

# CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII

TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

---

---

Nr 5/6.

8 lutego (26 stycznia) 1905 r.

Rok V

---

---

## Hypoteza życia i śmierci ze stanowiska enzymatycznego <sup>1)</sup>.

Przez Tadeusza Chrząszcza.

Klasyczne badania uczonego włoskiego Spallanzanego w połowie 18-go wieku, dotyczące soku żołądkowego, trawiącego ciała białkowane; dalej Schwanna, odkrywającego w r. 1836 w soku żołądkowym pepsynę; badania Payena i Persona z r. 1833, odnoszące się do amylazy rozpuszczającej i scukrzającej skrobie; wreszcie poszukiwania Liebiga i Wöhlera z r. 1837 nad emulsyną, działającą na glikozyd amygdalinę—zapoznają nas ze szczególniejszą własnością pewnej grupy związków, zwanych enzymami.

Lata następne odkrywają szereg takich związków, posiadających charakterystyczne i bardzo ciekawe własności, a wytwarzanych w komórce żyjącej zarówno roślinnej jak i zwierzęcej.

Tak sprawa stała, kiedy przemysł fermentacyjny, obudzony z wiekowego zastoju, pchnięty na drogę postępu, wprzągnął do swojego rydwanu wielki zastęp szermierzy nauki. Cały przemysł fermentacyjny to jeden nierozzerwany pierścień działań enzymatycznych. Wejść w ten czarodziejski krąg, przyjrzeć się bliżej poszczególnym ogniwom tego łańcucha, to cel badań zymotechników. Nietylko nauka czysta lecz i technika w dążeniu do osiągnięcia produktów możliwie najlepszych i najtańszych skłoniła pracowników do czynienia jaknajstaranniejszych poszukiwań, celem rozjaśnienia zachodzących tam objawów. I oto ziarno i jego proces kiełkowania, a z drugiej strony komórka drożdżowa i jej działanie staje się przedmiotem najskrzętniejszych badań, prowadzących do potężnego rozwoju enzymatyki.

Bliższe badania enzymów przypadają na ostatnie 30 lat, z chwilą gdy zaczęto dokładnie wglądać w procesy słodowania i scukrzania, jednak najciekawsze odkrycia, które wywołały prawdziwą rewolucję w zapatrywaniach biochemicznych, to zdobycz ostatnich lat dziesięciu.

Gdy w r. 1896 Buchner wykazał, że przyczyną fermentacji alkoholowej

---

<sup>1)</sup> Powyższy temat był przedmiotem odczytów w krakowskim Towarzystwie Lekarskim dn. 30 listopada i w Tow. Technicznym dn. 6 grudnia 1904 r.



jest działanie enzymu alkoholazy, znajdującego się w drożdżach, kwestya enzymatyki wstępuje w nowy okres szybkiego rozwoju. Śladem tych badań idzie szereg odkryć, jak uczonego krakowskiego Emila Godlewskiego<sup>1)</sup>, wykazującego, że t. zw. oddychanie międzycząsteczkowe jest procesem natury enzymatycznej (alkoholazy) i przez Pfeiffra uważane jest za pierwszą fazę oddychania normalnego. Badania te zostały w roku bieżącym przez Stoklasę i Czernego<sup>2)</sup> potwierdzone i rozszerzone spostrzeżeniem, że zjawisko to jest wspólne wszystkim komórkom roślinnym i zwierzęcym, gdyż sok, wypraszony z rozmaitych roślin, jak buraków, ziemniaków i t. p., jakoteż organów zwierzęcych: płuc, wątroby, mięśni i t. d., wykazuje zawsze enzym alkoholazę. Dalszemi szczególniejszemi odkryciami było spostrzeżenie działania syntetycznego enzymów, wreszcie wydzielenie przez Herzoga<sup>3)</sup>, Buchnera i Meisenheimera<sup>4)</sup> enzymów z bakterij, powodujących tworzenie kwasu mlecznego i octowego.

Odkryta z biegiem czasu wielka ilość enzymów i ich różnorodność działania skłoniła badaczy do zaprowadzenia w tem wszystkim pewnego ładu i uszeregowania. Następują więc różne tłumaczenia, a niektóre z nich brzmią nawet bardzo fantastycznie, jak np. Arthusa, który enzymy uważa tylko za siłę, podobną do magnetyzmu lub elektryczności, a odmawia im materjalności. Najtrafniejszą na razie definicyę zdawał się dawać Openheimer<sup>5)</sup>, uważając enzymy za grupę związków organicznych, wytwarzanych w komórce żywej, a powodujących procesy rozkładowe, egzotermiczne — zatem procesy, w których zostaje wydzielone ciepło, w przeciwieństwie do endotermicznych, syntetycznych działań żywej plazmy.

Zaledwie jednak pogląd ten został ogłoszony, poznaliśmy szereg faktów, zaprzeczających możności takiego rozdziału. Hill, Emmerling, Kastle, Loewenhardt, Mohr i inni zaznajomili nas z nową formą działania enzymów, działaniem syntetycznym, reweryjnym.

Odkrycia te sprawiły nam pewien zawód, gdyż przyzwyczajeni byliśmy patrzeć na żywą plazmę, jako na symbol twórczości, działania syntetycznego, tymczasem przez fakty powyższe zostaje ona w swoich prawach niejako ograniczona, lecz z drugiej strony odkrycia te podkreślają ważność i pierwszorzędną znaczenie enzymów dla wszelkich przejawów życiowych.

Cóż są zatem enzymy?

Literatura ich, jakkolwiek bardzo obszerna, nie zezwala jeszcze na ścisłą definicyę i z tego powodu trzeba się zadowolić luźnem określeniem. Enzymy, według dzisiejszych wiadomości, to związki o dużej cząsteczce, przeważnie białkowate, wytworzone w żywej komórce, o różnorodnem działaniu, jako to hydrolitycznem, utleniającem lub redukującem. Ilość ich wynosi około

<sup>1)</sup> Rozprawy Akademii Umiejętności w Krakowie 1901 r.      <sup>2)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. XXXVI, 622 i 4058.      <sup>3)</sup> Zeitschr. f. physiol. Chem. XXXVII, 381.

<sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. XXXVI. 634.      <sup>5)</sup> Die Fermente und ihre Wirkungen, 1900, str. 15.



40, a stosownie do działania można je uszeregować w sposób następujący:

I) Enzymy, wywołujące rozpad: 1) grupa, rozszczepiająca węglowodany: inwertaza, maltaza, laktaza i t. d., amylaza, cytaza, pektynaza i t. d.; 2) grupa, rozszczepiająca glukozydy: emulsyna, myrozyna i t. d.; 3) grupa rozszczepiająca tłuszcze: lipaza; 4) grupa, rozszczepiająca ciała białkowe: pepsyna, trypsina, erepsyna i t. d.; 5) grupa, strącająca różne związki: koagulazy i kimazy.

II) Zymazy: alkoholaza, ureaza i t. d.

III) Enzymy utleniające: lakkaza, tyrozymaza i t. d.

IV) Enzymy redukujące: katalaza, reduktaza, hydrogenaza.

Co do charakteru działania, to zbliża się ono do katalitycznego działania związków nieorganicznych (Ostwald). Obecność żelaza, wykryta przez Sacharoffa <sup>1)</sup> w popiele enzymów, popiera przypuszczenie to w wysokim stopniu.

Każda komórka roślinna, czy zwierzęca składa się z czynnika kierującego, motoru życiowego, nazwijmy go jądrem komórki <sup>2)</sup>, i z przyrządów pomocniczych, wspomnianych enzymów. Zadaniem tych enzymów jest: 1) Pokarmy odpowiednio przygotować, t. j. o ile nie są rozpuszczone przeprowadzić je w stan, podatny do dyfuzji, do przyswojenia przez komórkę. 2) Przez procesy rozszczepienia, utlenienia różnych związków, dostarczyć odpowiedniej energii życiowej. 3) Bronić komórkę przed ujemnymi wpływami (walka o byt i podłoże). 4) Chronić przed zbyt niemiernym marnowaniem pokarmów (procesy syntetyczne).

Ilość i jakość enzymów, których działanie można przez różne chemikalia wzmacniać i osłabiać, zależy w zupełności od warunków, wśród których komórka żyje. I tak, komórka drożdży hodowlanych może zawierać aż 12 enzymów, w ziarnie zboża jest ich 11, przyczem należy zaznaczyć, że prawdopodobnie nie znamy jeszcze wszystkich enzymów, co słusznie udawadniają Bourquelot i Herissey.

Jak wyżej wspominaliśmy ważność i aktualność enzymów dla wszelkich przejawów życiowych jest nadzwyczaj wielka — jakże wobec tego wygląda życie?

Jako przykład posłuży ziarno zboża.

Otóż przedstawia się ono jako magazyn materiału skrobiowo-białkowo-tłuszczowego dla drzemającego życia, zarodka, związku przyszłej roślinki. Materiały te, które mają służyć jako pokarm przez czas, kiedy młoda roślina nie jest jeszcze w stanie sama się odżywiać — znajdują się w stadium nierozpuszczalności.

Z pierwszym impulsem życiowym, gdy zarodek pod wpływem wilgoci i ciepła zbudzi się z uspienia i poczyni rozwój, powołany zostaje do czynu szereg enzymów: 1) seminaza, 2) cytaza, 3) amylaza, 4) maltaza, 5) inwertaza.

<sup>1)</sup> Centr. f. Bakt., Ab. II, X, str. 578.

<sup>2)</sup> Niepewność obecności jądra w bakterjach nakazuje nam zachować w tym kierunku pewną ostrożność.



za, 6) oksydaza, 7) zymaza, 8) peptaza, 9) tryptaza, 10) lipaza i 11) amylum-koagulaza, które ze spichlerza ziarna doprowadzają mu pokarm.

Skrobia, ciała białkowe, tłuszcz, złożone w magazynie ziarna w postaci nierozpuszczonej, pod działaniem odpowiednich enzymów zostają uwolnione i przeprowadzone w stan, podatny do dyfuzji, do przyswajania przez komórki zarodka. Powyższe działanie, jakoteż procesy utlenienia dostarczają odpowiedniego ciepła, zatem energii życiowej.

To skombinowane działanie enzymów ma jeszcze na celu ochronę rozwijającego się zarodka za pośrednictwem produktów swego działania. Rozwijający się zarodek spotyka cały szereg wrogów, czyhających na jego życie. W okresie pierwszym, kiedy roślinka jest słaba i najmniej zdolna do obrony, kiedy wspomnianych produktów z powodu dopiero zaczynającego się działania enzymatycznego, jest jeszcze bardzo mało — przyroda, chroniąc zarodek, okryła go podwójną skórką, pod którą, jakby pod pancerzem, pozostaje tak długo, aż, wskutek wzmożenia się procesów życiowych, działanie enzymatyczne jest dostatecznie energiczne, aby mogło roślinkę obronić.

Oto na całej powierzchni ziarna znajduje się bardzo wielka ilość mikroorganizmów. Fr. Hoffmann <sup>1)</sup> wykazał, że na 0,1 g zboża przypada 7000 do przeszło 1 miliona zarodników — różnych mikroorganizmów, wyczekujących na warunki odpowiednie do rozwoju, co nasze badania potwierdziły <sup>2)</sup>. Z doprowadzeniem wilgoci i ciepła, gdy zarodek roślinny rozpoczyna wzrost, zaczynają i one się rozwijać. Następuje walka między zarodkiem roślinnym a mikroorganizmami, a raczej ich enzymami, które produktami swojego działania utrudniają rozwój przeciwnika. W walce tej ulegają zazwyczaj mikroorganizmy, gdyż znajdują się w warunkach mniej korzystnych. Niechaj jednakże ziarno zostanie w jakim miejscu uszkodzone, przez którą to ranę organizmy mają zapewniony obfity dopływ pokarmów, lub niechaj z jakich powodów kiełkowanie roślinki będzie wolniejsze, działanie zatem enzymów mniej nateżone — wnet w walce wezmą przewagę mikroorganizmy, opanują ziarno, rozwijając się na niem niepodzielnie. Jeżeli nawet w tym razie zarodek z początku nie ulegnie, to i tak mikroorganizmy z czasem zdobędą przewagę, wskutek czego rozwijający się zarodek powoli marnieje i wreszcie ginie.

Przemysł fermentacyjny i rolnictwo znają dobrze tych wrogich współzawodników i przez odpowiednie postępowanie, jak czyszcząc ziarna i działając różnemi antyseptykami i t. d., starają się przyjąć z pomocą słabemu zarodkowi roślinnemu i zapewnić mu rozwój prawidłowy. Dzisiejsi zymotechnicy to lekarze-hygieniści ziarna zbożowego.

Wreszcie czwarte—to działanie rewersyjne enzymów.

Hill <sup>3)</sup> i Emmerling <sup>4)</sup> wykazali, że w roztworze dekstrozy pod wpływem maltazy tworzy się dwusacharoza.

<sup>1)</sup> Wochenschr. f. Brauerei, 1896, str. 1153.    <sup>2)</sup> Wochenschr. f. Brauerei, 1902, № 40.    <sup>3)</sup> Journ. Chem. Soc., Londyn, LXXIII, str. 634 i 1903, str. 578.    <sup>4)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. XXXIV, 600.



