

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 10.

7 marca 1906 r.

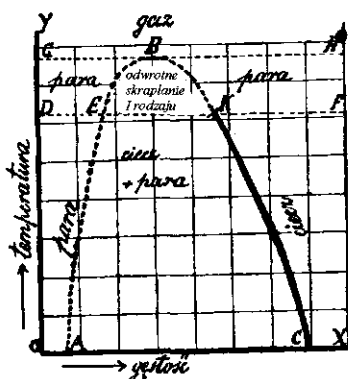
Rok VI

Zjawiska krytyczne w roztworach.

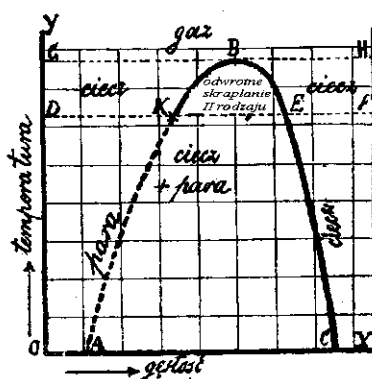
(C. d.).

Przez Miecz. Centnerszwera.

Teorya ciagłości Andrewsa, której płodność i ścisłość wykazaliśmy, stosuje się nie tylko do ciał czystych, lecz i do mieszanin. Duhem i van der Waals teoretycznie, doświadczalnie zaś Kuenen i Caubet stworzyli fundament, na którym wspiera się teorya ciagłości zjawisk parowania i kondensacyi mieszanin. Stosownie do bardziej złożonego charakteru tego zagadnienia występują w tym przypadku zjawiska nowe, napozór niepojęte, zjawiska kondensacyi odwrotnej i parowania odwrotnego („condensation rétrograde“). Ich istotę najlepiej ująć, rozpatrując je w dyagramacie gęstości i temperatury, którym posiłkowaliśmy się na str. 163 i 168.



Rys. 4.



Rys. 5.

Poddawamy badaniu jakąkolwiek mieszaninę dwu ciał a i b o pewnym określonym składzie X. Dla każdej temperatury możemy oznaczyć gęstość cieczy pod ciśnieniem jej własnej pary oraz gęstość pary nasyconej tego samego składu, co i ciecz. Skoro w układzie współrzędnych wymierzimy oznaczone gęstości wzdłuż osi OX, zaś badane temperatury wzdłuż osi OY, otrzymamy dwie krzywe: krzywą gęstości pary AK i krzywą gęstości cieczy KC, złączone w punkcie krytycznym K (por. rys. 4 i 5). Porównywając rysunki



4 i 5, odnoszące się do mieszanin z rys. 1 na str. 163, odnoszącym się do ciała pojedynczego, uważamy różnicę zasadniczą, polegającą na tem, że punkt krytyczny mieszanin nie leży u wierzchołka gęstości krzywej, lecz poniżej, a mianowicie albo na prawej, albo na lewej jej stronie.

Dla przykładu przytoczymy dane liczbowe, otrzymane przez Caubeta w „badaniach nad skropleniem mieszanin gazów“.

Mieszanina 0,621 części obj. dwutlenku węgla
i 0,379 cz. obj. dwutlenku siarki.

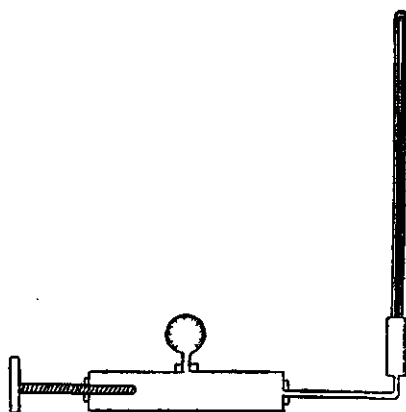
Temperatura	Gęstość pary nasyconej	Gęstość cieczy (pod ciśn. pary)	
46,2°	0,049	0,760	} skraplanie normalne
56,8°	0,071	0,668	
70,4°	0,100	0,624	
78,4°	0,129	0,564	
83,0°	0,146	0,500	
86,0° (kryt.).	0,169	0,451 (kryt.).	punkt krytyczny
88,0°	0,181 0,436	—	} skrapla nie odwrótne
91,4°	0,222 0,387	—	
92,8°	0,270 0,270	—	

Przyjrzyjmy się bliżej zjawiskom skraplania w podanej mieszaninie. Mieszanina ta zawiera się w rurce szklanej, związanej z pompą hydrauliczną. W rurce znajduje się mieszałko, poruszane zapomocą elektromagnesu, pomysłu Kuenena. Dolna część rurki jest napełniona rtęcią. Zwiększając ciśnienie w przyrządzie, możemy dowolnie zwiększać gęstość układu.

Zbadajmy naprzód zjawiska skraplania w temp. 46,2°.

„Dopóki gęstość gazu jest mniejsza, niż 0,049, powiada Caubet, zawartość rurki przedstawia jednorodną parę nienasyconą. Skoro jednak gęstość przekroczy 0,049, ukazuje się wnet mała kropelka płynu. Para jest wówczas nasycona. Jeżeli w dalszym ciągu będziemy stopniowo zmniejszać objętość, ilość cieczy będzie się powiększać. Mamy wówczas mieszaniny niejednorodne: cieczy i pary. Jeśli wreszcie gęstość układu osiągnie wartość 0,760, wówczas cała mieszanina stanie się ciekłą.

„Jeśli z tą samą mieszaniną powtórzymy nasze doświadczenie w tempe-



Rys. 6.



raturze $56,8^{\circ}$, otrzymamy znowu dwie liczby: 0,071 i 0,668. Podobnie otrzymamy parę liczb w 70° i t. d. aż do temperatury 86° .

„Rozpatrzmy, co się dzieć będzie w tej temperaturze. Dopóki gęstość układu jest mniejsza, niż 0,169, mieszanina znajduje się w stanie pary jednorodnej. Skoro gęstość osiągnie wartość wskazaną, zjawi się kropelka cieczy: para stanie się nasyconą. W miarę zmniejszania objętości, ilość pynu wzrasta, ale ani w pobliżu gęstości 0,451, ani nawet w razie, jeżeli gęstość będzie jeszcze większa, ciecz nie wypełni całkowicie wnętrza rurki. W chwili, kiedy gęstość stanie się równą 0,451, zawartość rurki staje się nagle zupełnie jednorodną.

„Temperatura 86° jest to temperatura krytyczna. Gęstość 0,451 jest to gęstość krytyczna, odpowiadające jej ciśnienie jest to ciśnienie krytyczne,

„Zbadajmy obecnie zjawiska, występujące w temperaturze wyższej, np. w 88° . Dopóki gęstość układu jest mniejsza, niż 0,181, mieszanina znajduje się w stanie pary nienasyconej. Skoro gęstość osiągnie wartość 0,181, zjawi się kropelka cieczy; para staje się nasyconą. Jeśli w dalszym ciągu będziemy zmniejszali objętość układu, ilość cieczy będzie początkowo stale wzrastała. Następnie jednak ilość cieczy osiągnie maximum, pocznie się raptownie zmniejszać, tworząc wreszcie, skoro gęstość osiągnie wartość 0,436, zaledwie kropkę. Jeśli objętość w dalszym ciągu będzie się zmniejszała, układ pozostanie stale w stanie jednorodnym.

„W temperaturze 88° wskazana mieszanina nigdy nie staje się zupełnie ciekłą. Mieszanina ta nie posiada więc wcale gęstości w stanie ciekłym. Natomiast posiada ona dwie gęstości, odpowiadające stanowi pary nasyconej.

„W temperaturze $89,6^{\circ}$ i $91,4^{\circ}$ zauważymy podobne zjawiska.

„W temperaturze $92,8^{\circ}$ kropka cieczy ukaże się, skoro gęstość stanie się równą 0,270 i zniknie skoro tylko gęstość przekroczy tę granicę. Temperatura $92,8^{\circ}$ stanowi temperaturę najwyższą skraplania pary danego składu“.

Skraplanie w temperaturze niższej od krytycznej nazwiemy „skraplaniem normalnem“. Skraplanie w temperaturze krytycznej nazwiemy „skraplaniem krytycznem“. Wreszcie skraplanie w temperaturze wyższej, niż krytyczna, nazwiemy „skraplaniem odwrotnem“. Cecha charakterystyczna i nader uderzająca tego ostatniego zjawiska przejawia się w tem, że para skrapla się w miarę zwiększania ciśnienia (zmniejszania objętości) a ciecz paruje podczas zmniejszania ciśnienia (zwiększania objętości).

