoznawać niektóre cyanki i siarczyny.

Druga próba oddzielna. Po barwieniu płomienia i po reakcji z kurkumą odnajdujemy borany.

Trzecia próba oddzielna. Roztwór zadajemy nadmiarem mieszaniny magnezowej.

Osad $\text{Mg}^{++} + \text{NH}_4^+$ będzie zawierał fosforany i arseniany. Roztworzymy osad w 2nHCl ; nasycamy siarkowodorem: strącają się siarczki arsenu. W przesączu, po wygotowaniu H_2S , wykrywamy fosforany, choćby, za pomocą mieszaniny molibdenowej.

Przesącz $\text{Mg}^{++} + \text{NH}_4^+$ — traktujemy stężonym HNO_3 dla utlenienia fosforynów i arseninów. Nadmiar HNO_3 usuwamy przez parowanie. Roztwór alkalizujemy amoniakiem: strącają się fosforany i arseniany, które powstały były z fosforynów i arseninów. Fosforany i arseniany analizujemy dalej tak, jak to było wskazane przed chwilą.

Czwarta próba oddzielna. Roztwór zadajemy nasyconym, t. j. mniej więcej 0,5%-ym, roztworem Ag_2SO_4 . Płyn z osadem pozostawiamy w ciemnicy na 24 godziny.

W osadzie Ag_2SO_4 znajdują się wszystkie rodniki kwasowe prócz chloranowego, octanowego, azotynowego i azotanowego.

Troszkę przesączu Ag_2SO_4 , zawierającego wymienione przed chwilą rodniki, zadajemy bardzo rozcieńczonym kwasem siarkawym: chlorany redukują się na chlorki; strąca się osad wyraźny AgCl , lub w razie niewielkiej ilości chloranów zjawia się opalizacja.

Resztę przesączu traktujemy dla strącenia nadmiaru Ag^+ -ów roztworem NaCl . Płyn z osadem gotujemy. AgCl po parogodzinem staniu odsączamy. Przesącz parujemy, koniecznie na łaźni wodnej, do suchości. Odparowaną substancję dzielimy na 4 porcje.

a) Pierwszą zadajemy stężonym H_2SO_4 i ogrzewamy: jeśli wydziela



się ClO_2 i, jak czasem, następuje wybuch, potwierdzamy obecność chloranów.

b) Drugą porcję rozpuszczoną w wodzie zadajemy rozcieńczonym FeCl_3 . W razie jeśli są obecne octany—roztwór po dodaniu odczynnika brunatnieje. Po zagotowaniu strącić się powinien brunatno-czerwony osad octanu żelazowego zasadowego.

c) Trzecią porcję zakwaszamy kwasem octowym i zadajemy rozcieńczonym (różowym) roztworem KMnO_4 ; jeśli roztwór KMnO_4 się odbarwia mamy do czynienia z azotynami. Azotynom towarzyszą azotany.

d) W czwartej porcy w razie nieobecności azotynów wykrywamy azotany, redukując je wodorem in statu nascendi (kawałeczek miedzi, kawałeczek cynku, trochę proszku glinowego zalane paru kroplami $1n\text{NaOH}$) na amoniak.

Resztę analizowanej substancji rozpuszczamy w wodzie i poddajemy systematycznemu badaniu. Nasampierw zadajemy 2n-ym $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ i pozostawiamy dla odstania się do drugiego dnia.

Osad Sr^{++} zawiera fosforany, arseniany, fosforyny, arseniny, siarczyny, węglany, winiany, szczawiany, fluorki, siarczany, częściowo borany.

Pierwsze cztery związki wykryliśmy już w grupie magnezowej. Dla wykrycia reszty osad dzielimy na 2 porcje.

a) Pierwszą porcję w specjalnym przyrządzie zadajemy 2n-ym HNO_3 , unikając nadmiaru tego odczynnika, i ogrzewamy: wydzielają się SO_2 i CO_2 . SO_2 łapiemy w roztworze $\text{KJ} + n\text{J}_2$. CO_2 przechodzi dalej i łączy roztwór $\text{Ba}(\text{OH})_2$, co wskazuje na obecność węglanów. Otrzymany w przyrządzie roztwór z osadem przesączamy. Przesącz zobojętniamy po kropli 2n-ym KOH ; zadajemy nadmiarem stężonego KCl ; zakwaszamy 2n-ym CH_3COOH i pozostawiamy do drugiego dnia: osad kwaśnego winianu potasowego upewni nas w obecności winianów.

b) Drugą porcję zadajemy 2n-ym CH_3COOH . Ogrzewamy. Siarczyny wykrywamy po zapachu wydzielającego się SO_2 . Nieroztworzający się przytem osad zawiera winiany, szczawiany, siarczany i fluorki. Osad ten doskonale przepłukujemy.

Część niewielką traktujemy na szkiełku kroplą — paru kroplami — 2n-go H_2SO_4 i kroplą (różowego) roztworu KMnO_4 . Odbarwienie będzie świadczyło o obecności szczawianów.

Resztę nieroztworzającego się w CH_3COOH osadu Sr^{++} suszymy.

Z jedną częścią przerabiamy reakcję heparową na wykrycie siarczanów.

Drugą część wysuszoną na szkiełku zadajemy kroplą, dwiema kroplami stęż. H_2SO_4 , pozostawiamy na jakiś kwadrans; poczem osad i płyn splukujemy. Szkiełko w trawionem miejscu wycieramy do suchości. Otrzymana trawionka, o konturach rozlanej uprzednio na szkiełku kropli, stwierdzi obecność fluorków.



Przesącz Sr⁺⁺. Niewielką ilość przesączu wodą chlorową i siarczkim węglą badamy na bromki i jodki.

a) Jeśli są jodki część przesączu zadajemy po kropli nadmiarem roztworu $Pb(NO_3)_2$. Chodzi o to, żeby prawie całkowicie strącić jodki, bo wtedy nie będą one przeszkadzały wykryciu rodanek (w przesączu).

Osad Pb⁺⁺. Strącanie się przy dodaniu pierwszych kropeł roztworu $Pb(NO_3)_2$ czarnego PbS świadczy o obecności siarczków.

Przesącz Pb⁺⁺ zakwaszamy 2n-ym HNO_3 (żeby nie brudziły octany i azotany) i traktujemy rozcieńczonym, więc żółtym, roztworem $FeCl_3$; tworzenie się karminowego $Fe(CNS)_2$, dającego się wypłukiwać przez eter, byleby nie używać nadmiaru $FeCl_3$, świadczy o obecności rodanek.

b) Jeśli jodków niema — **przesącz Sr⁺⁺** zadajemy roztworem $ZnSO_4$; chodzi o strącanie cyanków, żelazocyanków, żelazicyanków i siarczków, żeby w przesączu wykryć tiosiarczany i rodanki.