Grüss <sup>1)</sup> uczynił prawdopodobnym pogląd, że sacharoza, doprowadzona jako pokarm rozwijającemu się zarodkowi roślinnemu, powstała drogą syntezy z maltazy. Mianowicie skrobia pod wpływem amylazy zamienia się na maltazę, ta działaniem maltazy zostaje rozszczepiona na dekstrozę, z której wskutek rewersyi powstaje sacharoza.

Grüss <sup>2)</sup> zauważył dalej, że cukier, powstały podczas słodowania jęczmienia, zamienia się podczas suszenia ponownie w skrobię, w czym jest pomocny enzym amylum-koagulaza <sup>3)</sup>, strącający z roztworu skrobię i przeprowadzający ją w postać nierozpuszczalną.

To działanie rewersyjne ma za cel przeciwdziałać albo regulować rozpuszczanie pokarmów przez enzymy, jeżeli w tem nie będziemy już chcieli widzieć piątego działania, t. j. czysto syntetycznego.

Syntetyczne, czyli, jak go nazywamy, rewersyjne działanie, jakie zauważyliśmy podczas kiełkowania zboża, nie jest zjawiskiem odosobnionem, gdyż znamy podobne procesy i gdzieindziej.

Kastle i Loewenhardt <sup>4)</sup> zauważyli, że zwierzęca lipaza obok rozszczepiających, posiada również i własności syntetyczne, prowadzące do tworzenia się estrów, co przez Mohra <sup>5)</sup> zostało potwierdzone. Powyższa też własność sprawiała znaczne trudności w technicznym zastosowaniu lipazy do rozszczepienia tłuszczu według patentu Connsteina, Hoyera i Wartenberga <sup>6)</sup>. Fischer i Armstrong <sup>7)</sup> zapoznali nas ze zdolnościami rewersyjnymi laktazy, Hill <sup>8)</sup> z enzymem jelit, Herzog <sup>9)</sup> pepsyny, trypsyny i papajotyny. Z dawniejszych znane jest syntetyczne działanie emulsyny, zaś niedość jasno koagulazy i podpuszczki.

Powyższe zjawiska zwracają uwagę na tę szczególniejszą własność enzymów i ich stosunki do żywej plazmy.

Lecz wróćmy do zboża.

Przy pomocy powołanych do życia enzymów, dzięki ich sprawności i dokładności działania, zarodek ziarna rozwinął się w roślinkę, która może się sama odżywiać. W ziemię zapuściła korzonki, w górę wypuściła łodyżkę z liśćmi. W komórce zieleni z bezwodnika węglowego i wody drogą niejasnego nam jeszcze procesu syntetycznego, powstają jednosacharydy. Cukry te wraz z innymi składnikami krążą w postaci soków po roślince, odżywiają jej komórki, przyczem ulegają działaniu różnych enzymów. Nadmiar treści soków wędruje do kłosa, gdzie pod wpływem działania rewersyjnego enzymów zostają złożony w ziarnie jako materiał zapasowy dla przyszłego tutaj tworzącego się zarodka. Tak wygląda krąg życia ziarna zbożowego.

Nie wszystkie procesy są nam równie dokładnie znane i zrozumiałe. Zjawiska rewersyjne są jeszcze zamało poznane.

<sup>1)</sup> Wochenschrift f. Brauerei, XVI, 628.    <sup>2)</sup> Wochenschrift f. Brauerei XVI, 409.    <sup>3)</sup> Ann. de la Brass. et de la Distill, 1903, 481.    <sup>4)</sup> Amer. chem. Journ., XXIV, 491.    <sup>5)</sup> Wochenschr. f. Brauerei, XIX, 588.    <sup>6)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., XXXV, 3988.    <sup>7)</sup> Ber. d. d. chem. Ges., XXXV, 3144.    <sup>8)</sup> Zeitschrift a. d. Cl. XVII, 12.    <sup>9)</sup> Zeitschr. f. Physiol. Chem. XXXIX, 303.



O ile odżywianie komórki, proces rozpadu związków skrobiowo-białkowo-tłuszczowych zarysowują się dostatecznie jasno, o tyle proces twórczy, syntetycznego działania enzymów, jako bardzo młody, bo wykazujący zaledwie czterolecie badań, a przytem prawdopodobnie bardziej skomplikowany, przedstawia się w wielu częściach zupełnie niejasno. Mimo tych braków, znaczenie enzymów dla komórki żywej pozostaje niezmiennie, a dotychczasowe badania pozwalają na przypuszczenie, że ich ważność dla komórki i zjawisk bio-chemicznych jest znacznie większa, niż ją dotychczas przyjmujemy i że może w niedalekiej przyszłości będziemy musieli ze zjawisk, przypisywanych żywej plazmie odnieść jeszcze niejedno do działania enzymów.

(Dok. nast.)

## Postępy w wielkim przemyśle nieorganicznym.

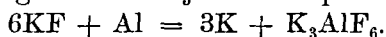
(Dok.).

Przez d-ra B. Szolajskiego.

Metale alkaliczne, w szczególności sól, otrzymywane są przez elektrolizę stopionego wodzianu sposobem Castnera lub Rathenau-Suterna. Fabrykacja sodu w Niemczech odbywa się w trzech tylko fabrykach, produkujących go jedynie do własnego użytku w celu wytwarzania amidku sodu, cyanków lub nadtlenku. Fabryka elektrochemiczna „Sód“ i fabryka Meister, Lucius i Brüning stosują znany sposób Castnera, fabryka zaś „Griesheim-Elektron“ —Rathenau-Suterna.

Dwie nowsze publikacje fabryki „Griesheim-Elektron“ dotyczą sposobów czysto chemicznych otrzymywania potasowców. Opisany w pat. niem. 138 368 sposób polega na ogrzewaniu fluorków alkalicznych lub połączeń krzemofluorowych z węglikiem wapnia. Reakcja polega na tworzeniu się fluorku wapniowego i węglików metali alkalicznych, które w temperaturze czerwonego żaru rozkładają się natychmiast na wolny metal i węgiel; przechodzi ona bardzo szybko i łatwo, a wydzielająca się odrazu para metalu kondensuje się w odpowiednich przyrządach. Destylacja odbywać się musi bez dostępu powietrza, zatem albo w próżni albo w atmosferze azotu lub amoniaku. W przypadku ostatnim pozostają w retorcie cyanki alkaliczne. Zamiast fluorków użyte być mogą podwójne sole krzemowo lub glinowo-fluorowe, jak np. kryolit. Obok metalu wolnego powstają wtenczas węgliki krzemu lub glinu.

W patencie drugim (140 737) opisany jest sposób redukcji fluorków metali alkalicznych glinem. Reakcja zachodzi w temperaturze topienia się danego fluorku i obok wolnego metalu daje fluorki podwójne alkaliczno-glinowe:



Zaletą sposobu tego, z powodu nieobecności węgla, jest niemożność tworzenia się wybuchowych połączeń z tlenkiem węgla. W razie użycia połączeń krzemofluorowych otrzymuje się równocześnie i krzem wolny, pozostający w retorcie.



Amoniak i połączenia cyanowe. O donioślejszych zmianach w fabrykacji amoniaku i jego soli w ostatnich latach niema nie do nadmienienia. Najnowsze wiadomości dotyczą albo mało znaczących zmian w budowie lub stosowaniu przyrządów, albo też wydobywania amoniaku i jego soli jako produktów ubocznych w innych procesach chemicznych, w szczególności w przemyśle gazowym.

Ważniejsze natomiast znaczenie mieć zaczyna w tej dziedzinie przemysłu chemicznego kwestya zużytkowania azotu atmosferycznego; jest to rzecz niezwykłej wagi, jeżeli przypomnimy sobie, że konsumpcya powszechna dwu najważniejszych materyałów azotonośnych, t. j. saletry chilijskiej i siarczanu amonowego, przedstawia kapitał 360—380 mil. marek, z czego przypada 75%, czyli 270 mil., na samo gospodarstwo rolne. Ilość saletry, wwieziona do Niemiec (500 000 t), odpowiada 79 000 t azotu, t. j. ilości, zawartej w słupie powietrza, spoczywającym zaledwie na przestrzeni 1 hektara <sup>1)</sup>.

Do nowszych projektów zużytkowania azotu atmosferycznego w celu fabrykacji amoniaku zaliczyć należy sposób H. C. Wolterecka i d-ra A. Franka.

Sposób pierwszy <sup>2)</sup> polega na działaniu kontaktowym tlenków pewnych metali na mieszaninę azotu z wodorem w obecności tlenu. Przepuszcza się w tym celu nasyconą parą wodną mieszaninę azotu i tlenu, jak np. powietrza, z gazami, zawierającymi wolny wodór, np. gazem świetlnym, przez ogrzany do czerwoności tlenek żelaza. Nadaje się do tego najlepiej zwinięta i utleniona siatka z drutu żelaznego, podobnie działają jednak i tlenki chromu, bizmutu i t. p. Właściwością sposobu tego, odróżniającą go zasadniczo od sposobów polecanych przedtem, jest równoczesne stosowanie tlenu wolnego i chemicznie związanego, a to w tym celu, aby zredukowany wodorem tlenek mógł ponownie się utlenić pod wpływem wspólnego działania pary wodnej i tlenu wolnego. Substancya kontaktowa działa zatem w tym razie chemicznie, ulegając naprzemian redukcji i utlenianiu. Według wynalazcy jest to niezbędnym warunkiem ciągłego wytwarzania amoniaku, warunkiem, którego nie dotrzymanie było powodem, że polecane dawniej podobne sposoby okazały się w rzeczywistości niemożliwymi do wykonania. Stosowane przez nie substancje kontaktowe, jak gąbka platynowa, węgiel drzewny, azbest platynowany nie mogły działać w reakcyi pośredniczo dla braku powinowactwa do tlenu. Do tej kategorii należy np. sposób, opisany w pat. niem. 74 275, wytwarzania węgla amonowego albo mrówczanu przez przepuszczanie mieszaniny CO<sub>2</sub> lub CO z azotem i wodorem, przez wyżej wymienione substancje kontaktowe. W razie stosowania gazu świetlnego powstają w procesie Wolterecka w dużych ilościach połączenia aminowe, które wymagają przemywania gazów w gorących silnie alkalicznych roztworach, pod których wpływem połączenia te ulegają rozkładowi, dając amoniak wolny. W celu omięcia tej trudności można sto-

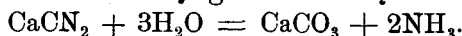
<sup>1)</sup> Pr. A. Frank. 5-ty kongres chemii stosowanej w Berlinie. niem. 146 712, por. Chemik Polski t. V, str. 52.

<sup>2)</sup> Patent



sować równie korzystnie mieszaniny powietrza z gazem wodnym. Z podanego w patencie przykładu wynika, że przez przepuszczanie nasyconej parą wodną mieszaniny 26 l powietrza z 25,5 l gazu świetlnego przez ogrzany do 300—400° tlenek żelaza (345 cm<sup>3</sup> na minutę) otrzymano po 2,5 godzinach 0,408 g amoniaku, t. j. 6,3% ilości teoretycznie wyrachowanej z zawartości wodoru w mieszaninie gazów.

Sposób drugi, podany przez Franka<sup>1)</sup>, posługuje się również azotem atmosferycznym, jednak za pośrednictwem soli cyanamidowych, otrzymywanych z węglików metali alkaliczno-ziemnych i azotu. Sole takie, jak np. cyanamitek wapniowy, CaCN<sub>2</sub>, oddają cały w nich zawarty azot w postaci amoniaku, gdy pod ciśnieniem zostaną ogrzane z wodą:



Sposób ten nietylko daje możność przeprowadzenia azotu w amoniak, ale także możność zużytkowania azotu atmosferycznego wprost w celach rolnictwa, gdyż, jak wykazały liczne doświadczenia, czynione na większą skalę, sole cyanamidowe a w szczególności sól wapniowa, czyli tak zwany „azot wapienny (Kalkstickstoff)“, nadają się wprost, jako nawóz sztuczny, odpowiadający działaniem użyźniającem w zupełności azotowi amoniakalnemu, a prawie zupełnie azotowi saletry chilijskiej.

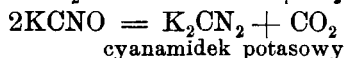
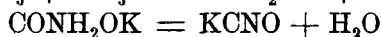
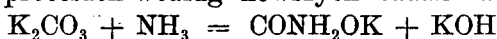
Trzecim punktem oparcia dla problemu zużytkowania azotu atmosferycznego w celach przemysłu chemicznego stała się od niedawna dopiero fabrykacja cyanu, a raczej cyanków.

W chwili obecnej całkowite zapotrzebowanie cyanków pokrywają cztery syntetyczne sposoby fabrykacji, posługujące się wszystkie amoniakiem, jako materiałem azotonośnym.

Należą do nich sposób Siepermana z Stassfurtu, sposób Beilbyego, dalej Rascha, przejęty przez United Alkali Co, i ulepszony sposób Castnera.

Dwa pierwsze sposoby polegają na traktowaniu amoniakiem mieszaniny węglanu potasowca z węglem. Podczas kiedy w procesie pierwszym otrzymuje się masę surową, zawierającą obok cyanku nadmiar węglanu, węgla i inne połączenia cyanowe, w szczególności sole kwasu cyanowego, z których dopiero przez dość skomplikowane ługowanie w odpowiednich temperaturach wydobyty być może czysty cyanek w formie roztworu, sposób drugi przeprowadzony jest w temperaurze topienia, tak, że produktem reakcji jest wysoko-procentowy cyanek stopiony. Umożliwił to Beilby przez dodanie do mieszaniny surowej gotowego cyanku, przez co punkt topienia się jej znacznie zostaje obniżony, a z powodu tego fabrykacja staje się procesem przetapiania.

W obudwu procesach według nowszych badań zachodzą następujące reakcje:



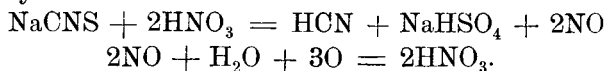
cyanamitek potasowy



<sup>1)</sup> Pat. niem. 134 289.

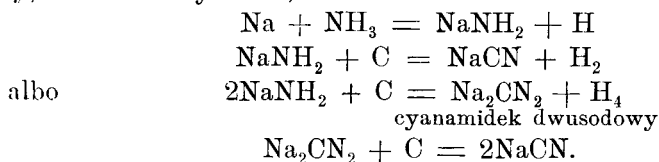


Sposób trzeci Rascha polega na utlenianiu soli rodanowych kwasem azotowym. Uskutecznia się to przez mieszanie roztworów wodnych soli rodanowych z kwasem azotowym w obecności kwasu siarczanego i pochłanianie wydzielającej się pary HCN w ługach alkalicznych. Powstający równocześnie przez redukcję tlenek azotu utleniony zostaje w obecności wody powietrzem na kwas azotowy:



Sposób ten, wprawdzie bardzo elegancki, jest technicznie bardzo złożony i daje również tylko roztwory cyanku, z których otrzymanie produktu wysokoprocenowego jest nadzwyczaj trudne.

Rzeczywistym postępowaniem w praktycznym znaczeniu stał się dopiero czwarty syntetyczny sposób Castnera, wychodzący z sodu metalicznego i amoniaku, umożliwiający otrzymywanie wprost stopionego i wysokoprocenowego cyanku. Sposób ten polega na tem, że przez stopiony sód metaliczny przepuszcza się amoniak i otrzymaną masę przetapia z węglem. Powstaje początkowo amidek sodowy, który łączy się z węglem i daje cyanamidek dwusodowy, a w końcu cyanek <sup>1)</sup>.



Pomimo kosztownego materiału wyjściowego, jakim jest sód metaliczny, synteza ta jest tańsza od wszystkich poprzednich, bo przyrządy są prostsze a wydajność lepsza.

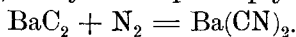
Według pat. niem. 149 678 tej samej firmy <sup>2)</sup> stosowany być może w procesie tym węgiel także w postaci łatwo lotnych połączeń węglowodorowych, jak np. w postaci benzyny, benzolu, alkoholu lub acetyleny. Tak np. przez ogrzany do 400° sód metaliczny przepuszcza się mieszaninę amoniaku z acetylenem i podwyższa stopniowo temperaturę do 550°. Skoro sód przeszedł całkowicie w cyanamidek ogrzewa się masę do 800° i dodaje się węgla albo w postaci proszku albo lotnych połączeń organicznych. Acetylen rozkłada się w tych warunkach tak szybko i daje przytem tak drobny i łatwo reagujący węgiel, że zużywany zostaje natychmiast.

Nowy zwrot doniosłego znaczenia stanowi stosowanie azotu atmosferycznego w miejsce amoniaku do fabrykacji cyanków. Nowa ta synteza stała się możliwą głównie przez odkrycie sposobu wytwarzania węglików metali przez Moissana i Willsona w r. 1894 a następnie przez badania d-ra Franka i Caro nad pochłanianiem azotu przez węgliki wapniowców. Początkowo stosowano

<sup>1)</sup> Patent niem. 126 241, 16/VIII-1900. Deutsche Gold und Scheideanstalt, Frankfurt n/M. <sup>2)</sup> Także pat. niem. 148 046 i 148 045, 30/II-1901.



w tym celu węgiel baru, który łatwo pod wpływem azotu przechodzi w cyanek barowy:

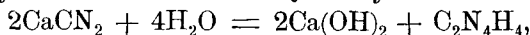


Cyanek barowy może być z łatwością przerobiony na połączenia żelazo-cyanowe lub przez proste przetopienie z sodą na cyanek sodowy. W razie użycia węgliku wapniowego powstają w tychże samych warunkach nie wprost cyanki, ale sól wapniowa cyanamidu:

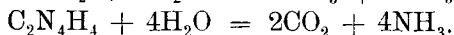
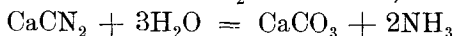


Odmienny jest też z tego powodu przerób dalszy, polegający na przetapianiu produktu surowego reakcji z solą — rozpuszczaniu tak otrzymanego stopu w wodzie i rozkładaniu go kwasami. Wydzielający się kwas pruski zostaje pochłonięty przez roztwory alkaliczne, a te przerabiane w końcu przez odparowywanie na cyanek stały.

Dalsze badania wykazały, że przez ługowanie cyanamidku wapniowego wodą gorącą otrzymać można z łatwością dwucyanamid:



który podobnie jak i sam cyanamid wapniowy podczas gotowania z wodą pod ciśnieniem ulega rozkładowi na  $\text{CO}_2$  i amoniak <sup>1)</sup>:



Na tej też podstawie połączenia te działać mogą użyźniającą na rolę i stanowić nawóz sztuczny, otrzymany bezpośrednio z azotu atmosferycznego. Masa surowa zawiera 14—23% N, dwucyanid natomiast 66,6% N równoważnego co do własności nawozowych z azotem, zawartym w saletrze lub siarczanie amonowym <sup>2)</sup>.

Dalszy postęp w tym samym kierunku stanowi odkrycie firmy Siemens i Halskego, okazujące, że te same połączenia cyanamidowe również powstają, jeśli zamiast gotowego węgliku będzie stosowana mieszanina surowa wapna z węglem i przepuszczanie powietrza odbywa się w piecach takich, jak w fabrykacji węglików. Przez ługowanie otrzymanego w ten sposób cyanamidku wapniowego otrzymuje się czysty dwucyanid, który przez przetapianie z sodą daje wprost cyanek sodowy, jako produkt handlowy.

Równocześnie część azotu przechodzi w amoniak, chwypany w kwasie siarczanym, podczas gdy część cyanamidu sublimuje się w postaci produktów spolimeryzowanych. Sublimat ten powraca do fabrykacji, siarczany zaś amonowy stanowi produkt uboczny. Reakcja, zachodząca podczas przetapiania wyraża się równaniem:



Cały ten proces fabrykacji cyanku wypracowany został przez towarzystwo Cyanid w Berlinie, które wprowadza do handlu już od dłuższego czasu zarówno cyanamid wapniowy, jak i czysty cyanamid <sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Dr. A. Frank. Z. f. angew. Chem. 1903, 536.    <sup>2)</sup> Pat. am. 724 565, 7/IV-1903.    <sup>3)</sup> Pat. ang. 16 298, 22/VII-1902.



Podobny sposób otrzymywania cyanków z węgliku wapnia i powietrza opisany jest przez Ampère Elektro-Chemikal Co. w pat. niem. 149 594 i pat. amer. 719 223.

Obszerne referaty o przemyśle cyanowym w ostatnich czasach podane zostały na 5-tym kongresie chemii stosowanej w Berlinie przez d-ra A. Franka, Roesslera, Erlweina i d-ra Bueba, na które zwracamy uwagę.

Z dyskusji, podjętej przy tej sposobności, wynika, że o przyszłości pojedynczych syntetycznych sposobów fabrykacji cyanków decyduje nie tylko łatwiejsze lub trudniejsze wytwarzanie cyanku z azotu, ale głównie otrzymanie możliwie wysokoprocentowego cyanku wprost w stałej postaci z ominięciem trudnego ługowania i oddzielania od produktów ubocznych, obniżających znacznie wartość jego handlową. Prowadzi do tego jedynie dotychczas proces Castnera, wychodzący z sodu metalicznego i dający wprost stopiony cyanek. Przyszłość zaś wykaże, czy proces, wprowadzony przez towarzystwo Cyanid, okaże się technicznie możliwy do wykonania i czy fabrykacja cyanku za pośrednictwem czystego cyanamidu prowadzić może do produktu o wysokiej zawartości cyanku.

Zużycie powszechne cyanku potasowego Bueb szacuje na 6000 t rocznie, z czego znaczną część dostarczają produkty uboczne przemysłu gazowego i sucha destylacja szlempy sposobem Reichardta i Bueba.

## Chemia fizyczna na usługach rolnictwa.

(Dok.).

Przez K. Camerona

Glebę można uważać za złożony system składników w trzech fazach, gazowej, stałej i ciekłej; ta ostatnia, tworząc roztwór odżywczy dla wytworzenia krescencji, najważniejszą jest w rolnictwie; pozostałe, stała i gazowa mniejsze mają znaczenie i to tylko, o ile wpływają na fazę ciekłą. Może należałoby odróżnić czwarty rodzaj materii, żyjących organizmów, gdzieby można zaliczyć bakterie, pleśni, fermenty i enzymy. Trudność określenia, co stanowi ilości zmienne w danej glebie jest zwykle nieprzewyciężona, niezgodność (variance) systemu jest tedy nieokreślona i dlatego nie zrobiono jeszcze praktycznego zastosowania prawa faz do systemu gleby. A jednak ten sposób zapatrywania się na przedmiot ma rzeczywistą wartość, bo daje jasny i porządny pogląd.

Probując uprościć zagadnienie przez zwracanie uwagi tylko na pewne składniki, napotykamy inne trudności. Dotychczas mało znamy zjawiska zachowania się trzech i więcej elektrolitów wobec rozpuszczalnika, ale nawet tam, gdzie tylko dwa wchodzi w rachubę, te elektrolity, które najbardziej nas interesują w badaniach gleby są, jak się zdaje, takimi, których iloczyny dysocjacyjne odbiegają od prawa mas i dają nieprzewidziane ciśnienia osmotyczne. Potrzeba nam znacznie bogatszego niż dzisiejszy zapasu wiadomości na tem polu, zarówno ze względu na umiarkowanie stężone roztwory, jak i bardzo rozcieńczone. Większą część tworzących skały minerałów, stanowiących składniki nieorganiczne gleby należy właściwie uważać za elektrolity, wykazujące mały stopień rozpuszczenia i będące mniej więcej zupełnie zhydrolizowanymi. W rzeczywistości taka drobna rozpuszczalność i hydroliza główne ma znaczenie w „wietrzeaniu“, działanie zaś bezwodnika węglowego jest mniej lub więcej drugorzędne. Na



tem polu nasze wiadomości są bardzo szczupłe, a możnaby tu przeprowadzić wiele pożytecznych badań. Niema prawie żadnych danych, dotyczących rozpuszczalności minerałów w wodzie lub roztworach solnych; w większej części dotychczasowej pracy nie uwzględniano ważności współczynnika czasu. Nie wiemy nawet, czy hydroliza tych substancyj jest czy nie jest procesem odwracalnym i czy można stosować tutaj prawo mas. Z pewnością wskazania apriori hipotezy dysocjacyjnej w kierunku prawdopodobnego wpływu innych ciał rozpuszczonych na te substancje hydrolizujące często nie zgadzają się z dostrzeganymi zjawiskami; mamy tu także jedną z najowocniejszych dziedzin pracy doświadczalnej fizyko-chemika.

Chemia fizyczna roztworzyła jeszcze inne obiecujące pole skutkiem badania wpływu roztworów elektrolitów na nasiona roślin. Tutaj przynależą prace Coupina, Kahlenberga, Truea i inne prawdopodobnie nie mniej doniosłe. Niektóre z nich, jak prace Kahlenberga i Truea miały pierwotnie na celu badanie dysocjacji. Z tego punktu widzenia metody okazały się niedostatecznymi. Kryteria użyte tutaj, jak punkt śmiertelny dla rośliny lub wstrzymanie wzrostu korzenia trudno dają się określić ściśle. Nasiona tej samej rośliny tego samego wieku i pozornie tej samej historii wykazują idyosynkrazje. Należy zawsze zwracać uwagę zarówno na wpływ anionu i kationu, jak i elektrolitu niezdisocjowanego, a w końcu prawdopodobnie nie można wyłączyć dokładnego rozważenia pewnego czynnika fizjologicznego, jednego lub wielu, jakie nasiona wykazują; czynniki te prawdopodobnie są w związku z selekcyjną właściwością absorpcji substancyj rozpuszczalnych, jako pożywienia. Z punktu widzenia jednak poszukiwań fizjologicznych lub badań rolniczych metoda ta wiele obiecuje. Posługując się hipotezą dysocjacyjną jako zasadą przewodnią, ale z właściwym ograniczeniem słuszności jej wskazań do rzeczywiście spostrzeżonych zjawisk, wartość tej hipotezy już wykazano; daleko jednak więcej można jeszcze zrobić w tym kierunku i prawdopodobnie zrobionem to zostanie. Nie tylko oznaczono granicę śmiertelną dla roślin w roztworach zwyczajnych soli lub mieszanin soli takich, jakie znajdują się w glebie okolic nieurodzajnych, lecz osiągnięto doniosłe ekonomiczne wyniki, dotyczące wzrostu i wprowadzania pewnej krescencji w danych okolicach; zwrócono uwagę na kiełkowanie nasion w tych warunkach ze względu na możliwość czasowej ulgi przez irygację gleby i rozwodnienie soli w niej zawartych. Prace te prowadzą dalej do metod, mogących mieć wielką wartość dla kontroli uprawy roślin wytrzymałych na wpływ soli i alkaliów. Wogóle dostrzeżono, że rozpuszczalne takie związki, wykazujące własności trujące wobec mniej lub więcej określonych stężeń, działają zwykle pobudzająco w razie stężeń daleko niższych; fakt ten zapowiada postęp wielkiej doniosłości ekonomicznej co do wzrostu i rozwoju krescencji, oszczędności na czasie podczas peryodu kiełkowania siodu w praktyce browarniczej i przygotowania nasienia do siewu w celu zabezpieczenia pewniejszego i szybszego wschodzenia. Po przyjęciu pewnych kryteriów, bardziej zadawalających niż granica śmiertelna, prawdopodobnie można będzie dokonać cennych badań nad stężeniami, najbardziej sprzyjającymi wzrostowi, rozwojowi owoców i t. p. dla roślin i osiągnąć wyniki ekonomiczne w sadownictwie i warzywnictwie, jeżeli nie w polu.