Wreszcie wprowadzić możemy do rys. 4 styczną GH i równoległą DF przez punkt krytyczny K . Otrzymamy wówczas siedm części, posiadających odrębne znaczenie fizyczne. Dziedzina $ODEA$ przedstawi dziedzinę istnienia pary nienasyconej; $AEKC$ —dziedzinę mieszanin niejednorodnych cieczy i pary; $CKFX$ —dziedzinę cieczy; $DGBE$ a także $HBKF$ są to znów dziedziny pary nienasyconej; w dziedzinie EBK odbywa się skraplanie odwrotne, skutkiem czego otrzymamy znów niejednorodne mieszaniny pary z cieczą; wresz-



cie przestrzeń, zawarta ponad prostą GH —to dziedzina gazów trwałych, nieulegających skraplaniu.

Streszczając wyniki powyższych badań, możemy stwierdzić, że w mieszaninach gazów (lub cieczy) najwyższa temperatura wrzenia cieczy określonego składu nie jest jednocześnie najwyższą temperaturą skraplania pary tego samego składu. W danym przypadku pierwsza stanowi temperaturę krytyczną, druga zaś najwyższą temperaturę skraplania, odpowiadającą wierzchołkowi krzywej B . Ale możliwy jest też przypadek odwrotny.

Przypadek ten przedstawiony jest na rys. 5. Tutaj punkt krytyczny K , leży po lewej stronie krzywej ABC . Jeżeli w układzie, odpowiadającym temu warunkowi będziemy stopniowo zmniejszali gęstość (zmniejszając ciśnienie) w temperaturze wyższej od krytycznej, zauważymy zjawisko następujące. Skoro trafimy na krzywą BC , pojawi się pęcherzyk pary. W miarę dalszego zmniejszania ciśnienia ilość pary będzie się zwiększała, ilość cieczy zaś będzie się zmniejszała. Wreszcie ilość pary osiągnie maksimum i podczas dalszego zmniejszania ciśnienia zacznie się zmniejszać. Wreszcie, skoro trafimy na krzywą KB , para zniknie i otrzymamy znów ciecz jednorodną. W tym przypadku więc punkt krytyczny K stanowi najwyższą temperaturę skraplania pary, a punkt najwyższy B —temperaturę najwyższą wrzenia cieczy.

Dla odróżnienia nazywać będziemy ten przypadek—za przykładem Kuenena, odwrotnem skraplaniem rodzaju drugiego.

Dokładne uprzytomnienie sobie zjawisk „odwrotnego skraplania“ jest niezbędne do zrozumienia zjawisk krytycznych w roztworach ciał nielotnych.

Przygotujmy roztwór jakiegokolwiek ciała nielotnego (soli) w rozpuszczalniku lotnym i zatopiwszy ten roztwór w rurce szklanej, zbadajmy co nastąpi, jeśli z nim powtórzymy doświadczenie Cagniarda de la Toura. Zdawałoby się, że w chwili, w której przekroczymy punkt krytyczny i przeprowadzimy rozpuszczalnik w stan gazowy, rozpuszczone ciało powinno się osadzić, ponieważ na zasadzie naszych poglądów zwykłych gazy nie są w stanie rozpuszczać ciał nielotnych. Okazuje się jednak, że ograniczenie to dotyczy jedynie gazów, znajdujących się pod ciśnieniem zwykłym.

Że roztwory mogą istnieć w temperaturach wyższych od krytycznej, dowiedli już Hannay i Hogarth w r. 1879.

W istocie w roztworach występują zjawiska krytyczne w sposób podobny, jak w cieczach czystych.

Jeżeli stosunek wypełnienia rurki, napełnionej roztworem, równa się gęstości krytycznej danego roztworu, wówczas podczas ogrzewania granica pomiędzy cieczą a parą znika w ściśle określonej temperaturze pośrodku rurki. W pobliżu temperatury krytycznej uważamy obłok i opalescencję, zjawiska charakterystyczne dla zjawisk krytycznych w ogólności. Jeżeli roztwór



jest zabarwiony, to barwa zachowuje się w zupełności nawet w temperaturach znacznie wyższych niż krytyczna.

Jeżeli stosunek wypełnienia rurki jest większy od krytycznego, wówczas granica cieczy znika w końcu górnym rurki (punkt „wrzenia“); jeśli jest on mniejszy od krytycznego, granica znika w dolnym końcu rurki (punkt „rosy“), zupełnie tak samo, jak to zachodzi w cieczach czystych.

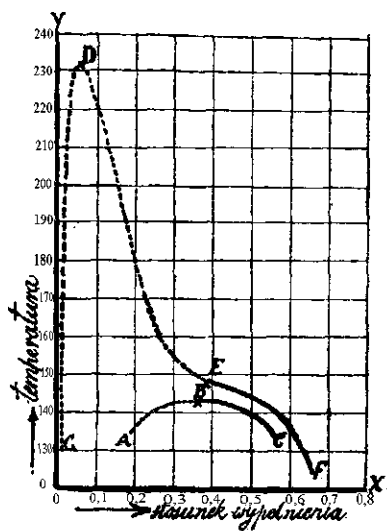
Ale wpływ stosunku wypełnienia na temperaturę, w której znika granica pomiędzy cieczą a parą, jest zgoła odmienny od tego, który opisaliśmy poprzednio. Dla przykładu przytoczę szereg liczb, otrzymanych przeze mnie podczas ogrzewania roztworu fenantrenu w chlorku metylu w rurkach zatopionych.

Jeżeli w układzie współrzędnych wymierzmy stosunek wypełnienia wzdłuż prostej OX , a wzdłuż prostej OY temperaturę krytyczną, wówczas otrzymamy krzywą DEF , na której punkt krytyczny odpowiada punktowi E . Dla porównania przytoczymy krzywą ABC z rys. 3, odnoszącą się do czystego chlorku metylu. Łatwo zauważyć, że „właściwa“ temperatura krytyczna nie jest najwyższą, jak w przypadku cieczy czystej. Przeciwnie, temperatura wzrasta stale w miarę zmniejszania stosunku wypełnienia rurek i osiąga największość w stosunku wypełnienia znacznie mniejszym od krytycznego (w punkcie D).

Dość rzucić okiem na rys. 4, aby się przekonać, że to zachowanie się roztworów pozostaje w zupełnej zgodzie z ogólną teorią skraplania mieszanin gazowych. Krzywa DEF jest podobna do krzywej ABC rysunku 4. W obu przypadkach punkt krytyczny leży po prawej stronie krzywej i poniżej wierzchołka krzywej. W obu przypadkach musimy przeto obserwować zjawiska skraplania odwrotnego. Dalsze doświadczenia stwierdzą, o ile słusznem było to przypuszczenie.

Ale zasadnicza własność punktu krytycznego ciał czystych postaje zachowana i w roztworach. Jest to niezależność temperatury od gęstości w bezpośrednim pobliżu temperatury krytycznej. Punkt krytyczny K nie leży u wierzchołka krzywej, lecz w punkcie zwrotnym (tabl. str. 186), w obu przypadkach jednakże styczna przeprowadzona do krzywej w punkcie krytycznym jest równoległa do osi OX .

Wynik ogólny tego rozdziału możemy więc zawrzeć w twierdzeniu, że punkt krytyczny w razie rozpuszczenia ciała obcego przechodzi z największości do punktu zwrotnego.



Rys. 7.



Roztwór fenantrenu w chlorku metylu, zawierający
1,6 części fenantrenu na 100 cz. roztworu.

	Stosunek wypełnienia	Temperatura krytyczna	
↓	0,126	209,0°	punkty rosy
↓	0,203	186,3°	
↓	0,273	158,4°	
↓	0,311	154,6°	
↓	0,364	149,9°	
←	0,386	149,0°	punkt krytyczny
↑	0,401	148,3°	punkty wrzenia
↑	0,428	147,7°	
↑	0,463	146,5°	
↑	0,638	125,2°	
↑	0,677	111,9°	

Zbadawszy w ten sposób jakościowo zachowanie się roztworów w temperaturze krytycznej i w jej pobliżu, zajmijmy się z kolei zbadaniem stosunków ilościowych pomiędzy wielkościami krytycznymi a składem roztworów. I w tej materii badania mieszanin ciał lotnych poprzedziły zbadanie roztworów.

W r. 1882 dwaj uczeni, Straus i Br. Pawlewski, uzasadnili niezależnie od siebie następujący stosunek pomiędzy temperaturą krytyczną mieszanin ciał lotnych a temperaturami krytycznymi ich składników. „Jeżeli n oznacza wagowy % składnika jednego, wtedy $(100-n)$ oznacza procent drugiego i wzór temperatury krytycznej mieszaniny (T_m) przyjmie postać:

$$T_m = \frac{nT_1 + (100-n)T_2}{100}$$

Stosunek ten, kilkakrotnie sprawdzany przez rozmaitych autorów, zwykle z dodatnim wynikiem, otrzymał prawo obywatelstwa pod nazwą „prawa Strausa i Pawlewskiego“, aż w r. 1897 Kuenen odkrył mieszaniny, wykazujące najmniejszość temperatury krytycznej, a więc takie, których temperatura krytyczna znajdowała się poniżej temperatury krytycznej obu składników.

