

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII

TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 15.

11 kwietnia 1906 r.

Rok VI

Metale jako fermenty w chemii organicznej.

Przez P. Sabatiera.

I. O fermentach wogóle.

Skojarzenie dwu takich wyrazów, jak metale i fermenty, wydałoby się jeszcze przed kilku laty rzeczą nadzwyczajną, zdawało się mianowicie, że ferment musiał być bezwarunkowo substancją organiczną, a najczęściej w dodatku uorganizowaną, t. j. materią żyjącą, wobec czego wyraz ferment budził zawsze w umysłach pojęcia nadzwyczaj dalekie od tych, jakie nasuwa metal.

Badania fizyologów, a nadeszłyśko nieśmiertelne prace Pasteura, wywołały potrzebę podziału fermentów wogóle na dwie gromady: fermenty uorganizowane, oraz fermenty rozpuszczalne, zwane też czasem dyastazami.

Jako typowy przykład fermentów uorganizowanych służyć mogą drożdże, sprawdzające rozkład glukozy na alkohol i dwutlenek węgla. Pracę fermentów wyróżnia przedewszystkiem uderzająca niespółmierność między ich ciężarem, a ciężarem tych substancyj, które pod wpływem fermentów ulegają przemianie. Przemiana ta (fermentacja) znajduje się w ścisłym związku ze zjawiskami chemicznymi, towarzyszącemi życiu fermentu i nie można jej tłumaczyć, jak to niektórzy uczeni utrzymywali, uważając ją jedynie jako pewnego rodzaju wstrząśnienie materji; wspomniana przemiana, jak to wykazał Pasteur, jest konieczną konsekwencją złożonych reakcyj chemicznych, przebiegających w żywej komórce, dlatego też wogóle zjawisko zasadnicze komplikują reakcje uboczne. Obok alkoholu np. oraz dwutlenku węgla podczas fermentacji alkoholowej powstają zwykle takie substancje, jak gliceryna, kwas bursztynowy, alkohole wyższe i t. p.

Inną klasę fermentów, może tylko pozornie różną, tworzą fermenty rozpuszczalne; jako przykład przytoczyć można dyastazę, t. j. ferment, zawarty w jęczmieniu kielkującym. Bliższe badania nad fermentami rozpuszczalnymi rzuciły światło i na naturę zjawiska fermentacji. Od tej chwili nie mogło być już mowy o rzekomem wstrząśnieniu, spowodowanym przez życie pewnych komórek; zjawisko musi być czysto chemiczne i daje się wytłumaczyć w sposób następujący, np. w przypadku przemiany skrobi w glukozę pod wpływem dyastazy jęczmienia: drobna ilość dyastazy, zawartej w roztworze, łączy się z odpowiednią ilością skrobi, lecz powstające połączenie jest nietrwałe, rozkłada się więc natychmiast, wytwarzając jednakże tym razem glukozę i dyastazę niezmienną, która powtórnie łączy się z nową ilością skrobi i t. d.; przemiana taka odbywa się dopóty, dopóki w środowisku, w którym przebiega, znajduje się skrobia niezmienniona.



Od tej chwili rolę fermentów uorganizowanych sprowadzono do wytwarzania fermentów rozpuszczalnych, a przed kilku laty Büchner zdołał wyosobnić z drożdży piwnych ferment rozpuszczalny, zymazę która jest w stanie rozszczepiać glukozę.

Wkrótce wykryto też inny rodzaj fermentów rozpuszczalnych, nazwanych oksydazami; służą oni jako pośredniki w sprawie dołączania tlenu atmosferycznego do substancyj, które z łatwością ulegają utlenieniu. G. Bertrand stwierdził, że są to nadzwyczaj złożone związki organiczne; lecz jednocześnie zauważył, że zawierają stale pewną ilość manganu, przyczem czynność oksydaz w znacznej mierze zależy od ilości zawartego w nich manganu, co też musiało nasunąć przypuszczenie, że oksydazy temu właśnie pierwiastkowi zawdzięczają swą zdolność utleniania.

Podjęte w tym kierunku próby ujawniły, że drobna ilość samej soli manganowej sprowadza natychmiastowe utlenienie hydrochinonu, pirogallolu i t. p.

Wogóle więc możemy nazwać fermentami takie ciała, które skutkiem zdolności wytwarzania związków nietrwałych w jakimś układzie mogą powodować przemianę nieokreślonej ilości substancji; ciała te mogą mieć skład bardzo prosty, jak np. sole manganowe, lub też mogą to być ciała nadzwyczaj złożone, jak np. oksydazy organiczne, zymaza i t. p., objęte obecnie wspólną nazwą enzymów. Wobec badań z lat ostatnich odsunęliśmy się więc bardzo daleko od dawnej doktryny wstrząśnięć cząsteczkowych lub tajemniczej roli fermentów uorganizowanych.

II. Metale: platyna, nikiel, kobalt i miedź jako fermenty.

Trudno nie zauważyć daleko sięgającej analogii, która zdaje się istnieć między zjawiskami, wywoływanymi przez oksydazy np., oraz temi oddawna znanymi zjawiskami, jakie zwykła sprowadzać platyna lub metale sąsiednie, szczególnie zaś gdy ich użyjemy w stanie subtelnego, nadzwyczaj drobnego proszku (czerni). Podobnie jak oksydazy, czerni platynowa wywołuje bezpośrednie utlenienie; czerni taka w zetknięciu z mieszaniną wodoru i tlenu powoduje natychmiastowe, mniej lub więcej energiczne, połączenie się dwu tych pierwiastków. Sprężynka platynowa, zawieszona po uprzednim ogrzaniu tuż ponad otwartym naczyniem z eterem, żarzy się w dalszym ciągu, wskutek utleniania się pary eterowej w miejscach zetknięcia się z platyną: jest to doświadczenie klasyczne z lampą bez płomienia. Na tej też zasadzie oparta jest konstrukcja przyrządów automatycznych do zapalania gazu świetlnego; nierównie jednakże donioślejsze zastosowanie zasada ta znalazła w fabrykacji kwasu siarkowego, w utlenieniu mianowicie gazu siarkawego tlenem powietrza w obecności azbestu platynowanego.

Pozatem udział platyny nie ogranicza się jedynie do sprowadzania reakcyj utlenienia; platyna może również sprowadzać redukcję oraz rozkład. Już Faraday zauważył np., że tlenek azotowy, zmieszany z wodorem, pod wpływem czerni platynowej nadzwyczaj silnie się rozgrzewa, zamieniając się na amoniak.

Podobnie de Wilde jeszcze przed trzydziestu laty zauważył, że za wrzuceniem czerni platynowej do probówki, zawierającej równe objętości wodoru i etylenu, następuje połączenie się tych dwu gazów, przez co powstaje etan.

Te i tym podobne zjawiska tłumaczono, a w części i obecnie tłumaczy się, z punktu widzenia fizycznego. Przypuszcza się, że tlen lub wodór osadzają się w porach platyny rozdrobnionej, a zagęszczając się w nich, wytwarzają tak znaczną ilość ciepła, że wystarcza ono do sprowadzenia reakcji między tymże gazem a sąsiednią substancją. Oczywiście podobne tłumaczenie powyższych zjawisk kopie olbrzymią przepaść pomiędzy rolą wspomnianych metali a rolą niezawodnie chemiczną takich enzymów, jak oksydazy. Pozatem interpretacja fizyczna nie tłumaczy w gruncie rzeczy niczego: zastępuje ona właściwie jedną niewiadomą przez drugą, równie skomplikowaną.

Skutkiem czego wodór lub tlen osadzają się tak energicznie w porach czerni platynowej i czy się w nich zgęszczają?



Zdaniem Sabatiera katalizujące działanie platyny jest zjawiskiem czysto chemicznym, zachodzącym na powierzchni metalu; metal taki działa podobnie, jak ferment, łącząc się z pewną częścią składową danego systemu, wytwarza związek nietrwały, który przez zetknięcie z substancją, łatwo ulegającą przemianie, natychmiast się rozkłada; skutkiem tego rozkładu powstaje znowu wolny metal, mogący rozpocząć powtórnie tenże sam cykl reakcyi.

Innemi słowy, autor uważa platynę w stanie subtelnego rozdrobnienia jako ferment mineralny narówni z oksydazą lub hydrogenazą. Jest to myśl wytyczna w pracach autora, które prowadzi od ośmiu lat wraz z Senderensem nad rolą metali rozdrobnionych w reakcyach katalitycznych.

Przedewszystkiem badania Sabatiera i Senderensa ujawniły, że wspomniane wyżej właściwości metali rozdrobnionych, jak platyny oraz pokrewnych jej metali rzadkich, występują w sposób bardziej nawet spotęgowany i w innych metalach rozdrobnionych, nie koniecznie rzadkich, zwłaszcza zaś w niklu, kobaltie i miedzi. Metale należy stosować podobnie jak i platynę w stanie subtelnego pyłu, co osiąga się z łatwością, redukując ich tlenki w strumieniu wodoru; redukcya taka odbywa się w temperaturze stosunkowo nie wysokiej, zwłaszcza w przypadku niklu oraz miedzi.

Skierujmy nad nikiel, otrzymany w ten sposób i ostudzony w prądzie wodoru, strumień gazów, złożony z mieszaniny etylenu i wodoru; natychmiast zachodzi reakcya, którą zdradza wydzielające się ciepło, i jeżeli mieszanina zawierała dostateczną ilość wodoru, wówczas na miejsce etylenu otrzymamy wyłącznie etan: $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$. Zjawisko to autor tłumaczy w sposób następujący: Przez zetknięcie się niklu z wodorem tworzy się wodorek niklu, ciało nadzwyczaj nietrwałe; w obecności etylenu ciało to rozkłada się, działając nań uwodorniająco, skutkiem czego powstaje metal wolny, mogący ponownie wytworzyć wodorek. Drobną ilość niklu może w ten sposób zamienić nieograniczoną ilość mieszaniny gazowej na etan.

Zupełnie analogiczna reakcya odbędzie się, jeżeli ponad niklem, ogrzanym do 180° , przepuszczać będziemy mieszaninę pary acetonu z nadmiarem wodoru: z acetonu przez reakcye powstanie alkohol izopropilowy: $C_3H_6O + H_2 = C_3H_8O$.

Nikiel rozdrobniony tworzy nadzwyczaj łatwo wodorek niklu pod wpływem wolnego wodoru; ale i w nieobecności H wolnego nietrwały ten związek powstać może mniej lub więcej łatwo kosztem wodoru związanego w jakiejś substancji lotnej. Jeżeli np. ponad niklem, ogrzanym do 300° , przepływać będzie strumień samego etylenu, wówczas powstaje również etan, część bowiem etylenu rozkłada się na węgiel oraz wodór.