Osad Zn⁺⁺ — roztwarzamy w 2n-ym KOH , unikając wielkiego nadmiaru; roztwarzają się żelazocyanki, żelazicyanki i cyanki. Nie roztwarza się ZnS .

Roztwór, zawierający żelazocyanki, żelazicyanki i cyanki zakwaszamy 2n-ym HCl : cyanki wykrywamy, po zapachu lub po reakcyi rodankowej; jednocześnie w oddzielnych porcjach po błękitach: pruskim i Turnbulla — odnajdujemy żelazocyanki i żelazicyanki.

Osad ZnS zadajemy 2n HCl i wykrywamy siarczki po zapachu H_2S lub czernieniu papierka ołowiawego.

Przesącz Zn⁺⁺.

a) Część przesączu zakwaszamy 2n-ym HNO_3 i gotujemy. Opalizacja lub zjawienie się mleka siarczanego stwierdzi obecność tiosiarczaków. W tej samej części wykrywamy rodanki ($FeCl_3$).

b) Resztę przesączu zadajemy n/10-ym $AgNO_3$; strącają się $Ag_2S_2O_3$ ($\rightarrow Ag_2S$), AgJ , $AgBr$, $AgCl$ i $AgCNS$.

Osad Ag⁺ — roztwarzamy w 2n-ym amoniaku. Przesącz, zawierający $Ag(NH_3)_nBr$ i $Ag(NH_3)_nCl$ zadajemy po kropli 2n-ym HNO_3 . W pierwszej porcyi znów strąca się żółty bromek srebrowy, zieleniejący na świetle; w ostatnich biały chlorek srebrowy, przybierający na świetle naprzód barwę lila, potem fiołkową.

Przesącz Ag⁺ — zawiera chlorany i octany, które wykrywamy sposobami, podanemi wyżej, podczas rozbioru przesączu, otrzymanego pod działaniem Ag_2SO_4 ; nie zawadzi jeszcze raz powtórzyć reakcyje na wymienione rodniki.

Przytoczony schemat systematycznego rozbioru jakościowego 25-ciu najpospolitszych rodników kwasowych (anionów) nie obejmuje chromianów i manganianów: chromiany i manganiany dają się łatwo wykrywać po właściwym sobie zabarwieniu; zmianie zaś zabarwienia towarzyszy przejście



wymienionych rodników (anionów) w odpowiednie rodniki zasadowe (kationy): chromowy i manganawy.

Warszawa—Politechnika, marzec—kwiecień 1909 r.

Termochemiczna analiza związków organicznych.

Przez Wojciecha Świętosławskiego.

(Dokończenie).

6. Ogólna synteza i wnioski. Niżej podajemy tablicę № 9, która systematyzuje dane otrzymane przez nas drogą analizy równań spalania ciał organicznych. W № 22 „Chemika Polskiego” popaliśmy już syntezę związków alifatycznych, zawierających tlen, w artykule tym znajdują czytelnicy szczegółowe wyjaśnienia, dotyczące ogólnego sformułowania praw zmienności ciepła tworzenia się wiązań atomowych. Tablica № 9 syntezę tę uzupełnia. Cyfry umieszczone obok budowy ciał zbadanych wykazują stopniowe zmniejszanie się wielkości ($Z-Z_a$) (dla wyskoków i kwasów) oraz $2(Z-Z_e)$ (dla eterów i estrów) wraz ze wzrastaniem ciężaru drobinowego ciał, oraz „obciążaniem” najbliższej sfery, otaczającej dane wiązanie. Widocznem jest, że t. zw. „chemiczna charakterystyka” ciał nie odgrywa tu żadnej roli: kwasy pomieszane są z akloholami, co dowodzi, że ciepło tworzenia się wiązania (C—O) nie zależy od tego, do jakiej klasy zaliczamy ciało badane, lecz jakie dynamiczne wpływy składają się na układ równowagi wiązań atomowych.

Dwie kolumny: kwasów i wyskoków, oraz eterów i estrów dowodzą tego najoczywiściej. Poza tem u góry i u dołu tablica nasza zawiera przykłady najdalej pösuniętego „nasylenia wiązań (C—O). U góry mamy dwa anhydryny, u dołu kombinowany eter z wiązaniem (C—O—C—O—C),



oraz dwa estry kwasu węglowego z wiązaniem (C—O—C—O—C).

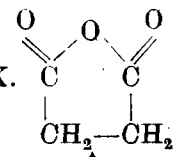

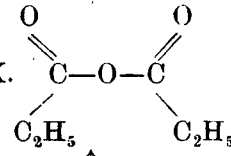
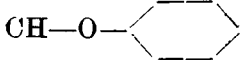
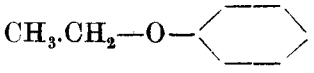
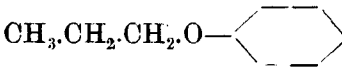
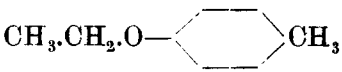
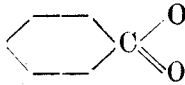
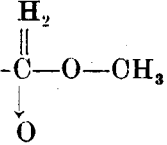
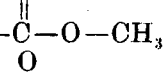
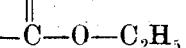
Rzut oka na tablicę wystarczy, by się upewnić, jak ogólnem i powszechnem jest prawo zmienności ciepła tworzenia się wiązań atomowych.

Przypuszczając, że dane tablicy № 9 mówią same za siebie, przejdziemy do sformułowania ogólnych wniosków uzupełniających wywody naszej poprzedniej pracy.

1. Poprzednio już podzieliliśmy wiązania atomowe na nasycone i nie-nasycone, udowodniliśmy przytem, że te ostatnie należą do wielkości zmiennych i zależą od wagi drobinowej, oraz najbliższej otaczającej je sfery



TABLICA № 9.

