

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 1.

3 stycznia 1906 r.

Rok VI

Ogniwa z elektrodami drugiej klasy.¹⁾

Przez d-ra Jana Babińskiego.

Ogniwa normalne.

Wspomniane w artykule poprzednim własności ogniw z elektrodami drugiej klasy—mianowicie: niezależność ich siły elektrobodźczej od stopnia stężenia elektrolitu łącznego i natury rozpuszczalnika, a więc i zanieczyszczeń obojętnych—nasuwa myśl, czy niektóre z tych ogniw nie mogłyby być użyte, jako ogniwa normalne. Gdyby badania, podjęte w tym kierunku, doprowadziły do rezultatów dodatnich—mielibyśmy nowy typ ogniw normalnych, posiadających wybitne zalety.

Zastrzegam się odrazu na wstępie, że nie mam zamiaru wprowadzenia ogniw normalnych, mogących rościć pretensje do zupełnego zastąpienia używanych obecnie, zdaje mi się jednak, że w wielu przypadkach byłoby pożądanem posiadanie ogniwa, dającego się wyjątkowo łatwo zestawić i posiadającego siłę elektrobodźczą mniejszą niż 1 wolt.

Wiemy wszyscy, jak wybitne znaczenie mają ogniwa normalne w technice pomiarów dokładnych. Dowodem tego jest cały szereg badań poświęconych wszechstronnemu poznaniu własności ogniw Latimera-Klarka i Westona (resp. ogniwa kadmowego).

Nie mogę na tem miejscu poruszać ani teorii tych ogniw, ani też ich budowy. Interesujących się kwestyą tą odsyłam do wyczerpującego dziełka prof. Jaegera zatytułowanego: „Die Normalelemente“, tu zaś chcę jedynie przedstawić w kilku słowach wymagania, jakim odpowiadać mają ogniwa normalne wogóle.

1) Ogniwa te powinny posiadać w temperaturze stałej ściśle określoną siłę elektrobodźczą. Przepływ przez ogniwo w jednym lub też drugim kierunku określonej ilości elektryczności, nie przekraczającej pewnych granic, powinien pozostać bez wpływu na napięcie ogniwa.

¹⁾ Porówn. Chem. Pol. z r. 1905, № 45.



2. Ogniwa normalne powinny być łatwe do przygotowania.

Od czego zależy każdy z wymienionych wyżej warunków?

Stałem nazywamy ogniwo wówczas, gdy skład faz jego nie ulega znaczniejszej zmianie w czasie, zarówno w ogniwie otwartem, jak i wobec przepływu pewnej, niezbyt wielkiej ilości elektryczności przez ogniwo zarówno w jednym, jak i drugim kierunku; w tym ostatnim przypadku mówimy, że ogniwo działa nie polaryzując się. Warunek powyższy dopełnia się drogą wprowadzenia do ogniwa faz stałych czyli depolaryzatorów, jak to widzimy w ogniwach Klarka, Westona i elementach z elektrodami drugiej klasy.

Co zaś dotyczy przygotowania, to łatwo zbudować można tylko ogniwa, będące w znaczeniu chemicznem układami ściśle określonymi. Na pierwszy rzut oka warunek ten wydaje się nader prosty, w rzeczywistości zaś nie zawsze daje się ściśle wypełnić. W większości przypadków o należytem przygotowaniu ogniwa danego decyduje jedynie doświadczenie.

Rzecz prosta—im większa jest niezależność ogniwa od czynników przypadkowych zarówno chemicznej, jak i fizycznej natury—tembardziej będzie się ono zbliżało do ideału ogniwa normalnego.

Zarówno ogniwo Klarka jak i kadmowe odpowiada wymienionym powyżej warunkom w zupełności. Dobre ogniwa normalne posiadać muszą jednak jeszcze jedną nader ważną własność, którą z dwu ogniw powyższych posiada jedynie kadmowe. Mam tu na myśli współczynnik temperatury, który powinien być możliwie mały, gdy zaś tak nie jest, wymagana jest przynajmniej możliwie szybka zmiana siły elektrobodźczej równoległe ze zmianą temperatury.

Poprzestając na tych kilku uwagach wstępnych, przytaczam rezultaty moich badań nad jednym ogniwem, które, jak wykażę poniżej, odpowiada w wysokim stopniu wymaganiom stawianym ogniwom normalnym.

Ogniwo normalne $\text{Hg}, \text{HgCl}-\overline{\text{Cl}}-\text{PbCl}_2, \text{Pb}$.

Mac Intosh ¹⁾ zaproponował przed kilku laty do użytku kombinację $\text{Hg}, \text{HgCl}-\text{PbCl}_2, \text{Pb}$. Faza ciekła składała się z roztworu wodnego agar-agaru nasyconego chlorkiem ołowiu. Stałość ogniwa tego pozostawiała jednak bardzo wiele do życzenia. Cyfr nie przytaczam, zaznaczam jedynie, że w temperaturze stałej zmiana siły elektrobodźczej w ogniwach poszczególnych dochodziła do 0,01 wolt.

Mała zmiana dokonana w myśl rozumowań, przytoczonych w części pierwszej pracy niniejszej zamienia dany układ w ogniwo normalne, odpowiadające wszelkim wymaganiom. Zmiana ta polega na wprowadzeniu do roztworu dowolnego chlorku rozpuszczalnego i usunięciu agar-agaru.

Cheąc się przekonać, o ile zmiana stężenia roztworu elektrolitu łącznego wpływa na siłę elektrobodźczą wobec pomiarów ściślejszych (dokładność do 0,1 miliwolt), użyłem początkowo mieszaniny złożonej z 50% 4 norm. NaCl

¹⁾ The Journ. of. phys. Chem. 1898, str. 192.



i 50% 4 norm. HCl. Mieszaninę tę następnie stopniowo rozcieńczałem. Dołączona tabelka zawiera dane doświadczalne:

	Ogniwo	Temp. 29,5° C.	Temp. 0,2° C.
4 norm.	{ I	0,53051	0,52651
	{ II	0,53042	0,52643
2 norm.	{ I	0,53035	0,52648
	{ II	0,53041	0,52657
1 norm.	{ I	0,53029	0,52652
	{ II	0,53037	0,52645
$\frac{8}{10}$ n.	{ I	0,53032	0,52639
	{ II	0,53043	0,52654
$\frac{5}{10}$ n.	{ I	0,53031	0,52650
	{ II	0,53020	0,52642
$\frac{4}{10}$ n.	{ I	0,53029	—
	{ II	0,53044	—
$\frac{2}{10}$ n.	{ I	0,53062	—
	{ II	0,53086	—

Rezultaty uważać więc możemy za zupełnie dobre. Jesteśmy w granicach nader rozległych zupełnie niezależni od stopnia stężenia elektrolitu łącznego, Wszystkie ogniwa zestawiane i badane przeze mnie później zawierały mieszaninę 50% 2 norm. NaCl z 50% 2 norm. HCl.

A. Stałość ogniwa.

Pomiary dotyczące stałości napięcia wymagały obmyślenia aparatu specjalnego, któryby jednoczył w sobie wszystkie zalety używanych do tych celów nader drogiego kompensatorów z możliwością łatwego zbudowania, zapomocą jedynie środków, któremi rozporządzamy w każdym większym laboratorium. Zdaje mi się, że kwestyę tę rozwiązałem pomyślnie. Nie mogąc wchodzić w szczegóły zaznaczam tylko, że przyrząd mój o tyle różni się od aparatu Bodländera ¹⁾, że opory, znajdujące się poza mostem pomiarowym są u mnie ruchome, dające się wymieniać, co pozwala na szybką i dokładną kontrolę każdego z nich.

Ogniwa Hg, HgCl — $\left\{ \begin{array}{l} 50\% \text{ 2n. NaCl} \\ 50\% \text{ 2n. HCl} \end{array} \right\}$ — PbCl₂, Pb (amalg. 30% Pb),

wykazały po upływie trzech miesięcy zmiany siły elektrobodźczej nie przekraczające 0,15 mmv. Są to uchylenia, które widzimy również w ogniwach Klarka i Westona. Gdyby jednak po upływie dłuższego przeciągu czasu ogniwa moje miały wykazać uchylenia znaczniejsze, to przypuszczam, że przyczyną tego mogłoby być zanieśienie cząsteczek stałego kalomelu do anody. Na fakt ten zwraca uwagę Jaeger i radzi używać kalomelu pod postacią gęstej pasty.

Ponieważ zestawiając ogniwa podług swojej metody, szczególniejszą uwagę zwracałem na usunięcie zanieczyszczeń rozpuszczalnych, mogących się

¹⁾ Jahrbuch d. Elektroch. VIII, 1901, str. 233.



znajdować w kalomelu (kalomel jest w układzie jedynym składnikiem niesymetrycznym i dlatego musi być czysty, wówczas gdy zanieczyszczenia towarzyszące chlorkowi ołowiu rozkładają się jednostajnie po całym ogniwie i w myśl rozumowań poprzednich nie wywierają wpływu na napięcie ogniwa), nie mogłem więc używać kalomelu w postaci masy. Pomimo tego jednak nie stwierdziłem uchyleń po upływie nawet paru miesięcy. Jedyną może niedogodnością jest to, że ogniwo w sposób taki zestawione nie daje się przesyłać na większe odległości. Jest to jednak niedogodność minimalna. Normalnem pozostanie zawsze ogniwo Westona, zapomocą którego w każdej pracowni może być zawsze oznaczone napięcie ogniwa ołowianego.

Początkowo chciałem zrobić użytek z faktu niezależności ogniwa danego typu od zanieczyszczeń obojętnych i próbowałem żelatynować fazę ciekłą. Rezultaty otrzymałem jednak złe. Napięcie ogniwa stawało się zmiennem, a przytem roztwory kwaśne wogóle trudno było żelatynować.

B. Przygotowanie ogniwa.

Ogniwa zestawione z substancyj sprowadzonych od Kahlbauma i Mercka, jak również z preparatów, które sam przygotowywałem nie wykazały pomiędzy sobą żadnych różnic znaczniejszych. Największe uchylenia po upływie kilku dni nie przekraczały 0,2 miliwolta.