Nietrudno domysleć się, że przyczyna pozornej zgodności wzoru powyższego z doświadczeniami polegała na niedokładności tych ostatnich; ta zaś spowodowana była przeważnie przez nieuwzględnienie wpływu stosunku wypełnienia rurek i przez niemieszanie ich zawartości.

W istocie, doświadczenia wykonane przeze mnie wspólnie z p. Zoppi ¹⁾

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. r. 1906 (w druku).



nad mieszaninami spirytusu metylowego i eteru dowiodły, że i w tych przypadkach, kiedy uprzedni badacze stwierdzili zgodność zupełną z prawem Strausa i Pawlewskiego, istnieją nader wybitne odstępstwa od prawa.

Mieszanina eteru i alkoholu metylowego.

Stosunek procentowy	Temperatura krytyczna
0% alkoholu metylowego	194,4°
4,9%	193,9°
7,2%	194,4°
19,3%	197,9°
49,7%	212,9°
81,8%	230,5°
100%	240,2°

Podczas kiedy np. Schmidt doszedł do wyniku, że mieszaniny spirytusu metylowego z eterem stosują się do podanego powyżej wzoru, przytoczone tu liczby dowodzą, że dodanie 5% alkoholu do eteru obniża temperaturę krytyczną ostatniego, że więc mieszaniny te—wbrew prawu Strausa i Pawlewskiego, wykazują najmniejszość temperatur krytycznych.

Z przytoczonego we wzmiankowanej pracy zestawienia wszystkich dokonanych przez rozmaitych badaczy pomiarów nad 34 mieszaninami wynikło, że w 14 przypadkach prawo Strausa i Pawlewskiego stosuje się w przybliżeniu, w pozostałych zaś występują odstępstwa, uwydatniające się zarówno w dodatnim, jak i w odjemnym kierunku.

A więc prawo to musimy uważać jedynie za regułę, stosującą się tylko do niektórych mieszanin i w pewnych granicach przybliżenia.

Znacznie prostsze stosunki występują w roztworach ciał nielotnych lub — ściślej mówiąc — trudno lotnych. Zbadanie zależności temperatury krytycznych tych roztworów od ich stężenia, od charakteru rozpuszczonego ciała zarówno jak i rozpuszczalnika stanowi przedmiot ogłoszonej przeze mnie w r. 1903 rozprawy.¹⁾ Poniżej przytoczę najogólniejsze wyniki tych badań.

Jeżeli przez x oznaczmy skład procentowy roztworu, czyli ilość ciała rozpuszczonego w 100 częściach wagowych rozpuszczalnika, przez Δ — podwyższenie temperatury krytycznej albo różnicę temperatur krytycznych rozpuszczalnika (ϑ_0) i roztworu (ϑ), preszcie przez m i M — ciężary cząsteczkowe ciała rozpuszczonego i rozpuszczalnika, — otrzymamy dla podwyższenia temperatury krytycznej, Δ , wzór zupełnie podobny do praw, odkrytych przez Raoult'a a stosujących się do podwyższenia temperatury wrzenia, obniżenia temperatury zamarzania i prężności pary:

¹⁾ Kriticzeskaja temperatura rostworow. Petersburg 1093.



$$\vartheta - \vartheta_0 = \Delta = K_1 \frac{XM}{100m} \dots \dots \dots (1) \text{ czyli, że}$$

Podwyższenie temperatury krytycznej jest proporcjonalne do stosunku ilości cząsteczek rozpuszczonego ciała i rozpuszczalnika. Wielkość K_1 nazwiemy „podwyższeniem cząsteczkowym temperatury krytycznej“ i przytoczymy w poniższej tabliczce niektóre liczby, uwidoczniające zależność tej wielkości od charakteru rozpuszczonej substancji i rozpuszczalnika.

Substancja rozpuszczona		Rozpuszczalnik			
	temperatura wrzenia	amoniak	chlorek metylu	dwutlenek siarki	eter etylowy
naftalin	217°	670	—	625	413
fenantren.	340°	1180	1400	1140	803
trójfenylometan . .	359°	1620	1820	1450	1050
rezorcyna.	280°	1870 (?)	938	1020	625
benzyl.	?	2300 (?)	1560	1240	837
dwufenyliak	310°	1360	1260	1210	724

Przedewszystkiem uderza nas wielkość przytoczonych tu liczb: podwyższenie cząsteczkowe temperatury krytycznej jest prawie 100 razy większe niż podwyższenie cząsteczkowe temperatury wrzenia. Dalej okazuje się, że wielkość K_1 zależy od lotności ciała rozpuszczonego. Im mniej lotnem jest to ostatnie, tem bardziej podwyższa ono temperaturę krytyczną. Z wielu względów jednak wydaje się prawdopodobnem, że w roztworach ciał nielotnych stała K_1 nie zależy od charakteru ciała rozpuszczonego, podobnie jak to zostało stwierdzone względem temperatur wrzenia roztworów.

Wreszcie sam rozpuszczalnik nie pozostaje bez wpływu na wielkość podwyższenia temperatury krytycznej. Uogólniając prawa, dotyczące temperatur wrzenia roztworów, van't Hoff wyprowadził wzór przybliżony:

$$K_1 = 0,03 T$$

podług którego podwyższenie cząsteczkowe temperatury krytycznej ma być proporcjonalnem do temperatury krytycznej rozpuszczalnika. Wywody te nie są jednakże ścisłe.

Ścisła teoria zjawisk krytycznych w roztworach, oparta na termodynamice, prócz danych dotyczących temperatur i gęstości, wymaga przedewszystkiem znajomości ciśnień krytycznych. Kwestya ciśnień, dotąd zupełnie nie uwzględniona, stanowi przedmiot dalszych badań, podjętych przeze mnie ostatniemi czasy wspólnie z p. Pakalneetem. ¹⁾

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 1906 (w druku).



W rozważaniu zależności, istniejącej pomiędzy ciśnieniem a temperaturą znów musimy przede wszystkim zwrócić uwagę na zasadniczą różnicę pomiędzy układami jednoskładowymi, t. j. substancjami czystymi, a dwuskładowymi, czyli mieszaninami.

Zbadajmy zjawiska równowagi pomiędzy cieczą a jej parą w stałej temperaturze, posługując się np. przyrządem, przedstawionym na rys. 6 na str. 182. Do doświadczeń użyjmy czystego dwutlenku węgla, którego zachowanie się w pobliżu punktu krytycznego poznaliśmy już poprzednio. Prężności pary tego ciała zostały oznaczone bardzo dokładnie przez Amagata. Otrzymane przezeń dane zawiera następująca tabliczka.

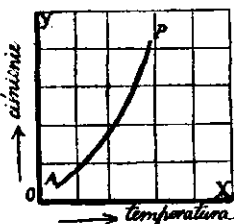
Temperatura	Ciśnienie nasyconej pary CO_2
0°	34,3 atmosfer
10°	44,2
20°	56,3
25°	63,3
30°	70,7
$31,35^\circ$ (krytyczna)	72,9 (krytyczne)

Pracując np. w temp. 0° i pod ciśn. mniejszem, niż 72,9 atmosfer, będziemy zatem mieć do czynienia z parą dwutlenku węgla. Skoro zwiększymy ciśnienie, otrzymamy punkt rosy: w tym punkcie ukaże się pierwsza kropla cieczy. Jeśli w dalszym ciągu będziemy zmniejszali objętość układu, to przekonamy się, że ciśnienie pozostanie niezmiennem dopóty, dopóki ostatni pęcherzyk pary nie zostanie skroplony, czyli do punktu „wrzenia”. Dalsze zmniejszanie objętości wywoła gwałtowne zwiększenie się ciśnienia wskutek bardzo niewielkiej ścisłości płynów. Podobny wynik otrzymamy w temperaturze 10° , przyczem skroplenie nastąpi pod ciśnieniem 44,2 atm. i w temperaturach wyższych, aż do krytycznej. W tym ostatnim przypadku zauważymy zamiast zwykłego skroplenia znane zjawisko krytyczne; zauważone w tym razie ciśnienie możemy więc nazwać krytycznem.

Jeżeli w układzie współrzędnych wymierzimy wzdłuż osi OY przytoczone tu ciśnienia, a wzdłuż osi OX —temperatury to otrzymamy szereg punktów, leżących na krzywej AP , zwanej krzywą prężności pary. Najwyższy punkt krzywej P — to punkt krytyczny (rys. 8).

A więc cechą charakterystyczną absolutnie czystych cieczy stanowi to, że w stałej temperaturze skraplanie odbywa się pod stałym ciśnieniem i że punkt krytyczny leży u wierzchołka krzywej prężności pary.

Inaczej zachowują się mieszaniny. Weźmy znów dla przykładu mieszaninę dwutlenku węgla i dwutlenku siarki, zbadaną przez Caubeta.



