

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 37.

12 września 1906 r.

Rok VI

Elektrochemia amalgamatów ołowiu i talu.

(Dok.).

Przez d-ra Jana Babińskiego.

W toku swych badań Puszyń znalazł, że w ogniwie, w którym katoda składała się z amalgamatu, zawierającego 55,6 proc. at. ołowiu i którego siła elektrobodźcza natychmiast po zestawieniu wynosiła 0,63 miliwoltów siła ta wzrosła po upływie $1\frac{1}{2}$ godz. do 1,0060 wolt. Wystarczało jednak potrzeć powierzchnię amalgamatu bagietką szklaną (utworzyć świeżą powierzchnię) aby otrzymać natychmiast napięcie pierwotne, czyli 0,63 miliw. Autor przypuszcza, że 0,63 miliw. jest napięciem odnoszącym się do stopu Pb_2Hg , zaś 0,11 wolt wyraża różnicę potencjałów odnoszącą się do produktu, tworzącego się wskutek działania $Pb(NO_3)_2$ na amalgamat.

Szczegół ten był dla mnie bardzo zajmującym, ponieważ i ja natrafiałem w kilku przypadkach na zjawisko zupełnie podobne, mianowicie wówczas, gdy mierzyl siłą elektrobodźczą ogniwa $Hg-\overline{SO}_4-Pb$.

Gdy powtarzał doświadczenia, wykonane nad tem ogniwem przed rokiem—otrzymałem napięcie prawie o 0,4 wolt mniejsze. Przyczyną tego nie mógł być w żadnym razie niejednostajny podział jonu $\overline{SO}_4$ w ogniwie, ponieważ różnice te występowały zarówno w ogniwach z rozcieńczonym jak i z bardzo stężonym roztworem siarczanu sodowego. Poruszenie powierzchni amalgamatu bagietką szklaną powodowało natychmiastowy powrót napięcia do wartości pierwotnej, która utrzymywała się w przeciągu szeregu godzin bez zmiany. Zdaje mi się, że mamy tu do czynienia z jakimiś nieznanymi dotychczas procesami, odbywającymi się u powierzchni amalgamatu ołowianego, uchylenia bowiem są stanowczo zbyt znaczne, aby mogły być przypisywane hydrolizie soli tworzących depolaryzatory.

Mam nadzieję, że wkrótce będę w stanie dokonać dokładne studia nad przyczynami tych zjawisk; narazie zadowolę się muszę skonstatowaniem ich obecności i zwracam się do rozstrzygnięcia pytania, czy mamy jakie dane do przypuszczenia, że rtęć tworzy z ołowiem związki chemiczne.



Fay i North¹⁾ wypowiadają się za istnieniem związku Pb_2Hg . Doświadczenia moje zdają się potwierdzać to przypuszczenie. Nadmienię tu jedynie, że zdanie badaczy powyższych, iż związek Pb_2Hg jest nierozpuszczalny w rtęci, nie wydaje mi się słusznem. Wywnioskowali to oni, jak wiadomo z faktu, że wszystkie amalgamaty ołowiane, zawierające mniej niż 65 proc. at. ołowiu, posiadają taką samą temperaturę krzepnięcia, jak rtęć w stanie czystym.

Wiemy, że Pb_2Hg rozpuszcza się w rtęci z wielką trudnością, wiemy również, że amalgamat zawierający 1,9% at. ołowiu jest już roztworem nasyconym. W miarę tego, jak się temperatura obniża — amalgamat 1% zbliża się do stanu nasycenia, który w temperaturze 0° jest już prawie osiągnięty. Rozpuszczalność zmniejsza się więc w miarę obniżania się temperatury i jest rzeczą zupełnie zrozumiałą, że w temperaturze — 39° , odpowiadającej punktowi krzepnięcia rtęci czystej, musi ona stać się już tak nieznaczna, że zmierzona być prawie nie może.

Przypuszczenie więc moje jest w krótkich słowach następujące: ołów tworzy z rtęcią związek Pb_2Hg ładujący się dodatnio względem ołowiu czystego. W miarę tego, jak do rtęci dodawać będziemy ołowiu, napięcie względem ołowiu czystego będzie się ciągle zmniejszało aż do chwili, kiedy rtęć zostanie nasycona związkiem Pb_2Hg . Odtąd — dalsze dodawanie ołowiu zwiększać będzie jedynie ilość fazy stałej Pb_2Hg , różnica więc potencjałów pozostanie bez zmiany dopóty, dopóki wszystka rtęć nie zostanie zużyta. Gdy to już zostanie osiągnięte, wówczas dalsze dodawanie ołowiu, będącego, pod względem własności ładunku elektrycznego, odjemniejszym niż Pb_2Hg wywołać musi zmniejszanie się siły elektrobodźczej. Mamy tu już do czynienia z mieszaninami izomorficznymi resp. roztworami stałymi.

Muszę tu jednak nadmienić, że, co jest rzeczą bądź co bądź dość dziwną, istnienie związku Pb_2Hg skonstatować się daje jedynie drogą stosowania metody elektrycznej. Linia topliwości amalgamatów ołowianych nie wykazuje żadnych załamań, które, zgodnie z regułą faz wystąpićby powinny. Być może, że przyczyn tego szukać należy w znacznem cieple amalgamacji. Figura 2 wskazuje przebieg linii topliwości amalgamatów ołowianych podług Puszyna i amalgamatów talowych podług Puszyna i Kurnakowa. Szczególniej rzucającym się w oczy na linii amalgamatów ołowiu jest zupełny brak punktu eutektycznego, natomiast linia amalgamatów talowych posiada takich dwa, o czem zresztą będę miał sposobność wkrótce pomówić obszerniej.

C. Termochemia amalgamatów ołowianych.

Chociaż wszechstronne, wyczerpujące zbadanie amalgamatów ołowiu nie wchodziło w zakres mej pracy, tem niemniej, rezultaty otrzymane pozwalają na obliczenie niektórych danych termochemicznych.

¹⁾ Americ. Chem. Journ. 1901 wol. 25.



Ogniwa z amalgamatami, zawierającymi od 2 do 66 proc. atom. ołowiu, w których więc związek Pb_2Hg znajduje się również jako faza stała, posiadają, jak to już wiemy, siłę elektrobodźczą:

w temperaturze $29,2^{\circ}C$ 0,5303 wolt.

„ 0,2 $^{\circ}C$ 0,5265 „

Ogniwo zaś z amalgamatem 1%, w którym więc związek Pb_2Hg znajduje się jedynie jako faza ciekła, posiada napięcie:

w temperaturze $29,2^{\circ}C$ 0,5247 wolt.

„ 0,2 $^{\circ}C$ 0,5263 „

Spółczynnik więc temperatury ogniw z amalgamatami dwufazowymi równa się $+0,00013$ wolt dla $1^{\circ}C$., ogniw zaś z amalgamatami zawierającymi 1% ołowiu = $-0,00005$ wolt. Na mocy danych powyższych obliczyć się daje efekt cieplikowy, który dla ogniw dwufazowych wynosi w temperaturze $29,2^{\circ}C$.

$$Q_1 = +22669 \text{ cal.}$$

dla ogniw zaś z amalgamatem 1%-owym:

$$Q_2 = +24986 \text{ cal.}$$

Gdy dwa ogniwa takie złączymy z sobą, łącząc bieguny jednoimienne, wówczas proces odbywający się dobrowolnie będzie polegał na przeprowadzaniu ołowiu z amalgamatu dwufazowego do amalgamatu jednocentowego. Procesowi temu towarzyszy efekt cieplikowy = -2317 cal.

Przejściu więc jednego mola ołowiu z amalgamatu dwufazowego do amalgamatu jednocentowego towarzyszy pochłonięcie ciepła, wynoszące: -2317 cal.