Dodać też należy, że nikiel nietylko z wodorem tworzy podobnie nietrwałe związki: analogiczne związki powstają np. pod wpływem tlenku węgla, amoniaku gazowego, zarówno gdy gazy te są w stanie wolnym, jako też, gdy wchodzą w skład jakiegoś związku. Połączenie niklu z tlenkiem węgla, jest, jak to już powiedzieliśmy, związkiem nietrwałym; można je jednakże wyosobnić, gdy temperatura nie przekracza 120° : jest to powszechnie znany związek, opisany przez panów Monda, Langera i Quinkea.

Podobnież i miedź ujawnia dążność do tworzenia związków nietrwałych z wodorem lub amoniakiem, nie okazuje jednakże powinowactwa do tlenku węgla.

III. Zastosowanie w syntezach organicznych.

Reakeye, które wykonać można zapomocą metali rozdrobnionych, można podzielić na dwie kategorie: redukcya oraz rozkład cząsteczki.

A. R e d u k c y a. Wodór gazowy działa bardzo łatwo na cały szereg substancyj lotnych, jeżeli metale rozdrobnione, w których obecności reakcya ma przebiegać, ogrzewać będziemy do pewnej, określonej temperatury; podobne jednakże reakcye uwodornienia mogą się bardzo różnić pod względem swej doniosłości. Jedne z nich,



które nazwaćby można oklepanemi, wykonano już inną drogą, działając bądź zapomocą żelaza, bądź cynku w obecności kwasów rozcieńczonych, lub też sodem, albo amalgamatem tegoż, albo wreszcie ogrzewając substancję ze stężonym roztworem kwasu jodowodorowego w rurach zatopionych. Pomimo to jednakże i w takich razach często lepiej jest uciec się do nowej metody, dogodniejszej i warunkującej lepsze wydajności; te ostatnie są zazwyczaj bardzo wysokie, reakcja bowiem przebiega najczęściej w jednym tylko kierunku: węglowodory np. etylenowe przechodzą prawie ilościowo w odpowiednie węglowodory nasycone, gdy temperatura niklu nie przekroczy 180°.

Wiadomo np. jak zmużne było otrzymywanie alkoholu izopropilowego z acetonu i, według dawnej metody, amalgamatu sodowego: tworzył się tu głównie pinakon oraz substancje o wysokiej zawartości węgla, a nadomiar złego, drobną stosunkowo ilość alkoholu należało wydzielić z roztworu wodnego, co nastroczało nadzwyczajne trudności.

Stosując natomiast nową metodę, otrzymujemy wyniki wyborne: otrzymywany alkohol jest bezwodny, bez produktów ubocznych, tak że po dwukrotnej rektyfikacji wyosobnić go można w stanie zupełnej czystości.

Nowa metoda pozwala również na łatwe otrzymanie pochodnych aminowych z odpowiednich związków nitrowych. Wyborne nadaje się np. miedź do zamiany nitrobenzolu na anilinę: zamiana ta odbywa się w sposób ciągły i daje się zastosować w technice, ponieważ gaz wodny (mieszanina równych objętości tlenu węgla i wodoru) z powodzeniem zastępuje czysty wodór, niezbędny w powyższej reakcji.

Podczas redukcji nitrylów nowa metoda prowadzi nie tylko do aminów pierwszorzędowych, ale i do drugo— oraz trzeciorzędowych; a wiemy przecież, jakie nieraz trudności nastrocza otrzymywanie bezpośrednio aminów drugo i trzeciorzędowych. Podobnie i redukcja oksymów (Mailhe) odbywa się według nowej metody w takich warunkach, jakie umożliwiają powstawanie znacznych nieraz ilości tak cennych aminów drugorzędowych.

Ale wyższość nowej metody zaznacza się najdobitniej w przypadkach właściwego uwodornienia, szczególnie zaś w takich razach, w jakich dawniejsze sposoby zawodzą.

Pod tym względem miedź i platyna ustępują swych miejsc niklowi oraz kobaltowi, w przypadku mianowicie redukcji pierścieni węglowych o podwójnych łącznikach a także podczas redukcji tlenu i dwutlenku węgla.

Uwodornienie pierścieni węglowych o podwójnych łącznikach, związków zatem aromatycznych, jak naftalinu, antracenu, lub fenantrenu, stanowi napewno jedno z najmniej oczekiwanych, i najbardziej płodnych zastosowań niklu jako fermentu. Uwodornienie pierścienia aromatycznego stanowiło niegdyś jedną z najtrudniejszych reakcji. Berthelot, ogrzewając do 250° w rurce zatopiony benzol ze stężonym roztworem kwasu jodowodorowego, otrzymał nie heksan cykliczny, wrzący w 81°, lecz związek izomeryczny, metylopentametylen (p. w. 69), który nie posiadał już pierwotnego pierścienia sześciowęglowego.

Pomyślniej wprowadzić poszło z toluolem i kilku innemi homologonami benzolu; wogóle jednakże reakcja ta albo dawała wyniki zupełnie niezadawalające, albo też całkowicie zawodziła, jak to miało miejsce w przypadku fenoli lub aniliny.

Nasycone węglowodory cykliczne (o sześciu węglach np.) musiano z móżolem wydzielać z nafty kaukaskiej, lub też otrzymywać drogą trudnych metod syntetycznych przez zamykanie pierścieni. Dzięki bezpośredniemu uwodornieniu nad niklem ciała te stały się nadzwyczaj przystępne: para benzolu, porywana przez nadmiar wodoru, przenosząc się nad niklem, ogrzewanym do 180°, całkowicie zamienia się na heksan cykliczny:



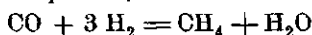
reakcja ta przebiega z równą łatwością w przypadku toluolu, ksylolu, mezytylenu i t. d. W tenże sposób i fenol zamienia się na heksanol cykliczny, przyczem metoda ta w tych samych warunkach daje wyborne wyniki i w przypadku wyższych homologów fenolu, krezoli, ksylenoli, tymoli i t. p.

Podobnie z aniliny powstaje tą drogą heksylamin cykliczny, a poczęści i dwie nowe zasady: dwucykloheksylamin oraz cykloheksylanilina.

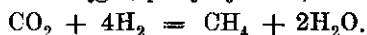
Nieprzystępna więc dotąd dziedzina związków cykloheksanowych, szczególnie co dotyczy jej wyrazów podstawowych, dzięki nowej metodzie stała się otworem, umożliwiając badaczom śmielsze do jej wnętrza wycieczki.

Tak łatwe przyłączenie wodoru do aldehydów i acetonów pod wpływem niklu nasunęło przypuszczenie, czy i sam tlenek węgla, CO, w tych samych warunkach nie przyłączy czterech atomów wodoru i nie wytworzy alkoholu metylowego.

W rzeczy samej, poniżej 180° następuje redukcja, w czasie tejże odszczepia się wszakże jednocześnie woda i powstaje metan:



W przypadku dwutlenku węgla, powyżej 250°, tworzy się również metan:



Są to nadzwyczaj dogodne sposoby otrzymywania metanu i należy się spodziewać, że w przyszłości znajdą zastosowanie w przemyśle chemicznym.

B. Rozkład chemiczny. Będąc w mowie metale, działając w stanie rozdrobnienia na parę jakiejś substancji, oczywiście w temperaturach wyższych, są w stanie wywołać rozkład cząsteczki, przyczem powstające tu produkty rozkładu mogą się łączyć wzajemnie, w sposób jednakże odmienny od pierwotnego, skutkiem czego tworzą się w takich razach produkty kondensacji, bardzo nieraz złożone. Znamy już teraz bardzo wiele podobnych reakcji, wymienimy zaś następujące.

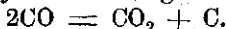
1) Acetylen $\text{CH}\equiv\text{CH}$, stykając się z niklem w warunkach powyższych, ulega rozkładowi na takie części, jak CH, C i H; grupy CH uwolnione w ten sposób tworzą z wodorem częściowo metan, CH_4 , oraz grupy CH_2 , CH_3 i t. d., którą, łącząc się wzajemnie, tworzą cały szereg najróżnorodniejszych węglowodorów gazowych i płynnych, lub wreszcie stałych. Zmieniając warunki rozkładu, a więc głównie temperaturę, oraz mieszając acetylen z wodorem, Sab. i Send. zdolali otrzymać mieszaniny węglowodorów płynnych, które pod względem zapachu, fluorescencji, ciężaru właściwego oraz składu chemicznego były najzupełniej identyczne bądź z naftą pensylwańską, bądź kaukaską, bądź wreszcie rumuńską albo galicyjską; wyniki te pozwoliły autorom wspomnianym podać nową, bardzo prostą i ogólną teorię powstania w głębi ziemi rozmaitych rodzajów nafty, tak różniących się pod względem chemicznym, pomimo wspólności pochodzenia.

Podobnie i miedź, działając na acetylen powyżej 180°, powoduje powstanie ciała nadzwyczaj złożonego, stałego, żółtawego, z wyglądu przypominającego hubkę; ciało to zawiera miedź, prawdopodobnie zawieszoną w niem mechanicznie, i otrzymało nazwę „cupréne“.

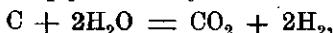
2) Para alkoholów pierwszorzędowych przez zetknięcie się z miedzią rozdrobnioną, ogrzaną do 300°, rozkłada się całkowicie na odpowiedni aldehyd oraz wodór; podobnie alkohole drugorzędowe tworzą acetony i wodór. Jest to nader dogodny sposób otrzymywania aldehydów, których wydajność w sposobach dawniejszych była nadzwyczaj niewielką; aldehyd propylowy, izobutyłowy, izoamylowy w stanie zupełnej czystości otrzymać możemy w sposób powyższy bardzo łatwo. Podobne też wyniki otrzymujemy w przypadku acetonów z alkoholów drugorzędowych; więc np. dla heksanonu cyklicznego oraz jego homologów.



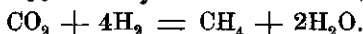
3) Tlenek węgla pod wpływem niklu, ogrzanego do 250°, ulega zmianie według równania:



W reakcyi powyższej węgiel osiada w stanie nadzwyczaj drobnego proszku, który powyżej 500° daje pod wpływem wody wodór i dwutlenek węgla:



powstający zaś wodór, działając na CO_2 w obecności niklu, wytwarza metan:



W ostateczności więc otrzymujemy mieszaninę CH_4 , H_2 i CO_2 , usuwając zaś ten ostatni jednym ze znanych sposobów, mamy ekonomicznie wytworzony gaz świetlny o wybornych własnościach.

IV. Wrażliwość metali-fermentów na pewne trucizny.

Obecność znikomo nieraz drobnych ilości pewnych substancyj w środowisku, w którym rozwijają się fermenty uorganizowane, jest w stanie sparaliżować ich działanie albo nawet i śmierć ich spowodować. Ślady srebra tak nieznaczne, że analiza chemiczna wykryć ich nie może, uniemożliwiają normalny rozwój „*aspergillus niger*“. W podobny sposób wpływają na fermenty uorganizowane, wogóle więc na enzymy, arsenik, cyanki, sole rtęciowe, a wreszcie cały szereg t. zw. środków antyseptycznych.

Otóż i działanie metali-fermentów ustaje, gdy w ich środowisku znajdują się takie trucizny, jak siarka, chlor, brom, jod i t. p.; jeżeli więc wodór, użyty do redukcji, niedosć dokładnie pozbawiony jest śladów siarki, wówczas działanie niklu ustaje natychmiast. Benzol handlowy, zawierający tiofen, z tegoż powodu nie daje się przetworzyć na heksan cykliczny, gdyż nikiel przestaje wkrótce działać. Podobnie wrażliwą na związki arsenowe jest platyna, dlatego też podczas fabrykacyi kwasu siarkowego staje się ona natychmiast nieczynną, gdy na azbeście platynowanym osiadzie cokolwiek tych związków.

Metale fermenty przedostały się już do bardzo licznych pracowni chemicznych, oddając wszędzie doniosłe usługi; być może, że i przemysł chemiczny nauczy się w przyszłości korzystać z tych usług¹⁾.

(*Revue génér. de Chimie p. et app.* 24, 1905).

Em.

O chemiznem działaniu cichych wyładowań elektrycznych.

Przez **Kazimierza Klinga.**

Ponieważ w czasach ostatnich kwestya działania chemicznego cichych wyładowań elektrycznych coraz częściej pojawia się w pismach naukowych, postanowiłem przedstawić ją w krótkości z uwzględnieniem najnowszej literatury.

Energię elektryczną doprowadzać możemy do układów ciał w wieloraki sposób. Jednym z takich sposobów jest działanie cichych wyładowań elektrycznych. Zachodzą one zawsze, gdy różnica potencjałów panująca między dwoma przewodnikami, przedzielenymi dielektrykiem, przekroczy pewną określoną wartość, nie wystarczającą do przebicia dielektryka. Działanie cichych wyładowań jest zupełnie odmienne od działania rozbrojeń indukcyjnych. Podczas gdy działanie tych ostatnich jest głównie termiczne, reakcje wywołane przez pierwsze odbywają się—jak wiadomo—bez znacznego podwyższenia temperatury. W każdym razie, jeżeli dopływ ciepła

¹⁾ Prace Sabatiera i Senderensa, dotyczące metali-fermentów, wyróżniono w roku zeszłym, przyznając za nie nagrodę Jeckera. (Przypis referenta).



i tutaj odgrywa pewną rolę, to nie jest bynajmniej proporcjonalnym do wytworzonych zmian. Działanie to zdaje się polegać na czemś innem, zdaje się być bardziej bezpośredniem.

Do niedawnego jeszcze czasu prócz kilku faktów nie wiedzieliśmy nic o tym ciekawym, w gospodarce przyrody nadzwyczaj ważnym czynniku zjawisk chemicznych. Jakkolwiek i dzisiaj zupełnie ścisłego i wystarczającego tłumaczenia tego typu reakcyi nie mamy, to jednak nowa teoria przewodnictwa w gazach, znajdując poważne poparcie w teorii elektronów, może nam dać pewne wskazówki o mechanice zjawiska.

Duże odstępstwo od prawa Faradaya każe nam twierdzić stanowczo, że reakcyje chemiczne, zachodzące pod wpływem cichych wyładowań elektrycznych nie są natury czysto elektrochemicznej, jak to pierwotnie przypuszczano. Prace Warburga¹⁾ i Graya²⁾ z roku 1904 wykazały, że do wytworzenia 1 g-równoważnika ozonu przez ciche wyładowania zużywa się 92—500 kulombów, podczas gdy do wydzielenia 1 g równoważnika na drodze elektrolitycznej potrzeba—jak wiadomo 96 540 kulombów, t. j. 1 000—193 razy więcej. Wynik reakcyi jest więc znaczniejszy niżby się należało spodziewać z wchodzących w działanie ilości elektryczności. A ponieważ i termiczne działania spełniają tu, jak wspomniano, rolę drugorzędną, przeto zyskuje na prawdopodobieństwie przypuszczenie fizyków, że mamy tu do czynienia z bezpośrednią zamianą olbrzymiej energii kinetycznej wolnych elektronów wprost na energię chemiczną, wprowadzaną do układu. Skoro tak, to doprowadzona energia elektryczna musi być równoważną z ciepłem tworzenia powstałych w reakcyi składników z uwzględnieniem części bezpośrednio na ciepło zamienionej. I rzeczywiście Bichat i Guntz³⁾ wykazali, że dla typowego przykładu działania cichych wyładowań elektrycznych—dla ozonu ilość ciepła, wytworzona w ozonizatorze a mierzona kalorymetrycznie, powiększona o ciepło tworzenia się powstałego ozonu, równa się kalorycznemu równoważnikowi użytej energii elektrycznej, czego należało się spodziewać wedle wyżej uczynionych przypuszczeń. Opierając się na badaniach swych własnych jakoteż na badaniach Lenarda⁴⁾, który wykazał ozonizujące działanie promieni katody i promieni pozafioletkowych, towarzyszących zawsze cichym wyładowaniom elektrycznym, Warburg⁵⁾ wypowiada stanowczo przypuszczenie, że działanie cichych wyładowań na tworzenie się ozonu jako też działanie tego czynnika i na inne reakcyje odnieść należy do działań foto-albo też katodochemicznych. Bezpośrednim dowodem tego może być fakt, że lampa rtęciowa, z wielu względów ciekawa i która—jak wiemy—stanowi energiczne źródło promieni pozafioletkowych⁶⁾ wytwarza w otaczającej ją atmosferze znaczne ilości ozonu. Czy jednak działają tu promienie katody bezpośrednio, t. j. energia wolnych elektronów, czy też za pośrednictwem wysyłanego przez siebie promieniowania o krótkich falach—tego obecnie nie możemy rozstrzygnąć.

Dziesiątki lat upłynęły od czasu, gdy Berthelot ogłosił pierwsze swe prace nad działaniem iskier i cichych wyładowań elektrycznych. Do niedawna jednak tylko niewielu badaczy zajmowało się tą kwestyą, tak że wiadomości nasze o tym przedmiocie do czasu ostatniego dziesiątka ubiegłego stulecia ograniczały się prawie wyłącznie do tego, co uczynił początkowo ów chemik francuski.

Dopiero w czasach nowszych, gdy wskutek klasycznych badań Hertza w nauce

¹⁾ F. Warburg. Ann. d. Phys. (4) 13, 464, (1904). ²⁾ A. W. Gray. Ann. d. Phys. (4), 13, 477, (1904).

³⁾ Bichat i Guntz. Ann. chim. Phys. (6), 19, 131, (1890).

⁴⁾ Ph. Lenard. Wied. Ann. 51, 234, (1894); Ann. d. Phys. 1, 503, (1900). Porównaj Fischer i Braehmer. Physik. Zeitschr. 6, 576, (1905).

⁵⁾ E. Warburg. l. c. ⁶⁾ Por.

A. Pflüger. Die Quecksilberlampe als ultraviolette Lichtquelle. Physik. Zeitschr. 5, 414, (1904); E. Ladenburg, Spektrale Energieverteilung der Quecksilberlampe aus Quarzglas.

Physik. Zeitschr. 5, 525, (1904); F. Fischer i F. Braehmer. Ueber die Bildung des O-

zons durch ultraviolette Licht. Physik. Zeitschr. 6, 576 (1905).



o falowaniu elektromagnetycznym związek między światłem a elektrycznością zacieśniać się zaczął, i gdy w każdym działaniu światła zaczęto znajdować odpowiednie analogie w dziedzinie elektryczności, zwrócono się ponownie do prac nad cichymi wyładowaniami elektrycznymi i znaleziono w ich działaniu chemicznym rzeczywiście podobieństwo do działania światła. Podjął je na nowo Berthelot a prócz niego cały szereg uczonych jak Maquenne, de Hemptinne, Shenstone i Evers, Solvay, Losanitsch i Jovitschitsch, Löb, Warburg i wielu innych.

Warunki, pod jakimi zachodzić mogą ciche wyładowania elektryczne, Berthelot rozdziela w swej dość obszernej pracy p. t. „*Sur les conditions de mise en activité chimique de l'électricité silencieuse*“¹⁾ na trzy kategorie. Mogą one być.

1) sztuczne, jak różnica potencjałów wywołana w ozonizatorze, induktorze, maszynie elektrycznej, baterii i t. d., albo

2) naturalne, jak różnice wywołane elektrycznością atmosferyczną między ziemią a chmurami, między warstwami powietrza różnej wysokości lub wreszcie

3) różnice potencjałów, powodowane przez silny spadek temperatury.

W reakcjach egzotermicznych wyładowanie elektryczne ma tylko zapoczątkowywać zjawisko; stąd też różnice potencjałów dla różnych reakcji są zależne od wielkości energii potrzebnej do ich zapoczątkowania. Tutaj należy polimeryzacja acetyleny, tworzenie się wody, kwasu azotowego, amoniaku z pierwiastków i t. d. W reakcjach endotermicznych muszą oczywiście wyładowania dostarczać energii aż do samego końca ich przebiegu; tak się rzecz ma np. podczas tworzenia się ozonu, acetyleny z innych bardziej nasyconych węglowodorów, azotanu amonowego z azotu i wody, podczas rozkładu wody, amoniaku, bezwodnika węglowego i t. d.

Wpływ siły prądu podczas działania cichych wyładowań elektrycznych badał w roku 1902 Chassy²⁾ na charakterystycznej reakcji tworzenia się ozonu. Poddając tlen działaniu cichych wyładowań elektrycznych spostrzegamy, że szybkość tworzenia się ozonu maleje ze wzrostem koncentracji. Dochodzimy wreszcie do stanu równowagi, w którym działanie wyładowań ozonizujące równa się działaniu deozonizującemu. Chassy stwierdził, że owa granica wzrostu ozonu w tlenie nie zależy od siły prądu. Rezultat działania prądu słabego będzie taki sam jak prądu silnego, byle czas, przez który działa był odpowiednio długi.

Co do różnic potencjałów, to wspomnieć należy, że różne reakcje wymagają do swego przebiegu różnych napięć. I tak — wedle Berthelota³⁾ ozon tworzy się już wobec 7 wolt, podczas gdy tworzenie się tlenków azotu z powietrza w napięciu wyższym. Ten fakt umożliwia więc tworzenie się w powietrzu wolnego od tlenków azotu ozonu. Wobec 7 wolt węglowodany wiążą azot a acetylen ulega polimeryzacji. Wyższych napięć, jakich może dostarczyć np. cewka indukcyjna 50 cm, zasilana 10—15 woltami, wymaga prócz tworzenia się tlenków azotu także synteza amoniaku z pierwiastków, rozkład węglowodorów bardziej nasyconych na acetylen i wodór, wreszcie rozkład dwutlenku węgla⁴⁾. Powstawanie azotynu amonowego wymaga napięć jeszcze silniejszych, rozkład wody następuje właściwie dopiero wobec słabych rozbrojeń z objawem isker.

Ponieważ między dwiema warstwami atmosfery oddalonymi od siebie o 1 m występują niekiedy — wedle oryginalnych pomiarów Berthelota różnice potencjałów 20—30 woltów, które w czasie deszczu dochodzą do 500 woltów, przeto, łatwo zrozumieć, jak ważnym czynnikiem reakcji chemicznych, zachodzących w przyrodzie, mogą być ciche wyładowania elektryczne.

Jak już wyżej wspomnieliśmy tworzenie się różnic potencjałów towarzyszy

¹⁾ Berthelot. *Comp. rend.* 131, 772, (1900). ²⁾ A. Chassy. *Comp. rend.* 133. 789—791 (1902). ³⁾ Berthelot. *Comp. rend.* 131, 772 i nast. (1900). ⁴⁾ Berthelot. *loc. cit.*



również silnym spadkiem temperatur, to też Berthelot twierdzi, że tworzenie się ozonu w płomieniu i w tak zwanych rurach *zimno-ciepłych* polegać może częściowo również na działaniu cichych wyładowań elektrycznych pochodzących z różnic potencjałów wywołanych spadkiem temperatury.

Co do wpływu ciśnienia zaznaczyć wypada, że w gazach rozrzedzonych odbywają się wyładowania z objawami świetlnymi; pod ciśnieniem normalnem spostrzedz się one dają tylko w ciemności. Kwestya ta nie wyda się drugorzędną, gdy zważymy, że Warburg ¹⁾ upatruje ognisko tworzenia się ozonu w szczególności a chemicznego działania cichych wyładowań w ogólności w świecącej części przestrzeni gazowej poddanej effluwium.

Zanim przystąpimy do szczególnego rozpatrzenia wyników chemicznego działania cichych wyładowań elektrycznych, w kilku przynajmniej słowach wspomnieć musimy o przyrządach, jakie obecnie znajdują się w użyciu podczas opisywanych badań a które, w zamian zbyt jednostronnej dawniejszej nazwy ozonizatorów, za Losanitschem i Jovitschitschem ²⁾ obecnie oznaczamy daleko ogólniejszą nazwą *elektryzatorów*.

Mimo różnych modyfikacyj, zasada budowy elektryzatorów zawsze ta sama: cienka warstwa powietrza, spełniająca rolę dielektryka, zawarta między dwoma przewodnikami pierwszej lub drugiej klasy, które łączymy z induktorem lub maszyną influencyjną. Zwykle przewodniki te, służące za elektrody, rozdzielone są jeszcze cienkimi ścianami szklanymi. Kwestyę odległości elektrod, która w wysokim stopniu oddziałuje na reakcyę rozpatruje w swych pracach de Hemptinne ³⁾.

Prócz dawnych ozonizatorów Berthelota ⁴⁾, Siemens'a i Babo'a, które i dzisiaj bywają jeszcze używane, znane są jeszcze nowe elektryzatory Löba ⁵⁾, posiadające zastosowanie ogólniejsze, gdyż pozwalają na badanie reakcyi par, cieczy i ciał stałych, jak i na zmianę materyału elektrod.

Nie bez wpływu pozostaje również według Löba kwestya wyboru przerywaczy ⁶⁾. Jako praktyczne i odpowiednie do zamierzonych celów Löb zaleca przerywacze rtęciowe, pędzone małemi elektromotorkami, jakoteż, zwłaszcza dla wielkiej siły prądu, przerywacze elektrolityczne Wehnelta.

Dla zestawienia wyników badań doświadczalnych nad chemicznem działaniem cichych wyładowań elektrycznych, prócz literatury oryginalnej, posługiwałem się układem wprowadzonym przez W. Löba, który w ostatnim rozdziale swej nowej książki p. t. *Elektrochemie organischen Verbindungen* ⁷⁾ w krótki a wyczerpujący sposób podaje obecny stan naukowy kwestyj odnoszących się do niniejszego tematu.

1. Bezwodnik węglowy i tlenek węgla.

Bezwodnik węglowy rozkłada się pod wpływem cichych wyładowań pod ciśnieniem atmosferycznem na tlenek węgla i tlen (Berthelot) ⁸⁾. Częściowo zozonizowany tlen odtwarza bezwodnik węglowy, wydzielając przytem stały podtlenek węgla składu C_4O_3 , zauważony jeszcze przez Brodiego ⁹⁾. Pod ciśnieniem zmniejszonym—jak to wykazał Normann Collie ¹⁰⁾, rozkłada się szybko tylko na mieszaninę tlenku węgla i tlenu w ilości około 70%.

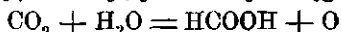
¹⁾ W komunikacie wygłoszonym na ostatniem Zgromadzeniu przyrodników i lekarzy w Meranie; *Physik. Zeitsch.* 7. 23. (1906); również *Chem. Centralbl.* [5] 77 306 (1906). ²⁾ Losanitsch i Jovitschitsch. *Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch.* 30, 135. 1897.

³⁾ De Hemptinne. *Bull. de l'Acad. roy. de Belg.* [3], 34, 269 1897. ⁴⁾ Berthelot.

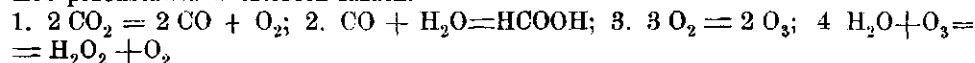
Mécanique chimique I, 222; patrz także Losanitsch i Jovitschitsch loc. cit. ⁵⁾ W. Löb. *Die Elektrochem. org. Verb. Halla u. S.* 1905 str. 281. ⁶⁾ Porów. *Leitfaden des Röntgenverfahrens*, wydane przez Dessauera i Wiesnera, Berlin 1903. ⁷⁾ W. Löb. *Die Elektrochemie organischer Verbindungen*. Halla n. S. 1905. ⁸⁾ Berthelot. *Essai de Mécanique chimique* II 377 (1879). ⁹⁾ Brodie. *Lond. R. Soc. Proceed.* 21 245. (1873); *Lieb. Ann.* 169. 270 (1873). ¹⁰⁾ Normann Collie. *Journ. of chem. Soc.* 465 1068 (1901).



Bezwodnik węglowy i woda. Losanitsch i Jovitschitsch ¹⁾ podają, że oba te ciała poddane cichym wyładowaniom łączą się na kwas mrówkowy, przy czem wydziela się tlen wolny, utleniający w dalszym ciągu wodę na wodę utlenioną:



Löb ²⁾ wykazuje jednak, że pierwszem stadyum działania effluwium na wilgotny bezwodnik węglowy jest rozkład bezwodnika z wydzielaniem tlenu węgla, który dopiero w dalszym ciągu może dawać z wodą kwas mrówkowy. Całkowite działanie Löb przedstawia w czterech fazach:



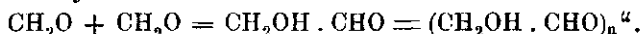
Bezwodnik węglowy i wodór. Wedle Losanitscha i Jovitschitscha ³⁾ oba te gazy zmieszane w równych objętościach dają kwas mrówkowy: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{HCOOH}$,

Tlenek węgla. Wedle Berthelota ⁴⁾ tlenek węgla rozpada się na bezwodnik węglowy i podtlenek węgla: $5\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}_4\text{O}_3$.

Tlenek węgla i woda. Wedle badań Losanitscha i Jovitschitscha ⁵⁾, Löba i de Hemptinne ⁶⁾ wilgotny tlenek węgla daje kwas mrówkowy: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH}$, przyczem wedle Maquennea ⁷⁾ otrzymuje się nieco bezwodnika węglowego i wodoru.

Tlenek węgla i wodór. Wedle Losanitscha i Jovitschitscha równe objętości tych gazów dają kroplę gęstej cieczy. Reakcyę tłumaczą w ten sposób:

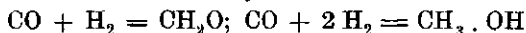
„Najpierw tworzy się aldehyd mrówkowy: $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O}$, który wedle rezultatów otrzymanych z aldehydu octowego przechodzi prawdopodobnie w polimeryczny aldehyd glikolowy:



Wedle Thenarda, Brodiego i Berthelota ⁸⁾ otrzymuje się ciało stałe $(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_3)_n$. Berthelot znajduje przytem jeszcze nieco bezwodnika węglowego, acetyleny i jakiegoś bliżej nie zdefiniowanego węglowodoru olefinowego.

De Hemptinne zauważył płyn oleisty, nie wypowiadając bynajmniej przypnszczenia powstawania aldehydu mrówkowego.

A. Slosse ⁹⁾, poddając mieszaninę 2 obj. tlenu węgla i 1 obj. wodoru działaniu cichych wyładowań, otrzymał cukier zdolny do fermentacyi w postaci ciała krystalicznego. Mógł on powstać podczas dalszego działania wyładowań na aldehyd mrówkowy i alkohol metylowy, których tworzenie się w reakcyi skonstatował:



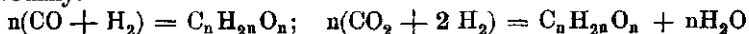
Rażące sprzeczności, jakie tu widzimy, pochodzić mogą od zmiennych warunków doświadczenia. Wymiary elektryzatora i odległość ścian jego odgrywają tu — wedle de Hemptinne ¹⁰⁾ — ogromną rolę.

Tlenek węgla, bezwodnik węglowy i wodór jakoteż tlenek węgla bezwodnik węglowy, wodór i azot. Działanie effluwium na te ciała podaje Berthelot ¹¹⁾ w swych nowszych pracach, których wyniki reasumuje w następujących czterech punktach:

¹⁾ Losanitsch i Jovitschitsch. Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 30 135. (1897).
²⁾ Löb. Sitzungsberichte der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde (1903).
³⁾ Losanitsch i Jovitschitsch loc. cit. ⁴⁾ Berthelot loc. cit. ⁵⁾ A. de Hemptinne. Bull. de l'Acad. roy. de Belg. [3] 34 269 (1897). ⁶⁾ Maquenne Bull. Soc. chim. (2) 39 308. (1883). ⁷⁾ Berthelot. Essai de Mecanique chimique II, 382. (1879).
⁸⁾ A. Slosse. Bull. de l'Acad. roy. de Belg. 35 547. (1898). ⁹⁾ de Hemptinne. Bull. de l'Acad. roy. de Belg. [3] 34 269 (1897). ¹⁰⁾ Berthelot. Compt. rend. 126 609. (1898).
¹¹⁾ Losanitsch i Jovitschitsch. Ber. d. deutsch. Gesellsch 30 135 (1897).



1) Tlenek węgla i bezwodnik węglowy kondensują się z nadmiarem wodoru na węglowodany:



2) Te same ciała w przypadku, gdy wodór znajduje się w ilości niedostatecznej, kondensują się na połączenia złożone bogate w tlen.

3) W mieszaninie tlenku węgla, bezwodnika węglowego, wodoru i azotu powstają połączenia bogate w azot kształtu: $(\text{COH}_3\text{N})_n$ lub $(\text{COH}_3\text{N})_n + n\text{H}_2\text{O}$, pozostające w związku z kwasem cyanowodorowym i jego wodzianami, w szczególności zaś z grupą mocznika i grupą ksantynową.

4) Jeżeli podczas działania cichych wyładowań powstaje woda, co zdarza się często w mieszaninach zawierających bezwodnik węglowy, to tworzy się azotyn amonowy, jako normalny produkt przyłączenia azotu do elementów wody.

Wypada zwrócić uwagę w tem miejscu na wyniki badań A. Slossego, o których wspominaliśmy wyżej, jako na poważne poparcie prac Berthelota.

Tlenek węgla i siarkowodor. Wedle Losanitscha i Jovitschitscha reakcja przebiega w dwu stadiach: początkowo tworzy się aldehyd mrówkowy z wydzielaniem siarki: $\text{CO} + \text{H}_2\text{S} = \text{CH}_2\text{O} + \text{S}$, później zaś tioformaldehyd: $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} = \text{CH}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$

Tlenek węgla i kwas chlorowodorowy. Wedle przypuszczeń Losanitscha i Jovitschitscha ¹⁾ tworzy się nietrwały chlorek formylowy. Produktu bliżej nie badano. Reakcja przebiega prawdopodobnie w myśl równania: $\text{CO} + \text{HCl} = \text{HCOCl}$.

Tlenek węgla i amoniak zmieszane w równych objętościach—wedle Losanitscha i Jovitschitscha łączą się szybko z wydzielaniem amidu mrówkowego: $\text{CO} + \text{NH}_3 = \text{CHONH}_2$.

Wedle Slossego ²⁾ mieszanina 1 obj. tlenku węgla i 2 obj. amoniaku tworzy kryształ rozpuszczalny w wodzie, zbliżone chemicznem zachowaniem się do mocznika.

Tlenek węgla i dwusiarczek węgla. Losanitsch i Jovitschitsch skonstatowali tworzenie się jednosiarczku węgla i tlenosiarczku węgla. Przypuszczalne równanie: $\text{CS}_2 + \text{CO} = \text{COS} + \text{CS}$.

II. Węglowodory.

Wyniki obszernych badań nad chemicznym wpływem cichych wyładowań na węglowodory tłuszczowe Berthelot ³⁾ ujmuje w następujące punkty: 1) Węglowodory acetylenowe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ulegają polimeryzacji, bez widocznej utraty wodoru. 2) Węglowodory etylenowe C_nH_{2n} ulegają również polimeryzacji, ale z pewną utratą wodoru na połączenia $(\text{C}_n\text{H}_{2n})_m - \text{H}_2$, gdzie $m = 4, 5$ lub wielokrotności tychże; skład odsetkowy przypomina zatem kamfeny; w każdym razie są to połączenia należące do węglowodorów pierścieniowych. 3) Węglowodory nasycone $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ tracą 2 atomy wodoru na cząsteczkę, tworząc połączenia, które zdają się być identycznymi z produktami węglowodorów etylenowych. 4) Wszystkie węglowodory badane łączą się z azotem, tworząc związki zasadowe z szeregu poliaminów, prawdopodobnie pierścieniowych. 5) Te poliaminy są prawdopodobnie tetraminami w przypadku węglowodorów etylenowych i nasyconych, a dwuaminami w przypadku węglowodorów acetylenowych.

Metan. Berthelot ⁴⁾ otrzymał ze 100 objętości metanu pod działaniem cichych wyładowań 105,2 obj. wodoru 4,4 obj. metanu i jakiś węglowodor stały bliżej nie zdefiniowany o składzie empirycznym $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$.

¹⁾ Losanitsch i Jovitschitsch. Ber. d. d. chem. Ges. 30, 135, (1897). ²⁾ A. Slosse. Bull. de l'Acad. roy. de Belg. 35, 547, (1898). ³⁾ Berthelot. Compt. rend. 126, 573 i 574, (1898). ⁴⁾ Berthelot loc. cit.



Metan i tlenek węgla. Wedle Losanitscha i Jovitschitscha ¹⁾ równe objętości tych gazów znikają po 5—6 godzinnem działaniu cichych wyładowań w zupełności, tworząc tylko nieco cieczy oleistej o przyjemnym zapachu. Reakcje zachodzące tłumaczą ci badacze w następujący sposób: najpierw powstaje aldehyd octowy: $\text{CO} + \text{CH}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{COH}$, rozpoznany po zapachu i swych własnościach redukcyjnych; wkrótce potem znika aldehyd, polimeryzując się na aldol, ulegający ze swej strony dalszej polimeryzacji:



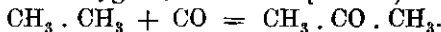
Metodę tę uważają oni za ogólną do otrzymywania aldehydów. Tlenek węgla z wodorem daje aldehyd mrówkowy, tlenek węgla z węglowodorami daje aldehydy wyższe. W czasie dalszego działania otrzymuje się produkty ich kondensacji.

De Hemptinne ²⁾ otrzymuje w mieszaninie powyższej również połączenia natury aldehydowej.

Metan i bezwodnik węglowy. Berthelot ³⁾ i Thénard zauważyli tworzenie się pewnego węglowodanu, w pozostałym zaś gazie prócz nierozłożonego bezwodnika węglowego było nieco acetyleny.

Metan i tlen. Maquenne ⁴⁾ konstatuje utlenianie metanu na aldehyd mrówkowy i kwas mrówkowy.

Etan i tlenek węgla. De Hemptinne ⁵⁾ otrzymuje aldehyd octowy i aceton:



Rezultaty działania cichych wyładowań elektrycznych na inne węglowodory tłuszczowe, jakoteż ich mieszaniny z azotem z powodu obfitego materiału liczbowego przejrzysiej przedstawia się może w przytoczonej poniżej tabeli:

Materyał pierwotny	Produkt działania wyładowań cichych:
100 $\text{CH}_4 + 100 \text{ N}_2$	117,7 H_2 , 3,4 CH_4 , 74 N_2 , $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_4$
100 C_2H_6 (etan)	107,8 H_2 , 0,7 CH_4 , $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$
100 $\text{C}_2\text{H}_6 + 100 \text{ N}_2$	98,2 H_2 , 3 CH_4 , 73,5 N_2 , $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4$
100 C_2H_4 (etylen)	25,15 H_2 , 4,35 C_2H_6 , $(\text{C}_8\text{H}_{14})_n$
100 $\text{C}_2\text{H}_4 + 100 \text{ N}_2$	28,6 H_2 , 0,4 C_2H_6 , 62,2 N_2 , $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{N}_4$
100 C_2H_2 (acetylen)	1,8 H_2 , 0,8 C_2H_4 , 0,08 C_2H_6 , substancja wybuchowa
100 $\text{C}_2\text{H}_2 + 100 \text{ N}_2$	0,0 H_2 , 0,0 węglowodorów, 88,6 N_2 , $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2$
100 C_3H_6 (propylen)	34,2 H_2 , 0,7 CH_4 , $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$
100 $\text{C}_3\text{H}_6 + 100 \text{ N}_2$	17,8 H_2 , 60,5 N_2 , $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_4$
100 C_3H_6 (trójmetylen)	37,3 H_2 , 1,4 CH_4 , $\text{C}_{15}\text{H}_{26}$
100 $\text{C}_3\text{H}_6 + 100 \text{ N}_2$	41,4 H_2 , 1,6 CH_4 , 61,4 N_2 , $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_4$
100 C_3H_4 (allilen)	3 H_2 , $(\text{C}_{15}\text{H}_{19})_2$
100 $\text{C}_3\text{H}_4 + 100 \text{ N}_2$	82,2 H_2 , $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2$

Dane zaczerpnięte są z obszernej pracy Berthelota ⁶⁾ i odnoszą się do objętości produktów po 24-godzinnem działaniu wyładowań cichych. Czas ten we wszystkich przypadkach wystarczał do osiągnięcia stanu równowagi.

Z węglowodorów nietłuszczowych wspomniemy jeszcze.

Benzol. Wedle de Hemptinne ⁷⁾ benzol daje produkty żywcowate, pewne węglowodory, bliżej nie badane, nieco acetyleny i wodoru.

¹⁾ Losanitsch i Jovitschitsch loc. cit. ²⁾ De Hemptinne. Bull. de l'Acad. roy. de Belg. (3), 34, 175, (1897). ³⁾ Berthelot. Compt. rend. 82, 1360, (1876); Traité de Mécanique Chimique II, 379, (1879); porównaj Compt. rend. 126, 561, (1898). ⁴⁾ Maquenne. Bull. Soc. chim. 37, 298, (1882). ⁵⁾ De Hemptinne loc. cit. ⁶⁾ Berthelot. Compt. rend. 126, 567—575, (1899). ⁷⁾ De Hemptinne. Zeitschr. f. phys. Chem. 25, 298, (1897).



Benzol i wodór. Wedle Berthelota ¹⁾ benzol z wodorem łączy się na jakiś węglowodór polimeryczny, stały o składzie $(C_6H_8)_n$.

Benzol i azot łączy się, wedle Berthelota ²⁾, na polimeryczny produkt kondensacji, wydzielający przez ogrzewanie amoniak. Połączenie to zdaje się być dwufenylenodwuaminem.

Terpenty na $(C_{20}H_{16})$ łączy się z 2 mniej więcej równoważnikami wodoru na ciało stałe spolimeryzowane ³⁾. (Dok. nast.).

Traktat handlowy między Rosyją a Francją.

Traktat handlowy, zawarty między Rosyją a Francją, podpisany 29 września 1905 r., i niedawno przyjęty przez parlament francuski zawiera następujące zniżki opłat, podanych w ogólnej taryfie rosyjskiej z dn. 26 stycznia 1903 r.

№ rosyjsk. taryfy ogólnej z 26-I 1903 r.	Opłata celna ross.-fran. taryfy z r. 1905 w rb.	Opłata podł. ogóln. taryfy z 26/I-1903 r. w rb.
Z p. 31. Ocet wszelkich gatunków prócz toaletowego:		
1) w beczkach, beczułkach pud brutto . . .	1,60	2,00
2) w butelkach, kamionkach i innych naczyniach, nie wymienionych w p. 1, wraz z wagą naczynia pud	3,00	5,00
Z p. 32. Wody mineralne, naturalne i sztuczne, wraz z wagą naczynia, pud	2,30	2,30
<i>Uwaga 1.</i> Wody mineralne, wyliczone w spisach rady lekarskiej Ministerium spraw wewnętrznych w porozumieniu z Ministerium skarbu, używane jako środki lecznicze, ulegają ocleniu, wraz z naczyniami od puda . . .	1,00	1,40
<i>Uwaga 2.</i> Zawiera francuskie wody mineralne, ulegające ocleniu, odpowiadającemu uwadze 1.		
Z p. 112. Kamień winny (czysty) (cremor tartari) brutto p.	2,25	3,60
Z p. 113. Lekarstwa złożone i preparaty w dozach:		
1) Lekarstwa złożone, prócz plastrów, umieszczonych na materyach jedwabnych lub półjedwabnych, o ile wwóz ich dozwolony jest na zasadzie specjalnych opisów, zarówno jak i wszelkie wytwory chemiczne i farmaceutyczne . .	24,00	40,00
2) Plastry lecznicze, składające się z jedwabnych lub półjedwabnych tkanin, pokrytych różnemi materyami lub przesyconych niemi, o ile dopuszczone są wogóle na zasadzie specjalnych spisów	4,00	4,00

¹⁾ Berthelot. Compt. rend. 32, 1360 (1876).
11, 35, (1897).

²⁾ Berthelot. Ann. Chim. phys.
³⁾ Berthelot. Traité de Mécanique chimique II, 382, (1879).



Nr
rosyjskiej
taryfy
ogólnej
z 26/I-1903 r.

Oplata
celna
ross.-fran.
taryfy
z r. 1905
w rb.

Oplata podl.
ogóln. taryfy
z 26/I-1903 r.
w rb.

Uwaga do p. 1 i 2. Wykazy powyższe są robione przez Ministerium spraw wewnętrznych w porozumieniu z Ministerium skarbu. Analizy francuskich specyfików farmaceutycznych, wykonane w laboratoriach, uznanych przez rząd rosyjski, zostają przyjęte przez rosyjskie ministerium spraw wewnętrznych jako dokładne. Wwiezione lekarstwa mogą być zaopatrzone w opisy, wskazujące ich przeznaczenie i sposób użycia.

Z p. 117. Ugi, robione jakimubądź innemu państwu na rzecz zmniejszenia cła od oliwy jadalnej, mogą w równej mierze być robione i oliwie pochodzenia francuskiego.		
Do p. 118. a) Wody aromatyczne, nie zawierające alkoholu, jako to: wiśniowa, laurowa, miętowa, różana i t. p., z wyjątkiem wody kwiatu pomarańczowego, od puda	6,00	7,95
b) Woda kwiatu pomarańczowego	4,00	7,95
Do p. 119. Środki kosmetyczne i zapachy:		
1) Biała i czerwona szminka, farby do włosów, nie zawierające alkoholu; trociczki, nie oznaczone specjalnie towary kosmetyczne, wraz z pachnącymi ciałami krystalicznymi wszelkich gatunków wraz z wagą naczyń szklanych, pudełek i innego opakowania, pud	16,80	24,00
2 a) Towary perfumerskie, kosmetyczne wszelkiego rodzaju, zawierające alkohol, jako to: perfumy, eliksiry i pomady, pud brutto	36,75	52,50
b) Pachnące wody alkoholowe pud brutto	20,40	52,50
c) Pomady w naczyniach, ważących minimum 10 funtów, pud brutto	15	52,50
3) Olejki lotne i pachnące, naturalne i sztuczne, bez dodatku alkoholu	16,80	26,40
Do p. 120. Mydła: 1) kosmetyczne w stanie płynnym i stałym i w formie proszku, pud brutto	10,80	11,88
2) wszelkie gatunki prócz kosmetycznego, pud	2,70	2,97
Do p. 125. 2 a) Ochra surowa lub w kawałach, szlamowana lub proszkowana, pud	0,40	0,55
2 b) Proszek talku, pud brutto	0,15	0,22 1/2
Z p. 137. Atrament wszelkich gatunków, pud	4,00	5,00

B. M.



Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

Opracowane przez d-ra B. Miklaszewskiego.

Masa służąca do pokrycia szyb od okien.

Wynalazek obecny służy do zewnętrznego zabarwiania okien i ma własność zatrzymywania w znacznym stopniu ciepła promieni słońca i przepuszczania światła.

Na każdy kilogram masy przypada 550 g wody, 285 g kredy szlamowanej, 60 g farбки niebieskiej (w postaci masy lub kryształów), 85 g oleju, 10 g alunu i 10 g szkła wodnego.

Wskazany stosunek składników farby może ulegać zmianie w odpowiednich rozmiarach zależnie od tego, czy ma się otrzymać mniej lub więcej przezroczyste szkło, czy też mniej lub więcej przylegającą masą. Wspomniana masa jest wyrabiana i stosowana podobnie jak inne zwykłe farby, ma taką postać i gęstość. Używana jest do pokrywania szkła od okien wewnątrz. Masa ta jest przechowywana w pudłach, blaszankach i beczułkach. Własności swoje zawdzięcza ona obecności farby niebieskiej, która zatrzymuje ciepło promieni słońca, a stosunek ilości niebieskiej do białej dopuszcza prawie całkowite przechodzenie światła wspomnianych promieni. Rozumie się, masa taka potrzebna jest tylko na lato. Przed zimą można ją zmyć.

Treść patentu. Masa do pokrywania szyb od okien tem się charakteryzuje, że do wyszlamowanej kredy, alunu, szkła wodnego i wody dodaje się farby niebieskiej, aby masa, zatrzymując promienie ciepła, przepuszczała światło.

(Pat. ross. 10 681. E. G. Bertrand. Paryż).

Masa do gaszenia pożarów.

Przygotowanie proponowanej masy do gaszenia pożarów dokonywa się przez użycie 50 kg roztworu kazeinu w wodzianie sodu i dodawanie go stopniowo do 120 l wrzątku mieszając ciągle aż do otrzymania masy o średniej gęstości. Po ostygnięciu dodaje się 75 kg siarczanu amonu i 177 kg węglanu sodu, aż do otrzymania plastycznej masy, którą umieszcza się niezwłocznie w pudłach blaszanych, i lutuje. Podczas użyciu do gaszenia rozpuszcza się tę masę w wodzie (5 : 100) w celu otrzymania płynu wolnego od osadu.

Treść patentu: masa do gaszenia pożarów tem się odznacza, że do siarczanu amonu, sody i wody dodaje się roztworu kazeinu w wodzianie sodu.

(Pat. ross. 10 705. 31/I.-06. K. Beaulieu Marconnay).

Sposób otrzymywania nitropochodnych sulfaminów arylowych aromatycznych.

Brakowało dotychczas technicznej metody nitrowania zasad aromatycznych w postaci sulfamidów arylowych t. j. związków otrzymywanych przez działanie sulfochlorku benzolu lub sulfochlorku paratoluolu na aminy pierwszo lub drugorzędowe szeregu benzolu. Nitrowanie tych związków iść może gładko, gdy działamy na nie rozcieńczonym kwasem azotowym w temperaturze umiarkowanej. Rezultat nie ulega zmianie, czy używa się kwasu azotowego w stosunku jednej cząsteczki czy dwu. Zawsze powstaje jednonitro-związek. Związek ulegający nitrowaniu zostaje ogrzany albo bezpośrednio z rozcieńczonym kwasem azotowym zmieszany z wodą, lub też rozpuszcza się w odpowiednim płynie np. w spirytusie, acetonie, benzolu i t. p. Ten sposób nitrowania usuwa prawie całkowicie produkty uboczne i daje prawie teoretyczne ilości materiału.



Grupa nitrowa zawsze wchodzi w położenie para w grupie sulfamidów arylowych. Otrzymane w ten sposób nitrowe pochodne sulfamidów arylowych mogą być przeistoczone zapomocą stężonego kwasu siarczanego w odpowiednie paranitraminy i ich pochodne drogą dalszych operacyj.

Przykład. 26,1 kg para-sulfotoluolanu orto-toluidyny, otrzymanego przez działanie sulfochlorku paratoluolu na uprzednio sproszkowaną orto-toluidynę, ogrzewamy na kąpeli wodnej podczas ciągłego mieszania z 200 l wody i 42 kg kwasu azotowego 22,5° Be.

Białe pierwotnie kryształy ulegają stopniowemu rozkładowi i przechodzą w drobne żółte kłaczkę związku nitrowego. Czas trwania operacyi zależy od temperatury. Osad odziera się od roztworu zapomocą sączenia, prasowania, mycia i suszenia. Przez krystalizację ze spirytusu daje się on oczyścić i charakteryzować zapomocą oznaczenia punktu topliwości. W podobny sposób stosując się do charakteru surowego materiału przerabia się inne związki i dochodzi do analogicznych rezultatów.

Treść patentu. Sposób otrzymywania pochodnych nitrowych sulfamidów arylowych aromatycznych przez działanie na te amidy rozcieńczonym kwasem azotowym w podniesionej temperaturze. Amidy używane są w zawieszeniu w wodzie lub w roztworach spirytusowym, benzolowym i t. p.

(Pat. ross. 10706 31/I-06. Berl. two fabr. aniliny).

Chemia polska w XX-em stuleciu.

4. Zestawienie bibliograficzne prac, ogłoszonych w r. 1904.

(Dok.).

Podał Jan Zawidzki.

851. *Seneczkowski i Konowatow M.* O nitrowaniu tolilparanitrometana. Petersburg, Żurn. Rusk. fiz.-chim. Obszcz. **36**, 462—465 (1904). [Kijów, politechnika].
852. *Senkowski Michał.* Własności i skład chemiczny substancji zębów. Warszawa, Przegl. dentyst. **7**, 94—100 (1904).
- (853.) — Własności i skład chemiczny śliny. Warszawa, Przegląd dentystyczny **7**, 65—74, 1 tabl. (1904).
854. *Sempolowski A.* Rozbiory ziemi Królestwa Polskiego. Warszawa, Pamiętnik fizyogr. **18**, II, 133—47 (1904).
855. *Sktodowska-Curie Marya.* Badania ciał radioaktywnych. Warszawa, Chem. Pol. **4**, 141—53, 151—66, 181—90, 201—09, 221—35, 241—49. (1904).
- — — — — toż. Warszawa, 1904, 8-ka, str. 62.
856. — Recherches sur les substances radioactives. Thése. Wyd. 2-e. Paryż, 1904, 8-ka, str. 155, fig. 14.
- (857.) — Untersuchungen ueber die radioactiven Substanzen. Uebersetzt und mit Literaturergänzungen versehen von W. Kaufmann. Brunświk 1904, 8-ka, str. 8, 132, fig. 14.
- (858.) — Radio-active Substances. Wyd. 2. New-York, 1904, 8-ka, str. 94.
- (859.) — Izsljedowanie radioaktywnych wieszczestw. Tłumaczenie P. Faktorowicza. Petersburg, 1904, 8-ka, str. 112.
- (859b.) — Radij i radioaktywnyja wieszczestwa. Tłumaczenie S. Petrowa. Petersburg, 1904, 8-ka, str. 135.
- (859c.) — Radij i radioaktywnost'. Tłum. Baczynskiego. Moskwa, 1904, 8-ka s. 108.



860. *Smoleński K.* Czy należy uwzględnić osad, tworzący się podczas klarowania roztworu cukru octanem ołowiu. Warszawa, Gazeta cukrownicza **21**, 549—54 (1904).
861. *Stachurski R.* Ueber die Kondensation von Aldehyden mit Ketipinsäureestern. Dysertacya. Fryburg, 1904, 8-ka, str. 54. [Fryburg, uniw.].
862. *Stanecki Zdzisław.* Akumulator nowego systemu Lwów, Czasopism. techn. **22**, 233—38, 249—54 (1904).
863. *Strzyżowski Kazimierz.* Ueber eine verbesserte Abänderung des Marsh'schen Apparats nebst einer Anweisung zur Erkennung von Arsen in minimalen Arsenanflügen. Oesterr. Chem. Ztg. **7**, 77—81 (1904). [Lozanna, un.].
- (864.) *Sucheni A.* Zasady chemii z uwzględnieniem mineralogii dla IV klasy szkół realnych. Lwów, 1904, 8-ka, str. 169. [Ocena. Książka. 1905, 306].
865. *Swirski G.* Ueber die Beeinflussung des Vaguscentrums durch das Koffein. Pflügers Archiv **104**, 260—92 (1904). [Dorpat, uniw.].
866. *Szabrański Władysław.* Synteza flawonolu. Warszawa, Chemik Polski **4**, 641—47 (1904). [Bern, uniw.].
- — patrz *Kostanecki Stan.* № 749 i 750.
- — *Szlagier A.*, patrz *Kostanecki Stan.*, № 751.
867. *Szperl Ludwik.* Przyczynek do reakcyi utleniania pinenu i kwasu α -pinenowego. Warszawa, Chem. Pol. **4**, 121—26 (1904). [Warszawa, polit.].
- (868.) *Szyfer Ludwik.* Podręcznik rozbiorów chemicznych do użytku cukrowników. Wydanie drugie, przejrzone i poprawione. Warszawa, 1904, 8-ka, str. 24, 652 i 2 tabl.
869. *Tarczyński St.* Die Kondensation von Benzilsäure mit zweiwertigen Phenolen und Derivaten derselben. Dysertacya. Fryburg, 1904, 8-ka, str. 56. [Fryburg, uniw.].
870. *Tochtermann L.* O działaniu chlorku tionylu na tiobezamid. Kraków, Rozpr. Akad. Um. A **44**, 223—28 (1904).
871. *Thugutt St.* O pochodzeniu sodalitu w skałach syenitowych. Warszawa, Chemik Pol. **4**, 1001—4 (1904).
872. *Tolloczek Stanisław i Haber F.* Reduction der gebundenen festen Kohlensäure; elektrochemische Veränderungen bei festen Stoffen. Lipsk, Ztsch. f. anorg. Ch. **41**, 407—41 (1904). [Karlsruhe, politechnika].
873. *Zakrzewski Konstanty.* O położeniu osi optycznych w cieczach odkształconych. Kraków, Rozpr. Akad. Um. A **44**, 83—89 (1904).
- (874.) — Sur la position des axes optiques dans les liquides déformés. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1904, 50—56. [Kraków, uniw.].
875. — i *Kraft Kamil.* Une méthode pour déterminer les directions principales et les constantes optiques dans le cas de birefringence combinée avec le pouvoir rotatoire. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1904, 508—33.
876. — i *Kamerlingh Onnes.* Die Bestimmung der Koexistenzbedingungen der Dampf und Flüssigkeitsphase von Mischungen von Gasen bei niedrigen Temperaturen (po angielsku). Amsterdam, Versl. Kongl. Akad. v. Wet. **13**, 199—206 (1904). [Leyda, uniw.].
- — toż. Comm. phys. Labor. Leiden № 92 (1904).
877. — *Kamerlingh Onnes.* Ueber die Gültigkeit des Gesetzes übereinstimmender Zustände bei Gemischen von Chlormethyl und Kohlensäure. Amsterdam, Versl. Kongl. Akad. van Wet. **13**, 207—211, 380—385 (1904). [Leyda, uniw.].
- — toż. Comm. Phys. Labor Leiden Nr. 92 (1904).



878. *Zakrzewski K. i Kamerlingh Onnes.* Beiträge zur Kenntniss der van der Waalsschen Fläche. IX. Die Koexistenzbedingungen binärer Gemische normaler Körper noch dem Gesetz der uebereinstimmender Zustände. Amsterdam. Versl. Kongl. Akad. van Wet. **12**, 885—96 (1904). [Leyda, uniw.].
— toż. Comm. phys. Labor. Leiden, № 88.
879. *Zaleski Jan.* Ueber die Verbindungen des Mesoporphyrins mit Eisen und Mangan. Strassburg, Zeitschr. f. physiol. Chem. **43**, 11—17 (1904). [Petersburg, Instyt. med. eksper.].
— — patrz *Nencki M.* № 814.
- (880.) *Zaleski S.* Tropon, kak pizcza i pitatielnoe wieszczestwo. Petersburg, Żurn. Rusk. obszcz. ochrany zdor. **11**, 417—28 (1901).
881. *Zaloziecki Roman* Der Charitschkowsche Vorschlag der fraktionierten Trennung von Petroleumkohlenwasserstoffen auf kaltem Wege. Chem. Rev. f. Fett- und Harz-Ind. **11**, 26—27 (1904).
882. *Zawadzki J.* O działalności drobnoustrojów w cukrownictwie. Warszawa, Gaz. cukr. **22**, 95—101 (1904).
883. *Zawidzki Jan.* Ueber den amphoteren Charakter der Kakodylsäure. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 153—54 (1904). [Ryga politechnika].
884. — Ueber die basischen Eigenschaften der Kakodylsäure und des Harnstoffs, Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2289—98 (1904). [Ryga, politechnika].
885. — Zur Theorie der Pseudosäuren. Berlin. Ber. d. d. chem. Gesellschaft **37**, 2298—2301 (1904). [Ryga, politechnika].
886. — Ueber Gleichgewichte im System $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgNO}_3$. Lipsk, Zeitschr. f. phys. Chem. **47**, 721—28 (1904). [Amsterdam, uniw.].
- (887.) — Chemia polska w XX-em stuleciu. 3-e zestawienie bibliograficzne prac, ogłoszonych w r. 1903. Warszawa, Chemik Polski **4**, 18—20, 37—40, 58—60, 77—80, 106—108 (1905).
888. *Zdanowski Bruno.* Nouvelle méthode pour la mesure des Resistances liquides. Dysertacya. Fryburg, 1904, 8-ka, str. 70. [Fryburg, uniw.].
— — patrz *Kowalski Józef*, Nr. 754.
889. *Zelasko Wiktor.* Ueber Einwirkung von Chlor auf Anissäure. Dysertacya. Królewiec, 1904, 8-ka.
890. *Zienkowski Fr., Moycho St. i Wagner G.* Zur Kenntniss des Camphens. Vorläufige Mitteilung. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 1032 — 1037 (1904). [Warszawa, politechnika].
- (891.) *Złobiecki L.* Ueber die Theorien der galvanischen Elemente. Lwów, 1904, 8-ka, str. 61.

Wiadomości bieżące.

Międzynarodowy zjazd chemii stosowanej w Rzymie obradować będzie w Pałacu sprawiedliwości. Król włoski ofiarował na wydatki 60 000 lirów. Prócz tego niektóre większe firmy włoskie dały po 5—10 000 lirów. Organizacya wzorować się ma na berlińskiej z r. 1903. Zgłoszenia na Zjazd zwracać należy do biura Zjazdu: Rzym Via Panisperna № 89. Zawiadomienie za-

wierać powinno conajmniej nazwisko, miejsce zamieszkania i adres. Opłata wynosi 20 lirów. Damy płacą 15 lirów. Przekazy pocztowe adresować należy do kasyera Zjazdu, prof. Giovanni Giorgis, Via Panisperma, Rzym. Po otrzymaniu meldunku i opłaty powyższej biuro wydaje legitymację. Zameldowując się żądać należy legitymacyi, upoważniającej do zni-



zek kolejowych. Koleje włoskie dają 60% zniżki. Dalsze legitymacje otrzymać będzie można w Rzymie.

Oto kilka liczb, dotyczących rozkładu jazdy: kolej zachodnia wychodzi z Wiednia o g. 9 w., do Pontebby 9,06 rano, do Florencji 10,55 w. do Rzymu 7,30 rano. Cena biletu Wiedeń—Pontebba I klasy 47 koron, II kl.—34,10. Ponteba—Rzym—I kl.—93,40 fr., II kl.—65,40 fr. Z tego 60% rabatu. Prócz tego dopłaca się za wagon sypialny z Wiednia do Rzymu 35 fr. 80 ct. Bilet powrotny Wiedeń—Pontebba (45 dni) kosztuje I—93,70 k., II—67,50 k.

Kolej południowa: Wiedeń—Carvignano (w drodze 27,5 g.); z Wiednia 7,05 w., do Carvignano 7,39 r., do Florencji 4,45 po poł., do Rzymu 10,35 w. Cena: Wiedeń—Carvignano I—62,80 k., II—47 kor. Carvignano—Rzym I—88,50 fr. II—62 fr. (60% rabatu). Wiedeń—Carvignano powrotny I—109 kor., II—81,50 kor. Otwarcie zjazdu 26 kwietnia w nowym Pałacu sprawiedliwości.

Kopalnie węgla Zagłębia Dąbrowskiego w styczniu r. b. wywoziły kolejami Wiedeńską i Dąbrowską tylko 19560 wagonów węgla, wobec 28807 wagonów w styczniu 1905 r., a więc o 32% mniej: Złożyły się na to i brak taboru ruchomego i bezrobocia. Do Warszawy w ciągu tegoż miesiąca wywieziono 3533 wag. (5397 w styczniu 1905 r.) i do Łodzi 3420 wagonów (5413 w r. 1905). Oprócz tego za granicę wyszły 52 wagony węgla.

Kontrakty kijowskie rozpoczęły się w niezupełnie pomyślnych warunkach, na które złożyły się ujemne wyniki kampanii cukrowniczej, oraz niepewność co do przyszłości najbliższej. Głównym przedmiotem transakcyj kontraktowych jest cukier oraz dostawy i obstalunki dla cukrowni, otóż operacje te w miarę wzrostu przemysłu cukrownianego rozwijają się wciąż. Rok obecny jednak, jak powyżej zaznaczono, przyniósł okoliczności niepomyślne dla przebiegu kontraktów. Na większości już odbytych zebrań akcyonaryuszów uchwalono wypłacać dywidendę za r. 1904/5 tylko częściowo, w celu zapewnienia środków na pokrycie wydatków nieprzewidzianych w przyszłej kampanii i poprawy wyników kampanii bieżącej. Wskutek strejków rolnych uprawa buraków uległa opóźnieniu, zmniejszył się urodzaj i podniosły się koszty uprawy. Deszcze jesienne opóźniły kopanie i dostawę buraków dla cukrowni; zły stan dróg podniósł koszty przewozu węgla, wapna, buraków i dowozu cukru do kolei. Wreszcie strąk kolejowy uniemożliwił wysłanie cukru na czas, przez co ustał dopływ pieniędzy na wydatki bieżące. To wpłynęło na podrożenie kredytu i zmusiło cukrowników do zawierania transakcyj mniej korzystnych.

Nadmiar wydajność cukru jest mniejsza, tak, że zamiast spodziewanych 70 mil. pudów cukru, kampania 1905/6 r. da zdaje się tylko 65 mil. pudów.

Transakcyj cukrem z bież. kampanii zawarto bardzo mało, wobec obaw przed rozruchami agrarnymi. Jeżeli zawierano transakcyę w dostawę buraków, to po cenach wyższych i na ciężkich dla cukrowników warunkach. Cukrownie zamawiają buraki chętnie, ale u włościan, nie żałując im zaliczek. Długoterminowych umów cukrownicy unikają. W lepszym położeniu są te cukrownie, które mają własne plantacje i mogą się obejść bez plantatorów. W każdym razie oczekiwacj należy, że ogólna przestrzeń plantacyj w przyszłej kampanii będzie mniejsza. Tem objaśnić należy podwyżkę cen cukru przyszedł.

Rafinerya miedzi de Lamar w Chrome pod Cartaret w Stanie New-Jersey. Materiał surowy stanowi miedź czarna z Montany, Utah, Arizony i Kalifornii z 99% Cu, 140 uncjami srebra i 0,25 — 1 uncji złota obok 0,25—1% As, Sb, S, Se, Te. Instalacya obliczona jest na wytwórczość miesięczną 3600 t miedzi elektrolitycznej. Miedź surowa topiona jest w piecu płomieniowym o produkcyi dziennej 75 t i odlewana w formy o $90 \times 70 \times 4$ —5 cm. Topienie wymaga na 7 t Cu 1 t węgla i kosztuje 6 marek. Cała instalacya poruszana jest zapomocą dwu dynamo o 5500 amperach i 115 woltach i 6500 amp. i 130 woltach. 816 kąpiel stanowią dwie grupy po 12 oddziałów o 34 kąpielach każdy. Gęstość prądu wynosi 15—17 amp. na stopę kwadratową, napięcie zaś 0,3 wol. na kąpiel. Płyty katodowe wiszą na hakach miedzianych i ważą po 70—75 kg. Elektrolit zawiera 40 g Cu i 140 amp. H_2SO_4 w 1 l i utrzymywany jest w t. 52—57° C. Szybkość płynu wynosi 20 l na minutę. W ciągu 24 godzin w jednej kąpeli na 16 katodach osiada około 350 fun. Cu. Gdy osiągną one odpowiednią grubość, zostają usuwane równocześnie. Wtedy i anody ulegają czyszczeniu szczotkami. Szlam anodowy zostaje w kąpeli. Anody zostają przeniesione do następnej kąpeli; szlam osiada, płyn przezroczyły zostaje usunięty, a osady szlamowate opuszczone zostają przez otwór w dnie do specjalnego basenu. Szlam wygotowywany zostaje następnie z 66° Be. H_2SO_4 , wymyty, wyprasowany i zawiera około 40% Ag obok $PbSO_4$, tlenku niklu, bizmutu, krzemu, antymonu. Resztki te ulegają topieniu w piecu, wyłożonym kamieniami magnezytowymi, opalanym odpadkami naftowymi i dają 95% Ag, rafinowanego zapomocą kwasu siarkowego. Wiele też Ag ulatuje przez komin. W celu zmniejszenia strat zbudowane są specjalne komory. Produkcyja dzienna metalów szlachetnych wynosi 310 kg



Ag i 12 kg Au. Nieznaczące ilości miedzi sprzedawane są w postaci miedzi katodowej. Większość ulega jednak powtórnemu przetapianiu.

Kopalnie miedzi nad jeziorem Wyższym. Rok ubiegły był niezmiernie pomyślny dla kopalni miedzi na półwyspie Keweenaw. Całkowita produkcja wyniosła 221 mil. f., gdy w roku poprzednim dobyto 208 mil. funtów. Wzrost wynosi więc całe 6850 t miedzi. W r. 1904 wzrost był większy w stosunku do r. 1903. Calumet i Hecla same dostarczyły 41 250 t Cu. Przemysł znajduje się w stanie niezwyklego rozkwitu, o czem świadczą niezmiernie wysokie dywidendy:

Kopalnia	Ogólna suma wypłac. dyw.
	1905 1904
Calumet i Hecla . . .	5000000 4000000
Champion	1000000 20.000
Wolverine.	660000 450000
Quincy.	550000 500000
Oiccola.	384000 192300
Baltic	125000 —
Tomarack.	120000 90000
Atlantic	50000 —

Suma dolarów 9041600 5432300

Dywidendy te pomimo swej kolosalności nie wyobrażają jednak całego zysku, jaki przypadł w udziale towarzystwu w roku ubiegłym. Należy liczyć, że miały one raczej o 4 mil. więcej. Przyczyną tego była wysoka cena miedzi. Normalna cena wynosiła 13 centów amer. za funt, gdy pod koniec 1905 r. miedź szła powyżej 18 ctn. Ponieważ każdy cent na funcie stanowi

2,75 mil. dolarów, producenci otrzymują obecnie o 1 mil. dolarów więcej na miesiąc.

Handel zewnętrzny Niemiec. Ciekawy jest rzut oka na ukształtowanie się handlu zewnętrznego Niemiec w ciągu 15 lat ostatnich. W r. 1891 wwóz wynosił 290 mil. centnarów, w r. 1897 podniósł się on do 401 mil. cent., a w ubiegłym 1905 r. 543 mil. cent. Jeszcze szybszy był wzrost wywozu: w r. 1891 wynosił on 201 mil., w r. 1898 już 301 mil., a w 1905 r. 405 mil. cent., a więc podwoił się w ciągu tego czasu.

Wwóz i wywóz Anglii. Ministeryum handlu angielskie komunikuje, że wywóz Anglii wynosił w 1904 r. 551 038 028 funtów szterlingów, a w roku 1905 podniósł się do 565 279 402 funt. szterl. Wwóz podniósł się z 300 711 040 funt. szterl. w r. 1904 do 330 023 467 funt. szterlingów w r. 1905.

Handel zewnętrzny Rosyji. Rosyja zamknęła 1905 rok dość pomyślnie. Wywóz, wykazujący od szeregu lat stały przyrost, podniósł się w r. 1905 do miliarda rubli. Przerósł on wwóz o 469 700 000 rubli. Wynosiły one w r. 1904: wwóz 583 467 000, wywóz 955 542 000 rb.; w 1905 r.: wwóz 523 003 000, wywóz 992 683 000 rb.

Handel zewnętrzny St. Zj. Am. Półn. czyni również wielkie postępy, wynosiły one w dolarach:

1905 wwóz 1179358846, wywóz 1626962343
1904 „ 1039909190, „ 1451318740

Stany Zjedn. podwoiły swój wywóz w ciągu ostatnich lat dziesięciu.

SPROSTOWANIE.

Na str. 279, № 14 „Chemika Polskiego“ znajduje się omyłka, a mianowicie, zamiast „Wywóz superfosfatów z Tunisu i Algieru“, winno być „Wywóz fosfatów“.

TREŚĆ: Metale jako fermenty w chemii organicznej, p. P. Sabatiera. — O chemicznem działaniu cichych wyładowań elektrycznych, p. Kazimierza Klinga. — Traktat handlowy między Rosyją a Francją, p. B. M. — Dział patentowy. — Chemia polska w XX stuleciu (dok.), p. Jana Zawidzkiego. — Sprostowanie. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski.

Redaktor Br. Znatowicz.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.