Pomiary przewodnictwa okazały się bardzo użytecznymi dla badania gleby; oznaczono opór ziemi, nasyconej wodą i pomieszczonej między elektrodami równoległymi—według metod najpierw wytkniętych przez Whitneya i rozwiniętych przez Briggisa. Znajac ilość wody, obecnej w glebie, co można łatwo ocenić, opór gleby zupełnie blisko można uzależnić od ilości obecnych soli rozpuszczalnych. Zalecono nawet przenośny przyrząd polowy, składający się ze skrzynki z twardego kauczuku, zaopatrzonej w elektrody równoległe, kolistego drutu mierniczego, baterji suchej, cewek oporowych i innych potrzebnych przyborów. Przyrząd taki można zabrać w pole i wiele próbek na obszernej przestrzeni można zbadać w ciągu jednego dnia, a wyniki można usystematyzować i skontrolować przez kilka oznaczeń laboratoryjnych. W ten



sposób sporządzano karty alkaliowe, wydane przez Departament Rolniczy Stanów Zjednoczonych. W miejscach wilgotnych, gdzie ruch i przemieszczanie się soli rozpuszczalnych w glebie są małe, ten sam przyrząd ze stałymi elektrodami równoległymi pozwala na szybkie oznaczenie i kontrolę wilgotności ziemi; znalazło to ważne zastosowanie w kulturze „inspektowej”. Tego samego mostka w połączeniu z termooigniwiem używano też do przybliżonego oznaczania temperatury fermentacyjnej; np. w przerobie tytoniu. Elektrycznym tym termometrem posługiwano się też w różnych przemysłach specjalnych w rolnictwie, jak kontrola temperatury kultur inspektowych; zapewnia także pomoc w mierzeniu zmian ciepła w przypadku dołowania (silo), w stogach siana i innych razach, gdzie spotykamy podnoszenie się temperatury.

Wielu badaczy, a zwłaszcza Elfking, Plowmann i Stone, zwrócili uwagę na wpływ prądów elektrycznych przechodzących przez glebę, czyli na t. zw. „jonizację gleby”, ze względu na pobudzanie czy też inne jakie oddziaływanie na wzrost rośliny, mogące znaleźć zastosowanie w kulturze inspektowej.

Niedawno Briggs podał bardzo dokładną i bystrą metodę laboratoryjną na oznaczanie stopnia wilgotności gleby przez oznaczenie jej stałej dielektrycznej; w ten sposób badania ruchu wilgoci w roli, obejmujące niektóre z najważniejszych zagadnień fizyki i chemii gleby — znacznie będą ułatwione.

Oprócz przytoczonych już przypadków z pewnością znajdują się inne; rzecz prosta, że chemia fizyczna miała już i musi mieć w przyszłości ważny wpływ na chemię rolniczą. Nie mniej jednak materiał dotychczasowy w tym względzie wiele pozostawia do życzenia i nie zawsze można czerpać w nim natchnienie.

Chemia fizyczna nie wytworzyła jeszcze bezpośrednio żadnej nowej metody ani ważnej sprawy w praktyce rolnej. Liczba badaczy, których prace wykazują ocenianie i zaufanie ku metodom lub zasadom fizyko-chemicznym jest niewielka, może mniejsza niż we wszystkich innych dziedzinach chemii stosowanej. Pewnych przyczyn po temu nie trzeba szukać daleko.

Rolnictwo jest sztuką bardzo starą, wykazuje ono zachowawczość podeszłego wieku i metod długo praktykowanych. Ludzie pracujący na polu nauki stosowanej, a służący rolnictwu, ulegają mniej lub więcej wpływowi tego konserwatyizmu i musimy przyznać, że chemik rolny pozostaje w harmonii ze swym otoczeniem. Konserwatyzm zaś może jest nieraz dobrą rzeczą i może nigdy na prawdę nie wstrzymuje postępu, ale napewno go odwleka. Chemia rolnicza poszczycić się może równie wspaniałym szeregiem imion mistrzów, począwszy od Liebiga aż do dzisiejszych dni, jak inne pola nauki. Ale praca obecnego pokolenia idzie prawie zupełnie po torach konserwatywnych, już dobrze utartych i stosunkowo nie wielka jest liczba takich, co się starają zastosować współczesne zasady chemii do należących tutaj zagadnień. Charakterystyczny w tym względzie jest kierunek nadawany uczniom szkół rolniczych. O ile mówcy wiadomo, tylko jedna nowa książka, Halla „Chemia gleby“ uwzględnia chemię fizyczną jako tako.

Z drugiej też strony fizyko-chemik także nie zadowolili potrzeb chemika rolnego przez zbadanie tych zagadnień, które tego ostatniego głównie obchodzą. Teorya, odnosząca się tylko do bardzo rozcieńczonych roztworów o nielicznych składnikach i nie uwzględniająca, jakie znaczenie ma tam rozpuszczalnik ze względu na określenie charakteru iloczynów rozpuszczalności—zabardzo ograniczone może mieć zastosowanie, by mogła stać się użyteczną dla ludzi, mających do czynienia z zagadnieniami praktycznymi. Dokładniejsza znajomość reakcyj nieodwracalnych i termochemii zarówno jest potrzebna, jak obszerna teorya roztworów. Nie jest tak ważnem gromadzenie dowodów na podtrzymanie naszej hipotezy, jak rozważenie punktów, z którymi trudno się tej hipotezie uporać lub na które nie opracowano jeszcze hipotezy. Chociaż może być oczywiście niesłusznem wymaganie od teoretyka, by poświęcał swą uwagę zagadnieniom chemii stosowanej, nie będzie jednak zawiele spodziewać się od niego



wytknięcia metod, pozwalających na przystąpienie do tych zagadnień; chemia fizyczna musi jeszcze sporo zrobić w tym kierunku, zanim otrzyma od rolnictwa potwierdzenie swych wskazań, na polu zastosowania praktycznego.

Prawda, że zagadnienia stosowane przez chemię rolniczą nie zalecają się specjalnie badaczowi chemii, pracującemu wyłącznie dla niej samej. Zwykle są one złożone i nie nadają się do wyjaśnień i ilustracji hipotez chemii czystej. Korzyści materialne, jakie może przedstawiać chemia rolnicza, niedostateczne są w porównaniu z innymi dziedzinami, by skusić w chemii fizycznej zaprawionego pracownika do użycia jemu właściwych narzędzi w tym kierunku. Lecz dla człowieka wprawnego i nie zważającego na to, czy jego zagadnienia są czysto teoretyczne, a tylko — by podjęte zostały ze zmysłem naukowym i zapomocą metod naukowych, zastosowanie chemii fizycznej do rolnictwa przedstawia wiele sposobności. Może osiągnąć zadowolenie, pracując naprawdę naukowo, a jednocześnie przyczyniając się bezpośrednio do rozwoju sprawy niesłychanie doniosłej dla wszystkich i dotyczącej największej liczbowo klasy ludzi.

(Journal of Phys. Chem., Ithaca U. S. VIII, 9).

Tłum. J. Z.

### Wpływ temperatury ciekłego powietrza na własności mechaniczne żelaza i jego stopów.

Na posiedzeniu Royal Society dnia 8 grudnia r. ub. Hadfield <sup>1)</sup> i Dewar, przedstawili rozprawę o wpływie temperatury ciekłego powietrza na własności mechaniczne żelaza i jego stopów. Kwestya ta nie jest nowa — już przed kilkunastu laty Dewar badał własności fizyczne drutów metalowych w niskich temperaturach; należy również wspomnieć o badaniach Fleminga, Dumasa, Osmonda nad własnościami stali niklowej w niskiej temperaturze; Guillet bada metalograficznie zmiany, jakie zachodzą w budowie stali niklowej i manganowej pod wpływem wielkiego zimna. Z dotychczasowych badań przeważnie nad stałą niklową przekonano się, że niska temperatura wywiera pewien wpływ na własności mechaniczne, a mianowicie zwiększa wytrzymałość na rozerwanie, sprężystość i zmniejsza wydłużenie.

Badania Hadfielda i Dewara, wykonane na 500 prawie próbkach, przygotowanych z najrozmaitszych stopów żelaza, potwierdziły dotychczasowe wyniki doświadczeń, dostarczyły mnóstwa nowych danych, dotyczących własności żelaza, zależnie od temperatury i obecności niektórych pierwiastków.

Żelazo z małą zawartością węgla, krzemu, siarki i fosforu (99,82% Fe), posiada w zwykłej temperaturze wytrzymałość na rozerwanie 31,5 kg na 1 mm<sup>2</sup> i wydłużenie 20%; pogrążenie w powietrzu ciekłym zwiększyło wytrzymałość na rozerwanie do 59,85 kg na 1 mm<sup>2</sup>; wydłużenie zaś prawie znikło zupełnie.

Jednocześnie spostrzeżono, że niska temperatura nie pozostawia żadnych stałych zmian; poprzednio oziębione próbki, gdy wróciły do zwykłej temperatury, posiadały własności takie same jak i przed oziębieniem.

Badania wykonane w temp. +18°, —80°, —100° i —193° wykazały, że w miarę obniżania się temperatury, wytrzymałość na rozerwanie zwiększa się stopniowo; raptownych zmian wszakże nie można było dostrzedz.

Żelazo z zawartością 1,68% C zachowuje się tak samo jak żelazo miękkie, t. j. w niskich temperaturach wytrzymałość jego na rozerwanie zwiększa się, wydłużenie zaś zmniejsza się. Podobne objawy spostrzeżono na stopach żelaza z Si, Al, Wo, Cr i Cu.

<sup>1)</sup> Chemiker-Zeitung, № 104, 1904.



Zupełnie inaczej zachowują się stopy żelaza i niklu. W stali z zawartością 0,26% C i 0,58% Ni pod wpływem powietrza ciekłego wytrzymałość na rozerwanie podwaja się, lecz wydłużenie nie zmniejsza się tak raptownie. Wskazuje to, że kruchość żelaza w niskiej temperaturze może być zmniejszona przez dodanie innego pierwiastku.

W stali niklowej z zawartością 1,92% Ni wytrzymałość na rozerwanie pod wpływem niskiej temperatury ( $-182^{\circ}\text{C}$ .) powiększyła się z 53,55 kg do 92,92 kg na 1 mm<sup>2</sup>; wydłużenie zaś zmniejszyło się z 20% do 12%.

Stop z zawartością 24,51% Ni, posiadający w zwykłej temperaturze wytrzymałość na rozerwanie 141,75 kg na 1 mm<sup>2</sup> i wydłużenie 12%, w temperaturze  $-182^{\circ}\text{C}$ . okazał 185,85 kg na 1 mm<sup>2</sup> i wydłużenie 10%.

Stal manganowa z zawartością 1,23% C i 12,64% Mn, której wytrzymałość na rozerwanie 88,2 kg na 1 mm<sup>2</sup> i wydłużenie 30 g, pod wpływem temperatury powietrza ciekłego nie wiele zmienia wytrzymałość swą na rozerwanie, zaś wydłużenie spada aż do 2,5%. Stop z zawartością 0,22% C, 2,01 Mn i 1,39 Cu wykazał pod wpływem niskiej temperatury ogromne zwiększenie wytrzymałości na rozerwanie, bez widocznej zmiany wydłużenia.

Stop z zawartością 0,5% C, 5,04% Mn i 14,55% Ni, zdaje się, jest najbardziej ciągliwy; w zwykłej temperaturze posiada wydłużenie 75%, które w powietrzu ciekłym opada do 25%.

Zauważono zaś, że w stopie z zawartością 1,18% C, 6,05% Mn i 24,30% Ni pod wpływem niskiej temperatury zwiększa się wydłużenie.