C. Spółczynnik temperatury.

Oprócz termostatu o temp. 29,2° C. używałem wanny napełnionej wodą o temperaturze pokojowej, która wynosiła 15,5° C. Druga wanna zawierała topniejący lód o 0,2° C.

Ogniwa przyjmowały temperaturę otoczenia nader szybko. Po upływie 30 minut napięcie ustalało się w zupełności.

Siła elektrobodźcza wynosiła:

w temperaturze	29,2°		0,5304 volt
"	15,5°		0,5285 "
"	0,2°		0,5266 "

średni współczynnik temperatury równa się więc +0,00013 wolt.

Ogniwo pracuje przeto, pochłaniając ciepło, i jego siła elektrobodźcza oblicza się pomiędzy 0° a 30° z nader wielkim przybliżeniem zapomocą wzoru:

$$\pi = [0,5304 + (t - 30) 0,00013] \text{ wolt.}$$

Spółczynnik temperatury ogniwa ołowianego jest więc prawie trzy razy większy, niż ogniwa kadmowego. Wobec jednak szybkiego ustalania się termicznego nie uważałem tego za brak ważny ze względu na to, że uwzględnienie temperatury ogniwa normalnego podczas pomiarów nie jest połączone z nazbyt wielkimi trudnościami.

Oto jest w głównych zarysach rezultat badań moich nad ogniwami nowego typu. Wprowadzenie ogniwa ołowianego do pracowni poszczególnych, gdzie mogłoby być poddane szerokiej obserwacji i krytyce byłoby wielce pożądane. Nadmieniam raz jeszcze, że wobec niezmiernej łatwości w zestawianiu ogniwa tego—niewielki nakład pracy powinien się w zupełności opłacić.



O zastosowaniu azotu powietrznego.

Według A. Neuburgera.

Wszelkie usiłowania, podejmowane obecnie w celu zużytkowania azotu z powietrza, płyną przeważnie czterema drogami i skierowane są ku czterem celom: 1) wytworzenie azotków (nitrydów), 2) otrzymaniu amoniaku i związków amonowych, 3) wytworzeniu związków cjanowych, 4) otrzymaniu kwasu azotowego i azotawego. Jeżeli porównamy ilość prac, wykonanych w każdej z wymienionych dziedzin, największą ich liczbą poszczycić się może dziedzina syntezy kwasu azotowego, najmniej zaś badań poświęcono wypracowaniu metod otrzymywania azotków.

1) Otrzymywanie azotków. Już Deville i Wöhler zauważyli, że krzem w temperaturze wyższej wiąże azot, tworząc azotek krzemu, który następnie pod wpływem wody rozkłada się, wydzielając amoniak. Późniejsze badania wykazały, że związek, otrzymany przez Devillea i Wöhlera, nie był azotkiem krzemu, lecz związkiem krzemu, węgla i azotu, istotny zaś azotek krzemu powstaje, jeżeli krzem ogrzewamy do białości w rurze porcelanowej, przez którą płynie strumień azotu.

Gdy nauka i technika zyskały nowe źródło wysokiej temperatury w postaci pieca elektrycznego, pierwszym był Mehner, który zastosował piec elektryczny do wytwarzania azotków. Metoda jego polegała na przepalaniu w atmosferze azotu mieszaniny węgla i tlenków takich pierwiastków, które w wyższych temperaturach wiążą azot (magnez, bor, krzem, tytan, wanad i t. d.). Tlenki ulegają początkowo redukcji na wolne pierwiastki, które następnie łączą się z azotem. Ponieważ jednak reakcja odbywa się w obecności węgla, więc możliwe jest, że obok azotków powstają także związki azotu, węgla i danego pierwiastku, którego tlenek użyto do przepalania. Technicznie okoliczność ta nie posiada prawie żadnego znaczenia, gdyż zarówno właściwe azotki, jak i związki azotków z węglnikami posiadają tę samą zdolność rozkładania się pod wpływem wody na tlenki i amoniak. Pod względem handlowym tworzenie się tych lub innych związków jest też kwestią drugorzędną, ponieważ wartość związków azotowych określa się na mocy procentowej zawartości w nich azotu. W azotkach ilość azotu jest stosunkowo większa, niż w saetrze i siarczanie amonowym. Gdy cetnar saletry chilijskiej zawiera średnio 15 funtów azotu, a cetnar siarczanu amonowego — 20 funtów, ilość azotu w azotku krzemu np. jest prawie dwukrotną. Dlatego też przypuszczano początkowo, że azotek krzemu znajdzie szerokie zastosowanie, jako nawóz sztuczny, który wyprze z czasem inne nawozy azotowe. Oczekiwania te jednak zawiodły, gdyż, zdaje się, koszty fabrykacji azotku krzemu są jeszcze zbyt wygórowane, aby produkt ten mógł skutecznie konkurować ze znacznie tańszymi innymi związkami azotowymi.

W ostatnich czasach Kaiser opatentował nowy sposób otrzymywania amoniaku; sposób ten w gruncie rzeczy jest metodą otrzymywania azotków, które następnie, ulegając rozkładowi, dają amoniak. Kaiser w doświadczeniach swych wychodził nie z tlenków metali, lecz z ich połączeń wodorowych—wodorków. Wodorki te, powstające w wyższej temperaturze skutkiem działania wodoru na metal, pod wpływem azotu dają azotek i amoniak, następnie azotek można przez ogrzewanie w atmosferze wodoru zamienić na wodorek i amoniak, wodorek zaś działaniem azotu znowu na azotek i amoniak i t. d.



Można też reakcję rozpoczynać od działania azotu na metal, poddawać następnie utworzony azotek działaniu wodoru i t. d.

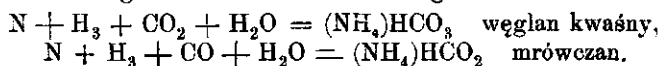


Zaznaczyć tu wypada, że reakcja przebiega jednocześnie w dwu fazach, jeżeli metal ogrzewamy w mieszaninie azotu i wodoru.

2) Otrzymywanie amoniaku. Oddawna już był znany fakt, że pod wpływem iskry elektrycznej lub cichych wyładowań elektryczności następuje połączenie azotu z wodorem, skutkiem czego powstaje amoniak. Oprócz teoretycznego żadnego innego znaczenia powyższa reakcja posiadać nie może, ponieważ ilość powstającego amoniaku jest nadzwyczaj mała z powodu, że wkrótce w mieszaninie reakcyjnej następuje stan równowagi: taka sama ilość amoniaku wytwarza się, jaka ulega rozkładowi na pierwiastki: $H_2 + N \rightleftharpoons NH_3$.

Z tego właśnie względu zwrócono się do badania wpływu katalizatorów na przebieg syntezy amoniaku z azotu i wodoru. Już Fleck w r. 1862 opisał następujące doświadczenie: Wodzian wapniowy ogrzewa się w temperaturze czerwonego żarzenia tak długo, dopóki nie straci całkowitej zawartości wody, związanej chemicznie; jeżeli teraz przez warstwę takiego rozpalonego i bezwodnego wapna puścimy mieszaninę azotu, tlenku węgla i pary wodnej, to powstaje amoniak. Praktycznie wykonywano reakcję w ten sposób, że przez rozpalone rury żelazne, wypełnione węglem drzewnym, puszczano powietrze, skutkiem czego powstawała mieszanina gazów CO i N, które następnie prowadzono przez porcelanową rurę, zawierającą rozpalone wapno. Przebieg reakcji jest zależny od temperatury; jest ona wogóle możliwa tylko w pewnych granicach temperatury, a w ściśle określonym punkcie osiąga optimum, czyli, że prowadzi wówczas do najprostszych praktycznych wyników.

Pod względem praktycznego zastosowania katalitycznego otrzymywania amoniaku z azotu powietrza na największą uwagę zasługuje sposób, opracowany przez de Lambilly i polegający na tem, że z mieszaniny azotu, wodoru, wody, tlenku lub dwutlenku węgla powstaje mrówczan albo też węglan amonowy. W porównaniu z reakcją wytwarzania wolnego amoniaku synteza ta posiada tę zaletę, że wydziela się w niej o 20 kaloryj ciepła więcej, niż w powstawaniu amoniaku; strona techniczna nie nastręcza żadnych trudności. Zupełnie wystarcza, jeżeli mieszaninę wspomnianych wyżej gazów i pary wodnej ogrzejemy nieznacznie w obecności ciał porowatych, jak pumeks, węgiel drzewny, węgiel kostny, gąbka platynowa i t. p., aby wywołać tworzenie się węglanu kwaśnego lub mrówczanu amonowego:



Optimum wydajności węglanu kw. leży między 40° a 60°, a mrówczanu między 80° a 130°. Techniczne wykonanie reakcji polega na tem, że początkowo puszcza się przez koks, rozpalony w gazowniku do białości, kolejno powietrze i parę wodną, a z mieszaniny powstających gazów odbiera się tlenek lub dwutlenek węgla zależnie od tego, czy chcemy mieszaninę przerabiać na węglan kw., czy też na mrówczan amonowy. Synteza tych soli odbywa się w rurach, wypełnionych masą porowatą i ogrzanych do temperatury, warunkującej optimum reakcji. Gazy, które nie uległy reakcji za pierwszym puszczeniem ich przez rury, poddaje się powtórnie tej samej operacji.

Powyższy sposób posiada jedną niedogodną stronę: w pewnych warunkach mrówczan amonowy ulega rozkładowi na wodę i cyanek wodoru. W celu usunięcia tego niepożądanego rozkładu de Lambilly wprowadził w fabrykacji pewną zmianę, polegającą na tem, że początkowo syntezuje się tylko amoniak, a raczej wodzian amonowy i ten dopiero miesza się tlenkiem węgla i wystawia na działanie temperatury 150—180° w obecności ciał porowatych; w tych warunkach powstaje zupełnie czysty mrówczan amonowy.