D. Amalgamaty talu.

Studia nad własnościami elektrobodźczymi amalgamatów talowych, co dotyczy metody badań, odpowiadały w zupełności tym, które dokonywałem nad amalgamatami ołowiu: mierzyłem, mianowicie, siłę elektrobodźczą ogniw, których jedna elektroda składała się z amalgamatów talowych o różnym stopniu stężenia. Skład ogniwa był: $Hg, HgCl-\bar{Cl}-TiCl, Ti$. Ponieważ, wobec silnych własności zasadowych talu o hydrolizie chlorku talawego nie mogło być mowy, używałem więc jako elektrolitu łącznego $\frac{1}{2}$ norm. roztworu chlorku sodowego. Amalgamaty talowe otrzymywałem, stapiając dokładnie odważone części składowe. Ponieważ amalgamaty te w temperaturach wyższych utleniają się nadzwyczaj łatwo, musiałem więc stapiać amalgamaty o wyższej procentowej zawartości talu, jako utleniające się szczególniej energicznie, nie w tyglu lecz w samym naczyniu ogniwowym, przez które podczas stapiania przepuszczałem silny prąd dwutlenku węglowego, względem którego, jak wiadomo tal zachowuje się zupełnie obojętnie i który przeto w danym przypadku doskonale zastępuje wodór. Amalgamatów, zawierających więcej niż 75 proc. atom. talu nie badałem, ponieważ, po pierwsze — one, co jest wysoce prawdopodobnem, jak to wkrótce wykażę, posiadają takąż samą siłę



elektrodozyczną jak tal w stanie czystym, po drugie zaś, ponieważ temperatura topliwosci ich jest bardzo wysoka, co w myśl tego, com uprzednio powiedział, utrudnia w wysokim stopniu obchodzenie się z niemi i może być przyczyną błędów, usuwających się zupełnie z pod kontroli.

Nie udało mi się pomimo szczerých chęci zmierzyc napięcia ogniów po upływie paru miesięcy. Widocznie ogniwa te były zamało szczelnie zamknięte, gdyż pomiary stały się niemożliwe wskutek znacznego wyparowania cieczy. Było to dla mnie prawdziwą przykrością, ponieważ rozpocząć badań na-

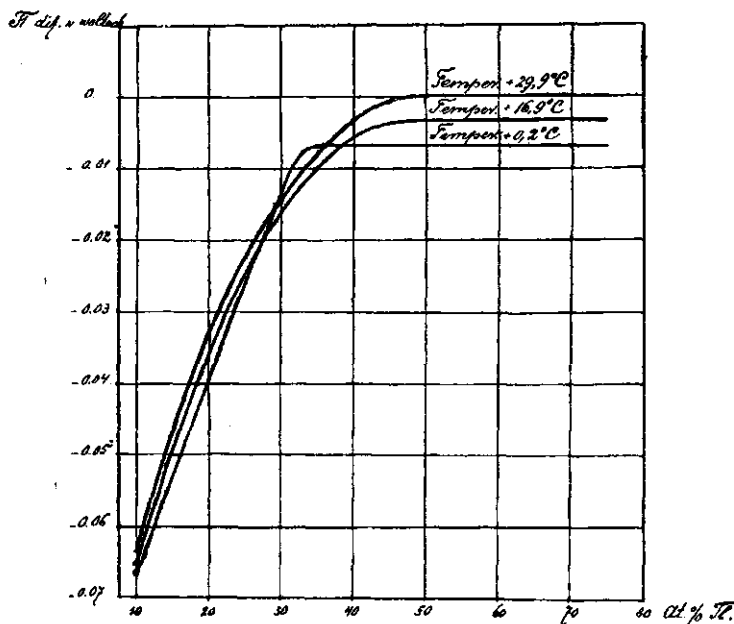


Fig. 1.

nowo na razie nie mogłem. Jak wskazuje fig. 1 przebieg linii napięć jest ciągły, co sprzeciwia się regule faz i objaśnić się daje jedynie nader powolnem wydzielaniem się fazy stałej albo wielką trwałością roztworów przesyconych. Nadmieniam przytem, że ogniwa powyższe zachowały swą siłę elektrodozyczną w przeciągu dni kilku bez zmiany.

Tablica 5 zawiera napięcia ogniów, podane jako różnice pomiędzy ogniwami poszczególnymi a ogniwem, w którym znajdował się amalgamat o 59,54 proc. at. talu. Napięcie tego ogniwa we wszystkich temperaturach przyjmuję=0.

Wartość bezwzględna siły elektrodozycznej ogniwa tego wynosi:

w temperaturze $+29,9^{\circ}C$	0,8236 wolt
„ $+16,9^{\circ}C$	0,8207 „
„ $+0,2^{\circ}C$	0,8165 „

A więc w temperaturze $+16,9^{\circ}C$ napięcie jest o 0,0029, w $0,2^{\circ}C$ zaś o 0,0071 wolt mniejsze niż w $29,9^{\circ}C$.



TABLICA 5.
π dif. w miliwoltach.

Tl atom. %	Hg atom. %	Nr dośw.	Temp. + 29,9° C.	średn.	Temp. + 16,9° C.	średn.	Temp. + 0,2° C.	średn.
9,81	90,19	I	-65,84	-65,75	-63,30	-63,12	-60,58	-60,48
		II	-65,64	-65,75	-63,14	-63,12	-60,38	-60,48
19,69	80,31	I	-33,89	-33,85	-31,53	-31,56	-31,23	-31,27
		II	-33,81	-33,85	-31,59	-31,56	-31,31	-31,27
29,60	70,40	I	-14,80	-14,68	-13,00	-13,08	-7,35	-7,33
		II	-14,56	-14,68	-13,16	-13,08	-7,31	-7,33
34,56	65,44	I	-8,32	-8,25	-7,80	-7,78	-0,58	-0,62
		II	-8,18	-8,25	-7,76	-7,78	-0,64	-0,62
40,54	59,46	I	-3,03	-2,98	-1,82	-1,82	-0,50	-0,54
		II	-2,93	-2,98	-1,82	-1,82	-0,59	-0,54
44,53	55,47	I	-0,69	-0,76	-0,38	-0,32	-0,05	-0,02
		II	-0,83	-0,76	-0,26	-0,32	0	-0,02
47,52	52,48	I	-0,27	-0,25	0	-0,03	-0,12	-0,06
		II	-0,23	-0,25	-0,06	-0,03	0	-0,06
48,52	51,48	I	-0,07	+ 0,02	+ 0,01	+ 0,05	+ 0,03	0
		II	+ 0,11	+ 0,02	+ 0,09	+ 0,05	-0,03	0
49,52	50,48	I	-0,11	-0,08	-0,01	-0,03	-0,04	-0,02
		II	-0,05	-0,08	-0,05	-0,03	0	-0,02
58,54	40,46	I	0	0	0	0	0	0
		II	+ 0,10	+ 0,10	-0,04	-0,04	+ 0,06	+ 0,06
74,64	25,36	I	-0,11	-0,07	0	+ 0,02	-0,04	-0,04
		II	-0,03	-0,07	+ 0,04	+ 0,02	-0,04	-0,04

Amalgamaty talowe przyjmują temperaturę otoczenia również szybko, jak amalgamaty ołowiu. Tablica 6 wskazuje szybkość przejścia dwu ogniów o napięciu jednakowym, z których jedno zawiera amalgamat o 49,52% drugie zaś o 74,64% talu, z temperatury 29,9° C. do 0,2° C.

TABLICA 6.
Przejście z 29,0° C. do 0,2° C.

Napięcie obu ogniów w temp. 29,9° C. przyjęto = 0.