$Z-Z_a=18,24$ K. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$2(Z-Z_e)=(1,78+S)$ K.		$\text{CH}_3\text{O.C}_2\text{H}_5$	$2(Z-Z_e)=28,72$ K.
$Z-Z_a=17,79$ " $(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$			$\text{C}_2\text{H}_5\text{O.C}_2\text{H}_5$	$2(Z-Z_e)=25,32$ K.
$Z-Z_a=15,11$ " $(\text{CH}_3)_2\text{CH.OH}$				
$Z-Z_a=16,67$ "  .OH				
$Z-Z_a=12,37$ " $(\text{CH}_3)_3\text{C.OH}$	$2(Z-Z_e)=(7,84+S)$ K.			$2(Z-Z_e)=24,83$ K.
$Z-Z_a=11,30$ " $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$			$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$	$2(Z-Z_e)=24,41$ K.
$Z-Z_a=10,97$ " $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COH}$	$2(Z-Z_a)=42,82$ K. $2(Z-Z_e)=30,86$ K.			
$Z-Z_a=10,20$ " $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \leftarrow \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O.CH}_3$			$2(Z-Z_e)=23,37$ K.
	$(Z-Z_a)=20,00$ K. $2(Z-Z_a)=21,41$ K.			
$Z-Z_a=8,44$ " $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$				$2(Z-Z_e)=21,97$ K.
$Z-Z_a=6,80$ " $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ // \\ \text{O} \end{matrix}$				$2(Z-Z_e)=20,13$ K.
$Z-Z_a=6,20$ " 	$2(Z-Z_e)=8,78$ K.		$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_{11}$	$2(Z-Z_e)=21,60$ K.
$Z-Z_a=3,59$ " $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{COH}$	$2(Z-Z_e)=16,62$ K.			
$Z-Z_a=3,00$ " $(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{COH}$	$2(Z-Z_e)=11,34$ K.			

atomów. Cała różnorodność wiązań atomowych trzech pierwiastków C, H i O, tworzy 4 wiązania nasycone (C—H), C—C), (C—O) (dwutlenek węgla) i (OH) (woda i grupa wodorotlenkowa). Pozostałe wiązania należą do nienasyconych. Co się zaś tyczy rdzenia benzolowego, to udowodniliśmy, że wiązania węglowe tworzą tu systemat zamknięty, odpowiadający ciepłu tworzenia się 9 wiązań nasyconych (C—C).

2. Po raz wtóry stwierdziliśmy, że wiązania nasycone należą do wielkości stałych, w każdym bądź razie przyrosty dx , dy , dz , lub du mniejsze są niż możliwy błąd w doświadczeniu.

3. Nienasycone wiązania naogół należą do wielkości zmiennych, ciepło tworzenia się wiązań nienasyconych zwiększa się wraz: 1) ze wzrostem wagi drobinowej, 2) wraz z przejściem od łańcuchów normalnych do izomerych. Przy przejściu zaś od ciał jednej klasy do drugiej ciepło tworzenia się wiązania nienasyconego zależy jedynie od sfery atomów i rodników, które otaczają dane wiązanie. Najwyrazistszym tego przykładem jest zamiana wodoru grupy hydroksylowej na rodnik metylowy (lub jak.—bądź inny). Mamy tu na myśli przejście od wyskoków do eterów, od kwasów do estrów. To samo daje się powiedzieć i w zestawieniu aldehydów i ketonów. W rzeczy samej widzimy, że $2Z_1' = (C—O)$ w

$\left[\begin{matrix} R_1 \\ R \end{matrix} > C=O \right]$ większem jest od $2Z_1'' = (C=O)$ w $\left[\begin{matrix} R \\ H \end{matrix} > C=O \right]$,
czyli $Z_1' > Z_1''$.

Niejednokrotnie zwracaliśmy uwagę na to, że wyrazy $(2y_1 - y_2)$; $(3y_1 - y_3)$; $(z - z_a)$, $(z - z_b)$, $(z - z_1)$ wskazują na stopień nasycenia danego nienasyconego wiązania. Praca nasza polegała dotychczas na układaniu równań spalania i konstatowaniu faktów, przypuszczamy wszakże, że dane nasze mają bezpośredni związek ze wszystkimi fizycznymi własnościami ciał, i że istnieje współzależność naszych funkcji z danymi pojemności cieplnej, ciepła parowania, lub topliwości, asocjacji, elektrolitycznej dysocjacji i t. p. Być może, że dane nasze pozwolą w przyszłości fakty te powiązać i uzależnić je od dynamicznej równowagi wiązań atomowych.

Kijów—Politechnika.
Styczeń 1909 rok.



Prawo Avogadra w chemii współczesnej ¹⁾.

Prawo Avogadra, w swej formie pierwotnej, daje, jak wiadomo, możliwość oznaczania ciężaru cząsteczkowego gazu z jego ciężaru właściwego. Posługując się prawem Mariotte & Gay Lussaca, otrzymujemy znane równanie

$$(1) \quad M = RL,$$

gdzie M daje ciężar molekularny danego gazu, R oznacza stałą gazów idealnych daną przez równanie Mariottea (2) $p_0 = RT$, a L oznacza ciężar litra danego gazu w stosunku do $O = 16$ (lub $H = 1$, jak dawniej czyniono). Odkąd więc przekonano się, iż równanie Mariottea (2) w sposób niezadawalający oddaje zachowanie się gazów, odtąd należało przypuścić, iż w wyrażeniu prawa Avogarda (1) istnieć też musi pewna niedokładność, korelatywna z nieściśłością prawa Mariottea & Gay Lussaca. Tej poprawki prawa Avogadra należało szukać w równaniu Van der Waalsa, oddającym lepiej niż dawne równanie Mariottea własności fizyczne gazów. Jeżeli zwrócimy uwagę na to, że pomiary gęstości gazów [t. j. pomiary dające L równania (1)] łącznie z poznaniem poprawki prawa Avogadra—wynikającym ze zbadania równania Van der Waalsa — dostarczyć mogą na drodze pomiarów ściśle fizyko-chemicznych szeregu wartości M, t. j. szeregu ciężarów cząsteczkowych i, co za tem idzie, atomowych ciał prostych, to zrozumiemy łatwo, iż prace tego rodzaju żywo musiały zajmować umysły fizykochemików. Ponętną istotnie wydawała się możliwość sprawdzenia rezultatów otrzymanych na drodze ścisłej chemicznej z rezultatami otrzymanymi na niezależnej od niej drodze fizykochemicznej i porównanie w ten sposób otrzymanych wyników.

To ostatnie kryterium pozwala wnosić o ile zastosowana poprawka prawa Avogarda jest dobra; przytem, naturalnie, dane Van der Waalsowskie, zawarte w tej poprawce, muszą być bez zarzutu. Równanie Van der Waalsa, sprowadzone do jednostki objętości, jest

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = (1 + a)(1 - b)(1 + \alpha t).$$

Zawiera ono, jak wspomnieliśmy i jak to wykazali jednocześnie prawie i niezależnie od siebie z jednej strony Van der Waals ²⁾, a z drugiej Guye ²⁾, żadaną poprawkę prawa Avogadra. Prawo to brzmi odtąd:

przy temperaturze 0° oraz pod ciśnieniem 1-ej normalnej atmosfery ³⁾ objętości rozmaitych gazów, zawierające jednakową ilość cząsteczek są do siebie w tym samym stosunku, co liczby

$$\frac{1}{(1+a)(1-b)}; \quad \frac{1}{(1+a')(1-b')}; \quad \frac{1}{(1+a'')(1-b'')} \quad \text{i t. d., i t. d.}$$

gdzie a, b; a', b'; a'', b'' i t. d. są to stałe Van der Waalsowskiego równania każdego z danych gazów.