Mackey i Hutcheson wprowadzili tworzenie się cyanku wodoru, albo też cyanku metalu, w charakterze reakcji pośredniej do opracowanej przez nich metody otrzymywania amoniaku. Ogrzane powietrze przechodzi przez warstwę węgla, miesza-



nego z potażem lub węglanem baru, strontu, albo wapnia, wypełniających piec i rozpalonych do wysokiej temperatury. Przez to powstaje cyanek, który pod wpływem pary wodnej ulega rozkładowi na amoniak i węglan alkaliczny; amoniak zbiera się oddzielnie, a węglan alkaliczny opada na dół i bierze powtórnie udział w reakcyi.

W celu zużytkowania azotu powietrza wyzyskano też spostrzeżenie Davyego, dotyczące tworzenia się amoniaku na katodzie i kwasu azotowego na anodzie w elektrolizie wody, zawierającej powietrze. Ponieważ jednak wskutek niewielkiej ilości powietrza, rozpuszczonego w wodzie ilość amoniaku i kwasu azotowego jest bardzo nieznaczna, więc w swej pierwotnej postaci reakcja nie mogła znaleźć technicznego zastosowania. Dopiero Nithal opatentował sposób fabrykacyi azotanu amonowego, polegający na elektrolizie wody, do której wtłacza się pod wysokim ciśnieniem powietrze. Wyniki są dość zadowalające, wydajność amoniaku i kwasu azotowego jednak zbyt skromna w porównaniu ze zużyciem energii elektrycznej.

Sposób Woltereka, mający na celu też przerabianie azotu powietrza na amoniak, jest podobny do powyżej opisanego sposobu de Lambillego i polega na puszczaniu mieszaniny powietrza, wodoru i pary wodnej przez warstwę rozpalonego do czerwoności tlenku metalicznego (tlenku żelazowego). Według najnowszych wiadomości, w celu technicznego zastosowania tej metody zawiązało się w Anglii towarzystwo akcyjne, które wybudowało zakłady kosztem 600 000 marek. Ponieważ jednak użycie tlenku żelazowego pociągało za sobą zbyt duże wydatki, więc zastosowano znacznie tańszy materiał—torf, który, spalając się powoli, działa zupełnie tak samo, jak tlenek żelazowy. Przez tłący się torf puszcza się powietrze, zmieszane z parą wodną. 100 t torfu może wydać w ten sposób 5 t siarczanu amonowego. Zakłady są w stanie przerabiać po 60 t torfu na godzinę i dostarczać siarczan amonowy o połowę taniej, niż dotychczas. Powyższych danych nie należy brać jednak bez zastrzeżeń, gdyż dotychczas we wspomnianych zakładach wykonywano dopiero próby, a na szerszą skalę fabrykacyi nie prowadzono.

Trudno jest orzec, jaką rolę odgrywają w metodzie Woltereka gazy, powstające przez suchą destylację torfu; to jedno tylko nie ulega kwestyi, że produkty destylacyi wielu bardzo gatunków materiału opałowego mniejszej wartości są zdolne do zamiany azotu powietrza na amoniak, a raczej sole amonowe.

W tym samym celu można zużytkować także i pewne gazy techniczne, o ile posiadają one skład odpowiedni. W zupełności nadaje się np. gaz Dowsona, zawierający 14% ¹⁾ wodoru, 43% azotu, 39% tlenku węgla, 4% dwutlenku węgla. Zamiast gazu Dowsona można z powodzeniem używać mieszaniny gazu wodnego i azotu. Jeżeli w takiej mieszaninie urządzimy ciche wyładowania elektryczności, to powstaje mrówczan amonowy według równania: $2N + 3H + CO + 2H_2O = 2HCO_2.NH_4$. Poniżej 80° tlenek węgla nie bierze udziału w reakcyi, wskutek czego powstaje nie mrówczan amonowy, lecz wolny amoniak.

Obok wymienionych sposobów bezpośredniego przerobu azotu powietrza na amoniak istnieją jeszcze metody pośredniej syntezy amoniaku, polegające na zamianie azotu na tlenowe pochodne i następnej redukcji zapomocą wodoru w obecności katalizatorów, do których w danym przypadku zaliczyć wypada czerń platynową, tlenek cynku, cyny i miedzi. Badania naukowe, dotyczące tych przemian, pochodzą z dość dawnych lat, bo nawet od Berzeliusa, żadna jednak próba technicznego wyzyskania ich nie dała wyników dodatnich. Niema w tem zresztą nic dziwnego, gdyż wszystkie metody, oparte na redukcji tlenków azotu, wymagają uprzedniego ich wytworzenia; te zaś związki znajdują już same przez się szerokie zastosowanie w rolnictwie i technice i niema najmniejszej racyi dalszego ich odtleniania na amoniak. Racya ta wy-

¹⁾ Procenty objętościowe.

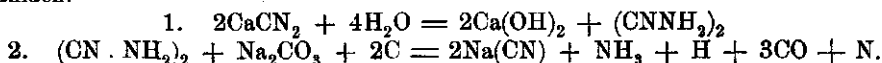


stąpiłaby tylko wówczas, gdyby zapotrzebowanie amoniaku tak wzrosło, że dotychczasowe źródła nie mogłyby go zaspokoić. Tego jednak jeszcze nie ma i dlatego cena amoniaku, wytwarzanego w gazowniach, jest znacznie niższa w porównaniu z ceną amoniaku, który możnaby otrzymywać przez redukcję tlenków azotu.

3) Otrzymywanie cyanków. Śród metod otrzymywania cyanków z udziałem azotu powietrza najlepiej znana jest metoda, stosowana przez berlińskie tow. akc. „Cyanidgesellschaft“. Sposób ten, opracowany przez Franka i Caro, polega na działaniu azotu na węgiel baru, który rozgrzewa się do odpowiednio wysokiej temperatury w hermetycznie zamkniętych żelaznych piecach mufowych, do których doprowadza się odpowiednią ilość czystego azotu. Mieszaninę poreakcyjną, składającą się częściowo z cyanku barowego, który powstaje według równania $BaC_2 + N_2 = Ba(CN)_2$ i cyanoamidu barowego, wytwarzającego się według wzoru: $BaC_2 + N_2 = BaCN_2 + C$, stapia się następnie z sodą, skutkiem czego powstaje cyanek sodowy i węgiel barowy. Po rozpuszczeniu stopionej mieszaniny w wodzie węgiel barowy usuwa się przez filtrowanie i przerabia się znowu w piecach elektrycznych na węgiel barowy, który poddaje się powtórnie tej samej reakcji z azotem. ze stężonego zaś roztworu można wydobyć cyanek sodowy w postaci krystalicznej. W ten sposób można było otrzymać 75—80% azotu, użytego do reakcji, w stanie związanym, w postaci cyanku. Po pewnym czasie zakłady „Cyanidgesellschaft“ na skutek doświadczeń dyrektora tych fabryk, Pflegera, wprowadziły zamiast węgla barowego tańszy i dogodniejszy w otrzymywaniu węgiel wapniowy. Zmiana ta oprócz czysto technicznego znaczenia wpłynęła jeszcze na ekonomiczny rozwój przedsiębiorstwa, ponieważ produkty azotowania, otrzymywane z węgla wapnia, znalazły bezpośrednie zastosowanie jako nawóz sztuczny, bardzo skutecznie konkurujący z saletrą i siarczanem amonowym. Zaznaczyć wypada, że węgiel wapnia nie jest zdolny do tworzenia cyanku z azotu, lecz daje wyłącznie cyanamid wapniowy, który po stopieniu z sodą zamienia się na cyanek sodowy i węgiel wapniowy.

Wkrótce wprowadzono nowe ulepszenia w fabrykacji cyanków z azotu powietrza. Pominęto mianowicie węgiel wapnia i zaczęto otrzymywać znacznie łatwiej i ekonomiczniej cyanamid przez ogrzewanie w pewnej określonej temperaturze wapna, węgla i azotu: $CaO + 2C + 2N = CaCN_2 + CO$. Nowy ten sposób przyczynił się w ogromnym stopniu do rozwoju przedsiębiorstwa.

W dalszym ciągu zauważono w zakładach „Cyanidgesellschaft“, że drogą bardzo prostych ługowań i krystalizacji cyanamidu wapniowego można otrzymać dwucyanodwuwamid w postaci czystej białej masy krystalicznej, którą przez topienie z sodą z zupełnym pominięciem operacji wodnych można zamienić na czysty cyanek sodowy lub potasowy. Reakcje, mające tu miejsce, możemy streścić w następujących równaniach:



Amoniak wydzielający się w czasie stapiania wpuszcza się do roztworu kwasu siarkowego w celu otrzymania siarczanu amonowego.

Wymienione wyżej metody użytkowywania azotu powietrza w celu wytwarzania cyanków, stanowią istotę sposobów, stosowanych przez zakłady „Cyanidgesellschaft“. Towarzystwo to rozwija się dziś nader pomyślnie: zamierza ono założyć pierwszą fabrykę wielką o sile 3000 koni; także fabryki mają być wzniesione i w innych krajach.

Analogiczny z powyższą metodą jest sposób otrzymywania cyanków z acetylenem i azotem. Już Berthelot zauważył, że cyanek wodoru można syntezować z tych dwu gazów, jeżeli mieszaninę ich poddamy działaniu iskier elektrycznych.

Spostrzeżenie to potwierdził następnie Moissan, a Hoyer mann wykonał próby technicznego wyzyskania tej reakcji. Badania jego wykazały, że reakcja przebiega



najpomyślniej, jeżeli acetylen i azot zmieszane są w stosunku objętości 1 : 2. Jeżeli gazy zmieszano w teoretycznych ilościach, to mieszanina ulega rozkładowi już przed łukiem Volty, a powstający węgiel zapycha puste elektrody. Hoyer mann twierdzi, że jeżeli działamy z zupełnie czystymi gazami i w szczelnie zamkniętym piecu, to można otrzymać wydajności teoretyczne; dotychczas jednak wydajność sięgała tylko 70% użytego do reakcy acetylenu. W celu zapobieżenia przedwczesnemu rozkładowi zastosowano studzenie elektrod.