Po upływie minut:	Ogniwo o 74,64% Tl	Ogniwo o 49,52% Tl.
1½	- 0,00554	- 0,00682
2½	- 0,00611	- 0,00694
3	- 0,00625	- 0,00694
4	- 0,00649	- 0,00690
5	- 0,00671	- 0,00690
8	- 0,00693	- 0,00700
10	- 0,00710	- 0,00712
15	- 0,00715	- 0,00712
30	- 0,00712	- 0,00710
120 i następ.	- 0,00713	- 0,00710

Puszyn i Kurnakow badali temperatury topliwości amalgamatów talowych i wypowiadają się za istnieniem związku Hg_2Tl , odpowiadającego więc



zbadanym już mniej więcej związkom Hg_2K i Hg_2Na . Linia topliwości (fig. 2) wykazuje maximum (B), odpowiadające amalgamatowi, zawierającemu 33,3 proc. at. talu, przyczem temperatura wynosi $+15^\circ\text{C}$. oraz dwa punkty eutektyczne: pierwszy w temperaturze -60°C . (punkt A) 8,34 proc. at. talu i drugi w $+3,5^\circ\text{C}$. (p. C) 40 proc. at. talu. Począwszy od tego punktu linia wznosi się stale, bez załamań ku górze aż do temperatury krzepnięcia talu czystego, czyli 302°C .

Linia sił elektrobodźczych, otrzymana przeze mnie, nie sprzeciwia się w niczem przypuszczeniu istnienia związku rtęci z tallem, wypowiedzianemu przez dwu badaczy wyżej wymienionych. Jeżeli pominiemy ciągłość przebiegu linii napięć w pobliżu części poziomej, co, jak zaznaczyłem, sprzeciwia się pozornie regule faz, to przyjrzaawszy się linii tej dokładnie zauważyć możemy dość

wyraźnie granicę pomiędzy amalgamatami jedno- a dwufazowymi w temperaturach $29,9^\circ\text{C}$. i $16,9^\circ\text{C}$. i możemy porównać ją z rezultatami, otrzymanymi przez Puszyńskiego i Kurnakowa na drodze badań termicznych.

Widzimy więc, że temperaturę krzepnięcia 30°C . posiada amalgamat zawierający 44 proc. at. talu, temperatura zaś krzepnięcia 17°C . odpowiada amalgamatowi 42%-owemu. Linia sił elektrobodźczych wykazuje w temperaturze 30°C . początek linii poziomej dla amalgamatu, mniej więcej, 48,5%-owego, w temperaturze zaś 17°C . — 42%-owego.

Linia napięć w temperaturze $0,2^\circ\text{C}$. wykazuje w porównaniu z obu innymi różnice bardzo charakterystyczne. Począwszy od amalgamatów z zawartością mniej więcej 26 proc. at. talu, współczynniki temperatury zmieniają swe znaki i stają się ujemnymi, przyczem wzrastają aż do amalgamatu z 33% at. talu, poczem zaczynają się znów zmniejszać i wreszcie przechodzą w dodatnie.

Rzuciwszy okiem na linię krzepnięć — widzimy, że temperatura krzepnięcia — 0°C . odpowiada amalgamatowi, zawierającemu mniej więcej 23 proc. at. talu.

Uważać więc możemy rezultaty za zgodne, jeżeli jeszcze weźmiemy przytem pod uwagę że amalgamaty odpowiadające dwum liniom poziomym

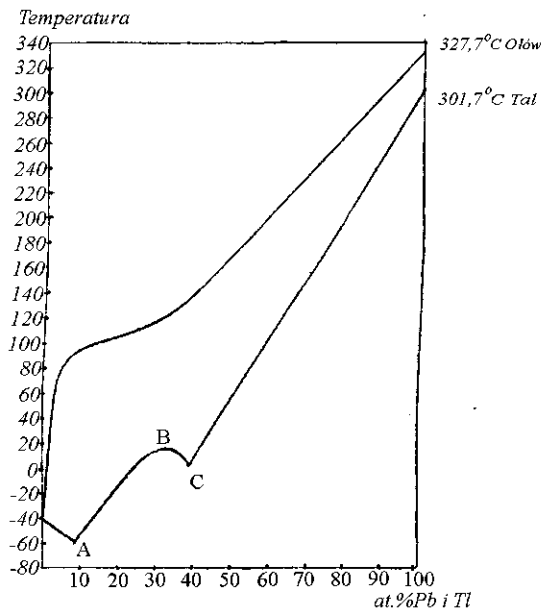


Fig. 2.



w dwu temperaturach wyższych znajdują się prawdopodobnie w stanie równowagi niezupełnej. Przypuszczenie to opieram na spostrzeżeniu, że siła elektrobodźcza ogniów z amalgamatami dwufazowymi po upływie dni piętnastu zmniejszyła się mniej więcej o jakie 0,5 milliwolt. Część więc pozioma linii krzywej obniża się tu z czasem; punkty początkowe części poziomych przesuwają się przytem na lewo, wskutek czego zgodność linii napięć z linią krzepnieć stałaby się jeszcze większą.

Chlorowanie wełny.

Znany jest wpływ pod względem farbiarskim dodatni, który wywiera chlor na włókno wełniane, powiększając w niem powinowactwo do barwników, ale pomimo licznych badań tego zjawiska, chemizm jego nie został dotychczas wyswietlony.

Do dawnych badań przybyło nowe studyum, którego dokonali pp. L. Vignon i J. Mollard¹⁾, traktując przedzę wełnianą: 1) chlorem gazowym, 2) wodą chlorową i 3) chlorkiem bielącym. Z tych badań wynika, że pod wpływem chloru wełna przedewszystkiem traci na wadze (około 10%), na sprężystości i wytrzymałości; dalej łatwiej się macza i mocniej się barwi, wydając odcienie żywsze i głębsze, wreszcie włókna znacznie mniej się kurczą w kąpielach.

Własności rzeczzone występują w różnym stopniu natężenia, zależnie od warunków określonych przez pomienionych badaczy.

Nie znajdują oni uzasadnienia istniejącej hipotezy o chemicznym związku bezpośrednim między wełną a chlorem: nie zachodzi tu bowiem połączenie trwałe ani zupełne (definitif). Co prawda, w wełnie chlorowanej wykrywamy chlor już zapomocą odbarwiania barwników, już zapomocą krochmalu jodowanego, jodków, bromków, ale reakcye rzeczzone znikają pod wpływem tiosiarczanu sodu i innych środków niszczących chlor.

Jak się zdaje, działa on raczej na substancję organiczną, powodując powstanie kwasu solnego, wywołując zjawiska utlenienia i przemianę cząsteczki chemicznej, której waga zostaje zmniejszona. W pewnych warunkach działanie to może się posunąć aż do kresowych produktów rozkładu ciał białkowych: amoniaku, kw. szczawiowego i t. p.—co pozostaje jeszcze do określenia w szeregu doświadczeń specjalnych.

Niewątpliwie zachodzi też związek między zerwaniem grup amino-kwasowych i wzmocnieniem powinowactwa do barwników, które spostrzegamy w wełnie chlorowanej wskutek powiększenia z jednej strony funkcij kwasowych, a z drugiej—zasadowych.

Technika ostrożnie stosuje chlor do wełny, jednakże mała jego ilość wystarcza do niszczenia części łuski najbardziej wystających,—co utrudnia spłśnienie i kurczenie się włókna wełnianego.

igb.

Druk rezerwowy pod czerń anilinową.

Druk biały i wielobarwny na czarnem tle anilinowem podług metody Prud'hommea przedstawia pewne trudności w przypadku tkanin, które po druku ulegają dra-

¹⁾ Révue gén. d. Mat. Color. 1906, str. 226—9.



paniu, dla otrzymania wielce obecnie poszukiwanej specjalnej flaneli bawełnianej (Velours, Velvetine).

Farby drukarskie, niemal powszechnie w tym celu używane, złożone są z roztworu anilinowych barwników zasadowych i bieli cynkowej, która jako ciało nierozpuszczalne, z jednej strony zasklepia ryty na walcu drukarskim, a z drugiej strony nadaje niepożądaną szorstkość tkaninie, mianowicie w jej miejscach zadrukowanych — w przeciwieństwie do miękkości stanowiącej konieczny warunek i zaletę tkaniny flanelowej.