To nowe sformułowanie prawa Avogadra sprowadza się do dawnego przy $a = 0, b = 0, a' = 0, b' = 0$ i t. d.

¹⁾ Por. Ph. Guye: J. ch. Physique, Decembre 1908. Les travaux modernes sur la détermination expérimentale l'ecart à la loi d'Avogadro. ²⁾ Van der Waals: Continuität der flüss. und gasf. Zustände (2 wyd., 1-sza część, str. 85). Guye, Ph. A. Journal de chimie physique 1905 r., t. 3, p. 32. ³⁾ T. j. 1 atmosfery na poziomie morza i pod szerokością 45° .



t. j. o ile zamiast równania Van der Waalsa użyjemy równania Mariottea. Obecnie więc zamiast równania (1) otrzymamy równanie następujące

$$M = \frac{RL}{(1+a)(1-b)} \quad (3)$$

W systemie litr, gram, atmosfera, odniósłszy poza tem ciężary cząsteczkowe do $O_2=32$, mamy dla R wartość

$$R=22,412 \text{ litrów } ^1);$$

Ażeby otrzymać M musimy znać jeszcze a i b, albo, właściwiej, iloczyn $(1+a)(1-b)$.

Szereg metod doprowadza nas do tego rezultatu i pozwala przeto określić M. W ten sposób wszystkie metody dające poprawki prawa Avogarda są jednocześnie metodami dającymi ciężar cząsteczkowy badanych gazów. Tą też nazwę dawać im będziemy w dalszym ciągu niniejszego artykułu.

Równanie (3) może być przedstawione w formie

$$M = \frac{RL}{1+\lambda} \quad (3')$$

w tej nowej formie jeszcze wyraźniej może występuje stosunek nowego równania do dawnego (1). Równania nasze mianowicie różnią się tylko pewnym współczynnikiem λ , który jest miarą uchylania się danego gazu od pierwotnego prawa Avogadra, odpowiadającego (1).

Formuła (3') jak najdobitniej też wykazuje związek istniejący pomiędzy ciężarem własnym gazu (zawartym w wadze litra L), jego ciężarem cząsteczkowym M, a uchylem się gazu od prawa Avogadra. Określenie λ jest niezbędne zawsze ile razy chcemy określić dokładny ciężar cząsteczkowy gazu, wychodząc z pomiaru jego gęstości; zauważyć tu możemy, że λ jest wielkością małą, zawsze dodatnią, za wyjątkiem helu i wodoru, w których to wypadkach mamy λ ujemne.

Jak wiadomo, pomiary współczesne gęstości gazów dają z łatwością ścisłość $1/10000$; chcąc zachować tą ścisłość w otrzymanej z równania (3') wielkości M, koniecznem staje się określenie $(1+\lambda)$ z mniejszą ścisłością. Otóż dla rozmaitych gazów λ jest też różne; stąd wywnioskować należy, iż różną też być może ścisłość określania λ , aby osiągnąć dla $1+\lambda$ ścisłość 0,0001. Łatwo obliczyć, iż dla

$\lambda=0,00050$	wystarczy znać λ ze ścisłością	$\pm 20\%$
$\lambda=0,00100$	" " "	$\pm 10\%$
$\lambda=0,02500$	" " "	$\pm 0,4\%$
$\lambda=0,05000$	" " "	$\pm 0,2\%$

aby na $1+\lambda$ otrzymać ścisłość 0,0001.

Wypływa stąd, iż określanie uchylania się od prawa Avogadra najprostszym jest i najlepsze da wyniki z gazami o małym λ (gazy szlachetne); odwrotnie zaś zaprowadzenie poprawki prawa Avogadra w wypadku np. pary eteru lub ciał podobnych (o wielkim stosunkowo współczynnikiem λ) wymaga pomiarów bardzo ścisłych.

Te rozważania wykazują, iż w każdym poszczególnym wypadku w najdokładniejszy sposób zdać sobie możemy sprawę z ogólnej ścisłości metody, którą się posługujemy.

¹⁾ $R=22,405$ (Leduc w 1897), $R=22,410$ (Guye i Friderich w 1900), $R=22,412$ (Daniel Berthelot w 1904).



Co więcej, jak o tem wspomnieliśmy wyżej, do poznania iloczynu $(1+a)(1-b)$ t. j. $(1+\lambda)$ prowadzi kilka sposobów; każdy z tych sposobów zawiera w sobie właściwy sobie błąd, wynikający z teoretycznej podstawy danego postępowania; stąd każda z metod, którym bliżej nieco przyjrzeć się chcemy, posiada inny stopień ścisłości, który za każdym razem trzeba dokładnie oznaczyć.

Przyjrzyjmy się z kolei poszczególnym metodom, dającym rozwiązanie równania (3) ¹⁾ lub też naogół poprawkę prawa Avogadra i co za tem idzie ciężar cząsteczkowy gazów na drodze fizyko-chemicznej.

Metoda sprowadzenia elementów krytycznych do 0° i do 1-ej atmosfery (pr. Ph. A. Guye).

Przedewszystkiem równanie (3) możemy rozwiązać bezpośrednio, wstawiając doń wartości a i b , wyjęte z równania Van der Waalsa. Wiadomo skądinąd, iż stałe te dają się obliczyć przy pomocy temperatury i ciśnienia krytycznych. W metodzie tej należy wziąć pod uwagę, że a i b w istocie stałymi nie są, lecz ulegają zmianom w zależności od ciśnienia i temperatury; stąd powstaje myśl brania tych współczynników Van der Waalsowskich przy 0° i pod ciśnieniem jednej atmosfery, skąd też pochodzi i nazwa metody; to sprowadzenie współczynników a i b do zera i 1-ej atm. odbywa się przy pomocy specjalnego rachunku, którego szczegóły zostały wyłożone przez pr. Ph. Guye w roku 1905.

Metoda ta daje doskonałe rezultaty w zastosowaniu do obliczania ciężarów cząsteczkowych i atomowych; otrzymujemy np.

$$\begin{array}{ll} \text{CO}_2 = 44,003 & \text{t. j. } C = 12,003 \\ \text{C}_2\text{H}_2 = 26,018 & \text{„ } C = 12,001 \\ \text{H}_2 = 2,0153 & \text{„ } \\ \text{HCl} = 36,484 & \text{„ } Cl = 35,4754 \end{array}$$

według najnowszych pomiarów prof. Baumea i Perzota według tej metody, na podstawie gęstości metanu otrzymujemy $C=12,003$.