Ponieważ fabrykacja kwasu pruskiego tą metodą była zbyt kosztowna ze względu na używanie czystego azotu, więc Gruszkiewicz wykonał doświadczenia nad gazem Dowsona; rezultaty jednak nie były zbyt pocieszające; dopiero podniesienie zawartości tlenu węgla do 50% powiększyło dziesięciokrotnie wydajność cyanowodoru.

Dalszy rozwój tej samej idei stanowi sposób E. O. Neilla, który poddaje różne gazy techniczne, przedewszystkiem zaś gaz z węgla kamiennego, wraz z odpowiednią ilością powietrza działaniu wyładowań elektrycznych. O'Neill twierdzi, że na tej drodze można fabrykować cyanek potasowy w cenie 40-tu fenigów za kilo. Należy tu jednak zwrócić uwagę, że cyanek potasowy znajduje zastosowanie jedynie w technice, nie nadając się zupełnie do celów rolniczych, tymczasem wszystkie przetwory azotowe posiadają tem większą wartość, im łatwiej jest je przerobić na sztuczne nawozy azotowe. Dlatego też do ceny cyanku potasowego, otrzymywanego według metody O'Neill, należy doliczyć koszty przerobu tej soli na preparaty, odpowiadające wymaganiom rolnictwa; o tem jednak autor ten przemilcza całkowicie.

W sposób, podobny nieco do metod „Cyanidgesellschaft“, otrzymuje cyanki Ampère-Electrochemical Company w Portchester (St. Zj. A. P.). W zakładach tego towarzystwa cała fabrykacja koncentruje się w cylindrycznych ruchomych piecach. Z mieszaniny węglanu barowego, wodzianu barowego i węgla przez działanie prądu elektrycznego tworzy się węgiel baru, który w stanie płynnym miesza się z dorzuconym w odpowiedniej ilości koksem. W miarę obracania się pieca masa ta wydostaje się ze sfery wysokiej temperatury i powoli zastyga, przybierając wskutek obecności porowatego koksu ogromną powierzchnię. Przez automatyczne wentyle wchodzi do wnętrza pieca azot i spotyka się z ostudzonym do odpowiedniej temperatury węglikiem. Wtedy powstaje cyanek, który w miarę obracania się pieca podchodzi do większej wysokości i tu bywa wyjmowany, na jego zaś miejsce ładuje się nowe porcje materiału pierwotnego. Z powyższego opisu wypływa, że w razie takiego prowadzenia fabrykacji energia elektryczna zużywa się jedynie na wytwarzanie węgliku barowego; zużycie to stanowi 1000 amperów i 100 voltów na tonę węgliku i na dzień.

Jedną z zasadniczych kwestyj fabrykacji cyanków z powietrza, węgla i alkaliów jest kwestya opału. Na tę stronę zwrócił uwagę Mehner, starając się rozwiązać ją nie na drodze elektrycznej, jak to uczyniła wspomniana Ampère-Electrochemical Company, lecz stosując inne środki ogrzewania. Mehner uważa ogrzewanie masy alkalicznej z węglem w jakichkolwiek naczyniach za rzecz niemożliwą, ze względów chemicznych, a ze względów fizycznych wydaje mu się to rzeczą nie do przeprowadzenia, ponieważ reakcja jest mocno endotermiczna i wymaga 134 800 kaloryj; w praktyce ilość potrzebnego ciepła jest jeszcze większa, ponieważ już 3 CO zabierają 20,4 kaloryj na 1^o. O ilości potrzebnego do reakcy ciepła możemy wyrobić sobie pojęcie na zasadzie równania $C + O_2 = CO_2 + 97\,000$ kaloryj. W razie zupełnego więc spalania węgla można wyzyskać zaledwie 97 000 kaloryj, a przecież węgla nie można w danych warunkach spalać całkowicie, gdyż dwutlenek węgla będzie rozkładał tworzący się cyanek. Jeżeli więc spalimy węgiel tylko na CO (29 000 kal.) i obliczymy wszelkie straty, wynikające z urządzenia paleniska, przewodnictwa gazów, uchodzenia gazów rozpalonych i t. p., to, zdaniem Mehnera, nie można nawet w przybliżeniu wytworzyć temperatury, niezbędnej do pomyślnego przebiegu reakcy. Dlatego też autor ten zapro-



ponował zastosowanie t. zw. „roznosicieli“ ciepła, którymi mogą być roztopiony metal, szlaka lub szkło, ogrzane w piecach do białości i wypuszczone do pomieszczeń, gdzie ma się odbywać synteza cyanków z azotu, alkaliów i węgla. A jednak pominiawszy już wszelkie inne względy, wydaje się rzeczą wątpliwą, czy ilość ciepła, doprowadzanego przez roztopione ciała, jest wystarczająca do wytworzenia odpowiednio wysokiej temperatury.

Znany jest również starszy sposób otrzymywania cyanu, a także jego pochodnych, opracowany również przez Mehnera. Stopiony cyanek barowy poddaje się elektrolizie. Katoda jest zrobiona z węgla i przez odpowiednie regulowanie gęstości prądu rozpalona do czerwoności. Koło tej katody wydziela się bar, przybierający w tak wysokiej temperaturze postać gazową; spotyka on na swej drodze azot, który doprowadza się z gazownika, naładowanego koksem i zasilanego powietrzem. Skutkiem zetknięcia baru, węgla i azotu w wyższej temperaturze zachodzi synteza cyanku baru, który ulega znowu elektrolitycznemu rozkładowi i t. d. Pod względem naukowym metoda przedstawia się nadzwyczaj pojętnie, dotychczas jednak nie znalazła ona technicznego zastosowania. Niedawno zawiązało się w Berlinie towarzystwo eksploatacji patentów Mehnera, lecz równie szybko rozwiązało się, nie pozostawiając żadnych śladów swej działalności.

Na zakończenie zebranych tu danych, dotyczących opracowywania sposobów zużycia azotu powietrza w celu wytwarzania cyanków, należy dodać, że na przeszkodzie stosowaniu nowych metod i braniu nowych patentów stoi okoliczność, że „Cyanidgesellschaft“ zmonopolizowała w swych rękach prawie całkowicie wytwarzanie cyanków, zastrzegając sobie w swych licznych patentach prawo do stosowania wszelkich metod, dotyczących wytwarzania cyanków z węglików metali lub z mieszanin, w których węgliki owe powstawać mogą. Oprócz tego wspomniane towarzystwo posiada wyłącznie prawo przerabiania tych cyanków na azotowe preparaty nawozowe. Wobec tego wynalazczości i usiłowaniom innych pozostała tylko dość ciasna dziedzina fabrykacji i przerobu cyanków do celów technicznych.

(C. d. n.).

Fr. Zn.

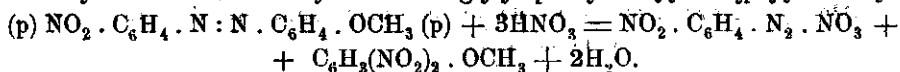
Nowy sposób otrzymywania związków dwuazowych i ogólna metoda oznaczania budowy barwników azowych.

Ogólnie przyjęta, wprowadzona przez Witta metoda analizowania barwników azowych, polega na redukcji ich, połączonej z rozpadem; powstaje tu z jednej strony amin, którego użyto pierwotnie do dwuazowania, z drugiej zaś—amidowa pochodna związku, użytego pierwotnie do kopulacji. Oksyazobenzol, powstający z aniliny i fenolu, rozpada się przez redukcję na anilinę i p-amidofenol. Metoda ta jednak zawodzi, jeżeli w badanym związku azowym nie ma wolnej hydroksylowej lub aminowej grupy. Jeżeli np. na barwnik o składzie $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ działamy obojętnymi lub alkalicznymi środkami redukującymi, to wprawdzie roztwór odbarwia się, ale już po wylaniu go na filtr występuje ponowne zabarwienie. Reakcja zatrzymuje się tu na utworzeniu się ciał hydrazowych, które z właściwą im łatwością utleniają się pierwotnie na związki azowe. W razie zastosowania kwaśnych środków redukujących udaje się reakcję poprowadzić trochę dalej, ale wśród produktów tej reakcji normalne produkty rozpadu, t. j. kwas sulfanilowy i p-anizydyna występują tylko w nieznacznej ilości, głównie zaś tworzą się semidyny i podobne do nich substancje.

Tymczasem okazuje się, że zapomocą mocnego kwasu azotowego można osiągnąć zupełnie gładkie rozszczepienie barwnika azowego i to w taki sposób, że z jednej stro-



ny powstaje związek dwuazowy, użyty do kopulowania, z drugiej zaś — nitrowa pochodna drugiej części składowej. Reakcja ta nie zawodzi nawet w zastawianiu jej do bardzo złożonych barwników azowych. Przebieg jej uplastyczniają następujące wzory:



W powyższej więc reakcji zyskujemy nowy sposób otrzymywania związków dwuazowych.

Wykonanie reakcji nie następuje żadnych trudności: barwnik azowy wrzuca się małemi porcjami w 20-krotną ilość zimnego dymiącego kwasu azotowego. Po kilkunastu minutach mieszaninę wylewa się na tłuczony lód i zależnie od tego, czy produkty rozpadu są rozpuszczalne, czy nie, stosuje się taką lub inną metodę ich wyosobnienia. Przeważnie zaś związki nitrowe wyciąga się z roztworów przez klócenie ich z rozpuszczalnikami organicznymi, a dwuazowe, jeżeli są rozpuszczalne, zamienia się na znacznie nierozpuszczalne barwniki azowe.

Ponieważ podczas działania dymiącego kw. azotowego na barwniki azowe rozpad odbywa się tak, że na miejscu grupy azowej staje grupa nitrowa, to może się zdarzyć ewentualność, że po rozcieńczeniu kwasu azotowego może odbyć się nowa kopulacja między nowym związkiem dwuazowym a pozostającą resztą. Kwas azotowy może obok tego wywołać jeszcze bardzo niepożądane zjawisko, diazując pierwszorzędowe aminy i paląc fenole. Zapobiegać temu należy przez alkilowanie używanych do reakcji barwników azowych. Do zrozumienia mechanizmu reakcji potrzeba przede wszystkim poznać w ogólnych zarysach zachowanie się różnych barwników azowych względem kw. azotowego. Fakty, zdobyte doświadczalnie są następujące:

1) Barwniki azowe z auksochromowymi grupami amidowymi lub fenolowymi w położeniu p- względem grupy azowej, rozpadają się pod wpływem dymiącego czerwonego kwasu azotowego na swoje części składowe.

2) Jeżeli auksochromowa grupa amidowa lub fenolowa znajdują się w położeniu o- względem grupy azowej, to łatwy rozpad na części składowe odbywa się tylko w barwnikach β -naftolowych, podczas gdy w barwnikach z p-krezolu reakcja występuje tylko w nieznacznej mierze.

3) Jeżeli wspomniane grupy auksochromowe stoją w położeniu meta względem grupy azowej, to rozpad nie zachodzi zupełnie, albo też bardzo słabo.

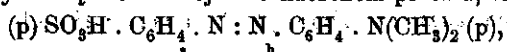
4) Inne związki azowe, jak azobenzol, p-azotoluol, pod wpływem kwasu azotowego nie zamieniają się na związki dwuazowe.

5) Rozpad cząsteczki barwnika azowego zachodzi w ten sposób, że alkilowany związek amidowy lub fenolowy wracają w postaci pochodnych nitrowych, podczas gdy druga część cząsteczki zamienia się na związek dwuazowy.

6) Związki azoksy, zawierające grupę amidową w położeniu para względem grupy azowej, rozpadają się również pod wpływem kw. azotowego na związki dwuazowe.

7) Rozpad chromoków, wymienionych w punkcie 1 i 6 odbywa się także i pod wpływem kwasu chromowego lub nadmanganowego.

Na podstawie tych danych można na reakcję rozpadu barwników azowych pod wpływem kwasu azotowego zapatrywać się jako na reakcję wypierania ze związków grupy azowej przez grupę nitrową. Grupy: amidowa, fenolowa, lub alkilowana fenolowa, obecne w cząsteczce barwnika azowego, skierowują grupę nitrową (z kwasu azotowego) przeważnie do położenia para, w mniej znacznym stopniu do położenia orto, prawie nigdy do położenia meta. Jeżeli więc miejsce p. jest zajęte przez grupę azową, to grupa nitrowa, skierowana w to miejsce, jako mocniejsza wypiera grupę azową, zajmując jej miejsce. Dlatego też jest zupełnie zrozumiałe, dlaczego w heliantynie rozpad odbywa się nie w miejscu oznaczonym przez a, lecz przez b.



ponieważ grupa SO_3H posiada własność skierowywania grupy nitrowej na miejsce m, to zaś jest wolne, niema więc przyczyny, dla której miałby się odbyć rozpad w miejscu a. To też otrzymujemy kwas dwuazobenzolo-p-sulfonowy i dwunitrodwumetyloani-
linę. Jeżeliby zaś grupa sulfonowa stała w położeniu meta względem grupy azowej, to rozpad mógłby się odbyć i w miejscu a.

Z dwu części cząsteczki barwnika azowego ta wydaje się podatniejszą do nitrowania, która zawiera grupę auksochromową; dlatego też ulega ona odszczepieniu w postaci nitrowej pochodnej, podczas gdy związek dwuazowy, szczególnie gdy zawiera grupę sulfo lub nitro, nie ulega zmianie. Fakty te pozostają w zupełnej zgodzie ze znanem zjawiskiem, że fenole i aminy ulegają łatwiej nitrowaniu, niż związki nitrowe i kwasy sulfonowe.

(Schmidt. Ber. 38, 3201).

Fr. Zn.

Dział patentowy.

PATENTY ZAGRANICZNE.

Wytwarzanie zabarwień od koloru czerwonego do fioletowego na przedmiotach miedzianych.

Polerowane przedmioty miedziane pokrywa się galwanicznie cienką warstewką arsenu lub antymonu. Roztwór potrzebny do tego sporządza się przez dodanie roztworu soli arsenu lub antymonu w cyanku potasowym do roztworu chlorku żelaza w takiej ilości, aby powstający początkowo osad zupełnie się rozpuścił. Anodę stanowi blacha żelazna. Pokryte w ten sposób przedmioty ogrzewa się następnie do ciemnej czerwoności i poleruje ponownie.

Warstwa arsenu lub antymonu pośredniczy przytem w utlenianiu się miedzi i przeciwdziała zbyt dalekiemu utlenieniu się jej, tak, że podczas wypalania powstaje cieniutka tylko warstewka tlenku miedziawego. Warstwa ta przylega bardzo ściśle i jest wytrzymała na fizyczne i chemiczne działania.

Zabarwienia tak otrzymane leżą między kolorem czerwonym a fioletowym.

(Pat. niem. 163 067, 28/VI-04. M. Mayer w Moguncyi).

B. S.

Kamienie sztuczne.

Kamienie sztuczne otrzymywać można znanym sposobem przez mieszanie piasku i kredy z 25% oleju lnianego, wyciskanie masy w formy i suszenie przez 8 dni w temperaturze 100—120°.

Kamienie takie nie posiadają jednak dostatecznej twardości i wytrzymałości. W celu powiększenia tychże patent poleca przeprowadzenie procesu twardnienia, wywołanego zmianami chemicznymi, jeszcze przed wyciskaniem w formy, tak jednak daleko, aby masa dawała się i potem jeszcze dalej przerabiać. W tym celu wystawia się mieszaninę proszkowaną piasku i kredy z olejem, tłuszczem, woskiem lub t. p. działaniu powietrza. Masę wyciska się następnie w formy i suszy przez 12—24 godzin w 120—180°.

Kamienie tak otrzymane są nadzwyczaj wytrzymałe, twarde i odporne na działanie wody.

B. S.

(Pat. niem. 162 858, 15/VIII-03. I. Standt w Bonn).

Masa asfaltowa do wyrobu kitu, płyt i t. p.

Aby warstwy asfaltowe uczynić nie wrażliwymi na zmiany temperatury, pod których wpływem one zazwyczaj albo się topią i spływają, albo też pękają i odpada-



ją, patent poleca dodawanie błyszczu żelaznego do takich lakierów, a to w celu nadania im konsystencji, jakiej nabierają lakiery i pokosty przez dodanie im farb, zawierających dużo żelaza.

Tak np. bierze się 1,2 cz. smoły węglowej, lakieru asfaltowego lub t. p., 1 cz. pokostu z oleju mineralnego i 2,3 cz. hematytu, albo też 1 cz. smoły, 1 cz. pokostu i 2,5 hematytu.

B. S.

(Pat. niem. 163 002, 6/XI-04. F. U. Matthies).

Sposób otrzymywania połączenia trójacetylowego celulozy.

Celulozę wystawia się ewentualnie w obecności środków rozpuszczających na działanie bezwodnika kwasu octowego i kw. siarkowego w temp. leżącej poniżej 50°. Tak np. dodaje się małemi porcjami celulozę (1 cz.) do mieszaniny 4 cz. bezwodnika octowego i 0,1 cz. kwasu siarkowego rozpuszczonej w równej ilości lodowatego kwasu octowego. Celuloza mięknie i przechodzi w przeciągu 12—24 godzin do roztworu—przyczem temp. powoli wzrasta do 40—50°. Korzystniej jednak jest utrzymywać temp. około 20°. Otrzymuje się wtedy bezbarwną, czystą ciecz syropową, która wlewana cienkim strumieniem do wody tworzy nitki zupełnie twarde pomimo znacznej zawartości wody. Po wyparowaniu rozpuszczalnika pozostają bezbarwne, przezroczyste blaszki, giętkie nawet w grubości $\frac{1}{2}$ mm; nie kruche lub łamliwe, jak np. w przypadku wyżej acetylowanej celulozy. Trójoctan celulozy rozpuszcza się łatwo w chloroformie, epichlorhydrynie, nitrobenzolu i ocie lodowatym, trudniej w acetonie i pirydynie, nie rozpuszcza się natomiast zupełnie w alkoholu, eterze, estrze octowym, glicerynie i t. p. Pod wpływem węglanów alkalicznych nie ulega rozkładowi, wodziany działają, lecz nadzwyczaj powoli.

B. S.

(Pat. niem. 159 524, 1/VIII-01. Fabr. farb. Frydr. Bayer i S-ka, w Elberfeld).

Sposób otrzymywania połączeń siarkowych węglowodorów.

Sposób polega na tem, że na aldehydy działa się ketonami w obecności siarczków, wielosiarczków lub wodorosiarczków metali. Reakcja przebiega w ten sposób, że tlen ketonu zastąpiony zostaje przez siarkę, a w grupie aldehydowej następuje kondensacja i odszczepienie wody. Tak powstaje np. z acetofenonu, aldehydu mrówkowego i siarczku sodowego słabo żółto zabarwiony olej o składzie C_9H_8S , nierozpuszczalny w wodzie, eterze, ligroinie, trudno rozpuszczalny w alkoholu, łatwo rozpuszczalny w benzolu. Pod ciśn. 20 mm wre w 130—140° bez rozkładu. W przypadku stosowania benzofenonu otrzymuje się białe igielki o składzie $C_{13}H_{10}S$. Ciało to o punkcie topienia 36° jest łatwo rozpuszczalne w alkoholu. Z acetonu, cytralu i siarczku otrzymuje się żółty olej $C_{10}H_{12}S$ wrący w 150—153° (12 mm Hg) o słabej woni czosnku. Połączenia otrzymane w sposób powyższy mają znaleźć zastosowanie farmaceutyczne.

B. S.

(Pat. niem. 162 059, 14/III-03. Compagnie „Morana“ w Zurychu).

Przegląd literatury chemicznej.

O ciśnieniu osmotycznym roztworów koloidalnych.

Z doświadczeń, podanych w referacie dawniejszym, wynika, że przewodnictwo elektryczne roztworu koloidalnego rozpada się na dwie części składowe: 1) przewodnictwo zapomocą cząsteczek koloidalnych i 2) przewodnictwo otaczającej je cieczy. Na cząsteczki koloidu patrzeć możemy jako na bardzo wielkie jony zubożnione



w stopniu większym lub mniejszym przez jony o znaku przeciwnym. Jako takie muszą one posiadać te same własności co i jony prawdziwe, np. pewne ciśnienie osmotyczne. W celu jego zmierzenia p. Duclaux używa cylindrów z koloidum, przepuszczających roztwory, zatrzymujących koloidy. Jakościowo znaleźć możemy ciśnienie osmotyczne zapomocą następującego doświadczenia: cylinder napełniony roztworem wstawia się w obszerne naczynie szklane i czeka aż ciecz przestanie się wydzielać przez ścianki. Różnica poziomów cieczy w cylindrze i w naczyniu wskazuje wówczas ciśnienie osmotyczne. Lub też filtruje się pod ciśnieniem aż do zaprzestania wydzielania się cieczy. Wówczas ciśnienie zastosowane równa się osmotycznemu. Znajomość szybkości, z jaką elektryczność przenosi się zapomocą cząsteczek koloidalnych, pozwala na obliczenie ilościowe. Jeżeli te same jony przenoszą elektryczność, co i działają osmotycznie, zachodzić musi wówczas proporcjonalność pomiędzy ciśnieniem osmotycznym a ilością jonów, a ponieważ ta ostatnia znajduje się w stosunku prostym do przewodnictwa, musi więc istnieć i proporcjonalność pomiędzy przewodnictwem a ciśnieniem osmotycznym. Rezultaty doświadczeń umieszczone w poniższej tablicy potwierdzają to przypuszczenie w przybliżeniu:

Ciśnienie.	Przewodnictwo,	Stosunek.
0,6	$9 \cdot 10^{-6}$	15
1,5	$12 \cdot 10^{-6}$	15
4,1	$40 \cdot 10^{-6}$	10
11,0	$91 \cdot 10^{-6}$	8
48,0	$310 \cdot 10^{-6}$	6,5

Małe zboczenie w końcu tablicy pochodzi prawdopodobnie stąd, że cząsteczki koloidu wywierają na siebie wpływ wzajemny. Porównyując ciśnienie osmotyczne, które wywarłaby też sama ilość jonów zwyczajnych ze znajdującymi się w tablicy poprzedniej otrzymujemy:

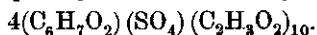
Jony elektrolityczne.	Jony koloidalne	Stosunek.
4,3	0,6	0,14
19,5	4,1	0,21
150,0	48,0	0,32

Stosunek jest stale mniejszy od 1 a przyczyną tego jest prawdopodobnie to, że jony koloidów nie są wolne, lecz tworzą układy złożone. Naogół, doświadczenia zdają się wykazywać, że prawa roztworów zwyczajnych stosować się również dają i do koloidalnych. W każdym razie, ścianki nawpółprzepuszczalne utworzone z koloidów, np. błony komórkowe organizmów, nie zachowują się tak obojętnie w stosunku do procesów osmotycznych, jak się to dotychczas zwykło przypuszczać. J. B.

(J. Duclaux. *Compt. rend.* 140 (22/V-05), 1544 — 1547. Referat w *Zeit. für Elektroch.* str. 641, zeszyt 38, XI).

Estry octowo-siarczane celulozy.

Niedawno Cross i Bevan ¹⁾ opisali szereg octowo-siarczanych estrów celulozy. Środkowe miejsce w szeregu tych estrów zajmował „normalny siarczan octowy”. Otrzymywano go przez rozpuszczanie bawełny w mieszaninie równych części kwasu octowego lodowatego i bezwodnika kwasu octowego z dodatkiem 4,5% kwasu siarczanego na wagę mieszaniny i wylewaniem następnie klarownego roztworu do dużej ilości wody. Żelatynowaty osad przemywano zimną wodą. Przypisano mu wzór:



¹⁾ Ber. 38, 1859, 1905 i Chem. Pol. № 32, 1905, str. 631.

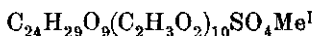


Ponieważ zauważono, że w produktach tych, podczas ich otrzymywania, zachodziły pewne zmiany wskutek być może przyłączenia wody, czy też wskutek hydroлізу, więc dla ich wydzielenia obecnie zamiast wody użyto alkoholu amyłowego. Roztwór celulozy w powyższej mieszaninie wlewano do alkoholu amyłowego i powstający osad przemywano tymże alkoholem. Otrzymany produkt można było suszyć w 100° bez zmiany. W zetknięciu z wodą lub rozcieńczonym alkoholem wykazywał on własności wolnego kwasu. Z badań ilościowych okazało się, że kwasowość jego odpowiada w przybliżeniu połowie związanego kwasu siarczanego, czyli jakgdyby kwas siarczany znajdował się w estrach tych w postaci grupy SO_4H . Przypuszczenie to zostało potwierdzone otrzymaniem soli wapniowych, magnezowych i cynkowych danych estrów. W tym celu roztwór celulozy w powyższej mieszaninie wlewano do roztworów octanu wapniowego, magnezowego lub cynkowego i otrzymany osad przemywano wodą destylowaną. Obecnie więc „normalny siarczan octowy” okazał się solą wapniową kwasu acetylocelulozosiarczanego, która powstała podczas długotrwałego przemywania wodą wodociągową, zawierającą 0,02% węglanu wapniowego. Analiza wykazała, że 40% kwasu siarczanego znajdowało się w postaci SO_4Ca . Należy więc odpowiednio zmodyfikować wnioski poprzedniej pracy.

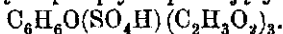
W dalszym ciągu powtórzono poprzednie doświadczenia w nieco odmiennych warunkach. Po rozpuszczeniu celulozy w dziesięciokrotnej ilości mieszaniny 2 części bezwodnika octowego i 1 części lodowatego kwasu octowego z dodatkiem 4,25% na wagę mieszaniny kwasu siarczanego, dzielono roztwór na trzy równe części i wlewano do a) alkoholu amyłowego, b) roztworu octanu cynkowego i c) roztworu octanu magnezowego.

Produkt a) przemywano alkoholem amyłowym, a b) i c) zimną wodą destylowaną. Produkt a) po wysuszeniu w 100° jest to biały bezpostaciowy proszek i reaguje z wodą jak eter kwaśny, czyli kwas acetylocelulozosiarczany. Rozpuszcza się w zimnym acetonie, po odparowaniu roztworu pozostają błyszczące blaszki, odznaczające się ciągliwością.

Jeżeli do mieszaniny kwasu octowego i bezwodnika dodano 6,1% kwasu siarczanego, to w powyższych warunkach otrzymywano produkty odpowiadające „normalnym” poprzedniej pracy. Produkt a), wysuszony w 100°, rozpuszcza się w gorącej wodzie, po ostudzeniu jednak żelatynuje się. Rozpuszcza się on w pewnym stopniu w zimnym mocnym alkoholu, łatwo zaś się rozpuszcza w gorącym rozcieńczonym alkoholu i w acetonie. Sole rozpuszczają się również w gorącym rozcieńczonym alkoholu, po ostudzeniu jednak żelatynują się. Posiadają one prawdopodobnie wzór:



W razie zawartości 15% kw. siarczanego w powyższej mieszaninie, otrzymujemy po rozpuszczeniu w niej celulozy i wlaniu do wody klarowny roztwór, z którego, po zobojętnieniu ługiem sodowym i nasyceniu chlorkiem sodowym, otrzymujemy osad żelatynowaty. Jest to prawdopodobnie sól sodowa kwasu acetylocelulozosiarczanego; rozpuszcza się w wodzie, tworząc lepki płyn opalizujący. Zdaje się, że produkt ten posiada wzór:



Byłoby to dowodem, że można się tak daleko posunąć w esteryfikacji bez rozerwania cząsteczki celulozy. Prowadzone są dalsze badania nad tak daleko posuniętym procesem esteryfikacji w celu wydzielenia produktów tego rodzaju, zdolnych bezpośrednio do analizy.

Mieszanina octowo-siarczana działa również na celulozę nitrowaną, zawierającą 12–13% azotu. Pomimo, że część grup $\text{O}\cdot\text{NO}_2$ zostaje wyrugowana, to jednak produkt poddany reakcyi zyskuje na wadze. Wskazuje to drogą, na której być może uda się i czwarty atom tlenu w celulozie wciągnąć do reakcyi syntetycznej. Miałoby



to wielkie znaczenie. gdyż bez znajomości funkcji tego atomu tlenu niemożliwe jest wyjaśnienie budowy cząsteczki celulozy, co stanowi ostateczny cel badań autorów.

(Cross, Bevan i Briggs. Ber. 38, 3531, 1905).

L. S.

O czulej reakcyi na aldehyd mrówkowy i na utlenione związki azotowe, która jest równocześnie czulą reakcją barwną na ciała białkowe.