Usiłowania chemików skierowane ku zastąpieniu bieli cynkowej ciałami rozpuszczalnymi uwieńczone zostały wynikiem dobrym, sądząc z dwu artykułów nadesłanych z dwu krańców Europy, mianowicie p. E. Trepki z Petersburga i pp. Caberti, Roggieri i Barzaghi z Włoch do francuskiego miesięcznika zawodowego¹⁾.

Chemicy włoscy opracowali swoje przepisy na metodzie kolorysty C. Favrea, który wskazał, że produkt kondensacji rezorcyny z formaliną, jest to związek utrwalający barwniki zasadowe. Wyzyskując ten fakt, badacze wypróbowali szereg barwników zasadowych, które wytrzymują działanie hydrosiarczynu i nie zmieniają odcieni swoich w obecności rezorcyny. Ostatnią dodać należy do farby dopiero po dolaeniu dokładnie rozpuszczonego barwnika zasadowego.

Operacye, którym tkanina kolejno podlega są następujące: wygotowanie tkaniny niedrapanej, suszenie, napajanie roztworem dla czerni anilinowej, suszenie, drukowanie poniższemi farbami rezerwowemi, parowanie w przeciągu 5 minut w kotle Mathe-ra i Platta, chromowanie, pranie, mydlenie, płókanie, suszenie, drapanie i wykończenie.

Rezerwa biała składa się: z 1 kg hyradytu W (Cassella) i 1 litra roztworu adragantu.

Rezerwy kolorowe z 30—35 tioflawiny, (czerwieni „miedzianej“, błękitu marynarskiego dla wywabów skonc. „extra“ (Hoechst) błękitu tioninowego, rodami-ny 6G czystej, mieszaniny tioflawiny z błękitem tioninowym GO), 250 cm³ krochma-lu palonego, 100 cm³ wody, 50 cm³ gliceryny, gotować i t. d. 500 cm³ rezerwy białej W i 100 cm³ rezorcyny z alkoholem 1 : 1.

Wyniki dobre daje także grupa barwników chromowych z fabryki Durand i Huguenin w Bazylei, mianowicie: Fiolet modny, koreina ABN, fenocyjanina R, błękit na tła R extra, oranż azoalizarynowy R I, czerwień azoalizarynowa B i t. p.

Np. 40 g barwnika, 160 cm³ wody, 50 cm³ gliceryny, 500 cm³ hyradytu, 250 cm³ adragantu i 100 cm³ octanu chromowego 20° Bé.

Z kolei p. Trepka oparł swoją metodę na dawnem doświadczeniu p. Balanchea z Rouen²⁾, który utrwaliał barwniki zasadowe zapomocą siarczku cynku, wytwarzanego na włóknie sposobem znuдным i niedogodnym. Tkaninę bowiem napajano roztworem siarczanu cynkowego suszono i ponownie napajano roztworem siarczku sodu, — co oczywiście zniechęcało do stosowania metody pomienionej.

Lepsze widoki powodzenia ma sposób p. Trepki osnuty na wskazówce podanej w patencie niemieckim L. Casseli i S-ki (№ 164506 z d. 15. III. 1904 r.), według którego produkt kondensacji siarczku sodu z formaliną, wydrukowany i wyparowany razem z rozpuszczalnymi solami cynku wytwarza siarczki cynkowe. Produkt kondensacji rozszczepia się podczas parowania na swe części składowe i Na₂S wolny działa na sól cynkową.

Dla przygotowania produktu rzeczzonego rozpuszczamy 1 kg Na₂S w 4 lit. wody w 40° C. i 2 kg 40% aldehydu mrówkowego. Po odstawieniu na przeciąg 24 godz.

¹⁾ Révu gén. d. Mat. Color. 1906, str. 164 — 166 i tamże str. 257 — 8. (Zeszyt wrześniowy). ²⁾ Bulletin d. l. Soc. Ind. d. Rouen, 1878, str. 577.



otrzymuje się pastę niezbyt gęstą, która może być użyta niefiltrowana i nie myta, tylko należy ją przesiać.

Przepisy dla otrzymania rezerw barwnych, które pod względem żywości koloru pozostawiają jeszcze do życzenia, są następujące:

Zagęszczalnik S. 320 g dekstryny, 500 g krochmalu, 100 cm³ wody, 480 g siarczynu potasu 30° Bé, 100 g oliwy i 100 g gliceryny.

Rezerwy barwne 400 g zagęszczalnika S, 100 g siarczanu cynku kryst., 5—12 g barwnika (rodaminy 6 G, fioflawiny, sarfaniny, auraminy, błękitu metylenowego dla żółtej tyleż gramów auraminy) 100—200 cm³ wody 70 — 100 alkoholu metylowego, 200 g powyższej pasty z siarczku i formaliny, 50 — 60 g octanu magnezowego 24° Bé, nadto 30 g octanu sodu w przypadku auraminy.

Do zagęszczalnika dodajemy siarczanu cynku i roztworu barwnika w wodzie ciepłej z alkoholem metylowym, a po wystudzeniu—resztę ciał powyższych.

Barwy otrzymane, acz mniej żywe, wyrównywiają trwałością swoją odcieniom uzyskanym zapomocą farb cynkowych; nadto pomienione farby siarczkowe, jako niezawierające ciał nierozpuszczalnych, są podatniejsze do druku.

Te same farby siarczkowe, wydrukowane na tkaninie białej, dają odcienie znacznie słabsze i bez porównania mniej trwałe od taninowych zarówno w praniu, jak na wpływ światła.

igb.

Postępy w analizie metali.

(Dok.).

Antymon. G. Vortman i A. Metzl¹⁾ usiłowali uprościć oznaczanie antymonu w postaci trójsiarczku, przemieniając lekki czerwony osad na jego czarną krystaliczną odmianę. Udało się to, osadzając siarkowodorem silnie zakwaszony roztwór w temperaturze wrzenia. Do ważenia przemienia się siarczki w pięciotlenek prażeniem z azotanem żelazowym o wiadomej zawartości tlenu. Zupełne oddzielenie cyny od antymonu osiągają siarkowodorem w obecności kw. fosforowego, cyna pozostaje przytem w roztworze. Julia Langners i E. F. Smith²⁾ osiągnęli dobre rezultaty elektrolizując roztwór antymonu w siarczku sodu z dodatkiem cyanku potasu i wodorotlenku sodu, z obracającą się anodą. Do objętościowego oznaczania antymonu w stopach Jos. v. Ferenzy³⁾ zaleca sposób podobny do metod L. Andrews⁴⁾ i Györeg⁵⁾. Metal rozpuszcza się w stężonym kw. solnym w obecności jodanu potasu, pozostałość rozpuszcza się w bromowym kw. solnym i po redukcji kw. siarkawym mianuje się trójwartościowy antymon mieszaniną bromku i bromianu potasu wobec oranżu metylowego jako wskaźnika, który w niczem nie ustępuje poleconemu w tym celu przez Nissensona indygu.