Rys. 8.

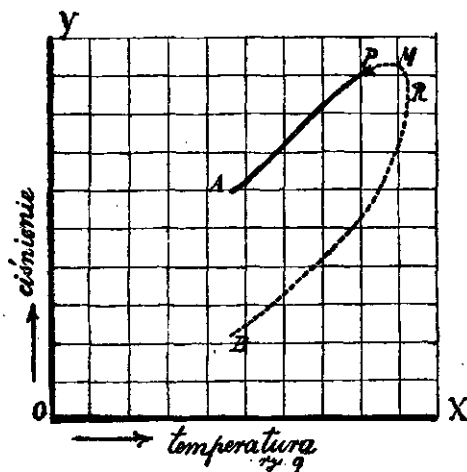


Mieszanina 0,621 części obj. dwutlenku węgla
i 0,379 części obj. dwutlenku siarki.

Temperatura	Punkt rosy		Punkt wrzenia	
46,2°	21,8 atm.		59,6 atm.	} skraplanie normalne
56,8°	30,2		68,9	
70,4°	41,6		82,2	
78,4°	49,6		89,5	
83,0°	57,2		92,0	
86,0° (kryt.).	63,5		93,0 (kryt.).	punkt krytyczny
88,0°	63,4	93,4	—	} skrapla- nie odwrotne
91,4°	75,1	92,1	—	
92,8°	93,4	93,4	—	

Jeżeli więc będziemy stopniowo zwiększali ciśnienie w mieszaninie obu tych gazów w temperaturze 46,2°, to zauważymy punkt rosy pod ciśnieniem 21,8. Podczas dalszego zmniejszania objętości ilość cieczy będzie wzrastała, natomiast ilość pary wciąż zmniejszać się będzie. Ale jednocześnie będzie ulegał zmianie i skład obu faz. Dwutlenek siarki, jako mniej lotny, będzie przeważał w fazie ciekłej. W miarę zmniejszania objętości stosunek dwutlenku węgla do dwutlenku siarki w fazie gazowej będzie wzrastał i jednocześnie wzrastać będzie ciśnienie. Wreszcie pod ciśnieniem 59,6 atmosfer para zostanie całkowicie skroplona.

W ten sposób otrzymamy w każdej temperaturze dwa ciśnienia: pierwsze odpowiadać będzie początkowi skroplenia, drugie zaś—jego końcowi. Wymierzając znów ciśnienia wzdłuż osi OY , a wzdłuż osi OX —temperatury, otrzymamy dla każdej temperatury dwa punkty; łącząc te punkty ze sobą otrzymamy wstęgę $APMRB$, składającą się z dwu krzywych: z krzywej wrzenia AP i z krzywej rosy $PMRB$ (rys. 9). Punkt krytyczny nie leży u wierzchołka wstęgi, lecz w punkcie P , u zbiegu obu krzywych. Powyżej punktu



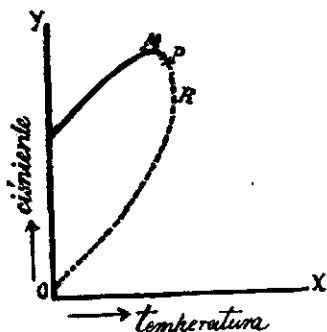
Rys. 9.

P zauważymy zjawiska odwrotnego skraplania, a więc parowanie cieczy podczas zwiększania ciśnienia lub zmniejszania temperatury i skraplanie pary podczas zmniejszania ciśnienia lub podwyższania temperatury. Na zasadzie opisu tych zjawisk, podanego na str. 183, przekonamy się, że w tym razie mieć będziemy do czynienia z odwrotnym skraplaniem pierwszego rodzaju.

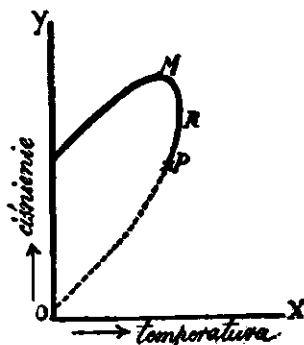


A więc cechą charakterystyczną mieszanin stanowi to, że skraplanie w temperaturze stałej odbywa się pod zmiennem ciśnieniem i że punkt krytyczny nie stanowi większości na krzywej skraplania i wrzenia.

Oprócz punktu krytycznego P krzywa APB wykazuje dwa inne punkty charakterystyczne: punkt największości ciśnienia M i punkt największości



Rys. 10.



Rys. 11.

temperatury R . W danym wypadku punkt krytyczny P leży po lewej stronie punktu M . Na rys. 10 i 11 przedstawione są dwa inne wypadki, w których punkt P znajduje się pomiędzy M i R , albo też poniżej punktu R . W tym ostatnim wypadku otrzymamy odwrotne skraplanie drugiego rodzaju, podczas kiedy w wypadku MPR zauważymy odwrotne skraplanie pierwszego rodzaju w stałej temperaturze oraz skraplanie odwrotne drugiego rodzaju pod stałym ciśnieniem. Zjawiska te czytelnik z łatwością potrafi odcyfrować z rysunków na zasadzie analogii ze zjawiskami powyżej opisanymi.

(Dok. nast.).

Modyfikacja kolby Corleisa.

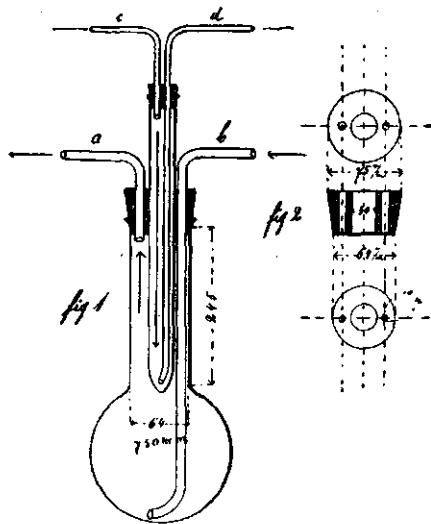
Kolby Corleisa używane obecnie do oznaczenia zawartości C w żelazie, stali i surowcu, a także do oznaczeń S mają tę dodatnią stronę, że ilość płynu, z powodu znacznej powierzchni chłodnicy, pomieszczonej w środku kolby, pozostaje ta sama, pomimo dość długotrwałego gotowania; jednym słowem kondensacja pary wodnej, gdyż w tych oznaczeniach tylko o niej może być mowa, jest zupełna. Para, unosząc kwas (w razie oznaczenia C — H_2SO_4 i Cr_2O_3 , a w razie S — H_2SO_4 i HCl) kondensuje się, spływa po chłodnicy z powrotem do kolby, a tem samem nie wywiera wpływu na dokładność oznaczenia, co zwłaszcza dla oznaczenia siarki byłoby ważne, gdyż wtedy utworzony w zlewce siarczek kadmu CdS mógłby się częściowo rozpuścić.

Zła strona tych kolb jest ta, że: 1) są stosunkowo bardzo drogie, 2) oddzielne części są wtapiane i bardzo często na spoju pękają i 3) mając dużo wystających części, łatwo łamią się podczas mycia i wycierania.

Zwracając uwagę na te wszystkie braki zmodyfikowałem te kolby w ten sposób, że do kolby fig. 1, o długości szyi 245 mm, jej średnicy 64 mm i objętości kuli 740 cm^3 dopasowałem korek gumowy fig. 2 o 3-ach otworach: jeden w środku dla



chłodnicy, o średnicy 30 mm i 2 po bokach o średnicy 8—10 mm dla rurek szklanych, jednej *a* do odprowadzania wydzielających się gazów, i drugiej *b*, której koniec dochodzi prawie do dna kolby i jest zagięty (jak na rysunku). Druga rurka, t. j. *b* ma na celu utrzymanie równowagi ciśnienia w kolbie i służy do przedmuchania, t. j. przepłukania z resztek H_2S lub CO_2 kolby jakim gazem obojętnym. Do środkowego otworu w korku wkładamy chłodnicę po stłuczonym aparacie kupnym, albo też zrobioną z rurki odpowiedniej średnicy i grubości ścianek, zatapiając ją na jednym końcu i wyciągając w stożek, do stożka wtopić można drucik platynowy zwinięty w płaską spiralę, na którą kładzie się badany na S lub C materiał. Po wstawieniu do kolby, lekko wstrząsamy nią i wprowadzamy próbę do kwasu. Do drugiego końca dopasowujemy koreczek gumowy o 2-u otworach; jeden dla rurki *c*, wprowadzającej wodę, a drugi dla rurki *d*, dochodzącej prawie do dna stożka. Płyny wlewamy i wylewamy przez szyję kolby, wyjmując korek razem z chłodnicą i rurkami.



Kolb takich używam już przeszło rok, zupełnie je wypróbowałem i mogę je polecić kolegom.

Władysław Miernik.