Jeżeli do roztworu lub zawiesiny substancji białkowej w wodzie dodamy kwasu solnego lub siarkowego z małą domieszką kwasu azotowego, to w obecności minimalnej ilości aldehydu mrówkowego, otrzymujemy zabarwienie bądź fioletowo-różowe bądź mocno fioletowo-niebieskie zależnie od stosunku wzajemnego poszczególnych odczynników. Zabarwienie to przypomina z pozoru barwę nadmanganianu potasu w różnych rozcieńczeniach. Najlepiej reakcja ta odbywa się w temperaturze 50°, wobec minimalnej ilości aldehydu mrówkowego, w nie zbyt rozcieńczonych roztworach ciał białkowych, wskutek dodania kwasu solnego stężonego ($d = 1,18$), do którego na litr dodać należy 0,5 cm^3 roztworu azotynu potasowego 3,6%. Dla danej ilości białka i kwasu zabarwienie wzrasta w miarę wzrostu ilości dodawanego aldehydu mrówkowego, wkrótce jednak zabarwienie to dochodzi do pewnego maximum, poczem w miarę dalszego wzrostu ilości dodawanego aldehydu mrówkowego szybko zabarwienie to traci na swej sile i wreszcie wobec pewnego nadmiaru aldehydu zupełnie znika. Również nadmiar kwasu azotowego, np. obecność 0,5 g HNO_3 w litrze kwasu solnego, hamuje reakcję; natomiast nadmiar białka pozostaje bez wpływu na bieg reakcji. Jest to reakcja nadzwyczaj czuła: zapomocą reakcji tej można wykryć aldehyd mrówkowy jeszcze w rozcieńczeniu 1 : 1 000 000 z łatwością, a nawet zachowując pewne ostrożności, w rozcieńczeniu 1 : 10 000 000. Jeszcze czulsza bodaj jest reakcja ta na kwas azotawy, ten bowiem można drogą tą wykryć w rozcieńczeniu 1 : 10 000 000 z łatwością, a nawet metodą porównawczą, w rozcieńczeniu 1 : 1 000 000 000. Nie jest to jednak reakcja charakterystyczna dla kwasu azotowego, gdyż i inne środki utleniające, jak chlor, brom, jod, woda utleniona, kwas azotowy, sole żelazowe i t. p., okazują te same własności w stosunku do kwasu solnego, białka i aldehydu mrówkowego. Reakcja ta czuła jest też bardzo dla białka i większości ciał białkowych: keratyna, żelatyna i czysty pepton reakcji tej nie dają. Przyczyną tego zabarwienia, zdaje się jest tworzenie się pod działaniem stężonych kwasów na ciała białkowe, kwasów skatologlikokolowego, skatolokarbonowego, indolokarbonowego, które rozpadają się na indol i skatol; te zaś pod wpływem kondensacji z aldehydem mrówkowym i wskutek utlenienia kwasem azotawym tworzą barwnik. Ten sam barwnik otrzymać można zapomocą działania na indol lub skatol aldehydu mrówkowego w obecności kwasu azotowego. Środki odtleniające, jako to: SO_2 , H_2S i t. p., wstrzymują wzmiankowaną reakcję. Dlatego też nadmiar aldehydu mrówkowego, ze względu na swe redukujące własności, nie wywołuje zabarwienia w mieszaninie białka i kwasu solnego z domieszką kwasu azotowego. Zabarwienie to jest bardzo trwałe i nie ginie nawet po kilku tygodniach.

Z powodu niezłożoności reakcji, nadaje się ona bardzo do rozlicznych analiz technicznych, np. do wykrycia aldehydu mrówkowego w mleku (do badanego mleka dodaje się wprost stężonego kwasu solnego z domieszką kwasu azotowego), do wykrycia tlenków lub wodorotlenków azotu w kwasie solnym lub siarczanym, do wykrycia azotanów w wodzie, białka w moczu lub płynie, zawierającym tylko ślady białka i t. p.

(E. Voisenet. Bul. de la Société chim. 33, 1198).

St. W.

Fosfor czerwony.

Fosfor czerwony, spotykany w handlu, nie jest materiałem jednorodnym. Jest to mieszanina cząstek krystalicznych z bezpostaciowymi. Ciepło spalania różnych preparatów fosforu czerwonego bywa najrozmaitsze. Ogrzewanie fosforu czerwonego



w rozmaitych rodzajach katalitycznie działających rozpuszczalników, szczególnie w PBr_3 daje nową odmianę fosforu krystalicznego. wyróżniającego się przez barwę szkarłatną. Ta nowa odmiana odznacza się niezwykłą zdolnością oddziaływania: utlenia się on łatwo i czernieje przez zetknięcie się z amoniakiem i zasadami pierwszo- i drugorzędowymi. Jest on zupełnie nie trujący. Ogrzewanie do wysokiej temperatury powraca mu własności zwykłego fosforu czerwonego. *B. M.*

(R. Schenk. Z. f. Elektroch. II, 117—118, 24, II-1905. Z. f. Ang. Chem. 43, 1713, 27, 1905).

Siarczany cyrkonu.

Obojętny siarczan cyrkonu posiada złożony skład w roztworze wodnym i powinien być uważany za kwas cyrkonio-siarczany. Prócz tego połączenia R. Ruer i M. Lewin stwierdzili obecność całego szeregu kwasów cyrkoniosiarczanych, posiadających, w tej samej ilości kwasu siarczanego, więcej tlenku cyrkonowego. Podczas elektrolitycznej dysocjacji cyrkon wraz z kwasem siarczanym tworzy anion złożony. Roztwór, zawierający te złożone kwasy, otrzymać można przez rozpuszczanie wodorotlenku cyrkonowego w roztworze obojętnego siarczanu cyrkonu na kąpieli wodnej.

(R. Ruer i M. Lewin. Ztschr. anorg. Ch. 1905, 46, 449). *B. M.*

Wpływ gazów na kamienie ogniotrwałe.

Wielki piec w Easton, w Stanie Pensylwania, puszczoney w ruch w r. 1902, musiał być zatrzymany już w marcu 1903, gdyż 6 m od podstawy wewnętrznej ściany niknęło. Wykonane analizy kamieni ogniotrwałych świeżych i wyjętych z pieca wykazały, że przyczyną tego zjawiska było działanie gazów wielkopieczowych na zawarte w ogniotrwałych kamieniach pieca tlenki żelaza. Było Fe_2O_3 —4,17% nie pozostało go wcale, natomiast w zużytych materyale znaleziono 3,73% FeO i 1,51% Fe . Wzrosła również ilość alkaliów. Świadczy to o silnem działaniu odtleniającem gazów wielkopieczowych. Te same zjawiska spostrzeżone były i w Clevelandzie, gdzie prócz powyższych reakcyj zauważono jeszcze duże ilości węgla, osadzonego na ścianach. Te same zjawiska obserwowano na karburatorach i przegrzewaczach pieców o gazie wodnym. *B. M.*

(Holgate. Journ. gaslight, 1905, 57, 170, 230. Chem. Zeit. 1905, 20, 301).

Równowaga procesów w wielkim piecu.

Schenk i Zimmermann poddali doświadczalnym badaniom warunki równowagi procesów wielkopieczowych. Stwierdzili oni w stałej temperaturze i określonym ciśnieniu, że reakcja $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$ iść może w tym kierunku tylko w obecności wolnych metali grupy żelaza, że tlenki tej grupy nie mogą działać katalitycznie na proces rozkładu CO . Badania Schenka i Hellera wykazały, że ciśnienia i temperatury, w których reakcja ta idzie w kierunku tworzenia się żelaza nie zaś jego tlenków i CO , a nie utleniająco działającego CO_2 , znajdują się w zależności i od rodzaju węgla. Piec prowadzony na koksie mieć winien wyższą temperaturę, dającą prawidłowość tego procesu, niż piec idący na węglu drzewnym; pierwsza winna być wyższą od drugiej. Mangan zachowuje się podobnie, jak żelazo, tylko łatwiej utlenia się.

(Stahl i Eisen, 1905, 25, 1121).

B. M.

Działanie azotu na parę wodną.

Doświadczenia dokonane przez O. F. Towera zapomocą przepuszczania silnych iskier elektrycznych przez mieszaninę azotu i pary wodnej w wysokich temperaturach, otrzymanych w piecu irydowym elektrycznym udowodniły, że reakcja iść może podług wzoru $\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NO} + 2\text{H}_2$, a więc, że w tych warunkach azot działać może.



odtleniająco na parę wodną. Reakcyja ta ma przebieg powolny i ulega prawu działania mas.

(D. Chem. Ges. 1905, **38**, 2945).

B. M.

Nadwęglan potasowy.

W. D. Brown otrzymał nadwęglan potasowy przez elektrolizowanie roztworu nasyconego węglanu potasowego poniżej 0°. Związek ten zbadany został przez autora tych doświadczeń, jako środek utleniający. Oto wyniki badań. Siła utleniająca nadwęglanu potasowego jest prawie taka, jak siła wody utlenionej. Wielką jest różnica działania na $MnSO_4$ w porównaniu z Na_2O_2 . Na_2O_2 strąca MnO_2 z tego roztworu w wielkiej ilości, gdy nadwęglan potasowy daje zaledwie ślady MnO_2 i strąca $MnSO_3$. Dodanie $NaOH$ wywołuje natychmiastowe powstanie MnO_2 . Nadwęglan z łatwością utlenia związki żelazowe i cynowe, wydziela jod z roztworu kwasu jodowodorowego i t. d. Jednak autor daje pierwszeństwo dwutlenkowi sodowemu, jako utleniaczowi przed nadwęglanem potasowym.

(Journ. Am. Chem. Soc. 1905, **24**, 1222).

B. M.

Kalafonia.

Kalafonia amerykańska badana przez wielu uczonych, między innymi przez prof. Niementowskiego ze Lwowa, poddana zostało ponownemu opracowaniu przez doktora P. Lewy z Akwisgranu. W komunikacie swym z dn. 12/VIII r. z., ogłoszony w Z. f. Ang. Ch. podaje on wzór otrzymanego z kalafonii kwasu abietynowego na zasadzie analiz tego produktu i jego soli sodowych, potasowych oraz wapniowych, jako $C_{20}H_{30}O_2$, uznając wzór Macia $C_{19}H_{28}O_2$ za błędny.

B. M.

Lotność platyny.

Czystość platyny nieznacznie tylko wpływa na jej lotność; o ile jednak uprzednio żarzoną powierzchnię platynową przemyć wodą królewską lub oczyścić drogą tarcia kamieniem, wtedy strata na wadze w razie żarzenia platyny znacznie rośnie. Strata na wadze dostrzegalna jest dopiero wobec ogrzewania platyny najmniej do 800°; ponieważ w pracy analitycznej zazwyczaj żarzymy tygle platinowe w 960—1160°, należałoby przeto w razie dokładnych badań powtórnie ważyc tygiel. Platyna lotna jest tylko w atmosferze, zawierającej tlen; w próżni lub w atmosferze, pozbawionej tlenu, platyna się nie ulatnia.

St. W.

(S. A. Hubelt i H. W. Berger, Jour. of the Amer. chem. Soc. **26**, 1512);

BIBLIOGRAFIA.

PROF. DR. LUDW. BOLTZMANN. Populäre Schriften. Str. 440, Lipsk, Barth. 1905. Mk. 8.