(dok. nast.)

Adam Wroczyński.

S p r a w o z d a n i a.

III. Wydział matematyczno-przyrodniczy Akademii Umiejętności w Krakowie.

Posiedzenie dn. 3 maja 1909 r.

Przewodniczący Dyrektor *E. Janczewski.*

Czł. Wład. Natanson przedstawia rozprawę p.p. J. Kowalskiego i Ulr. Rappela p. t.: „*Potencjały wyładowań w przypadku prądu przemiennego i ich zależność od krzywizny elektrod*“.

¹⁾ Nie możemy na tem miejscu traktować tego tematu tak obszernie, jak to, ze względu na jego ważność, mu się należy, nie chcemy bowiem przytaczać zbyt długich rachunków, niezbędnych do gruntownego dyskusowania własności każdej metody. Odesłać musimy po bliższe informacje do cytowanego już artykułu pr. Ph. Guye, do dawniejszej jego pracy w Archives des sciences physiques et naturelles 1905 r. T. 20, str. 231 oraz do tezy doktorskiej pana G. Baumea (1907 r. Genewa), w której metody nas obchodzące są streszczone.



Potencjały wyładowań w przypadku prądów przemiennych nie są znane; z wielką dokładnością. Celem niniejszej pracy było staranne ich oznaczenie, posilując się nowymi metodami, które eliminują w miarę możliwości błędy doświadczalne. Zasada tych metod jest odmienna od używanych dotychczas; mianowicie dawniejsi eksperymentatorowie za małymi wyjątkami ustawiają elektrody, pomiędzy którymi ma nastąpić wyładowanie, w pewnej określonej odległości i podnoszą powoli różnicę potencjałów, aż do chwili nastąpienia wyładowania. Metoda taka nie może być bardzo dokładna, ponieważ wskutek bezwładności wszystkich przyrządów, służących do mierzenia napięć, odczytanie dokładne wartości różnicy potencjałów w chwili przeskakiwania iskry jest prawie niemożliwe. Wskutek tego, jak można przekonać się z otrzymanych przez różnych eksperymentatorów wyników, różnice pomiędzy poszczególnymi doświadczeniami dla tej samej odległości przenoszą najczęściej 1%.

Metoda autorów polega na tem, że pewną określoną różnicę potencjałów utrzymuje się na stałej wartości, za pomocą transformatora na wysokie napięcie o wysile 3,5 kilowatów. Napięcie jest mierzone za pomocą elektromagnetycznego precyzyjnego miliampermetru z odpowiednimi oporami. Gdy strzałka instrumentu znajduje się w zupełnym spoczynku, tak że położenie jej można odczytać z dokładnością 0,1%, wówczas przybliża się za pomocą śruby powoli obie elektrody aż do chwili wyładowania i mierzy dokładnie odpowiednią odległość. Przy tem, aby zneutralizować tak zwane opóźnienie, badane przez Warburga, w pewnej odległości od elektrod była ustawiona lampa łukowa, która oświetlała przestrzeń między elektrodami światłem ultra-fioletowem. Przy starannem mierzeniu można było otrzymać rezultaty nadzwyczajnie zgodne z sobą, tak że różnica pojedynczych odczytań odległości wyładowania dla tej samej różnicy potencjałów nie wynosiła 0,2%. Doświadczenia były wykonane z prądem przemiennym i wskutek tego dla wyliczenia maksymalnego napięcia znajomość formy prądu była nieodzowna. Odpowiednie oznaczenia były robione za pomocą oscyllografu Blondela, o ile autorom wiadomo po raz pierwszy przy tak wysokiem napięciu. Do całego szeregu pomiarów do wysokości 43000 voltów (wysokość ta była dana wskutek ilości posiadanych oporów) używano elektrod w formie kul, o średnicy 2, 3,85, 10, 12 i 30 cm średnicy. Szereg tablic daje zestawienie rezultatów i możność ich użycia do różnych zastosowań.

Rezultaty pomiarów zostały porównane z teorią A. Russell'a. Jednakże teoria ta okazała się nie wystarczającą aby objaśnić zawisłość potencjałów wyładowań od krzywizny elektrod. Za to, pomimo, że wartości otrzymane dla prądu zmiennego są wogóle niższe od wartości otrzymanych dla prądu stałego, pewna prawidłowość, na którą pierwszy zwrócił uwagę M. Toepler, tycząc się wpływu promienia kul na potencjały wyładowań, mogła być potwierdzona z wielką dokładnością.

Czł. A. Witkowski przedstawia pracę p.p. Józefa Dzierzbickiego i Józefa Kowalskiego p. t.: „*O fosforescencji rozczyńców ciał organicznych w niskich temperaturach*“.

Autorowie badają fosforescencję szeregu ciał organicznych w roztworach alkoholowych. Następujące ciała były badane porównawczo: benzol, toluol, o-, m- i p- ksylole, o-, m- i p- kresole, o-, m- i p- kresolmetyletery, o-, m- i p- nitraniliny, o-, m- i p- toluidyny, o-, m- i p- nitrofenole, o-, m- i p- kwasy nitrobenzoesowe; o-, m- i p- nitrotoluole, o-, m- i p- kwasy amidobenzoesowe, pyrokatechyna, resorcyna, hydrochinon, fenol, kwas benzoesowy, anilina, mezytylen, pseudokumul, chlorobenzol; chloraniliny (orto i para), chlorotoluole (orto-



para i meta). Autorowie wyciągają z tych badań szereg wniosków co do wpływu różnych grup na siłę i na trwanie fosforescencji.

Czł. Br. Radziszewski przesyła rozprawę p. Maryi Strzeleckiej p. t. „O siarkocyjanianach ksylolowych“.

Autorka otrzymała sześć siarkocyjanianów budowy R-S-CN: trzy z bromków ksylilu, trzy z bromków ksylilenu, działając na nie siarkocyjanianem potasowym w alkoholowo-wodnym roztworze.

1. Siarkocyjanian p-ksylilu $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—SCN}$ jest ciałem o konsystencji szklistej, rozpuszczalnym w eterze i alkoholu, o z. t. 21,5—22,5° C.

2. Siarkocyjanian p-ksylilenu $\text{NCS—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—SCN}$ tworzy igielki delikatne, bezbarwne, żółkniejące na powietrzu, o p. t. 134°, nierozpuszczalne w alkoholu i eterze.

3. Siarkocyjanian m-ksylilu $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—SCN}$. Ciecz oleista, jasno-żółta, niezestalająca się. Przy ciśnieniu 30 mm wrze około 170°. Oziębianą do 40° ścina się w piękne, jedwabiste, długie igły, barwy białej, topniejące prawdopodobnie nieco wyżej 0°, rozpuszczalne w alkoholu i eterze.

4. Siarkocyjanian m-ksylilenu $\text{NCS—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—SCN}$ tworzy drobne bezbarwne igielki, o p. t. 60°, nierozpuszczalne w eterze.

5. Siarkocyjanian o-ksylilu $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—SCN}$ tworzy ciało szkliste, o p. t. 18—18½°, rozpuszczalne w alkoholu i eterze.

6. Siarkocyjanian o-ksylilenu $\text{NCS—CH}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_2\text{—SCN}$ tworzy dość duże pryzmaty o p. t. 79°, nierozpuszczalne w alkoholu i eterze. (d. n.)

W łonie **Krakowskiego Towarzystwa technicznego** utworzyło się „**Kółko chemików-technologów**“, a pierwsze posiedzenie odbyło się w dniu 29 kwietnia 1909 r. Vice-prezes Towarzystwa technicznego inż. K. Rolle, otwierając posiedzenie, uzasadnił potrzebę zawiązania Kółka chemików-technologów, a następnie przedstawił opracowany przez osobną Komisję statut, na który zgromadzeni jednogłośnie się zgodzili. Następnie ukonstytuował się zarząd Kółka: na Prezesa obrano Prof. Stan. Albertiego, na Zastępcę A. Adelmanna, na Sekretarza Zym. Żbijewskiego, na Skarbnika Prof. A. Krupę.

Po objęciu przewodnictwa przez prezesa, zagał posiedzenie, uproszony przez Komitet Dr. Ernest Bandrowski. Przedstawił on przedewszystkiem krótki rys historii chemii od właściwego jej początku, za który uważa odkrycie tlenu przez Priestleya, aż do czasów najnowszych. Wskazuje następnie na licznych przykładach o ile rozwój nauki wpływał i przyczyniał się do rozwoju przemysłu chemicznego. Zatrzymuje się dłużej nad rozwojem chemii fizycznej, podnoscąc, o ile ta część chemii zdołała pchnąć przemysł chemiczny na tory nowe i oprzeć na ścisłych podstawach naukowych. Zachęca też na podstawie tych przykładów do śledzenia i badania rozwoju nauki, bo jedynie ta daje możliwość rozwoju i postępu w przemyśle.

Po zagajeniu posiedzenia wygłosił p. A. Adelman odczyt p. t.: „Stan przemysłu gorzelniczego w Galicyi“. Prelegent przedstawił fazy rozwoju gorzelnictwa w Galicyi od czasu zaboru jej przez Austryę i wykazał, że na rozwój tego przemysłu miał bezpośredni wpływ sposób opodatkowania wódki. Początkowo prawo palenia wódki było dominikalne; gorzelnie były bardzo prymitywnie urządzone, podatek był t. zw. czopowy, bardzo niski (i wynosił 6, później 10½ centa od garnca). W latach 1820—1836 było gorzeln 5500. Po wprowadzeniu akcyzy podatek wzrósł tak, że np. we Lwowie wynosił 122%, a na wsi 66% wartości wódki. To podwyższenie podatku spowodowało upadek



wielu prymitywnie urządzonych gorzelni, ale też i popchnęło do ulepszenia urządzeń.

Zaprowadzenie podatku od kadzi fermentacyjnych, a więc znowu podwyższenie sprawiło dalszy upadek wielu gorzelni, tak że w r. 1850 było ich tylko 1030—i ta liczba stale się zmniejszała, a w r. 1878 wynosiła tylko 418.

W r. 1862 zaprowadzono podatek od wyrobu, a dla kontroli użyto zegarów mierniczych. Ponieważ te jednak źle były skonstruowane i łatwo dały się obejść, dlatego rząd zaprowadził podatek ryczałtowy, t. j. od objętości kadzi fermentacyjnych i wyznaczył czas fermentacji.

Od r. 1888 zaprowadzono podatek konsumcyjny, 70 koron od Hl.—i wprowadzono wszędzie zegary miernicze. Wskutek tego uzyskał przedsiębiorca swobodę co do technicznego urządzenia gorzelni i od tej też chwili widać znaczny postęp. Zaczęto wprowadzać już w większej ilości gorzelni nowoczesne urządzenia, tak że w r. 1907 były w użyciu prawie wszędzie parniki Heuzego, a nie drewniane, tak samo i kadzie zacierne z chłodzeniem, a aparatów ciągłych odpędowych było około 40%; kocioł parowy i maszyna już prawie wszędzie się znajdują.

Ilość gorzelni wzrosła do 810 rolniczych i 5 fabrycznych. Produkcya wynosi 700,000 Hl. rocznie, t. j. 43% ogólnaustriackiej.

Jednakowoż są jeszcze bardzo wielkie braki i wady w urządzeniach technicznych gorzelni, a szczególnie w prowadzeniu technicznym. Wina leży tu w małej stosunkowo liczbie fachowo uzdolnionych gorzelników; jest ich dotąd tylko około 34%—reszta to samouki.

Prelegent wykazał, iż gorzelnia jest bardzo rentownym przedsiębiorstwem, tak, że w interesie właścicieli leży starać się o jak najlepsze urządzenie i prowadzenie gorzelni.

Np. Związek producentów spirytusu w Niemczech w dobrze zrozumianym interesie urządził zakład kosztem 1,839,000 marek, który oddaje nieocenione usługi producentom, bo nietylko kształci fachowo pracowników dla tego przemysłu, ale posiadając wzorowo urządzoną gorzelnię i specjalistów w różnych gałęziach, bada wszelkie nowe urządzenia, udziela gorzelniom praktycznych wskazówek—wogóle pracuje ciągle nad ich postępem.

Wprawdzie istnieją u nas 2 zakłady dla tego przemysłu, jeden w Dublinach krajowy, drugi w Krakowie rządowy, ale wpływ ich na technikę gorzelni jest bardzo mały. Winę tego ponosi przedewszystkiem nieodpowiedni statut tych zakładów. Praca w tym kierunku jest więcej dorywczą, teoretyczną, tembardziej, że tak w jednym jak i drugim zakładzie kierownicy obarczeni są innemi jeszcze czynnościami. Prelegent sądzi, iż dałoby się osiągnąć w tym względzie polepszenie przez stworzenie posady krajowego inspektora gorzelni, który stykając się ciągle z przemysłem tym bezpośrednio, mógłby niejedno złe usunąć i niejedną korzystną nowość wprowadzić.

Po odczytanie wywiązała się dłuższa ożywiona dyskusya, w której oprócz prelegenta zabierali głos p.p.: Kotiers, Dr. Bandrowski, Alberti, Lombardo

Drugie posiedzenie „Kółka chemików-technologów“ Krakowskiego Towarzystwa technicznego odbyło się w dniu 18 maja 1909 r., na którym p. F. Polzieniusz, kierownik fabryki T. Karmański i S-ka na Zwierzyncu, wygłosił odczyt p. t. „Otrzymanie związków azotowych z azotu atmosferycznego“.

Prelegent w bardzo obszernym i fachowo zestawionym odczytce wykazuje, że ilość związków azotowych, wchodzących w obieg życiowy, nie jest w stanie pokryć zapotrzebowania ich w przemyśle i rolnictwie, a następnie przechodzi do usiłowań otrzymywania związków azotowych z wolnego azotu.



Omawia najpierw próby otrzymywania amoniaku z azotków metalicznych i przedstawia powody ujemnych rezultatów tych prób na podstawie badań Hofera, Marguliesów i innych.

Następnie przechodzi prelegent do otrzymywania kwasu azotowego z powietrza, przedstawiając w krótkości pierwsze próby na tem polu Priestleya, Gavendischa, Davyego, Böttgea i innych, a dalej omawia szerszej prace teoretyczne Muttmana, Hofera, Nernsta, Brodego i innych, którzy wyjaścili cały ten proces i umożliwili znalezienie drogi, pozwalającej otrzymywać kwas azotowy z powietrza w sposób przemysłowy.

Prelegent opisuje w dalszym ciągu główne systemy i aparaty, służące do tego celu, mianowicie system towarzystwa Niagara, system Birkeland i Eyde i inne systemy, przedstawiające rentowność tych procesów.

Pod koniec odczytu omawia prelegent bardzo obszernie prace na polu otrzymywania związków azotowych za pomocą węgla wapniowego, opisując używane przy tym procesie aparaty i przedstawiając obecny stan tej nowej gałęzi przemysłu.

W ożywionej dyskusyi, jaka się nad tym pięknym odczytem wywiązała, zabierali głos oprócz prelegenta p.p. Dr. Seńkowski, Alberti i Rolle.

Po skończonej dyskusyi inż. Rolle wniósł, aby „Kółko chemików-technologów“ za swój organ przyjęło „Chemika Polskiego“, aby w tem piśmie umieszczać stale sprawozdania z posiedzeń i odczytów Kółka, jakoteż, aby to pismo dla członków zaprenumerowano. Wniosek ten jednomyślnie przyjęto, poczem załatwiono sprawę wkładek członków Kółka na bieżący i przyszłe lata.

Dnia 29.V.09 odbyło się posiedzenie **Koła Chemików** przy Stow. Techników w Warszawie. Obecnych 20 osób. Przewodniczy p. H. Drozdowski, sekretarz B. Miklaszewski. P. H. Drozdowski referuje sprawę prenumeraty czasopism. Zdecydowano zaprenumerować przede wszystkim czasopisma treści ogólnej, a gdy starczy pieniędzy specjalnej. P. H. Drozdowski zakomunikował z kolei o udzieleniu przez zarząd „Koła“ upoważnień do reprezentowania „Koła“ na międzynarodowym zjeździe chemii stosowanej p.p. J. J. Boguskiemu i I. Bendetsonowi. Następnie zabrał głos Dr. A. J. Goldsobel, aby zreferować rezultaty badań swych nad olejami schnącymi. Długoletnie badania i znana zdolność p. A. J. Goldsobla uprzystępniania najtrudniejszych kwestyi uczyniła z referatu bardzo żywy i interesujący odczyt, który dowiódł, że nawet w tak trudnych warunkach, jakie posiadał prelegent, wykonać można prace piękne i samodzielne. Wstępne notatki o pracach tych podane były już na zjeździe Lekarzy i Przyrodników we Lwowie, od tego czasu posunęły się badania te w tak znacznym stopniu, że dają wnioski daleko idące co do budowy i zachowania się ciał wspomnianych. Praca ma się ukazać niebawem w druku.

Drugi odczyt D-ra St. Weila poprzedzony został drobnymi komunikatami z literatury bieżącej między innymi o budowie węgla drzewnego podanej przez Aschana. Referat ten wywołał dość ożywioną dyskusję, w której brała udział znaczna ilość osób obecnych. Właściwy temat „O skutkach bojkotu towarów niemieckich“ był informacją o tych artykułach, które wwożone są do nas w wielkich ilościach, a mogłyby być tu wytwarzane. Referat ten wywołał żywą wymianę zdań, w której brali udział p.p. H. Drozdowski, Hantower, Goldsobel, Miklaszewski i inni. Między innymi podniesiono tu sprawę wytworzenia i rozwoju drobnego przemysłu chemicznego, co musi dać ujście energii wielu młodych inteligentnych chemików, którzy posad. znaleźć nie mogą. Istnieje



dużo gałęzi przemysłu chemicznego, które powinny przejść do rąk inteligentnych i uczynić zadość istniejącym potrzebom. O g. 11 posiedzenie zamknięte.

Przed posiedzeniem Koła odbyło się posiedzenie Zarządu, na którym omawiano sprawy referowane w czasie posiedzenia.

Następne zebranie odbędzie się po wakacjach.

VII Międzynarodowy Kongres chemii stosowanej w Londynie. W końcu zeszłego i w początku bieżącego miesiąca obradował w Londynie siódmy z kolei Kongres chemii stosowanej. Imponująca liczba około 4000 uczestników, z górą tysięcy zgłoszonych referatów, wreszcie udział sfer oficjalnych świadczą wymownie o znaczeniu i potrzebie peryodycznych zjazdów przedstawicieli nauki i przemysłu chemicznego całego świata. Z chemików polskich przybyło na Kongres dwudziestu, między innymi i przedstawiciel Koła chemików prof. Boguski i inż. Ign. Bendetson z Warszawy. Uroczyste otwarcie posiedzeń Kongresu nastąpiło 27 maja w Albert Hall pod przewodnictwem księcia Walii, który w przemowie swej powitał zgromadzonych w imieniu króla Edwarda i podniósł wysokie znaczenie przemysłu chemicznego dla kultury świata, a w dalszych konsekwencyach dla pokoju powszechnego. Przemawiali następnie prezydent honorowy sir Henry Roscoe i prezydent Kongresu sir William Ramsay, witając gości cudzoziemskich; z przybyłych wyrazili podziękowania A. Gautier w imieniu Francji, Paternò—Włoch, H. Wiley—Ameryki, O. Witt—Niemiec i Sv. Arrhenius w imieniu pozostałych krajów. Po ukonstytuowaniu się sekcji nazajutrz przystąpiono do właściwych prac Kongresu. Na ogólnym posiedzeniu dnia tego przemawiali: prof. Haller z Paryża „O naturalnej i sztucznej kamforze“, gdzie mówca zaznaczył zależność produkcji sztucznej kamfory od cen terpentyny i prof. Paternò z Rzymu „O syntezie w chemii organicznej“; prelegent zwraca uwagę, że gdy dotąd wysiłki chemii syntetycznej skierowane były na otrzymanie ciał występujących w przyrodzie, nie oglądając się na żmudną i zawiłą drogę, jaka do tego celu prowadzi, dziś dają się zauważyć usiłowania, by syntezę organiczną urzeczywistnić w warunkach więcej zbliżonych do naturalnych; da się to osiągnąć po dokładnem zbadaniu czynników takich, jak światło, mikroorganizmy, enzymy i katalizatory.

Na następnym ogólnym posiedzeniu prof. O. Witt wygłosił referat p. t. „Rozwój chemii stosowanej“, gdzie stawia postulat, aby pojęcie rozwoju, praktykowanego nie jako hipoteza, lecz jako stała metoda myślenia znalazło szerokie zastosowanie w badaniach chemicznych. Dzięki nieznanym historii przemysłu poszło w zapomnienie wiele sposobów i źródeł produkcji, znanych w starożytności lub wiekach średnich, które dziś na nowo odkryte, dały początek ważnym gałęziom przemysłu chemicznego.

Na ostatnim ogólnym posiedzeniu mówił prof. Bowenton Redwood „O ciekłych materiałach opałowych“.

Właściwe prace Kongresu toczyły się w jedenastu sekcjach z licznymi oddziałami, obejmującymi wszystkie gałęzie chemii stosowanej. Szczególnie interesującymi i aktualnymi były referaty sekcji II chemii i przemysłu nieorganicznego, dotyczące otrzymywania z azotu atmosferycznego kwasu azotowego, a także sekcji XI poświęconej sprawom ekonomicznym i prawodawstwu w dziedzinie przemysłu chemicznego; w obradach uczestniczył tu sir Alverstone, lord Chief Justice. Powzięte zostały uchwały w sekcjach chemii analitycznej, chemii fizyologicznej i farmakologii, przemysłu fermentacyjnego, higieny i chemii farmaceutycznej. Poważną pracą w sekcjach urozmaiconą była licznymi przyjęciami urządzanymi na cześć gości.



Dn. 2 czerwca Kongres zamknął swoje czynności, obierając na zaproszenie Stanów Zjednoczonych w New-Yorku miejsce przyszłego Kongresu, mającego się odbyć w 1912 r.

Wiadomości bieżące.

Nadesłano do Redakcyi. — *Dr. Kazimierz Funk.* Zur Kenntniss des Brasilins und Hämatoxyilins. Dysert. Bern, 1904, str. 36.

E. Abderhalden und = Beitrag zur Kenntniss der beim kochen von Casein mit 25% Schwefelsäure und mit Starker Salzsäure antstehenden Spaltungsprodukte. Strassburg, 1907. Odb. z Hoppe Seydlers Ztschrift für Physiol. Chem. str. 12.

E. Abderhalden, Cas. Funk u. E. L. London. Weiter Beitrag zur Frage nach der Assimilation des Nahrungseiweisses im Thiesischen Organismus. Odb. z Ztschr. f. Phys. Chem. 1907, str. 24.

C. Funk. Über den Wert der zur Bestimmung des Harnzuckers verwendbaren Methoden. Odb. z Ztschr. f. Physiol. Chemie, 1908. Strassburg, str. 5.

E. Abderhalden u. C. Funk. Die Schfelfbestimmung im Urin. Odb. z Zts. f. Phys. Chemie, 1909, str. 3.

E. Frank u. C. Funk. Über den Purin stoffwechsel bei Gicht Kranken und einem Versuch ihn zubeinflussen. Odb. z Deuts. Medicinische Wachenschrift, 1909, str. 12.

Dr. C. Funk. Neue Ergebnisse auf dem Gebiete der Oxydazen. Odb. z Medicinische Klinik. Berlin, 1909, str. 6.

Dr. C. Funk. Proteolitische Zellfermente. Odb. z Biochemische Centralblatt, 1909, str. 8.

Dr. J. Buraczewski i M. Dziurzyński. Bromowanie strychniny, brucyny i innych alkaloidów. Cz. I. Kraków. Odb. z Rozpr. Akad. Um. Kraków, 1909, str. 9.

K. Kulwiec. Program nauk w 7-mio klasowej szkole Handlowej żeńskiej Teodory Raczkowskiej w Warszawie. 1909, str. 47.

Sprawozdanie 27 z działalności Kasy pomocy dla osób pracujących na polu naukowym imienia D-ra med. Józefa Mianowskiego za rok 1908. Warszawa, 1909, str. 49.

Towarzystwo Naukowe Warszawskie. Sprawozdanie z posiedzenia Komisji Meteorologicznej przy Wydziale III Towarzystwa Naukowego Warszawskiego, odbytego w dniu 27-ym maja r. b., a mianowicie:

Porządek dzienny obejmował naprzód sprawę utworzenia w okolicach Warszawy obserwatorium Meteorologicznego i Astronomicznego. Niedogodne warunki obserwatoryjne w tak dużem środowisku miejscem, jakim jest Warszawa, dostatecznie motywują ważność i potrzebę urzeczywistnienia tego projektu, według którego specjalne poszukiwania meteorologiczne byłyby przeniesione do nowego obserwatorium ze stacyi centralnej meteorologicznej przy Muzeum Przemysłu i Rolnictwa w Warszawie. Stacya ta jednak pozostałaby i nadal w swem dawnem miejscu, zachowując stałe swój charakter biura dla sieci stacyi prowincjonalnych, oraz stacyi pomocniczej miejskiej. Co się zaś tyczy obserwacji astronomicznych, to potrzebne ku temu narzędzia byłyby wprost przeniesione z obecnie istniejącego prywatnego obserwatorium astronomicznego im. Jędrzejewicza. Po wszechstronem omówieniu tego projektu, przyczem członkowie Komisji zwrócili uwagę na Urządów, opracowano program państwowego przedsięwzięcia naukowego.

Oprócz spraw bieżących, wygłoszono następujące referaty: P. St. Landau mówił o zawierzonych pomiarach silnie przenikającego promieniowania ziemi, a p. Wł. Gorczyński — o nowych wynikach z dziedziny promieniowania słonecznego, oraz o sieci meteorologicznej szwedkiej.

Sekretarz Towarzystwa *Wł. Janowski*,

Zarząd Koła Chemików uprasza Kolegów o nadsyłanie do biblioteki Koła prac, książek i czasopism.

Redaktor i Wydawca **B. Miklaszewski.**

Czcionkami Drukarni Naukowej, Warszawa, Hoża 60.