Dział patentowy.

PATENTY ZAGRANICZNE.

Cementowanie i hartowanie przedmiotów z żelaza i miękkiej stali.

W czerwonym żarze poddajemy przedmioty działaniu roztworów mrówczanów, np. mrówczanu amonu. Okazało się, że nasycanie węglem jest jednostajne i silne, płaszczyzny przedmiotów hartowanych są najzupełniej gładkie i czynią zbytecznem używanie proszków do pokrywania.

(P. niem. 167 034, 23/VI 04. Reinigera).

B. M.

Otrzymywanie karmelu z węglowodanów.

Karmel, używany przeważnie do barwienia środków spożywczych, otrzymywany jest w następujący sposób: Topimy glukozę i t. p. ciała, mieszając bez przerwy w odpowiedniej panwi, ogrzewanej węzownicami parowymi lub kociołkami parowymi i wypuszczamy stopioną masę do poziomego naczynia o kształcie podłużno-owalnym, zaopatrzonego w krany. W naczyniu tem masa zostaje poruszana za pomocą mieszadła i zmieszana z amoniakiem lub roztworem amoniaku. Po dokonaniu tej operacji cała ta masa zostaje ogrzana zapomocą pary do 80—90° C. aż do ukończenia gotowania. Cała ta operacja odbywa się pod zwykłym ciśnieniem i daje karmel o lepszym zabarwieniu i wartości ekstrakcyjnej, niż zwykły karmel. Jest on również pozbawiony zapachu. Stosowany tu wolny od arsenu amoniak otrzymywany jest przez ogrzewanie roztworu amoniaku w oddzielnym niewielkim naczyniu.

(P. ang. 20 166, 19/IX 04. C. H. K. Gonville, I. W. Jarvis).

B. M.



Sposób oczyszczania kwasu solnego, zawierającego arsen.

Treść patentu polega na działaniu związków wanadylu na zanieczyszczony kwas solny.

Gdy do zawierającego arsen kwasu solnego dodamy niebieskiego roztworu dwutlenku wanadu (V_2O_5) w kwasie solnym lub siarczanym, opada niezwłocznie arsen metaliczny, o ile operację dokonywamy na gorąco. Metal ten, w zależności od stężenia osiada niezwłocznie na dno naczynia w postaci wielkich kłaczek lub w postaci drobnego pyłku i daje się z łatwością odsączyć. Niebieska barwa V_2O_5 przechodzi w zieloną V_2O_3 . W technice wykonywamy ten proces w ten sposób, że kwas solny gazowy, idący wprost z pieców lub brytwann, przechodzi przez naczynia gliniane, zawierające roztwór dwutlenku wanadu w kwasie solnym i przepuszczany jest przez przegrody sitowe, w celu możliwie dokładnego zetknięcia się gazów. Obok oczyszczenia od arsenu uwalniamy kwas solny od innych zanieczyszczeń, jak chloru, tlenku żelazowego i t. p. Gdy V_2O_5 przestaje działać, ulega on sączeniu, w celu usunięcia arsenu i regeneracji zapomocą elektrolizy.

(P. niem. 164 355, 15/IV 04. Meister, Lucius, Bruning).

B. M.

Sposób otrzymywania siarczaou nadmanganowego.

Treść patentu. Siarczan nadmanganowy otrzymywany jest w ten sposób, że:

1) mangan, stopy manganu, sole manganowe lub manganawe ulegają utlenieniu drogą elektrolityczną lub zapomocą utleniaczy wolnych od manganu, lub też

2) przez działanie zapomocą wolnych od manganu środków odtleniających na nadmanganiany w obecności kwasu siarczanego, lub

3) przez działanie wspomnianych w punktach 1 i 2 materiałów na siebie w obecności kwasu siarczanego, mającego nie mniej jak 40—60° Bé. Koniec reakcji rozpoznać można w ten sposób, że czarno-brunatna barwa masy nie wzmacnia się więcej i następuje całkowita rozpuszczalność w kwasie siarczanym 40° Bé.

Przykład. W 3000 części objętościowych = 4330 części wagowych kwasu siarczanego o 45° Bé, rozpuszczamy na gorąco 400 części zmielonego $MnSO_4 + 4H_2O$. Roztwór wlewamy do celki z dyfrazgą z masy Paholla i utleniamy zapomocą anody z ołowiu, dobrze mieszając, w temp. 50—60°. Jako katody używamy ołowiu w kwasie siarczanym o 45° Bé. Gęstość prądu na anodzie wynosi 5—16 amperów na centymetr kwadratowy. Elektrolizujemy z początku zapomocą prądu o wyższym napięciu, aby przejść następnie do niższego aż do rozpoczęcia się silnego wydzielania się tlenu. Otrzymujemy roztwór zabarwiony na ciemno-brunatno, z którego wydzielają się niewielkie ilości siarczanu ołowiu i siarczanu manganowego.

Sinrczan nadmanganowy jest trwały tylko w obecności kwasu siarczanego 40—60° Bé. W kwasie, mającym 40° Bé., rozpuszcza się koło 15%, w kwasie zaś 55° Bé. 4—5% tej soli. Roztwór ten może być rozgrzewany bez widocznego rozkładu do 60—80°. Przez dłuższe gotowanie wydziela się stopniowo tlen i czerwony siarczan manganowy. Gdy wlewamy do wody, otrzymujemy z początku brunatny roztwór, następnie roztwór traci przejrzystość i opada kłaczki wodzian nadtlenu manganowego. Przez wlewanie roztworu do mocniejszego kwasu siarczanego, np. 60° Bé. lub do dymiącego kwasu siarczanego siarczan nadmanganowy rozpada się na siarczan manganowy i tlen.

(P. niem. 163 813, 14/VII 03. Radeńska fabr. anil. i sody).

B. M.

Sposób nieprzerwanej frakcyonowanej destylacji ropy.

Treść patentu: 1) Sposób nieprzerwanej frakcyonowanej destylacji ropy w kilku aparatach kolumnowych o coraz wyższej temperaturze charakteryzuje się przez to, że ropa ulega częściowemu wyparowaniu w każdej z kolumn destylacyjnych i cał-



kowitemu zgęszczeniu. Oddestylowane oddzielnie frakcje sprowadzane są na poszczególne płytki, położone jedna nad drugą, należące do składu każdego z aparatów, i tu są zagotowywane ponownie przez podnoszącą się do góry nie zgęszczoną jeszcze parę i mogą być otrzymywane z poszczególnych pięter w postaci płynów. Poszczególne kolumny połączone są ze sobą w ten sposób, że para cięższych produktów służy za opał lżejszych frakcji i destyluje, frakcyonuje je i daje możność otrzymywania wielu frakcji o jednolitym składzie.

2) Sposób scharakteryzowany w punkcie pierwszym daje możność gotowania trudno lotnych produktów pod ciśnieniem, w celu otrzymania służących do ogrzewania ostatniej kolumny, zawierającej parę ciężkich olejów palnych.

Sposób ten ma dawać możność osiągnięcia całkowitego rozkładu ropy na wszelkie rodzaje składników, co nie daje się osiągnąć zapomocą metod używanych dotychczas. Patent podaje bardzo obszerny opis aparatów i szczegółów wykonania.

(P. niem. 163 385, 15/VI 02. Emil A. Barbet, Paryż).

B. M.

Przegląd literatury chemicznej.

O pewnych własnościach wapnia elektrolitycznego.

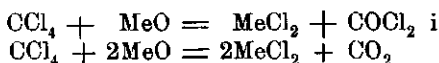
L. Doermer, badając wapń elektrolityczny, zauważył, że za każdym uderzeniem młotkiem metalu, leżącego na kowadle, następował wybuch, powodujący huk i błysk światła; jednocześnie cząsteczki wapnia, rozpalone i palące się, rozlatywały się wokół. Wybuch był znacznie słabszy, lub też zupełnie nie następował, jeżeli młotek i kowadło były starannie oczyszczone ze rdzy. Ponieważ jednak wybuch był w każdym razie zbyt silny, aby twierdzić, że pochodzi on z gwałtownego odtlenienia rdzy, więc autor starał się zbadać istotę rzeczy dokładniej. Idąc za radą van t'Hoffa i Cohena, Doermer ogrzewał wapń poniżej temperatury, w której metal rozpala się do czerwoności, i zbierał wydzielające się gazy. Okazało się, że z 50 cm³ wapnia, posiadającego postać niewielkich ziarneczek, wydzielilo się 25 cm³ wodoru. W nieco niższej temperaturze metal pochłania powrotnie tę samą ilość gazu. Zdaje się, że mamy tu do czynienia z okluzją gazu przez metal i jednocześnie z chemicznym wiązaniem się wapnia z wodorem. Jednocześnie Doermer uczynił drugie dość ciekawe spostrzeżenie. Jeżeli zapalimy kupkę wapnia metalicznego, to masa rozrzuca się do białości i spala na tlenek wapnia, czasami jednak żar rozchodzi się stopniowo wokół miejsca, gdzie rozpoczęło się palenie, wapń rozpala się, lecz nie utlenia, z wyjątkiem tylko zewnętrznej warstwy powierzchniowej. Jeżeli rozżarzemy w ten sposób wapń w tygielku i zgnieciemy rozmiękczony metal żelaznym szpatlem, to zachodzi wydzielanie się gazów palnych, a po ostygnięciu otrzymuje się kawałek metalu o powierzchni błyszczącej, która zachowuje się znacznie odporniej na działanie wody i powietrza, niż to widzimy na kawałkach wapnia elektrolitycznego, dostarczonego przez fabryki. Oprócz tego stopiony w ten sposób wapń ma budowę wyraźnie krystaliczną i jest kruchy w przeciwieństwie do wapnia elektrolitycznego, odznaczającego się ciągliwością.