PROF. DR. ADOLF MAYER. Lehrbuch d. Agriculturchemie in Vorlesungen. Zum Gebrauch an Universitäten und höheren landw. Lehranstalten. I) Die Ernährung d. grünen Gewächse, XVI + 447, 1905. II) Die Bodenkunde (VI + 167). Die Düngerlehre (VI + 265), 1905. Winter. Heidelberg.

Chemikerkalender 1906. Rudolf Biederman. Berlin. I. Springer.

KARL FAHR. VON POPPIUS. Das Radium und die radioaktive Stoffe. Gemeinverständliche Darstellung. Gustav Schmidt. Berlin. 1905. Mk. 2.

OSSIAN ASCHAN. Chemie der alicyklischen Verbindungen. Vieweg i syn. Brunświk. Mk. 40.



Borax und Borsäure als Arznei und Konservierungsmittel Herausgeg. von Bunde Deutsch. Nahrungsmittel Fabrikanten. Winter. Heidelberg. Mk. 3.

MÜLLER POUILLET-PFAUNDLER. Lehrbuch d. Physik u. Meteorologie. 4 t. Vieweg. Brunświk.

DR. W. LÖB. Die Elektrochemie d. organischen Verbindungen. Wyd. 3. W. Knopp. Halla. 1905. Mk. 9.

Deutsches-Nahrungsmittelbuch. Herausgeg. v. Bunde Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten. Str. 245. Winter. Heidelberg. Mk. 6,40.

Jahresbericht über die Fortschritte auf den Gesamtgebiete der Agrikulturchemie. Rok 47. Prof. Dietrich. (XLIV + 740). Berlin. Parey. 1905. Mk. 28.

PROF. DR. LUTHER. Die Aufgaben der Photochemie. (18). Lipsk. Barth. 1905. Mk. 0,80.

DR. EDM. PAROW. Der Stärkezucker und seine Bedeutung f. d. Nahrungsmittelchemie. Berlin. Parey. 1905.

DR. J. SCHNAUSS. Der Lichtdruck und die Photolithographie. Leisegang. Lipsk. 1906.

AHRENS F. B. Einführung in die prakt. Chemie. Moritz. Stutgart. Mk. 2.

BÖHMER C. Einleitung z. Untersuchung Landwirtschaftlich wichtiger Stoffe. Parey. Berlin. Mk. 3,50.

DÜRING. Lehrbuch d. Chemie für technische Lehranstalten. R. Cordes. Kilonia. 1905. Mk. 4.

OSTWALD W. Vorlesungen über Naturphilosophie. Wyd. 3. Weit i S-ka. Lipsk. 1906. Mk. 14,50.

DR. K. ARNÉT. Grundbegriffe d. höheren Mathematik f. Chemiker. Meyer i Müller. Berlin. 1905.

Wiadomości bieżące

Adolf Baeyer obchodził 31 października r. z. 70-letnią rocznicę urodzin. Z racji tego jubileuszu pisma wspominają o jego zasługach. Studiował on w Berlinie. Heidelbergu i Genewie; w pracowni Bunsena wykonał pierwszą pracę nad chlorkiem metylu i kwasem kakodylowym, nad kwasem moczowym i związkami grupy kwasu moczowego. W 1860 r. Baeyer się habilitował w Berlinie, poczem rozpoczął badania nad indygiem i indolem, otrzymał syntezę indolu i izatyny, i po blisko 20-letnich próbach – syntezę indyga. W dalszym ciągu Baeyer otrzymał syntezę nienuryny i rozwinął teorię asymilacji dwutlenku węgla przez zielone rośliny; zredukował kwas ftalowy i rozpoczął badania nad budową benzolu. W r. 1871 został on powołany na katedrę chemii w uniwersytecie strasburskim, a w r. 1873, po śmierci Liebiga, objął jego miejsce na wszechniczy monachijskiej, gdzie dotychczas przebywał. W Monachium Baeyer podjął pracę nad eozyną, fluoresceiną, chinoliną, związkami

hydroaromatycznymi i terpenami; pracował też nad stereoizomeryą i teorią o napięciach, jak również, ostatnio nad tlenem.

Na Śląsku Górnym w październiku r. z. wydobyto 78993 t surowca, wobec 72819 t wydobytych w październiku 1904 r.

Budowa fabryki zapalek Woroncowa i Loginowa w Tiumeniu, w Syberyi zachodniej, niedługo będzie ukończona; posiadać ma ona składy w Omsku i Tomsku.

Ministerium finansów pozwoliło denaturować cukier w celu ułatwienia dla niego zbytu. Denaturować można owsem, żytem i t. p., a używać go można jako pokarm i t. p. Cukier taki zwolniony jest od akcyzy, wynoszącej 1,7 rb. za pud.

Cena srebra w Londynie znacznie się zwiększyła z powodu wielkiego zapotrzebowania do Indyi, Japonii, a także Chin. Należy przypuszczać, że zapotrzebowanie Chin na srebro rosnąć będzie, gdyż kraj ten ekonomicznie się rozwija.

Produkcja nafty w Teksasie w ostatnich czasach znacznie wzrosła z powodu ulep-



szenia techniki oczyszczania nafty z siarki, w którą obfituje tamtejsza ropa. Niemal całkowita produkcja tamtejszej nafty ulega wywozowi z Ameryki.

Produkcja produktów naftowych w Rumunii w ciągu 9-iu miesięcy r. b. wzrosła o 75 114 t w stosunku do produkcji zeszłorocznej. W tym okresie czasu wyprodukowano 56 180 t benzyny, 12 365 t smarów, 109 927 t nafty i 170 666 t resztek naftowych.

Produkcja soli w Rumunii wynosiła w roku 1904 1 091 896 675 kg, z czego wywieziono 17 980 000 kg do Bułgarii, 14 300 000 kg do Rosji, 20 577 000 kg do Serbii i 50 000 kg do kolonii francuskich w Afryce.

Przemysł czekoladowy w Szwajcarii w ciągu ostatnich kilku lat znacznie wzrósł to przeważnie kosztem wywozu lepszych gatunków czekolady, t. zw. „czekolady mlecznej“ głównie do Anglii. W liczbach przemysł ten przedstawia się w sposób następujący: w r. 1904 wyprodukowano w Szwajcarii czekolady za 36,8 mil. fr., z czego wywieziono za 26,8 mil. franków. W r. 1900 wywieziono 2940 t czekolady za 10 mil. fr.; w r. 1901 - 8330 t za 14,4 mil. fr.; w r. 1902 - 4750 t za 18,1 mil. fr.; w r. 1903 - 5920 t za 22,9 mil. franków i w r. 1904 - 6780 t za 26,8 mil. franków; z liczby tej wywieziono do Anglii za 11,3 mil. fr., wobec eksportu do Anglii w r. 1900 za 3,6 mil. franków tylko.

Produkcja niklu wzrosła w r. 1904 do 12 000 t, wobec 9850 t, wyprodukowanych w r. 1903; wzrost ten nie idzie równolegle z zapotrzebowaniem, które znacznie wolniej się zwiększa. Na poszczególne kraje produkcja niklu rozkłada się w sposób następujący: St. Zjednoczone 6000 t (w r. 1903 - 5000 t), Anglia 2200 t, Niemcy 2000 t, Francja 1800 t.

Produkcja cyny w roku 1904 wynosiła 95 000 t, z czego na Anglię wypada tylko 4400 t, na Niemcy 3700 t. Głównym odbiorcą cyny są Stany Zjednoczone, które zużyły 37 - 38 000 t, następnie Anglia zużyła 16 - 17 000 t, Niemcy 15 000 t, Francja 7000 t, Austria 3500 t, Rosja i Włochy po 2000 t.

Produkcja saletry chilijskiej w r. 1904 wynosiła 33 893 292 worki (w roku 1903 - 33 238 678 worków), z czego do Rosji wwieziono 900 000 pudów. $\frac{1}{3}$ ogólnej produkcji saletry znajduje zastosowanie w fabrykacji kwasu azotowego, $\frac{2}{3}$ - w melioracji rolnej. W ostatnim roku wwóz saletry do Niemiec znacznie wzrósł, wwóz do Francji osłabł.

W Stanach Zjednoczonych nastąpił znaczny spadek cen na terpentynę, z powodu dużych zapasów, na których szybki zbyt producenci przestali liczyć.

Dochody fabryk. Towarz. akc. manufaktury bawełnianej L. Geyer w Łodzi zakończyło rok 1904 zyskiem 877 592 rubli, wobec 774 712 rb. zysku osiągniętego w roku ubiegłym. Dywidendy wypłacono 10%, od kapitału zakładowego 1 500 000 rb. Dywidenda w r. zeszłym wynosiła 15%. Pozostałość czystego zysku z roku ubiegłego w sumie 340 222 rb. dołączono do zysku osiągniętego w roku bieżącym, razem więc zysk wynosił 1 217 815 rb. Z sumy tej po wypłacie dywidendy, wynagrodzeniu dyrektorów i po strąceniu 334 276 rb. na amortyzację przeniesiono na rok następny 663 331 rb.

Towarz. akc. fabryki wstążek S. Czarnecki w Łodzi osiągnęło w roku 1904/5 zysku 15 841 rb. wobec 57 011 rb. osiągniętych w roku ubiegłym. Dywidendy nie wypłacono; w roku zeszłym wypłacono 5% dywidendy od kapitału zakładowego 400 000 rubli.

Z dn. 1 stycznia 1906 r. Chemik Polski został odstąpiony nowemu wydawcy, p. dr. Bolestawowi Miklaszewskiemu. Do czasu zatwierdzenia tej zmiany przez władzę, podpisywać będzie, jak poprzednio, p. Józef Leski.

TREŚĆ: Ogniwa z elektrodami drugiej klasy, p. d-ra Jana Babińskiego. — O zastosowaniu azotu powietrznego, według A. Neaburgera, p. Fr. Zn. — Nowy sposób otrzymywania związków dwuazowych i ogólna metoda oznaczania budowy barwników azowych, p. Fr. Zn. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej — Bibliografia. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski.

Redaktor Br. Znatowicz

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.