Bismut. Balovoine⁶⁾ poddał próbie wszelkie sposoby polecone do oznaczania bismutu. Jako najlepszą metodę uważa on elektrolityczne wydzielanie bismutu w postaci amalgamatu. Oznaczenie bismutu w postaci fosforanu zajmowało różnych badaczy. Sendhoff⁷⁾ wykazał możliwość ilościowego wydzielenia bismutu z roztworu w kw. azotowym zapomocą kw. fosforowego i oddzielenia go od szeregu innych metali. A. Stähler i W. Scharfenberg⁸⁾ oznaczają bismut nawet w obecności kw. solnego, używając do osadzania fosforanu sodu. Niestety nie można w ten sposób od bismutu oddzielić w zupełności ołowiu stale mu towarzyszącego. L. Moser⁹⁾ praco-

¹⁾ Ztsch. anal. Chem. 44, 625 ²⁾ Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 1524. ³⁾ Chem. Ztg. 1905, str. 521. ⁴⁾ Journ. Amer. Chem. 1895, 17, 869. ⁵⁾ Chem. Zentralbl. 1903, [II], 69. ⁶⁾ Chem. Ztg. 1905, str. 333. ⁷⁾ Inaug. Dissert. Univ. Münster, 1904. ⁸⁾ Ber. 1905, str. 3862. ⁹⁾ Ztschr. anal. Chem. 1906, 45, 19; Chem. Pol. 1906, str. 267.



wał również nad oznaczeniem bizmutu w postaci fosforanu. Oddzielanie od miedzi i kadmu udawało mu się tylko wobec niewielkich ich ilości. E. H. Miller i F. van Dyke Cruser¹⁾ osadzają bizmut w roztworze w kw. azotowym molibdenianem; amonu po wyprażeniu ważą w postaci związku $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MoO}_3$. Należy tu wspomnieć jeszcze sposób kolorymetrycznego oznaczania drobnych ilości bizmutu L. L. de Konincka²⁾, polegający na brązowym zabarwieniu jodu ołowiu od bizmutu.

M i e d ź. Z literatury ubiegłego roku należy wspomnieć najpierw prace dotyczące sprawdzania metod znanych. Tak G. Fernekas i A. Koch³⁾ sprawdzali najgłówniejsze objętościowe metody oznaczania miedzi używając do porównawczych analiz chalkopiryty. Najściślejsze rezultaty dawał sposób jodometryczny, który był również przedmiotem badań T. Browna jr.⁴⁾ i został przez niego zmieniony w kilku podrzędnych punktach. N. Puszyn i R. Trecheński⁵⁾ w artykule „Metodyka elektrolizy” podają twierdzenie, że osady zawieszone nie mają wpływu na przebieg elektrolizy. Jako przykład podają oni⁶⁾ ilościowe oddzielanie miedzi i antymonu, poddając elektrolizie roztwór w kw. azotowym, niezważając na osad kw. metaantymonowego. W tak ogólnej formie twierdzenie to nie jest trafne. Czy oddzielanie się uda, zależy najzupełniej od własności osadu i od jonów znajdujących się w roztworze metali. Tak np. można wydzielić ilościowo nikiel wobec żelaza lub manganu z roztworu amoniakalnego, kobaltu zaś niemożna. Tutaj należy również wspomnieć o doświadczeniach Lily G. Kollock i E. Smitha⁷⁾ o wydzielaniu elektrolitycznym miedzi, cynku, niklu i kobaltu, z użyciem rtęciowej katody i obracającej się anody.

E. Ebler⁸⁾ oznacza miedź gazometrycznie, mierząc azot wydzielający się przy redukcji siarczanu amonowomiedziawego zapomocą soli hydrazyny. Niestety stosunek objętości wydzielającego się azotu do ilości metalu nie jest pomyślny, bo na 4 atomy miedzi wydziela się 1 cząsteczka azotu. L. Archbut⁹⁾ omawia różne metody oznaczania tlenu w miedzi czarnej i uważa metodę Hampego za zupełnie pewną; prócz tego rozpatruje on przyczyny kruchości metalu po prażeniu w strumieniu wodoru. Podług Dicksona¹⁰⁾ możemy zredukować tlenku miedziawego w strumieniu wodoru znacznie ułatwić, jeżeli metal stopimy w strumieniu wodoru z ilością podwójną cyny i wyprażymy go. Miedź można przytem użyć w postaci zbitych kawałków, unikając znużonego rozdrobniania.

R t e ć. Z fenomenalną szybkością, nawet dla stosunków amerykańskich, pracuje R. A. Smith¹¹⁾; osadza on bowiem ilościowo 0,25 g rtęci, zapomocą obracającej się anody, w ciągu 8 minut. Ponieważ rtęć można też osadzać elektrolitycznie z roztworu jej sodowej sulfosoli, więc autor ekstrahuje rudę siarczkiem sodu i roztwór przefiltrowany poddaje wprost elektrolizie. E. Rupp¹²⁾ opracował metodę objętościową oznaczania rtęci i wobec jonów chloru przeszkadzających, jak wiadomo, mianowaniu rodankiem amonu. Rtęć redukujemy roztworem alkalicznym formaldehydu na metal, po zakwaszeniu kw. octowym dodajemy n/10 roztworu jodu w nadmiarze, który to nadmiar mianujemy po pewnym czasie n/10 roztworem tiosiarczanu sodu. • E. Ebler oznacza rtęć gazometrycznie taksamo jak miedź (p. w.) zapomocą soli hydrazyny redukujących sole rtęci na metal z wydzielaniem azotu.

Srebro. H. Lidholm¹³⁾ oddziela srebro od ołowiu, redukując pierwsze w roztworze w kw. octowym zapomocą hydrochinonu, niezmiennającego soli ołowiu.

¹⁾ Journ. anal. Chem. Soc. 1905, 27, 116. ²⁾ Chem. Ztg. 1905, str. 232. ³⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 1224. ⁴⁾ Eng. and Min. Journ. 1905, 79, 1102. ⁵⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1905, 37, 292. ⁶⁾ Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1905, 37, 828. ⁷⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 1526. ⁸⁾ Ztsch. anorg. Chem. 1905, 47, 371. ⁹⁾ The Analyst, 1905, 30, 385. ¹⁰⁾ The Analyst 1905, 30, 145. ¹¹⁾ Journ. Amer. Chem. Soc. 1905, 27, 1270. ¹²⁾ Arch. Pharm. 1905, 243, 300. ¹³⁾ Ber. 1905, str. 565; Chem. Pol. 1905, str. 192.



Ponieważ jednak bizmut w części się redukuje, miedź w części się redukuje, a w części osadza się w postaci fenolatu, więc sposób staje się zawikłanym i nie przedstawia żadnych zalet w porównaniu z innymi.

Złoto. Oznaczanie złota w rudach tellurowych badali W. F. Hillebrand i E. F. Allen¹⁾. Złoto oznaczali oni ekstrahując rudę kw. azotowym i wodą bromową, odparowując z kw. solnym i osadzając złoto siarczanem żelazawym, po odfiltrowaniu gipsu. Złoto okazuje się zupełnie wolne od telluru. Z otrzymanymi w ten sposób rezultatami zgadzały się doskonale wyniki prób w kupeli na gorąco. Do ilościowego oddzielenia złota i platyny z roztworów ich soli F. Faktor²⁾ używa magnezu metalicznego. Nadmiar środka redukującego można łatwo usunąć kw. solnym.

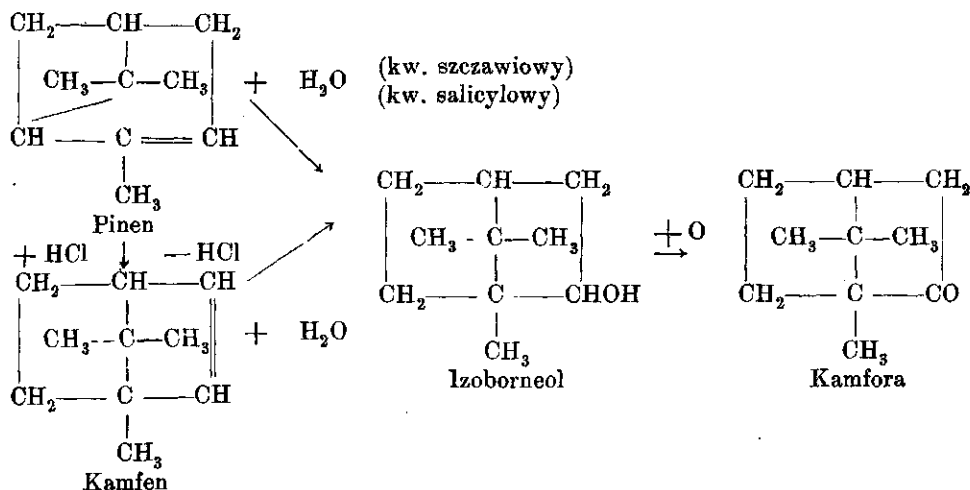
Platyna. Do wydzielania platyny z roztworu zarówno Nordenskjöld³⁾ jak i L. Quennessen⁴⁾ dają pierwszeństwo magnezowi przed innymi środkami redukującymi. Przez prażenie wydzielona platyna i inne metale platynowe stają się nierozpuszczalnymi w rozcieńczonych kwasach i mogą być z łatwością oddzielone od nadmiaru magnezu. Działając na wyprażony osad rozcieńczoną wodą królewską, możemy oddzielić platynę od większości innych metali platynowych.
(Prof. Dr. P. Brunck, Chem. Ztg. 1906, str. 777).

L. S.

Przegląd literatury chemicznej.

Otrzymywanie kamfory sztucznej z terpentyny.

Pinen, najważniejszy składnik terpentyny, jest materiałem pierwotnym do otrzymywania kamfory sztucznej. Przebieg reakcji przemiany pinenu na kamforę wyobraża w głównych zarysach schemat następujący:



Izoborneol, jak widać z schematu, jest związany genetycznie z pinenem dwiema drogami. A. Firma Schering działa na pinen suchym chlorowodorem i, odszczepia-

¹⁾ Bull. 1905, № 253; Dep. of the Int. Unit. Stat. Geol. Survey. ²⁾ Pharm. Post., 1905, 38, 195. ³⁾ Oesterr. Ztschr. Berg u. Hüttenw. 1905, str. 473. ⁴⁾ Eng. and Min. Journ. 1905, str. 679. ⁵⁾ Patent ang. 5549, 7 marca 1902 r., Richardson.



jąc chlorowódor, otrzymuje ze stałego chlorowodoru pinenu (większa część jest płynna), kamfen, przechodzący pod wpływem kwasów tłuszczowych (kw. octowy) w estry izoborneolu. Po zmydleniu utlenia się je na keton, t. j. na kamforę. Sposób ten, zawikłany wskutek wielu operacji, można prawdopodobnie uprościć, przeskakując oddzielne fazy: istnieje sposób, prowadzący wprost z chlorowodoru pinenu do izoborneolu¹⁾; Schering proponuje utlenianie estrów izoborneolu na kamforę²⁾. B. Ampère Electro-Chemical Company używa kwasu szczawiowego do przeprowadzenia pinenu w estry borneolu i izoborneolu (w przeważającej ilości powstaje jako produkt uboczny limonen), fabryka zaś von Heydena poleca estry z terpentyny i aromatycznych kwasów jednooksykarbonowych (kwas salicylowy), jako produkt uboczny powstaje również limonen.

Wielkie znaczenie techniczne kamfory sztucznej pobudziło autora do porównania obudwu powyższych sposobów fabrycznych zapomocą doświadczeń ilościowych, których rezultaty zestawia on w ten sposób:

A. Terpentyna + HCl

43% stałych, 57% płynnych chlorowodor.

95% kamfenu, 90% terpenów

86% octanu izobornylu

98% izoborneolu

około 80% kamfory

B. Terpentyna + kw. o-chlorobenzoesowy

37% estrów bornylu, 53% limonenu

98% borneolu i izoborneolu

około 80% kamfory

Wydajność kamfory, odniesiona do materiału pierwotnego, wynosi:

A. 24,4% kamfory 42,3% terpenów

B. 28 % " 53 % "

C. 25 % " (sposób z kwasem szczawiowym³⁾).

Pomijając więc niewielką różnicę, która zostanie prawdopodobnie usunięta przez wspomniane skrócenie sposobu A, obadwa sposoby dają jednakową wydajność; należy ją uważać za niepomysłną, terpeny bowiem, powstające w wielkiej ilości są już niezdatne do fabrykacji kamfory. Wobec zaś silnie wahających się i stosunkowo wysokich cen terpentyny autor dochodzi do wniosku, że kamfora sztuczna nie może jeszcze z powodzeniem konkurować z naturalną.

Z doświadczałnej części pracy przytoczyć należy następujące spostrzeżenia. Okazuje się, że frakcyonowanie terpentyny nie przedstawia żadnych korzyści, bo wydajność chlorowodoru stałego zmienia się wskutek tego bardzo mało. W sposobie B można kwas salicylowy zastąpić daleko trwalszym kwasem o-chlorobenzoesowym, dającym się otrzymać z powrotem prawie ilościowo, w kwasie salicylowym zaś, wskutek odszczepiania się dwutlenku węgla, straty są nieuniknione. Powyższe rezultaty dla sposobu B zostały właśnie otrzymane zapomocą kwasu o-chlorobenzoesowego. Nakoniec autor zwraca uwagę na to, że pracując z małemi ilościami, zwłaszcza podczas utleniania, nieuniknione są straty, tak, że w fabrykacji na szerszą skalę wydajności będą jeszcze nieco wyższe.

(O. Schmidt, Chem. Ind. 1906, 29, 241).

L. S.

¹⁾ Patent niem. 158717.

²⁾ Collius. Scient. Amer. 1903, str. 368.



Ze zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

Elektryczne piecyki do doświadczeń laboratoryjnych z masą oporową z węgla drobnego.

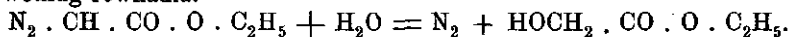
Z powodu prostej budowy i zdaje się taniości, zasługują na uwagę piecyki konstruowane i opisane przez dr. Simonisa i Riekego w Berlinie. Pierwsze takie aparaty, które zaczęły im służyć do prób ceramicznych składały się z poziomej rynny, w której znajduje się ogrzewana ogniotrwała rura szamotowa o średnicy 6 cm, otoczona nazewnątrz warstwą 2 cm drobnego węgla. Mając trójfazowy prąd z 70 Volt. i 100 Amp. w 3 godziny otrzymali oni w takiej rurze temperaturę 1600°, odpowiadającą № 30 stożków Segera. Praktyczniejszym w następstwie okazał się piecyk z rurą pionową. Łatwiej i dokładniej w tym razie uchronić można grzejącą masę od dostępu powietrza i przeszkodzić redukcji przez tlenek węgla, przenikający do środka rury. Oprócz tego rura pionowa nie wygina się tak, jak poprzednia i rozpalamie idzie równiej. Do temperatur powyżej № 30 Segera autorowie proponują następujący piecyk. 25-centymetrowa rura z szamoty, w świetle mająca 5 cm, otoczona jest zwartą 2—3 centymetrową warstwą drobnego węgla; nazewnątrz rurę otacza szamotowy płaszcz, ściśnięty obręczami żelaznymi. Za bieguny służą pierścienie grafitowe ze sztyftem do doprowadzania prądu. Całość stoi na szamotowej podstawie, przykryta należycie przykrywą; na wystającą ponad ostatnią rurę ogrzewalną nasadzają się rurki z otworami różnej wielkości. Badane przedmioty wstawiają się w szamotowych tyglach z góry lub z dołu w rozpaloną przestrzeń. Prąd o 70 V. i 100 — 200 Amp. w 1½ godziny daje № 36 Segera, t. j. około 1700°. Aby uniknąć nierówności w ogrzewaniu masa węglowa układa się możliwie jednolicie. Poczyniono dalej próby z zastosowaniem biegunów żelaznych i zbudowano piecyki większych rozmiarów, w których zmieścić się mogą tygle z pojemnością do 5 litrów, a także muflę z objętością do 10 dm³. O wysokości temperatury w tych aparatach wyrokuje topliwość materiału pieca. Regulowanie temperatury nie przedstawia trudności. Biegun górny praktyczniej bywa robić z żelaza; leży on ruchomo na masie węglowej. Autorowie przekładają takie piecyki nad piece Devillea i Segera, gdyż dają wyższą temperaturę, pozwalając na obserwacje podczas topienia i zgrzaniejsze są od innych.

(Zeitschr. f. ang. Ch. № 27 r. 1906).

n.

Czuły odczynnik kwasowy.

Curtius wykazał, że dwuazooctan etylowy w słabych kwasach rozkłada się ilościowo według równania:

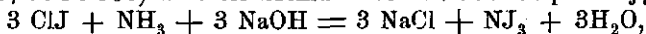


G. Bredig i W. Fraenkel (Z f. Elektrochemie 11 . 525) bliżej zbadali tę reakcję: uważają ją za bardzo czułą i łatwo nadającą się do wykrywania (gazometrycznie — wydziela się azot) jonów wodorowych nawet nadzwyczaj mało skoncentrowanych, t. j. w tych nawet wypadkach, gdzie dotychczas znane sposoby wykrywania i oznaczania, (np. przez inwersję cukru) z trudem do celu doprowadzają. Szybkość reakcji jest w stosunku prostym do koncentracji.

Tad. M.

Wykrywanie i oznaczanie kolorymetryczne amoniaku.

A. Trillat i Turchet wykrywali i oznaczali kolorymetrycznie amoniak (Bil. S. Chim. Paris 33, 304 i 308) w rozcieńczeniu nawet 1 : 500000 posilkując się reakcją:



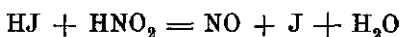
która się okazała tym sposobem czulszą od reakcji Nesslera. NJ₃ jest, jak wiadomo, barwy czarnej NJ₃ otrzymywali poprzednio z KJ i NaOCl. W celu np. oznaczenia amoniaku w wodzie do picia do 20—30 cm³ badanej wody dodać należy 3 krople roztworu 3%-ego KJ i 2 krople skoncentrowanego roztworu NaOCl. Powstałe zciemnienie roztworu można porównać, jeśli chodzi o oznaczenie ilościowe, z uprzednio przyrządzoną skalą kolorymetryczną.

Tad. M.



Oznaczenie jodometryczne HNO_2

J. Raschig (B. 38. 3911) zamiast oznaczać HNO_2 gazometrycznie (p. Chemik tegor. № 4, str. 74) w myśl schematu



mianuje jod w sposób następujący: niekwaśny roztwór rozcieńcza do 100 cm^3 w kolbie Erlenmayera 200 cm^3 owej z $5\text{--}10 \text{ cm}^3$ 10% HJ i przepuszcza prąd szybko CO_2 . Po 2—3 minutach dolewa trochę H_2SO_4 (dość 1 cm^3 $1/10$ normalnego), czeka znów 2 minuty i wyrugowany jod mianuje tiosiarczanem. Podczas mianowania CO_2 wciąż powinien przechodzić i płyn tym sposobem mieszać. Oznaczenie jodometryczne szczególnie zaleca się w tym wypadku, gdzie sposób Lungego (przez utlenianie HNO_2 nadmanganianem) stosowany być nie może, np. w obecności hydroksylaminu.

Do sposobu Lungego Raschig wprowadził zmiany następujące: roztwór azotynu utlenia się nadmiarem nadmanganianu. Nadmiar ten powinien wynosić mniej więcej 20%; do roztworu, podkwaszonego jeśli potrzeba H_2SO_4 , dolewa się po utlenieniu 5 cm^3 KJ (10%); jod mianuje się tiosiarczanem. W sposobie jodometrycznym nie przeszkadza tworzący się osad MnO_2 , który się tu łatwo rozpuszcza, co nie następuje tak prędko, jeśli odtlenianie KMnO_4 uskuteczniamy innemi odczynnikami np. kw. szczawiowym lub H_2O_2 . Oczekiwanie 2 minutowe przez dodaniem KJ jest konieczne, gdyż w przeciwnym razie nie wszystek HNO_2 zostaje utleniony.

Tad. M:

O wytrzymałości naczyń laboratoryjnych niklowych.

Tygle i misy z niklu czystego podlegają działaniu i koncentrowanych kwasów i rozcieńczonych, atoli do stopiań z alkaliami się nadają. Ogrzane w płomieniu gazowym do czerwoności pobierają węgiel, czyli do oznaczeń ilościowych służyć nie mogą. Złożone galwanicznie są względem kwasów wytrzymałe; platynowane mało — w obu wypadkach trzeba unikać prażenia do wysokiej temperatury. Jeśli przez ogrzewanie w piecu muflowym naczynie niklowe okryje się warstwą tlenku, nie zmienia już potem w następujących prażeniach swej wagi.

(L. L'hôte. Ref. z Z. ang. Ch. 19, 763).

Tad. M.

Pytania i odpowiedzi.

Pytanie. Jakie są dzieła, traktujące o rafinacji cukru.

Odpowiedź. 1) W języku polskim: „Cukrownictwo“ t. III, dzieło zbiorowe. Classen—„Fabrykacja cukru z uwzględnieniem przerobu“. Stammer—„Fabrykacja cukru“. 2) W języku francuskim: Bendet, Pellet et Saillard—„Traité de la fabrication du sucre de betterave et de canne“. Paul Horsin—Déon—„Traité theorique et pratique de la fabrication du sucre de betterave“, 2 tomy. 3) W języku niemieckim: dr. K. Stammer—„Die Zuckerfabrikation“. Louis Walkhoff—„Der praktische Rubenzuckerfabrikant und Rafinadeur“. Stohmaus—„Handbuch der Zuckerfabrikation“.

L. N.



Wiadomości bieżące.

Dr. T. Godlewski, docent Uniwersytetu Lwowskiego, mianowany został profesorem nadzwyczajnym fizyki ogólnej i technicznej.

Pp. Antoni Grabowski i W. Humnicki kończą przekład dzieła d-ra Remsena „Początki chemii“.

Wyjdą wkrótce z druku. Br. Znatowicza „Zasady chemii“, wyd. II. Pp. Moychy i Zienkowskiego „Początki chemii“ już wyszły. Przekład Ostwalda cz. II „Szkoła chemii“ jest na ukończeniu.

Pod prasą znajdują się: „Technologia chemiczna“, Roscoe — „Chemia“ wydanie nowe z VII ang. wydania.

W tłumaczeniu znajduje się cz. II „Chemia analityczna (ilościowa)“ C. F. Treadwella. Przekład robiony jest przez P. L. Brunera. Pp. autorów, nakładców i tłumaczy redakcyja uprasza na tem miejscu o nadsyłanie wiadomości o zamierzonych pracach i wydawnictwach, w celu podawania o nich wiadomości. Upraszamy również o nadsyłanie do redakcyi egzemplarzy recenzyjnych książek, rozpraw, broszur i t. p.

Rozwój ekonomiczny i kulturalny Królestwa Polskiego w okresie lat 1864 - 1904. Pod tytułem powyższym ukazał się XXII zeszyt prac warszawskiego komitetu statystycznego, poprzedzony obszernym wstępem prof. Jesipowa, głównego redaktora.

Z pracy tej na razie podajemy kilka bardziej charakterystycznych liczb.

Przedewszystkiem w rozwoju Królestwa Polskiego uderza bardzo szybki wzrost ludności. W szóstym dziesiątku lat Królestwo Polskie liczyło 4 972 193 głów ludności, co wynosiło 46 głów na 1 km²; w r. 1904 ludność wzrosła do 11 588 585 głów, co daje 106,9 na 1 km². Jest to zatem gęstość zaludnienia możliwa tylko w krajach o szeroko rozwiniętym poziomie gospodarczym.

Istotnie, tylko rozwój przemysłu może dać źródło utrzymania tak gęstej ludności. Lat 30 temu przemysł zatrudniał tylko 85 000 robotników, obecnie 255 000; wartość produkcji przemysłowej podniosła się z 97 mil. na 427 mil. rb. Wzrost przemysłu fabrycznego wyprzedził znacznie wzrost ludności.

W rozwoju przemysłu wogóle można zauważyć tendencję, wspólną rozwojowi kapitalizmu — koncentrację i zanik drobnych przedsiębiorstw.

Wytwórczość pracy robotnika podniosła się znacznie; przypisać to należy głównie udoskonaleniom technicznym.

Ciekawy jest ten szczegół w historii

przemysłu polskiego, że Łódź pozostawiła daleko w tyle Warszawę, niegdyś ognisko przemysłu polskiego.

Równoległe do rozwoju przemysłu odbywał się postęp w gospodarstwie rolnem w kierunku coraz większej intensywności.

Przyczem komitet statystyczny podkreśla silnie fakt, że głównymi producentami zboża są dziś przeważnie włościanie, a nie gospodarstwa fabryczne.

Proces ten, zdaniem prof. J., odbywa się i w cesarstwie, lecz daleko wolniej, ponieważ w Polsce ceny są wyższe, ludność gęstsza i rynki zagraniczne blisko.

W końcu wstępu prof. Jesipow, idąc za innymi badaczami rosyjskimi, twierdzi, że gubernie Królestwa Polskiego więcej biorą ze skarbu, niż dają do ogólnopństwowych funduszy.

Rynek żelazny. Podług danych urzędowych, walcownie żelaza w Królestwie Polskiem, dla braku zamówień zmuszone były zmniejszyć produkcję o 10%. Zakłady metalurgiczne również mało mają zamówień, i nie mogą spodziewać się nowych zamówień wobec tego, że ministerjum komunikacyi zredukowało kredyty budowlane.

Przemysł żelazny w Królestwie Polskiem.

Według sprawozdania, zamieszczonego w № 3 „Przeglądu Górniczo-Hutniczego“, wyprodukowano w 1905 r.: surowca pudów 15 501 015; bloków zlewnych martenowskich i pudlowych 20 201 049 pud.; odlewów i rur surowcowych z kopulaków i pieców żarowych i odlewów stalowych z pieców martenowskich i tyglowych, oraz gruszek 2 063 992 pud.; bloków kutych i przewalcowanych 828 376 pud., belek, szyn, stali i żelaza handlowego, profilowego i uniwersalnego, drutu, blach, osi, obręczy i t. p. 18 135 089 pud., wyrobów żelaznych, jako to: rur ciągnionych, złączek i podkładek, okuć i gwoździ 19 645 21 pud.

Ministerjum rolnictwa zawiadamia Towarzystwa rolnicze w Królestwie Polskiem, aby zwróciły uwagę na fałszerstwa, dokonywane z żużlami Thomasa (Tomasówką), przychodzącymi z zagranicy do kraju. Wobec tego Towarzystwa rolnicze podają do publicznej wiadomości, że zjednoczone działy handlowe Towarzystw rolniczych sprowadzają żużle wprost od zarządu fabryk żużlowych, opatrzone znakiem fabrycznym „Gwiazda“ pod gwarancją wartości istotnej kwasu fosforowego, podając każdy wagon analizie sprawdzającej w stacjach doświadczalnych krajowych. Chcąc zatem nabyć gwarantowane żużle,



należy się zwracać do działów handlowych Towarzystw rolniczych.

Związek fabrykantów w Białymstoku. W tych dniach odbyło się z inicjatywy czasowego general-gubernatora białostockiego zebranie 100 fabrykantów miejscowych w sprawie związku i porozumień dla walki z ciągłymi strajkami. Wybrano komisję dziesięciu, która ma opracować ustawę projektowanego związku i porozumień się w tej kwestyi z istniejącymi już tego rodzaju związkami w Moskwie i Berlinie.

Rynek białostocki. Na rynku sukienniczym białostockim zapanowała zupełna cisza; napływają co prawda pojedyncze zamówienia z rozmaitych miast i z jarmarku N.-Nowogrodzkiego, lecz i te nie mogą być zaspakajane całkowicie dla braku gotowego towaru. Ceny bez zmiany.

Obecny sezon handlowy jest o tyle pomyślny, że niema obawy bankructw, gdyż towary sprzedawano przeważnie za gotówkę lub za zaliczką.

Wszystkie apretury są w ruchu.

Niemcy na rynkach Królestwa. „Torg. Prom. Gaz.” stwierdza, że niemieccy fabrykanci i przemysłowcy robią doskonałe interesy na rynkach Królestwa Polskiego. Popyt na towary niemieckie niebывały, transakcje odbywają się niemal wyłącznie za gotówkę. Przemysłowcy miejscowi obowiązują się przyjmować zamówienia terminowe, natomiast fabryki niemieckie podejmują się ich chętnie i dostarczają towary z nadzwyczajną punktualnością.

Niemcy o finansach rosyjskich. Berliński korespondent wiedeńskiej „Neue fr. Presse” twierdzi, że „pomimo wszelkich zaprzeczeń Rosyja wkrótce będzie musiała obejrzeć się za nową pomocą finansową. Sądząc z pewnych informacji, powziętych w sferach de haute banque, już obecnie zajmują się sprawą dostarczenia Rosyjanym pieniędzy w przypuszczeniu, że ustanowiona będzie jakaś, choćby najtańsza kontrola nad finansami”.

Belgowie na Syberji. Przez Petersburg

przejechała grupa inżynierów belgijskich, którzy udali się na Syberję dla zbadania bogactw naturalnych południowego okręgu Altajskiego.

Trust wagonowy w Rossyi. Dzienniki handlowe berlińskie podają za „Torg. Prom. Gaz.”, wiadomość, że syndykat rosyjskich fabryk wagonów doszedł do skutku. Syndykat wziął sobie przedewszystkiem za cel kupno, sprzedaż i wynajem produktów fabryk wagonowych, to jest wagonów pasażerskich, towarowych i pocztowych.

Syndykat młynarski niemiecki ma być już we wrześniu ostatecznie ustanowiony, jak donosi „Ber. Tgbltt”. Przedewszystkiem wybrana poprzednio komisya opracuje i ogłosi memoriał o położeniu przemysłu młynarskiego, oraz statuty organizacji miejscowej sprzedaży produktów młynarskich i t. d.

W czeskich kopalniach węgla brunatnego panuje strajk, który rozszerza się coraz bardziej, co zmniejszyło widoki szybkiego porozumienia się przedsiębiorców z robotnikami, zwłaszcza, że agitacja prowadzona jest bardzo energicznie.

Produkcja węgla kamiennego w Niemczech w pierwszym półroczu roku b. wyniosła 67257295 t, wobec 56630591 t w r. 1905; węgla brunatnego - 26911978 (29944082 t w r. u.), koksu - 9778480 (6554776 w roku ub) i brykietów - 6956631 t (6077639 w r. u.).

Produkcja złota w lipcu r. 1906 pobila rekord czerwcowy. W czerwcu bowiem wyprodukowano złota za 2021813, a w lipcu za 2089004 £, co czyni 475975 uncyj w czerwcu i 491793 uncyj w lipcu. Takie powiększenie produkcji objaśnia się tem, że w lipcu było o 1 dzień roboczy więcej.

Rozwiązanie trustu. Większe wrażenie, niż trzęsienie ziemi, sprawiła w Filadelfii wiadomość o rozwiązaniu potężnej „Real Estate Trust Company”. Nie zdołano wymyślić żadnych środków ratunku. Mówią o fałszach i braku w kasie 7 mil. dolarów. Prezydujący w zarządzie trustu, p. Hippel, popełnił samobójstwo.

TREŚĆ: Elektrochemia amalgamatów ołowiu i talu (dok.), p. d-ra Jana Babińskiego. — Chlorowanie wełny, p. igb. — Druk rezerwowy pod czerni anilinową, p. igb. — Postępy w analizie metali (dok.), p. L. S. — Przegląd literatury chemicznej. — Pytania i odpowiedzi. — Wiadomości bieżące.

Wydawca B. Miklaszewski.

Redaktor Br. Znatowicz.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.