(Ber. 39, 211, 1906).

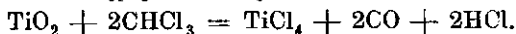
Fr. Zn.

Otrzymywanie czterochlorku tytanu i cyny.

Przez działanie czterochlorku węgla na niektóre rozżarzone tlenki zachodzą następujące reakcje:



W ten sposób, używając tlenku tytanu, można otrzymać czterochlorek tytanu. Zamiast czterochlorku węgla zastosowano chloroform, powodując się częściowo chęcią wytworzenia nieznanego dotychczas chloroformu tytanowego. Związku tego wprawdzie nie otrzymano, lecz sposób ten okazał się nadzwyczaj dogodnym w celu preparowania czterochlorku tytanu. Jeżeli przez rozżarzony tlenek tytanu przepuścimy parę chloroformu, to zachodzi następująca reakcja:



Oprócz tych głównych produktów reakcyi zauważono jeszcze tworzenie się wodoru tytanu, dwutlenku węgla, fosgenu, sześciochlorku benzolu, wreszcie niższych chlorków tytanu.

W zupełnie analogiczny sposób można otrzymać czterochlorek cyny; czterochlorek krzemu, wszakże nie powstaje w warunkach powyższych.

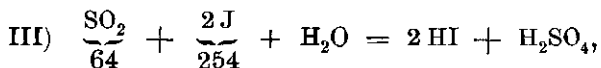
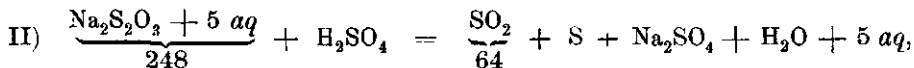
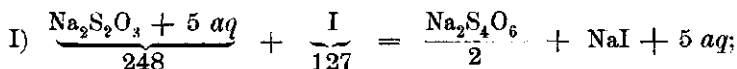
(C. Renz. Ber. **39**, 249, 1906).

Fr. Zn.

O tiosiarczanie sodu.

W celu zbadania czystości tiosiarczany sodu używany jest sposób mianowania roztworu tej soli jodem bez zwracania uwagi na to, że domieszka siarczynu sodu, działającego również na jod, wykaże zbyt wysoką zawartość tiosiarczany. Ponieważ tiosiarczan sodu, rozłożony kwasem siarczanym, zużytkuje dwa razy większą ilość jodu, niż wprost mianowany jodem, siarczyn zaś tak w jednym, jak i w drugim razie wymaga jednej i tej samej ilości jodu, przeto z różnicy użytych do mianowania cent. sześć. jodu wnioskować można o zawartości tiosiarczany.

Przyjmując następujące równania za podstawę obliczeń swoich,



G. Hübener podaje następujący sposób oznaczania siarczynu w tiosiarczanie sodu.

Dokładnie odmierzamy ilość cent. sześć. roztworu tiosiarczany sodu o wiadomej zawartości $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ mianujemy jodem, a następnie taką samą ilość badanego płynu wlewamy do kolbki i po wypędzeniu z niej powietrza zapomocą dwutlenku węgla dodajemy wystarczającą ilość rozcieńczonego kwasu siarczanego; wydzielający się dwutlenek siarki przepuszcza się przez dwie dobrze studzone płóeczki, zawierające mianowany roztwór jodu. Gdy reakcja w kolbce słabnie, wówczas zawartość kolbki ogrzewa się początkowo na małym płomieniu, wreszcie doprowadza do wrzenia w celu wypędzenia resztek SO_2 , a następnie ostudza przez stopniowe zmniejszanie płomienia. Przez cały czas trwania doświadczenia dwutlenek węgla przepuszcza się słabym strumieniem. Nadmiar jodu w płóeczkach oznacza się tym samym roztworem tiosiarczany sodu. Jeżeli jedna i ta sama ilość badanego tiosiarczany sodu redukuje podczas mianowania wprost jodem V cent. sześć. jodu, a pod wpływem kwasu siarczanego V, cent. sześć., to różnica $V_1 - V = V_2$ wyraża tę ilość jodu, która została zredukowana przez tiosiarczan, natomiast różnica $V - V_2$ odpowiada ilości jodu, zredukowanego przez siarczyn.

Sposób powyższy może znaleźć zastosowanie do oznaczania poszczególnych części składowych w mieszaninie siarczany, siarczynu, tiosiarczany i siarczku sodu, to jest do analizy produktów fabrykacyi sody. W tym celu odmierzoną ilość roztworu



tych soli miesza się z węglanem kadmu, przyczem tworzy się nierozpuszczalny siarczek kadmu, który po oddzieleniu od płynu i przemyciu utlenia się zapomocą mieszaniny bromu i kwasu solnego, a powstały kwas siarczany strąca się chlorkiem baru. Przesączając wraz z wodą przemysłową zbiera się do kolby mierzonej, rozcieńcza wodą do znaczka i z tak przygotowanego płynu odbiera się trzy dowolne objętości, z których № 1 mianuje się wprost jodem, № 2 rozkłada się kwasem siarczanym i mianuje wydzielający się SO_2 jodem, № 3 zaś utlenia się nadmiarem roztworu jodu i strąca chlorkiem baru. Ilość Na_2SO_4 oblicza się w ten sposób, że od otrzymanego z № 3 siarczanu baru odejmuje się tę ilość BaSO_4 , która odpowiada zawartości siarczynu sodu, dającego się obliczyć z różnicy jodu, użytego do mianowania próby № 2 i № 1. (Chem. Ztg. № 7, 1906, 58). L. E.

Sprawozdania.

W. OSTWALD. **Szkółka chemii.** Spolszczył St. Plewiński. Część I-a ogólna z 46 rysunkami. Warszawa. Nakładem Arcta. Str. IV + 167. Cena 90 kop.

Ostatnie dwadzieścia lat ubiegłego stulecia odznaczają się niezmiernie ożywioną pracą na polu chemii nieorganicznej i teoretycznej. Prace Arrheniusa, van t'Hoffa, Nernsta, Ostwalda doprowadzają do rewizyj pojęć podstawowych, dają nowe teoretyczne punkty widzenia, nowe metody badania, nowe zasadniczo ważne fakty. Ostatnie odkrycie Ramsaya, pani Skłodowskiej-Curie i innych rzucają nowe światło na teorię atomistyczną. Ostwald jest jednym z tych badaczy, co nie tylko torowali nowe drogi swemi badaniami, lecz umieli z wielkim talentem wyłożyć te zasady i układ nowoczesnych pojęć. Jest to przede wszystkim niezmiernie zdolny pisarz chemiczny, na którego licznych i pięknych publikacjach wychowało się i wychowuje całe współczesne pokolenie chemików. Chyba niema takiego chemika, któryby choć jednej pracy W. Ostwalda nie czytał, któryby, studiując chemię ogólną i teoretyczną, nie podziwiał talentu Ostwalda, jako człowieka, mogącego i umiejącego jasno i prosto wyklądać najzawilsze kwestye teoretyczne. Mało tego, Ostwald uczy myśleć i wzbudza zamiłowanie do nauki, na której niwie pracuje. Kto studiował Ostwalda, ten czuje i wie, że chemia ma i musi mieć związek z całym zakresem nauk ścisłych, że musi ona oprzeć się na podstawach matematycznych, że może stać się jedną z tych gałęzi wiedzy, które poza doświadczeniem, dają rozkosz szerszej spekulacji. Ostwald wiąże chemię z fizyką i matematyką, lecz i uzmysławia plastycznie tę rolę, jako odgrywać musi ona w rozwiązaniu zagadek ruchu i przemiany materji, a więc zagadek wszechbytu. Wpływ Ostwalda na rozwój pojęć chemicznych pogłębia i uwypukla jego dar pedagogiczny i popularyzatorski. Do utworów kategorii pedagogiczno-popularyzatorskich zaliczyć należy podaną w tytule książkę, której przekład polski mamy przed sobą. Uderza forma dyalogu i układ materiału. Forma dyalogu, stosowana tak szeroko w starożytności przez filozofów greckich, nie wielu miała zwolenników w ostatnich czasach. Zbyt przypomina ona katechizmy. Nie każdy autor może sobie na nią pozwolić. Aby nie szkodziła układowi i nie była nudna, autor posiadać musi wybitny talent pisarski i być znawcą przedmiotu. Ostwald posiada te wszystkie dane i rzecz opracowana przezeń nie tylko nie razi, lecz zyskuje na wartości. Szkoła chemii odznacza się rzadką wśród książek niemieckich przejrzystością i jasnością i porusza takie kwestye, które w umyśle czytelnika powstają samorzutnie, odruchowo. Nie jest to pudełko z przegródkami, w których mieszczą się szablonowe utarte pojęcia lub fakty, co można powiedzieć o większości podręczników, lecz coś co żyje i uczy myśleć. P. St. Plewiński