*Stanisław Pilariski.*

## Sposób otrzymywania „czerni zredukowanej“.

W drukarstwie tkanin wielce jest rozpowszechniona czerń z kampezu oczyszczonego. Rafinowanie to polega na uwolnieniu wyciągu kampezewego od nieczystości w nim zawartych zapomocą utlenienia i na następnym przeprowadzeniu produktu w stan rozpuszczalny zapomocą redukcji. Stąd nazwa: „Noir réduit“ obok innych nazw, takich jak: „substytut indyga“, „czerń trwała“, pod którymi kampezu rafinowany występuje w handlu.

Według E. Laubera <sup>1)</sup>, znanego praktyka, wyniki zupełnie dobre daje recepta następująca:

Z jednej strony przygotowujemy roztwór z 72 kg wyciągu kampezewego 30<sup>o</sup> Bé — w gatunku najlepszym i dokładnie go mieszamy z 12 l kw. octowego 7<sup>o</sup> Bé, a z drugiej strony rozpuszczamy 5,4 kg miążkiego dwuchromianu potasu w 1,2 l wody wrzącej i 18 l kw. octowego 7<sup>o</sup> Bé, co skutecznieamy w żelaznym kotle emaliowanym.

Do wrzącego roztworu kampezu dolewamy 1/2 litrowemi porcjami wrzącego roztworu dwuchromianu, ustawicznie mieszając i kłóćąc dokładnie, ażeby nie dopuścić do wydzielania się większych kłębow utlenionej hemateiny. Po upływie 1 godziny, dodajemy 2-litrowemi porcjami 18 l świeżo przygotowanego (o mocnym zapachu) kwaśnego siarczynu sodu rozcieńczonego 8 l wody zimnej, ciągle mieszając jaknajdokładniej, poczem wyjmujemy mieszadło i beczkę przykrytą odstawiamy.

Co godzina zdejmujemy tworzącą się skorupę z powierzchni płynu, przecieramy ją twardym pędzlem przez grube sito włosiane i ponownie ją mieszamy z zawartością beczki.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Farben u. Textil-Chemie 1905, str. 40.



Od czasu do czasu wyjmujemy z niej próbkę, która, roztarta w postaci pierścienia na tafelce szklanej, ma mieć w świetle przechodzącym mocny kolor oliwkowy. W tym bowiem razie produkt uzyskany jest dobry, wtedy przecieramy go przez sito delikatne do beczki, jako pastę zdatną do użycia, mianowicie do przygotowania czarnej farby drukarskiej, t. zw. „parowej“. Podczas przechowywania w kuchni, z produktu prawidłowo przygotowanego, zwykle nie się osadza. Gdyby jednak zauważony został osad, należy do beczki dolać  $\frac{1}{2}$  l siarczynu kwaśnego, który w ciągu 1 godzinnego ustawicznego mieszania, zdoła osad ponownie rozpuścić.

Możemy też podnieść moc czerni „parowej“ przez dodanie małych ilości barwnika żółtego, np. kwercytronu, drzewa żółtego albo też octanu żelazawego.

Beczki z czernią zredukowaną, przeznaczone na wywóz, powinny być nie całkowicie wypełnione i pilnie ochraniać od wpływu gorąca i promieni słonecznych.

*igb.*

## Dział patentowy.

### PATENTY ZAGRANICZNE.

#### Oczyszczanie wody od żelaza.

Do strącania żelaza z wody nadaje się nie tylko nadtlenek manganu, ale wszystkie jego tlenki. Tlenek manganowy czyni to tylko w obecności gazowego lub w wodzie rozpuszczonego tlenu, inne natomiast połączenia tlenowe manganu także i bez jego współdziałania, jeżeli tylko wprowadzone zostaną w styczność z wodą w postaci bardzo rozdrobnionej. Patent poleca w tym celu stosowanie połączeń manganowych w postaci jednostajnie wydzielonego osadu na porowatych lub drobnowłóknistych ciałach. Powierzchnia stykająca się z wodą jest przez to znacznie większa. Ciała te mogą być natury organicznej lub nieorganicznej.

(Pat. niem 154792, 2/X-02, dodatkowy do № 145797. Dr. G. Bruhn, Charlottenburg).

*B. S.*

#### Sposób wytwarzania gazu wodnego.

W zwykłym procesie wytwarzania gazu wodnego gotowy gaz zbiera się albo w górnych częściach generatora albo też pod paleniskiem. W razie obecności pary wodnej w gazie, w miejscach tych o wysokiej zazwyczaj temperaturze zachodzi reakcja między tlenkiem węgla a wodą, dająca dwutlenek węglowy. To samo ma również miejsce, jeżeli warstwa węgla jest już zbyt mała i gdy proces prowadzony jest z tego powodu z nadmiarem pary wodnej. Para ta przechodzi wtedy zbyt prędko przez warstwę węgla i nie reaguje z węglem; czyni to natomiast z tlenkiem węgla w kanałach, odprowadzających gaz i spala go na  $\text{CO}_2$ . Dla usunięcia tej wady patent poleca utrzymywanie w generatorze kilku warstw węgla w możliwie wysokiej temperaturze, oddzielonych od siebie warstwami chłodniejszymi i wreszcie wprowadzanie pary wodnej i gazów tak, aby przechodziły na przemian przez warstwy gorętsze i chłodniejsze, w każdym zaś razie — aby u wyjścia z generatora spotykały warstwy najgorętsze. Wynik tego urządzenia jest następujący. Wprowadzona do pieca w bardzo gorącym miejscu para wodna spala tam węgiel, tworząc  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$ . Mieszanina ta napotyka następnie warstwę chłodniejszą, gdzie reszta pary wodnej ulega rozkładowi i daje  $\text{CO}_2$  i  $\text{H}_2$ , t. j. swym tlenem spala  $\text{CO}$  na  $\text{CO}_2$  i wydziela  $\text{H}_2$ . Mieszanina ta z  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  i pary wodnej przechodzi teraz znowu przez warstwę najgorętszą, gdzie  $\text{CO}_2$  ulega redukcji na  $\text{CO}$ , a woda spala węgiel na  $\text{CO}$  i  $\text{H}_2$ . Do otrzymania czystego gazu wodnego wystarcza zwykle dwukrotne powtórzenie tego procesu. Działanie warstw o zmien-



nej temperaturze daje się wytłumaczyć w sposób następujący. Rozkład wody jest jeszcze w 1000° nie zupełny, podczas gdy redukcja CO<sub>2</sub> węglem jest już w 925° prawie całkowita. Otóż gdy w warstwach gorących tylko 1 cząsteczka wody ulega rozkładowi (CO i H<sub>2</sub>) w warstwach chłodniejszych reagują zawsze dwie cz. wody z 1 cząsteczką C (CO<sub>2</sub> i H<sub>2</sub>). Wskutek tego w warstwach chłodniejszych ulega rozkładowi prawie wszystka para wodna, gdy natomiast w warstwach gorętszych łatwiej następuje redukcja CO<sub>2</sub> na CO. Gazy uchodzące z pieca nie zawierają przeto pary wodnej i dlatego nie może nastąpić utlenianie CO na CO<sub>2</sub>.

(Pat. niem. 153840, 11/VII-03. Fabryka maszyn Humboldt w Kalku pod Kolonią).

B. S.

#### **Wzbogacanie ługów cynkowych.**

Sposób opisany w patencie odnosi się do ługów cynkowych, otrzymywanych przez ługowanie rud cynkowych ubogich i dlatego nie nadających się do elektrolizy. Posługuje się on produktami, jak siarczyn cynku i chlorek ołowiu, otrzymywanymi przez ługowanie rud bezwodnikiem siarkawym lub chlorem. Nierozpuszczalny w wodzie siarczyn cynkowy rozpuszcza się w roztworze chlorku cynkowego i to tem łatwiej i obficie im zawartość chlorku jest większa. Siarczyn ołowiu natomiast jest nierozpuszczalny nawet w najsilniejszych roztworach chlorku cynkowego, nawet w wyższych temperaturach. Na tych własnościach opiera się sposób wzbogacania ługów cynkowych. Oto w słabych roztworach chlorku cynkowego najpierw rozpuszcza się siarczyn cynkowy i następnie strąca łatwo w tych warunkach chlorkiem ołowiu, otrzymanym przez ługowanie ołowiu chlorem. Opada wtedy nierozpuszczalny PbSO<sub>3</sub>, a pozostaje czysty roztwór chlorku cynkowego. Przez kilkakrotne powtarzanie tej operacji otrzymać można dowolnie silne, a czyste roztwory chlorku cynkowego, nadające się wprost do elektrolizy.

(Pat. niem. 155065, 1/IV-02. Dr. L. Hoepfner, Berlin).

B. S.

#### **Wytwarzanie kwasu azotowego.**

Opisany w patencie sposób ma na celu możliwie zupełną kondensację pary kwasu azotowego i usunięcie niższych połączeń tlenowych azotu przez zupełne ich utlenienie. W tym celu stosowany jest odpowiedni wentylator, ustawiony pomiędzy przyrządami do kondensacji kwasu azotowego a naczyniami, w których ma miejsce utlenianie i kondensacja niższych tlenków azotu. Przez odpowiedni dobór rozmiarów pojedynczych części urządzenia można osiągnąć pomiędzy retortą a wentylatorem pewne zmniejszenie ciśnienia, pozwalające na szybki rozdział gazów od skroplonego już kwasu. W naczyniach natomiast dalszych, leżących poza wentylatorem, przez nadanie im mniejszej objętości wywołać można pewien nadmiar ciśnienia i ułatwić przez to proces utleniania oraz powrotnej kondensacji. Urządzenie takie pozwala również na łatwiejszą regulację temperatury. W przyrządach, leżących przed wentylatorem utrzymuje się możliwie wysoką temperaturę, wskutek czego kwas pochłania bardzo mało niższych tlenków, a także łatwiej je oddaje i łatwiej tem samem może być wybielony. W tej zatem części urządzenia otrzymuje się kwas najczystszy i najsilniejszy. Przed wprowadzeniem gazów z części pierwszej do wentylatora należy je silnie ochłodzić nie tylko dla lepszego zabezpieczenia wentylatora ale i dla ułatwienia kondensacji w dalej leżących przyrządach. Tutaj pary ochłodzone i zgęszczone utleniają się bardzo energicznie i kondensują się z łatwością. Otrzymany w tej części kwas azotowy należy również utrzymywać w możliwie wysokiej temperaturze, aby końcowy proces bielenia i oczyszczania, uskuteczniany przez wdmuchiwanie powietrza, o ile możności ułatwić.

(Pat. niem. 155095, 29/V-03. H. H. Niedenfuhr, Berlin).

B. S.



### Usuwanie węgla z metali lub stopów.

Metale lub stopy zawierające zbyt dużo węgla można od niego uwolnić przez traktowanie ich w stanie stopionym wapniem metalicznym.

(Pat. amer. 771645, 4/X-04. The Willson Aluminium Comp. w Nowym Yorku). B. S.

## Przegląd literatury chemicznej.

### Zmiany w ciężarach atomowych na rok 1905.

Komisja międzynarodowa ogłosiła tablicę ciężarów atomowych, jaka ma obowiązywać w roku 1905. W porównaniu z rokiem ubiegłym zmianie uległy ciężary atomowe: jodu, jodu, rubidu i samaru. Dla pierwszego z nich zgodnie z analizami Thiego uznano ciężar atomowy 115 ( $O = 16$ ) zamiast obowiązującej w roku zeszłym liczby 114.

Ciężar atomowy jodu przyjęto  $= 126,97$  ( $O = 16$ ) lub  $126,01$  ( $H = 1$ ), a to na zasadzie badań analitycznych Köthnera i Auera oraz G. P. Baxtera. W roku zeszłym dla jodu figurowały liczby:  $126,85$  ( $O = 16$ )  $125,90$  ( $H = 1$ ).

Dla rubidu komisja przyjęła liczbę  $85,5$  (w roku ubiegłym  $85,4$ ), jako dość dokładną, a dla samaru  $150,3$  (w 1904 r. —  $150$ ).

We względzie złożoności toru, który według Baskervillea składać się ma z trzech pierwiastków: karolinu, toru i berzelu, o ciężarach atomowych odpowiednio:  $256$ ,  $220$  i  $212,5$ , komisja nie orzekła, lecz postanowiła zachować dotychczasowy ciężar atomowy  $232,5$  dla toru zwykłego, wydzielonego w analizie mineralnej.

Wreszcie komisja, wbrew zakreślonemu jej mandatowi, ogłosiła tablicę ciężarów atomowych w odniesieniu do  $H = 1$ , obok właściwie obowiązującej tablicy, obliczonej na podstawie  $O = 16$ . Z początkiem jednak 1906 roku ma być, jak to zadecydował obecnie komitet międzynarodowy, ustanowiona jedynie tylko tablica na zasadzie  $O = 16$ . Długotrwały a bezskuteczny spór o podstawę do obliczania ciężarów atomowych wreszcie się skończył. a.

### Otrzymywanie arsenu żółtego.

Żółtą modyfikację arsenu odkrył Betherdorf w roku 1867, oziębiając raptownie parę arsenową. Tylko drobnitka ilość arsenu zamienia się na żółtą modyfikację, gdy cała reszta osadza się w postaci odmiany czarnej, trwałej. W roku 1902 Erdmann i Unruh kondensowali parę arsenową w dwusiarczku węgla, z którego przez wykryształowanie otrzymano nieco już więcej arsenu żółtego.

Obecnie A. Stock i W. Siebert zdołali ilościowo zamienić czarną odmianę w żółtą. W tym celu arsen odparowywano w doskonałej prawie próżni i parę kondensowano raptownie, oziębiając ją zapomocą ciekłego powietrza; na ściankach osiada żółty nalot, przypominający kwiat siarczany.

Operację całą winno się wykonywać w ciemności, gdyż arsen żółty bardzo jest na światło wrażliwy i szybko, prawie momentalnie zmienia się w modyfikację czarną.

Autorowie czynią próby, aby wytworzyć na tej samej drodze żółtą odmianę antymonu. K. J.

(A. Stock i W. Siebert. Ber. d. deut. chem. Ges. 37, str. 4572).

### Sadanie wosku pszczelego.

Wosk pszczeli należy do trudniej zmydlających się estrów i z tego powodu analiza jego wskazuje nieraz liczby mniejsze, zwłaszcza gdy jest zanieczyszczony parafiną lub cerezyną.

G. Buchner podaje następujący sposób zmydlania, który uważa za doskonały



nieomal bez zarzutu. Po oznaczeniu kwasowości, wlewa on mianowicie 35  $cm^3$  alkoholowego  $n/2$  KOH na 3,6 g wosku, umieszcza na kolbie przyrząd ekstrakcyjny Soxhleta z chłodnicą i ogrzewa kolbę wprost na siatce azbestowanej w ciągu godziny tak, aby alkohol był w ciągłym wrzeniu. Płyn kilkakrotnie koncentruje się w kolbce, powodując energiczne zmydlanie się wosku. Również kilkakrotnie spływa do kolbki zbierający się w przyrządzie Soxhleta alkohol. Naturalnie tyle powinno go być, aby po zapełnieniu się przyrządu ekstrakcyjnego pozostało jeszcze w kolbce 10—20 g płynu. Po ukończeniu zmydlania nie pozwala się już alkoholowi spłynąć do kolbki i w ten sposób odzyskuje się go z powrotem w całej prawie ilości.

Rezultaty mają być doskonałe i zgodne ze sobą nawet w razie zafalszowania wosku czerzyną.

(G. Buchner. Chm. Ztg. 1905, № 3, str. 32).

J.

## Sekcja chemiczna.

Posiedzenie sekcyjne w dn. 21 stycznia 1905 r. otwarto w obecności 28 osób. Protokół odczytano i przyjęto. Przemawiał inż. Rafał Kornilowicz „O mikroskopem badaniu metalów“. Obok analizy chemicznej konieczne jest, tak zaczął prelegent, zbadanie pod mikroskopem przekroju metalu po wytrawieniu go kwasem. Zwykle z metalu podczas zastygania wydzielają się oddzielne stopy lub związki, np. z węglem, w postaci skrzepów, które wpływają na własności metalu i charakteryzują odmienne zachowanie się jego.

Pierwsze próby badania przekroju czyniono już w 1808 r. Lecz dopiero w początkach drugiej połowy wieku zeszłego metoda ta w rękach d-ra Sorbyego nabiera większej wyrazistości. Najważniejszym jednak punktem zwrotnym w historii rozwoju syderologii stały się badania Martensa, ogłoszone w 1878 r.

Pierwotnie obserwowano przelom wprost zapomocą lupy. Później zastosowano mikroskop. Próbkę metalu, przeznaczonego do zbadania, jak np. żelaza, odcinać należy piłką, przelom wygładzić pilnikiem a następnie wyszlifować szmerglem. Zwykle wielkość przekroju badanego nie bywa większa od 1  $cm^2$ .

Na próbkach polerowanych łatwo jest rozpoznać: grafit, żuzel i pęcherzyki. Właściwe badanie odbywa się dopiero po wytrawieniu powierzchni metalowej kwasem

azotowym, solnym lub pikrynowym. Niekiedy ogrzewa się powierzchnię, przy czem w miejscach z czystym żelazem tworzy się  $Fe_2O_3$ , łatwy do rozpoznania. Niezależnie od obserwacji pod mikroskopem z danej powierzchni zdejmuje się odbitkę fotograficzną.

Grafit wyróżnia się krzywymi liniami na powierzchni. W żelazie zlewnem główną jego część stanowią ferryt i cementyt. Ferryt jest to czyste, miękkie żelazo; rozpoznać je łatwo po charakterystycznych kryształach. Cementyt jest natomiast związkiem żelaza z węglem:  $Fe_3C$ . Jest on ogromnie twardy (twardość = 6 na skali) i występuje na przekroju w postaci długich żyłek. Prócz tych dwu części składowych w żelazie znajdujemy jeszcze: perlit i martenzyt oraz formy przejściowe: sorbit, trostył i austenit.

Zawartość i ich rozmieszczenie pozwalają wyciągać pewne wnioski o charakterze i dobroci żelaza, jednak nie w tym stopniu, aby metalografia mogła uczynić zbyteczną analizę chemiczną.

W dyskusji przemawiali pp. Łatkiewicz, Twardzicki, Boguski, podnosząc nietylko dobre lecz i ujemne strony metalografii, nie pozwala ona bowiem na skonstatowanie w żelazie iunych domieszek, np. krzemu, manganu i t. p.

W dziale sprawozdań z literatury bieżącej p. K. Jabłczyński referował pracę



d-ra Byka „O bezpośredniej syntezie ciał optycznie czynnych“; dalej „O nowem żelazie odpornem na wpływy chemiczne“ i wreszcie streścił rezultat pracy komisji międzynarodowej dla ujednostajnienia ciężarów atomowych.

W kwestyi uroczystego posiedzenia Sekcyi chemicznej komitet oznajmił, że wyznaczono już termin, mianowicie

w pierwszej połowie września i że prace organizacyjne są już rozpoczęte.

Z książek nowych przedstawiono: Traversa „Experimentelle Untersuchung von Gasen“ w tłumaczeniu z angielskiego na niemiecki, dokonaniem przez d-ra T. Estreichera, docenta uniwersytetu krakowskiego oraz spis prac, ogłoszonych w „Przeglądzie Technicznym“ w opracowaniu p. Wawrykiewicza.

### Protokół z posiedzenia Oddziału Chemicznego Łódzkiej Sekcyi Technicznej w dn. 20 stycznia 1905 r.

Początek posiedzenia o godz. 9-iej wieczorem. Obecnych 12 członków, 3 gości. Przewodniczył inż. S. Kossuth.

Po przeczytaniu i przyjęciu protokołu z poprzedniego posiedzenia p. Krasuski mówił: „O teorii i praktyce roztworów podchlorynu sodowego“. Mechanizm reakcyj, zachodzących podczas rozkładu soli kuchennej zapomocą prądu elektrycznego, jest dotąd mało wyjaśniony. Oprócz reakcji głównej (do celów bielarских)—tworzenia się podchlorynu sodowego, zachodzą tu reakcje drugorzędne, przedewszystkiem—tworzenie się chloranów, reakcja powrotna—redukcya powstałego podchlorynu na chlorek sodu, rozkład produktów, powstających na katodzie (NaOH) i anodzie (HCl i tlenochlorki). Aby pracować możliwie ekonomicznie i racjonalnie w kierunku otrzymywania roztworów podchlorynowych, należy baczna uwagę zwracać na możliwe ograniczenie procesów drugorzędnych. Duży wpływ mają w tym przypadku: temperatura, koncentracja roztworów, gęstość prądu i t. p., wreszcie konstrukcja przyrządów. Nad przyrządami (elektrolizorami) prelegent zastanawia się obszerniej, opisując zasadniczo konstrukcye główniejszych systemów, jakoto: Stepanowa, Knöfflera, Haasa i Stabla, Kellnera, Szukerta i biorąc pod uwagę wszystkie czynniki, mające większy lub mniejszy wpływ na dogodne i ekonomiczne stosowanie tego procesu w technice. Z zestawienia wszystkich danych za i przeciw, prelegent dochodzi do przekonania, że najlepszym przyrządem w praktyce okazał się ulepszony system Kellnera (pat. ros. Gr. 10 XI, № 375 z 10 paźdź. 1897 r.).

W dalszym ciągu prelegent przeprowadza kalkulację przyrządu o średniej produkcji 2000 l płynu bielącego o zawartości 10 g chloru czynnego w 1 l. 1 kg w ten sposób otrzymanego chloru kalkuluje się średnio na rb. 1,00, podczas gdy 1 kg chloru czynnego, otrzymanego z chlorku zwyczajnego wynosi około 30 kop. Bielenie zatem sposobem elektrolitycznym jest daleko droższe, od bielenia zapomocą chlorku zwyczajnego, jeżeli nawet zwrócimy uwagę, że roztwory otrzymane sposobem elektrolitycznym działają energiczniej bieląco, nie naruszając jednocześnie włókien. Stosunek działania chloru chloru czynnego w obudwu przypadkach wyrazić można, jak 3 : 4, czyli 3 kg chloru czynnego z płynu, przyrządzonego sposobem elektrolitycznym, dają ten sam efekt, co 4 kg chloru, otrzymanego z chlorku bielącego. I wtedy jeszcze chlor elektrolityczny kalkuluje się jeszcze blisko 3 razy drożej. Dużą cenę tego chloru kompensują w znacznym stopniu zalety roztworów elektrolitycznych, polegające głównie na czystości owych roztworów jak również samego ich przygotowywania, wreszcie na zupełnem prawie bezpieczeństwie przed nienaruszalnością włókien. Jeżeli jest do rozporządzenia tania siła (np. wodna), to w tym razie pod każdym względem pierwszeństwo należy się sposobom elektrolitycznym.



W dyskusyi brali udział pp. Knabe, dr. Bielszowski, Margulies, dr. Pytasz, Feinstein, Świerczewski i inni.

Następnie przewodniczący odczytał list redakcyi „Przeglądu Technicznego“, w którym komitet redakcyjny dziękuje Sekcyi Techn. Łódzkiej za życzenia przesłane pismu temu w dniu jego 30-lecia. W końcu p. Feinstein referował: „O środkach stosowanych w apreturze tkanin introligatorskich“ (Rev. gén. d. mat. col.).

Posiedzenie zamknięto o godz. 11-ej wieczorem.

Sekretarz *E. Krasuski*.

## Sprawozdanie.

„Farmacya“, organ Tow. wzajemnej pomocy „Farmacya“, — poświęcony postępowi nauk farmaceutycznych i przyrodniczych, pod redakcją K. Życkiego i W. Bryknera. Rok I. Zeszyt 1.

Zaiste, chemicy mogą zazdrościć farmaceutom. Oto zjawia się piąte już czasopismo farmaceutyczne (2 w Warszawie, a 2 zdaje się w Galicyi), gdy chemicy obywateli muszą jednym zaledwie pismem, które ma być do wszystkiego: do podawania najświeższych zdobyczy w chemii fizycznej, organicznej i nieorganicznej, do opracowywania tematów technicznych, przemysłowych i handlowych, do podawania wiadomości osobistych, bieżących, statystycznych, historycznych, a nawet do pośredniczenia w wyszukiwaniu pracy.

A jednak, gdyby to jedyne czasopismo chemiczne rozbić się miało na kilka, choćby różniących się między sobą z zakresu treści, zapewne niejeden zawahałby się i cofnął się przed czynem podobnym. W warunkach obecnych, kiedy o dobrych współpracowników tak trudno, bo pisać w języku polskim bardzo niewiele potrafi i umie, rozdzielanie sił pisarskich jest czynem ryzykownym. Gdyby dotychczasowe tygodniki farmaceutyczne pochwalić się mogły doborem prac oryginalnych, bogatą treścią i znaczną liczbą prenumeratorów, dążność separacyjna byłaby zrozumiałą i godną pochwały. Dość jednak przejrzeć nasze czasopisma farmaceutyczne, aby się przekonać, że walczą one z trudnościami, które nie od kierowników pisma zależą, lecz ukryte są raczej w całym gronie farmaceutów polskich.

Powstanie nowego pisma grozi jeszcze większym rozłamem, a nie można znów na obronę przytaczać argumentu, że każde z pism farmaceutycznych obejmuje inną grupę farmaceutów, innych ludzi; rozumowanie to byłoby sprawiedliwym dla pism politycznych, społecznych. A czyż „nauka farmaceutyczna i przyrodnicza“ ma być inną dla rozmaitych grup o wspólnym zawodzie.

W odezwie do czytelników redakcyja zwraca się „z gorącą prośbą o współdziałanie w podjętej pracy do wszystkich tych, którym nie obojętne jest dobro społeczne i pomyślny rozwój zawodu; zmarnieją bowiem nsiłowania jednostek, jeżeli ogół odpowie na nie apatyą“. Można tylko szczerze życzyć kierownikom pisma, aby nie spotkali ich zawód, aby rozstrzelenie się tych, którzy chcą dla dobra społecznego pracować, nie odbiło się kosztem bezbarwnej i ciężkiej egzystencji poszczególnych pism farmaceutycznych.

Zeszyt pierwszy nowego czasopisma prócz odezw do czytelników zawiera artykuły „Farmacya współczesna, jej zadanie i cele“ przez K. Życkiego, następnie „Rozwój pojęć o budowie materji“ przez W. Borowskiego. Jest to rzecz popularnie i nawet zajmująco opracowana, jakkolwiek dość pobieżnie, bo na 2 i pół stronach autor przebiega okres od Demokryta, aż do epoki Daltonowskiej.

Następny artykuł „Z dziedziny nauk fizycznych“, „Materia i energia, Pojęcie



eteru“ przez K. Sporzyńskiego jest rzeczą z gruntu chybioną i zawierającą sporo błędów naukowych.

„Przegląd nowych środków lekarskich“, „Eliksiry do zębów“, „Sprawozdanie komitetu organizacyjnego“ i „Kronika“ dopełniają całości zeszytu. *K. J.*

## Nowa taryfa celna.

W dniu 28 (15) lipca 1904 roku podpisana została przez pełnomocników: rosyjskiego i niemieckiego umowa, zmieniająca w niektórych punktach dotychczasowy traktat handlowy z dnia 10 lutego (29 stycznia) 1894 roku. W streszczeniu niniejszem uwzględniano te tylko zmiany, które specjalnie dotyczą przemysłu chemicznego.

### II. Rozdział 6.

Produkty rolne i przemysłowe państwa rosyjskiego, wwożone do Niemiec i odwrotnie, niemieckie produkty rolne i przemysłowe, wwożone do państwa rosyjskiego. a przeznaczone albo do zużycia na miejscu, albo do pozostawienia na składzie, lub do powrotnego wywozu lub wreszcie do przewozu tranzytowego, mają być zupełnie równouprawnione z produktami krajów najbardziej uprzywilejowanych. Nie powinny również ani w jakimkolwiek bądź poszczególnym przypadku, ani pod jakimkolwiek pretekstem podlegać opłacie wyższych lub innych ceł, zwykłych lub nadzwyczajnych podatków, a również dodatkowych ceł lub ulegać wzbronieniu ich przywozu, o ileby postanowień podobnych nie rozciągnięto na także same produkty, przywożone z innych krajów. Odpowiednio do tego, wszystkie ulgi i przywileje, jakiekolwiek zmniejszenia cła w ogólnej lub konwencyjnych taryfach celnych względem trzeciego państwa, mają moc obowiązującą, natychmiastową, bezwarunkową i bez ograniczeń względem produktów rolnych i przemysłowych strony, zawierającej umowę niniejszą.

### Rozdział 3.

Obecna umowa dopełniająca nabiera mocy po upływie 12 miesięcy od chwili jej ratyfikowania, lecz nie później niż od 1 lipca (18 czerwca) 1906 roku.

Po wejściu w życie umowy, dotychczasowy traktat handlowy, zawarty w dniu 10 lutego (29 stycznia) 1894 r. ze zmianami i dopełnieniami według tekstu niniejszego, obowiązywać ma do 31 grudnia (18 grudnia) 1917 roku.

W razie gdyby żadna ze stron nie zawiadomiła drugiej na dwanaście miesięcy przed upływem oznaczonego wyżej terminu o zamiarze zerwania traktatu, zostaje on przedłużony na rok od dnia jego wypowiedzenia<sup>1)</sup>.

### 1. Dodatek.

#### P r o t o k o ł.

Podpisując umowę dopełniającą do traktatu handlowego z 1894 r. pomiędzy państwem rosyjskiem a niemieckim, pełnomocnicy obu tych państw zgodzili się na następujące punkty:

1) Rząd państwa ross. uznaje prawo rządu niemieckiego nakładania cła dopełniającego na cukier, przywożony z państwa ross. do Niemiec, na następujących jednak warunkach:

a) cło dodatkowe pobierać się ma jedynie od cukru, przeznaczonego do konsumcyi wewnętrznej w Niemczech i nie powinna przewyższać rozmiaru, ustanowionego przez stały komitet brukselski;

<sup>1)</sup> Inne punkty dotyczą zmian w przepisach o komiwojażerach, o statkach handlowych, o wizowaniu paszportów; dalej o nowych komorach celnych, uregulowaniu waluty i t. p.



b) cło dodatkowe pobierać się ma jedynie w czasie trwania konwencji brukselskiej i w czasie należenia do niej państwa niemieckiego;

c) rząd niemiecki nie będzie korzystał ze swego prawa wzbraniania przywozu cukru z państwa ross. i nie będzie czynił żadnych ograniczeń względem cukru przywożonego z państwa ross. i przeznaczonego do następnego wywozu z Niemiec, a również i względem wszystkich czynności, jakim cukier podobny mógłby ulegać;

d) rozmiar cła dopełniającego może być poddany ściślejszemu przejrzeniu, jeżeli okaże się to koniecznym.

Z m i a n y w t a r y f i e c e l n e j <sup>1)</sup>.

№ taryfy	T O W A R	Cło w kopiejkach	
		dawne konwene.	nowe
4.	(Z) <sup>2)</sup> . Mąka ziemniaczana . . . . . <i>Uwaga.</i> Krochmal wszelkiego rodzaju, przywożony w paczkach, pudełkach i t. p. drobnych opakowaniach, przechodzących na własność kupującego, opłaca cło od puda brutto . . . . .	90	90
52.	(Wydzielić z punktu 2). Wosk pszczeleli od puda brutto . . . . .	195	210
55.	(Z) Skóry wyprawne. (Z). Duże wołowe, krowie, bycze, bawole, końskie, osłe, świńskie—w skórach i półskórach bez deseni choćby z meerą, w tej liczbie sztuczne, farbowane lub niefarbowane od puda . . . . .	900	100
65.	(Z) Materiały budowlane. (Z) 4. Cementy wszelkich nazw (portlandzki, sztuczny lub naturalny, romański, mieszany, żuźlowy i wszelkie inne); rury cementowe od puda . . . . .	12	12
71.	(Z) Materiały szlifierskie i do celów elektrotechnicznych. (Z) 5. Wyroby formowane z węgla do celów elektrotechnicznych, jak np. pręty węglowe, płytki, cylindry, wagi w sztuce: a) mniejszej niż 10 funtów od puda	300	300
72.	(Z) Sztuczne kamienie budowlane i wyroby ogniotrwałe. (Z) 1. Cegła budowlana nieogniotrwała ze zwykłej gliny: b) fasonowa z wydrążeniami, nieglazurowana od puda . . . . . (Z) 2. Cegła cementowa i płyty cementowe od puda (Z) 3. Wyroby ogniotrwałe: a) wszelkich rozmiarów i form, cegły i płytki ogniotrwałe, używane do pieców, szamotowe, piaskowo-gliniane, kwarcowe, dynasowe; klinkier brukowy i inny ze zwykłej cegielnianej, zupełnie lub nawpół stopionej masy od puda . . . . . <i>Uwaga</i> do 3 a. Cement szamotowy (ciasto z gliny ogniotrwałej), t. j. sproszkowana mieszanina surowej	1,5 1,5 6	5 12 9

<sup>1)</sup> Z 219 paragrafów dotychczasowej taryfy celnej zmianom w tekście lub w opłacie uległo 88. Przytaczamy te tylko paragrafy, które mają wartość dla przemysłu chemicznego. <sup>2)</sup> Litera (Z) przy paragrafie lub przy punkcie paragrafu oznacza, że tylko część przytoczona uległa zmianie. Brak litery (Z) oznacza, że cały paragraf lub punkt w dawnej taryfie winien być zastąpiony przez nowy.



№ taryfy	T O W A R	Cło w kopiejkach	
		dawne konwenc.	nowe
	gliny ogniotrwałej z przepaloną gliną ogniotrwałą podlegać ma oceniu według punktu 3 a.		
73.	(Z) Rury gliniane, wyroby ceramiczne ze stopionej (kamiennej) masy i płytki.		
	1. Rury z masy porowatej i fasonowe części rur		
	a) nieglazurowane od puda . . . . .	9	10
	b) glazurowane " . . . . .	9	15
	3. Płyty do wykładania podłóg ze stopionej (kamiennej) masy, nie wchłaniającej wody, choćby z powierzchnią nie gładką:		
	a) z masy jednokolorowej, grubości większej, niż 15 milimetrów, od puda . . . . .	30	30
	b) z masy jednokolorowej, grubości 15 milimetrów i mniejszej, od puda. . . . .	30	45
	c) różnokolorowe (z wciśniętymi masami różnorodnymi) niezależnie od grubości . . . . .	112,5	75
	4. Płytki gliniane glazurowane do wykładania ścian wszelkiego koloru, gładkie lub z upiększeniami wypukłymi:		
	a) jednokolorowe od puda . . . . .	75	45
	b) różnokolorowe . . . . .	112,5	90
74.	(Z) Wyroby garncarskie.		
	(Z) 1. Dachówka wszelka: a) bez polewy, choćby jednokolorowa, bez rzeźbionych i malowanych upiększeń od puda . . . . .	9	10
	(Z) 2. Kafle do pieców z masy garncarskiej, gładkie i rzeźbione:		
	a) jednokolorowe, choćby glazurowane od puda . . . . .	45	30
	b) różnokolorowe, " " " " . . . . .	112,5	75
	c) z malowidłami, pozłotą i innymi ozdobami od puda . . . . .	225	225
	<i>Uwaga do punktu 2-go.</i> Według punktu 2-go lit. a, b, c opłacają cło także karnesy, medaliony i t. p.		
	(Z) Naczynia i osobno nie wymienione wyroby garncarskie z glin zwyczajnych, choćby z polewą:		
	a) bez ozdób i deseni od puda . . . . .	45	37,5
	<i>Uwaga do punktu 4-go lit. a.</i> Kolorowych natrysków nie stanowiących rysunku prawidłowego, nie uważa się za ozdoby.		
75.	Wyroby fajansowe.		
	1. białe i jednokolorowe, w masie farbowane, bez ozdób, choćby z deseniami odlanymi od puda . . . . .	150	165
	2. te same, z deseniami kolorowymi, obwódkami, brzegami i szlakami; wyroby fajansowe farbowane nie w masie od puda . . . . .	187,5	187,5
	3. takież z malowaniem, pozłotą i deseniami różnokolorowymi od puda. . . . .	495	495
76.	Wyroby porcelanowe.		
	1. Wyroby porcelanowe (prócz oddzielnie wymienio-		



Nr  
taryfy

T O W A R

Cło w kopiejkach  
dawne konwenc.      nowe

nnych) białe i jednokolorowe, chociażby z kolorowanemi i połączanemi brzegami i obwódkami, lecz bez innych ozdób; majolika wszelka, choćby z ozdobami modelowanemi, od puda . . . . .	495	700
2. Naczynia porcelanowe z malowidłami lub z deseniami malowanemi, złoconemi, arabeskami, kwiatami i t. p. ozdobami; wyroby z porcelany i biskwitu, przeznaczone do ozdoby mieszkań, białe i jednokolorowe, lecz bez pozłoty i bez ozdób z miedzi i stopów miedzianych od puda. . . . .	1590	1750

(Dok. nast.).

## Wiadomości bieżące.

**Ze Lwowa.** Komisya Wydziału Filozoficznego Uniw. Lwowskiego proponowała objęcie 2-iej mającej się ustanowić zwyczajnej katedry chemii prof. L. Marchlewskiemu z Krakowa. P. Marchlewski propozycyi tej nie przyjął. O ile sądziłoby można ze składu profesorskiego na uniwersytecie lwowskim, druga katedra chemii powinna być obsadzona przez nieorganika lub fizyko-chemika.

**Powiększenie taryfy kolejowej na cukier.** Wobec deficytów na państwowych kolejach żelaznych i wobec znacznych wydatków na potrzeby wojenne, postanowiono taryfę kolejową na cukier zwiększyć o 8% dla wszystkich transportów za wyjątkiem wywozowych zagranicę. Zmiana ta w taryfie wprowadzona zostanie najwcześniej od 14 (I) września 1905 r.

**Wywóz zagranicę spirytusu** lub wyrobów z niego odbywa się wyłącznie w beczkach drewnianych, na zasadzie przepisów z 28 stycznia 1884 r. Obecnie ministerium skarbu zezwoliło na wywóz do kraju nadamurskiego i do Mandżurji spirytusu lub przerobów z niego w naczyniach blaszanych, opakowanych w pudła drewniane.

**Dostawy dla ministerium marynarki.** W umowach z dostawcami ministerium marynarki wprowadziło obowiązujący przepis, aby wszystkie materiały surowe i wyrobione z nich przedmioty były pochodzenia miejscowego i wyprodukowane w państwie rosyjskiem.

**Z przemysłu bawełnianego.** Wśród kół handlowych w Moskwie powstał projekt zorganizowania związku, któryby fabrykantów tamtejszych zaopatrywał w bawełnę pochodzenia wyłącznie miejscowego, z Kaukazu i z Azji Środkowej. Projekt doznał sympatycznego przyjęcia. Spora

już ilość większych firm wyraziła swą zgodę na przystąpienie do organizacji.

**Towarz. akcyjne suchej destylacji i wyrobu produktów chemicznych „Karbonizator“** założone w 1898 r. przez Wł. Heidena, S. Bechtejewą, A. Poznańskiego, S. Mitusowa i A. Schmidta przystąpiło do likwidacji.

**Biel ołowiana i litopon.** Z powodu utworzenia syndykatu niemieckich fabrykantów bieli ołowianej cena litoponu podniosła się już o 18% i zapewne wkrótce zwiększy się jeszcze bardziej.

**Fabryka chemiczna „Glichów“** uzyskała zezwolenie na przewóz kwasu octowego w własnych swych cysternach warszawskimi kolejami w państwie.

**Pyryt miedzionośny.** W powiecie wierchoturskim w państwie ross., odkryto niedawno obfite pokłady pirytu miedzionośnego. Pokłady zajmują przestrzeń 4-ech wiorst kwadratowych, tuż pod stacją „Lali“ drogi żelaznej bogosłowskiej. Zawartość siarki i miedzi—znaczna. Podobno sprzedano go już zakładom chemicznym nadwożańskim.

**Wywóz cukru z Niemiec i Austrii do Indji Wschodnich** z chwilą zaprowadzenia cła różniczkowego prawie upadł zupełnie, natomiast zwiększył się dowóz cukru z Anglii i wyspy Jawy. Tak np. w 1901/2 r. Indye wwoziły 28800 t cukru z Niemiec i 110000 t z Austro-Węgier; w 11 zaś miesiącach 1903/4 r. przywóz z Niemiec ograniczył się do 230 t, a z Austro-Węgier do 2250 t. W tymże okresie dowóz cukru jawajskiego powiększył się z 15 500 t do 60 000 t, a angielskiego z 9400 t do 30800 t.

**Złączenie się fabrykantów francuskich i belgijskich, posiadaczy hut i fabryk na po-**



Zbiorow. Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

**ludniu państwa ross.** W końcu roku zeszłego zorganizowano w Paryżu wspólny komitet, który ma wyjaśniać nieznanym języka rossyjskiego członkom zarządu wszystkie postanowienia rządu ross., prawa prezeń wydawane, uchwały zjazdów, dane statystyczne i t. p. wiadomości specjalnie obchodzące przemysł francuski i belgijski na południu państwa ross. Komitet ma być w ciągłym stosunku ze stowarzyszeniami fabrykami. Koszty rozkłada się w stosunku do ilości wydobytego węgla lub wytopionego surowca lub wartości fabrykatu. Komitet wydrukował już 14 cyrkularzy: o organizacji i pracach zjazdu górniczego na poł. pań. ross., o statystyce, prawach towarzystw akcyjnych, projekcie zmian w podatku przemysłowym i t. p. Komitet wyraził się, że iść będzie ręką w rękę z pozostałymi w państwie fabrykami, jednakowoż nie zaprzecza, że doprowadzi wreszcie do złączenia się w tym kierunku wszystkich zakładów hutniczych

w państwie ross. Niedawno temu miało nawet miejsce pierwsze zebranie, w lokalu Komitetu paryskiego, właściciele hut i kopalń południowych; obrady tymczasowo nie doprowadziły do rezultatu ze względu na rozmaitość zdań. Może nie obecnie, lecz dopiero w przyszłości nastąpi porozumienie, a wtedy prosta będzie droga do utworzenia kartelu lub syndykatu.

**Wzów do Szwajcaryi i sprzedaż spirytusu denaturowanego** ma być od 1 stycznia 1905 roku przywilejem zarządu związkowego handlu alkoholem. Odtąd więc alkohol, wysyłany na imię osób prywatnych, nie zostanie w granice Szwajcaryi wpuszczony.

**Patenty chemiczne w Szwajcaryi.** Szwajcarska rada stanów przyjęła jednogłośnie zaproponowany przez radę projekt zmiany § 64 konstytucyi szwajcarskiej, rozszerzając prawo patentowe także na produkty chemiczne.

## Chemia polska w XX stuleciu.

### 3. Zestawienie (bibliograficzne) prac ogłoszonych w r. 1903.

(Dok.).

Podał Jan Zawadzki

597. *Rudziński-Rudno Albin.* Ueber die Bedeutung der Pentosane als Bestandteile der Futtermittel, insbesondere des Roggen-Strohes. Strassburg, Zeitschr. f. physiol. Chem. **40**, 317—390 (1903). [Halla, uniwersytetu].
- (598.) — Toż. Dysertacya. Halla, 1903, 8-ka, str. 74.
599. *Rychnowski Artur.* Die citronensauren Salze und das pikrinsaure Salz des Rubidiums. Oesterr. Chem. Zeit. **6**, 73 — 74 (1903). [Wiedeń, polit.].
600. *Rzętkowski Kazimierz.* Punkt zamarzania wysięków i przesieków. Kraków, Przegl. Lek. **42**, 616—18 (1903).
601. — Studya nad sprawnością proteolityczną zawartości żołądkowej. Warszawa, Pam. Tow. Lek. **99**, 543—580 (1903).
602. *Sabat Br.* Ueber das Leitvermögen der Gemische von Elektrolyten. Lipsk, Zeitschr. f. physikal. Chem. **41**, 224 — 31 (1902). [Wiedeń, uniwersytetu].
603. *Serkowski St.* O badaniu przez lekarzy produktów spożywczych, dostarczanych do szpitali. Łódź, 1902, 8-ka, str. 47, tabl. 7. (odbitka z Czasopisma lekarskiego).
- (604.) *Sieberowa Nadzieja.* Badania i poglądy prof. *Marcelego Nenckiego*, dotyczące barwnika krwi oraz powinowactwa jego z chlorofilem. Warszawa, Gaz. lek. **23**, 94—98, 123—28 (1903).
605. *Sienicki Tadeusz.* Kondensationen von Opian- und Bromopiansäure mit Cyansäure und Derivaten der letzteren. Fryburg, Mitteil. d. Naturfor. Gesell. 1901, I, 109.
- (606.) *Sieradzki Włodzimierz.* O hemolizynach, cytotoksynach, precypitynach i innych pokrewnych substancjach oraz o znaczeniu ich dla biologii. Lwów, Kosmos **28**, 269—88 (1903).
607. — Badania nad precypitynami. Lwów, Polskie archiwum biol.-lek. **2**, 123—139 (1903).



- (608.) *Sieradzki Włodz.* Untersuchungen ueber Präzipitine. Lwów, Archives polon. biol.-méd. **2**, 129—148 (1903).
609. *Skłodowska-Curie Marya.* Recherches sur les substances radioactives. Paryż, Ann. de Chim. et Phys. (7), **30**, 99—203, 289—326 (1903). [Paryż, szkoła miejska].
- (610.) — Recherches sur les substances radioactives. Thése. Dysertacya. Paryż, 1903, 8-ka, str. 145.
611. *Smoleński K.* O analizie siarki i kwasu siarkawego. Warszawa, Gaz. Cukr. **20**, 536—41 (1903).
612. — O analizie elementarnej węgla kamiennego w laboratorium fabrycznem. Warszawa, Gaz. Cukr. **21**, 73—82 (1903).
613. *Smoluchowski Maryan.* Przyczynek do teoryi endosmozy elektrycznej i kilku zjawisk pokrewnych. Kraków, Rozpr. Akad. Um. **A 43**, 110—127, (1903). [Lwów, uniw.].
- (614.) — Contribution à la théorie de l'endosmose électrique et de quelques phénomènes corrélatifs. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1903, 182—199.
615. *Sobierański Władystaw.* Weitere Beiträge zur Nierenfunktion und Wirkungsweise der Diuretica. Ueber die Veränderung der Nierenepithelien unter dem Einflusse verschiedener Diuretica. Pflügers Archiv **98**, 135—62 (1903). [Lwów, uniw.].
- — Wspomnienie pośmiertne, patrz: Chemik Polski **3**, 44—46 (1903).
616. *Sokołowski S.* Ueber Abkömmlinge des Diphenylmethanamidins. Dysertacya. Fryburg, 1903, 8-ka, str. 52.
617. *Stepkowski L.* W kwestyi oznaczania żelaza w cemencie i jego masie surowej. Warszawa, Chem. Pol. **3**, 276—78 (1903).
618. *Strzyżowski Kazimierz.* Einiges ueber Harnindikan. Oesterr. Chem. Zeitg. **4**, 465 (1901). [Lozanna, uniw.].
619. — Ueber die chemische Zusammensetzung des Chologens. Pharm. Post. **36**, 297 (1903). [Losanna, uniw.].
620. — Veraschungsverfahren zur Bestimmung von Chlor in tierischen Flüssigkeiten und Organismen, so wie in Nahrungsmitteln. Oesterr. Chem. Zeitg. **6**, 25—28 (1903). [Lozanna, uniw.].
621. *Szafranski St.* Sprawdzenie wzoru Mendelejewa dla torfów. Warszawa, Chem. Pol. **3**, 1151—56 (1903). [Warszawa, politech.].
622. *Szubiński, Jacobi i Hayashi.* Untersuchungen ueber die pharmakologische Wirkung der cyclischen Isoxime der hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe unter vergleichender Berücksichtigung der entsprechenden cyclischen Ketone, Imine und Oximine. Archiv exper. Pathol. und Pharmakol. **50**, 199—246 (1903). [Getynga, uniw.].
- *Totłoczko Stanisław* patrz *Bruner L.* № 436, 437, 438, 439.
- (623.) *Tomaszewski F.* Chemia dla wyższych klas gimnazyalnych. Wyd. 3-cie. Kraków, 1903, 8-ka, str. 48.
624. *Wagner Tadeusz.* Sposoby odróżniania mleka grzanego od surowego. Warszawa, Wiad. Farm. 1903, str. 11. [Łódź, pracownia miejska].
- (625.) — Jak odróżnić surowe mleko od gotowanego. Warszawa, Zdrowie 1903, № 9, str. 6.
626. *Wieleżyński Maryan.* Temperatury zapłnienia frakcyj naftowych. Warszawa, Chem. Pol. **3**, 169—71 (1903). [Lwów, labor. naft.].
627. *Winkler Władystaw.* Ueber Oxyarylmekonine. Dysertacya. Fryburg 1901, 8-ka. [Fryburg, uniw.].
628. *Zaleski Jan.* Untersuchungen ueber das Mesoporphyrin. Strassburg, Zeit-



- schrift f. physiol. Chem. **37**, 54 — 74 (1903). [Petersburg, instytut med. eksper.].
- *Zaleski J.* patrz *Nencki M.* № 563, 564.
629. *Zaloziecki Roman.* O nitrowaniu niżej wrzących frakcyj ropy galicyjskiej. Kraków, Rozpr. Akad. Um. **A 43**, 128—37 (1903). [Lwów, politechn.].
- (630.) — Ueber die Nitrierung der niedrig siedenden Fraktionen des Galizischen Erdols. Kraków, Bull. Intern. Acad. 1903, 228—29.
631. *Zatorski B.* Kilka uwag o działaniu kwasu siarczanego na platynę. Warszawa, Chemik Polski **3**, 676—80 (1903).
632. *Zawidzki Jan.* Ueber Saponinschaum. Lipsk, Zeitschr. f. physikal. Chem. **42**, 612—16 (1903). [Ryga, politechnika].
633. — Ueber das „Regnaultsche Gesetz“ von Duhem. Lipsk, Zeitschr. f. physikal. Chem. **46**, 21 — 29 (1903). [Ryga, politechnika].
634. — Zur Kenntniss der arsenigen Säure. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1427—36 (1903). [Ryga, politechnika].
635. — Ueber den amphoteren Charakter der Kakodylsäure. Berlin, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 3325—37 (1903) [Ryga, politechnika].
- *Zdanowski B.*, patrz *Kowalski J.* № 524, 525.

### UZUPEŁNIENIE.

W artykule p. d-ra B Szolajskiego (Chem Pol. z r. b. № 3, str. 44) znajduje się wzmianka, że rozwiązaniem kwestyi spożytkowywania azotu z powietrza zajmuje się między innymi—niedawno założone t-wo akcyjne we Fryburgu, „gdzie próby dokonywane są według sposobu Kowalskiego“.

Pragnąłbym zaznaczyć, że główna zasługa opracowania we Fryburgu technicznej metody utleniania azotu atmosferycznego przypada p. I. Mościckiemu, a więc określenie „fabrykacya sposobem Kowalskiego“ nie jest całkowicie ścisłe.

*E. Trepka.*

### SPROSTOWANIA.

W № 4 na str. 70 w wierszu 9-ym od dołu zamiast „niezaprzeczenia“ winno być „niezaprzeczenie“. Na str. 71 w wierszach 25 i 29-ym zamiast „Absorpeya“ ma być „Adsorpeya“.

TRZĘŚĆ: Hypoteza życia i śmierci ze stanowiska enzymatycznego, p. Tadeusza Chrząszcza. — Postępy w wielkim przemyśle nieorganicznym (dok.), p. d-ra B. Szolajskiego. — Chemia fizyczna na usługach rolnictwa (dok.), p. K. Camerona. — Wpływ temperatury ciepłego powietrza na własności mechaniczne żelaza i jego stopów, p. Stanisława Piłarskiego. — Sposób otrzymywania „czerni zredukowanej“, p. igb. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Sekcja chemiczna. — Protokół z posiedzenia Oddziału Chemicznego Łódzkiej Sekcji Technicznej w dn. 20 stycznia 1905 r., p. E. Krasuskiego. — Sprawozdanie, p. K. J. — Nowa taryfa celna. — Wiadomości bieżące. — Chemia polska w XX stuleciu, p. Jana Zawidzkiego. — Uzupełnienie, p. E. Trepkę — Sprostowania.

Wydawca **J. Leski**

Redaktor **Br. Znatowicz**