podjąwszy się pracy nad spolszczeniem takiej książki, miał więc bardzo piękne i wdzięczne zadanie i wywiązał się zeń dobrze, choć zarzucić mu można niekiedy zawielką dowolność przekładu. Nie wiemy co było powodem skróceń i przeróbek, lecz zdaje nam się, że nie należało dopuszczać się ich pod żadnym pozorem. Obniżenie ceny książki o jakie 10 kopiejek nie powinno i nie może być dostatecznym powodem, do obcinania takich rzeczy, których cała wartość polega na tym naturalnym odruchowym biegu myśli młodocianego umysłu i jest wynikiem głębokiej psychologicznej intuicji autora. Tej dążności nie możemy podzielać pod żadnym pozorem i mamy nadzieję, że ponowne wydanie tej niezmiernie pożytecznej książki zbliży się do oryginału całkowicie. Bardzo pożądaną jest rzeczą, aby język też zyskał na poprawności. Na str. 18 spotykamy: „Przy tarciu wytwarzasz pewną pracę”. Czyż pracą można wytwarzać? Na str. 47 spotykamy wyraz „gwichty”, choć posiadamy swoje własne ciężarki i odważniki. Na str. 48 czytamy: „w miarę spalania świecy, waga wciąż się powiększa”. Na str. 74 czytamy „otrzymujemy breję”. Na str. 89 „sód wyskoczy z bibuły, on już kipi” i t. d. Na str. 113 „to nie żaden wyjątkowy”, zamiast „to nie jakiś wyjątkowy przypadek” i t. d. Sądzymy, że pomimo tych usterek, które mogą być usunięte w następnym wydaniu, książka ta zyska sobie uznanie szerokich kół czytelników i że wkrótce ukaże się druga jej część, która jest nie mniej ciekawie i żywo napisana.

B. Miklaszewski.

BR. PAWLEWSKI. Prof. ces.-kr. Szkoły politechnicznej we Lwowie. **Podręcznik analizy chemiczno-technicznej.** Cz. II. Zeszyt II. Lwów. Nakładem autora. 1906. Str. 97—209 z rys. od 73—111. i tablicami w tekście. Cena 4 kor.

W zeszycie powyższym autor podaje dalszy ciąg charakterystyki maltozy. Dalej przechodzi do opisu własności laktozy. Następny rozdział poświęcony jest opisowi przyrządów polaryzacyjnych, używanych powszechnie, z wyszczególnieniem ich cech charakterystycznych, budowy i zalet lub wad, za tym rozdziałem idzie oznaczanie czy-
stych cukrów polaryzującą, dalej chemiczne oznaczanie ciał cukrowych i zastosowanie
inwersyi i polaryzacyi wraz z szeregiem tablic.

B. M.

BIBLIOGRAFIA.

BEHREND W. Spiritus contra Petroleum. Berlin. P. Parey. Mk. 1,50.

COHN P. Verwendung v. Chemikalien als Heilmittel. Stuttgart. F. Enke. Mk. 2,40.

DÜNKELBERG F. W. Die Reinigung d. Wassers. Berlin. A. Seydel. Mk. 2,40.

EHRENFELD R. Grundriss u. Entwicklungsgeschichte der chemischen Atomistik. Heidelberg. C. Winter. Mk. 8.

LORENTZ A. Ergebnisse u. Probleme d. Elektronentheorie. (Odczyt). Wyd. 2-e. Berlin. J. Springer. Mk. 1,50.

MÜLLER F. C. Technik d. physikalischen Unterrichts nebst Einführung in die Chemie. Berlin. O. Stolle. Mk. 7.

SCHUBERT M. Die Cellulosefabrikation. Wyd. 3-e. Berlin. M. Krayn. Mk. 6.

JUEPTNER H. Lehrbuch d. chemischen Technologie d. Energien. Księga I: Wärme u. Brennmaterialien. Księga II: Die techn. Feuergr. u. d. Kälterzeug. Wiedeń. Deuticke. Mk. 7.

STEPANOFF A. J. Grundlagen d. Lampentheorie. Stuttgart. E. Enke.



Chemia polska w XX-em stuleciu.

4. Zestawienie bibliograficzne prac, ogłoszonych w r. 1904¹⁾.

(C. d.).

Podał Jan Zawidzki.

636. *Bandrowski Ernest i Prokopeczko Aleksander.* O działaniu benzolu na azoksybenzol w obecności chlorku glinowego. Kraków, Rozpr. Akad. Um. A, **44**, 76—82 (1904). [Kraków, uniw.].
- (637.) — Ueber die Einwirkung von Benzol auf Azoxybenzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1904, 158—162.
638. *Bandrowski Franciszek.* Ueber den Einfluss des Bauerschen Extraktes auf die Gohrkraft der Hefe. Zeitschr. f. landw. Vers. West-Oesterr. **7**, 492 — 514. (1904). [Kraków].
639. *Benski Z.* O pierwow produktie okislenia anetola. Warszawa. Izwiestja warszawsk. polit. Instituta (1904), **2**, 1—5.
640. *Białobrzewski M.* O sostawnych czastjach żyrnago myła Strofanta. Petersburg. Farmacewt. Żurnał (1901) 199—200, 219—220, 239—41. [Warszawa].
641. *Biernacki Edmund.* O rzekomem krwiotwórczem działaniu arszenika. Warszawa. Gaz. lek. **24**, 171—78, 199—205 (1904). [Warszawa].
642. *Bitny-Szlachto Wład.* Przyczynek do badań nad lipazą. Warszawa. Medyc. **32**, 708—715 (1904).
- (643.) *Bolland Arnold.* Zasady stereochemii. Lwów. Sprawozdanie Dyrek. I szkoły realnej. (1904). 1—36.
- — Toż. Lwów. 1904. 8-ka, str. 65.
644. *Braun Julian.* Neuere Forschungen ueber den Wechsel der Valenz auf dem Gebiete der organischen Verbindungen. Lipsk. Jahrb. d. Radioaktiv. u. Elektronik, **1**, 1—13 (1904). [Getynga, uniw.].
645. — Zur Kenntniss der basischen Diphenyl- und Triphenyl-Methanfarbstoffe. Berlin. Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 633—646 (1904). [Getynga, uniw.].
646. — Zur Kenntniss der basischen Diphenyl- und Triphenyl-methan-Farbstoffe. II. Ueber einige Derivate des p-Diamidodiphenylmethans. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2670—78 (1904). [Getynga, uniw.].
- (647.) — Przyczynek do znajomości barwników zasadowych szeregu dwu- i trójfenylometanu. Warszawa. Chemik Polski **4**, 981—87 (1904). [Getynga, uniwersytet].
648. — Darstellung trialkylierter Amidine. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2678—85 (1904). [Getynga, uniw.].
649. — Ueber Cyanbenzolsulfamide primärer Basen. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2809—12 (1904). [Getynga, uniw.].
650. — Ueber die Entalkylierung secundärer Amine. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2012—19 (1904). [Getynga, uniw.].
651. — Ueber eine neue Methode zur Aufspaltung cyclischer Amine. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2915—22 (1904). [Getynga, uniw.].
652. — Ueber 1,5-Dibrompenton. Berlin. Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3210—13 (1904) [Getynga, uniw.].
653. — Überführung von Piperidin in Pentamethylendiamin (Cadaverin). Berlin. Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3583—88 (1904). [Getynga, uniw.].
654. — Ueber eine neue bequeme Darstellung der normalen Pimelinsäure. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3588—91 (1904). [Getynga, uniw.].
655. *Broniatowski H. i Engler C.* Ueber Actirierung des Sauerstoffs. XI



- Mitteil.: Die Autoxydation des Thiopbenols. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3274—76 (1904). [Karlsruhe, polit.].
656. *Brühl I. W.* Dalsze poszukiwania nad kwasem kamfokarbonowym. VIII-y komunikat. Warszawa. Chemik Polski, **4**, 61 — 66, 81 — 88 (1904). [Heidelberg, uniw.].
657. — Metallorganische Synthesen der Acylcampher. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 746—61 (1904). [Heidelberg, uniw.].
- (658.) — Syntezy metaloorganiczne kamfor acylowych. Warszawa. Chemik Polski, **4**, 261—67 (1904). [Heidelberg, uniw.].
659. — Chemische und physikalische Eigenschaften und Constitution der Acylcampher. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 761 — 73 (1904). [Heidelberg, uniwersytet.].
- (660.) — Własności chemiczne i fizyczne kamfor acylowych i ich budowa. Warszawa. Chemik Polski, **4**, 361—64 (1904). [Heidelberg, uniw.].
661. — Ueber einen Schüttel- und Rühr-Apparat. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 918—24 (1904). [Heidelberg, uniw.].
662. — Ueber Alkoholate. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2066—68 (1904). [Heidelberg, uniw.].
- (663.) — O alkoholatach. Warszawa. Chem. Pol. **4**, 441—43 (1904).
664. — Ueber neue Methoden der Bildung von Oxymethylenverbindungen. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2069—80 (1904). [Heidelberg.].
- (665.) — O nowych metodach wytwarzania związków oksymetylenowych. Warszawa. Chemik Polski, **4**, 621—25 (1904). [Heidelberg.].
666. — Untersuchungen in der Camphergrupp. Mitteilung I u. II. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2156—63, 2163—78 (1904). [Heidelberg. uniw.].
667. — Ueber das physiologische Verhalten einiger Campherderivate, Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2178—83 (1904). [Heidelberg.].
- (668.) — O zachowaniu się różnych gatunków metylatu sodu. Warszawa. Chemik Polski **4**, 647—48 (1904). [Heidelberg, uniw.].
- (669.) — O tworzeniu się soli w roztworach. Warszawa. Chemik Polski **4**, 1021—25 (1904). [Heidelberg, uniw.]. (C. d. n.).

Wiadomości bieżące

Ceny spirytusu denaturalizowanego w Rosyi podniesione zostały przez ministerium skarbu wskutek nieurodzaju w r. 1905. Cena 1905 r. rb. 1,80 za wiadro spirytusu surowego 90° utrzymana została tylko na bardzo ograniczonym terenie. Na pozostałych terenach oznaczono ją na 2,20—1,80 rb.

Na Syberyi ceny te stanowią, zależnie od okręgu, 3,30—6,40 rb. Dotychczasowe dążenie ministerium skarbu, zmierzające do możliwie szerokiego rozpowszechnienia spirytusu do celów technicznych, a szczególnie do oświetlenia, ustępuje więc na dalszy plan. Sprawozdanie rządowe wskazuje, że w r. 1904 otrzymano za 69,4 mil. wia-der spirytusu brutto 578,3 mil. rb, co dało zysk netto 380,8 mil. rubli. Planowany jest szereg nowych podatków pośrednich. Papier ma być obłożony akcyzą. Ma on być podzielony na 3 kategorie: najniższy

gatunek, papier do opakowywania, ma być obłożony 30 kop. od puda, gatunek średni, gazetowy—60 kop., a gatunki luksusowe, akcyzą, wynoszącą 1,20 rb,

Jarmark w Irbicie został urzędowo otwarty w dn. 6 b. m., a więc z pewnem opóźnieniem. Nabywcy, mieszkańcy Syberyi, dopiero zaczynają się zjeżdżać. Dowód manufaktury jest mniejszy, niż w roku zeszłym z braku towarów na składach fabrycznych. Naczynia emaliowane warszawskie nadeszły w mniejszej ilości. Brak również cukru. Transporty futer mają dopiero nadejść. Zamówienia na galanterię są liczne.

Kontrakty kijowskie zostały urzędowo otwarte 14 z. m. Widoki jarmarku nie są jeszcze określone. Popyt na wynajem miejsc handlu jest dość pomyślny.

Wywóz soli, węgla, nafty i ropy na po-



łudniu Rosyji i Kaukazie jest w stanie godnym pożałowania z powodu braku wagonów. Tak samo stoi sprawa wywozu zboża.

Traktat handlowy francusko-rosyjski. Prezes gabinetu, Rouvier, domagał się, aby izba deputowanych natychmiast przystąpiła do załatwienia się z traktatem rosyjsko-francuskim, gdyż nowy projekt spełnienie na niczem. Minister handlu, Trouillot, oświadczył, że traktat wogóle przynosi obniżenie cła na produkty francuskie o sumę 1 700 000 fr. Rouvier nie dopuścił odłożenia debatów i projekt został w całości przyjęty.

Rząd francuski ogłasza konkurs na środki, denaturalizujące spirytus. 20 000 fr. przeznaczono bez różnicy narodowości temu, kto wynajdzie środek, denaturalizujący spirytus, zdolny do opatu, i 50 000 fr. za denaturalizację i nadanie formy, zdolnej do oświetlenia w zastępstwie nafty.

Francya uzyskała pomyślne warunki wwozu win, likierów i środków leczniczych do Bułgarii. Rząd bułgarski ma objąć monopol prochu, tytoniu, spirytusu, soli, nafty, zapalek, bibułek do papierosów i kart do gry.

W okręgu Kimpolung, na Bukowinie, odkryto wysokoprocentowe siarczki miedzi. Stwierdzono żyły na przestrzeni 4,5 kilometrów. Grubość ich w zbadanych punktach wynosi 130–160 cm. Mają to być rudy głębinowe. Sortowane rudy mają zawierać 17,03% Cu obok 0,7% Ag i śladów Au. Żyły posiadają znaczne domieszki galeny.

Przedzalnicy bawełny w Austro-Węgrzech wobec niepomyślnych warunków dla przemysłu postanowili zmniejszyć produkcję o 16%.

Nawozy sztuczne w Austrii znajdują coraz szerszy zbyt. Saletry chilijskiej w r. 1903 wwieziono za 12,4 mil. koron, w r. 1904 za 14 mil., a w 1905 r. za 17 mil. koron.

Rząd chiński nie zgadza się na zakładanie przedsiębiorstw górniczo-hutniczych rosyjskich w północnej Mandżurji.

Nowa politechnika w Londynie. Sfery decydujące zajmują się obecnie utworzeniem w Londynie politechniki na wzór niemieckich. Zakład ten ma powstać w South Kensington, jako oddział uniwersytetu londyńskiego i złożyć się ma przez reorganizację i rozszerzenie kilku już egzystujących zakładów. Rząd ma zamiar złączyć z tym zakładem Kolegium Królewskie nauk przyrodniczych i akademii górniczą, i dawać po 200 000 rubli rocznie na opłatę urzędników i utrzymanie laboratoriów. Program nauk ma mieć na celu gruntowne wykształcenie w zakresie nauk przyrodniczych i techniki ze szczególnem uwzględnieniem potrzeb przemysłu.

Finansiści amerykańscy w Japonii. Współwłaściciele New-Yorskiego domu handlowego, Kuhn, Loeb i Ska wyjeżdżają do Japonii w interesach kolei amerykańskich oraz w celu sfinansowania niektórych przedsiębiorstw Japonii, Mandżurji i Korei.

W Wajdu Hunyad na Węgrzech odkryto znaczne pokłady rud żelaznych, nabyte przez tow. metalurgiczne z Dobsiny.

Urodzaj bawełny w Stanach Zjednoczonych, jak obliczają obecnie, dojdzie do 11 mil. bel. Gdyby nawet zbiór r. b. był o pół mil. mniejszy od przypuszczalnego, pokryje on wraz z zapasami r. ub. całe zapotrzebowanie. Pozostałości z r. ub. są bardzo znaczne. Wszelkie usiłowania podwyżki cen prawdopodobnie pociągną za sobą rozszerzenie plantacji w sezonie bieżącym i doprowadzą, zbiór bawełny do wysokości niebywałej.

Rozszerzenie zakładów metalurgicznych St. Zjedn. Amer. Półn. U. S. Steel Co. ma zamiar rozszerzyć swe zakłady i postanowiła zużyć na to 50–75 mil. dolarów w ciągu następujących 2–3 lat. Nowe budowy zostaną prowadzone w okręgach chikagowskim i pitsburskim. Carnegie Steel Co. w Pittsburgu i okolicy ma zamiar również rozszerzyć swe zakłady. Użyte zostanie na to 20 mil. dolarów. Projekty te mają na celu zwiększenie produkcji dziennej o 2500–3000 t surowca i 2000 t stali.

TREŚĆ: Zjawiska krytyczne w roztworach (c. d.), p. Miecz. Centnerszvera. — Modyfikacja kolby Corleisa, p. Władysława Miernika. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Sprawozdania, p. B. Miklaszewskiego. — Bibliografia. — Chemia polska w XX-em stuleciu (c. d.), p. Jana Zawidzkiego. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski.

Redaktor Br. Znатовicz.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.



Zę zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej