

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 12.

22 (9) marca 1905 r.

Rok V

0 kalibrowaniu i sprawdzaniu naczyń do analizy objętościowej.

Przez Tadeusza Miłobędzkiego.

2) Mycie naczyń.

Ściany naczyń mierzonych powinny być czyste, wtedy bowiem dopiero w zupełności są przez wodę zwilżane. Niezupełne zaś zwilżenie czyli zabrudzenie naczynia daje się skonstatować w ten sposób, że po wylaniu wody na ścianach pozostają oddzielne smugi i krople. Stąd powstaje nieścisłość w wymierzaniu pojemności, szczególnie duża w tych przypadkach, kiedy pojemność naczynia oblicza się z wagi wyciekłej wody (np. w pipetach i biuretach).

Najczęściej bródzi tu i trudno się usuwa tłuszcz. Zatluszczona czasami bywa już woda destylowana (kit z alembika); znów do biuret tłuszcz dostaje się z kranów, do pipet z ust.

Ktokolwiek mył naczynia szklane, wie jak doskonałym środkiem oczyszczającym szkło z tłuszczu i części organicznych jest ogrzana mieszanina chromowa (stężony H_2SO_4 + roztwór $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Użycie jej wypróbowane zostało doświadczalnie przez J. Wagnera ¹⁾, następnie zalecone przez Ostwalda ²⁾ i Luthra, wreszcie i przez Komisję berlińską ³⁾. Zupełnie wystarcza do oczyszczenia z tłuszczu trzykrotne napełnienie i opróżnienie naczynia ową mieszaniną ogrzaną, a następnie przepłókanie wodą destylowaną. Jedna i ta sama mieszanina chromowa może służyć do mycia całymi miesiącami.

Naczynia suszymy przez wdmuchiwanie ogrzanego powietrza.

Do pomiaru po wymyciu i wysuszeniu naczynie zaraz wzięte być nie może, a to dla niedoskonałej rozszerzalności szkła ⁴⁾: naczynie szklane nawet

¹⁾ Z. f. phys. Ch., 28, 194. Wagner umyślnie zatluszczał naczynia, a później je mył mieszaniną. ²⁾ Physikochemische Messungen, wydanie II, stronica 135.

³⁾ Z. f. angew. Chem., 16, 962. ⁴⁾ Porównaj: A. Witkowski, „Zasady fizyki“, tom II, str. 10.



krótko ogrzane zmienia zaraz swą pojemność (używamy ogrzanej mieszaniny do mycia i ciepłego powietrza do suszenia), jednak podczas stygnięcia bardzo wolno powraca do poprzedniej pojemności.

Prócz owej mieszaniny używają do mycia z tłuszczu wody mydlanej, spirytusu i eteru; w poszczególnych przypadkach zanieczyszczeń posilkują się odpowiednimi chemikaliami, byleby te chemikalia nie nadgryzały szkła. Jeśli chemikalia nie pomagają, należy użyć szczoteczki lub skrawków papierowych, zachowując przytem należną ostrożność: miejsc nadgryzionych (np. przez ług ¹⁾) lub mechanicznie nadrapanych woda zwykle nie zwilża.

3) Ogólne uwagi co do skutecznienia pomiarów.

Naczynia, podlegające pomiarowi, powinny być czyste i suche i powinny wraz z wodą, którą będą napełniane, dłuższy czas stać tam, gdzie będzie pomiar skuteczniany, a to poto, żeby o ile możności zrównać temperatury powietrza, wody i szkła.

Podczas skuteczniania pomiaru nie wolno dotykać naczynia gołymi rękami. Jeśli naczynie ma być, czy jest już, skalibrowane „na nalew“, ważenie wody dla pomiaru odbywa się, oczywiście, w tem samym naczyniu, które podlega pomiarowi. Wodę z naczyń „na wylew“ waży się w zlewce, którą pokrywa się podczas ważenia szkłem.

Rzadziej mierzą naczynia sposobem objętościowym. Sposób ten stosowany jest prawie wyłącznie do pomiaru biuret (p. niżej).

W ustawianiu i odczytywaniu poziomu wody w naczyniu względem kreski zachodzi, jak wiadomo, błąd paralaktyczny, kiedy oko nasze nie stoi na tym samym poziomie, co poziom wody w naczyniu. Błąd ten najłatwiej usuwa się przez ustawianie i odczytywanie według dobrze uwydatnionego najgłębszego miejsca meniska. (Szczegóły niżej przy opisie pomiaru kolb i biuret).

Komisyja zaleca następującą czułość wag do pomiaru naczyń służących: dla obciążenia niżej 100 g jedna podziałka skali powinna odpowiadać 1,3 mg; dla obciążenia od 100 do 500 g — 3 mg; nad 500 — 6 do 7 mg. Ważenie odbywa się mniej więcej tak, jak to zaleca Mohr, to jest przez zrównoważenie kolby (cylindra, zlewki...) suchej i próżnej i pewnej ilości ciężarków, wyliczonej dla danej pojemności z tablic I i II (str. 202, 203) zapomocą jakiegokolwiek tary, choćby z granatków, nie zaś koniecznie, jak to chce Mohr, stanowiącej takie samo napełnione wodą naczynie, jakie podlega pomiarowi.

Ciężarki mosiężne (od 1 g i wyżej) powinny mieć ciężar właściwy = 8; lżejsze od grama mogą być platynowe, niklowe czy glinowe.

Wiemy już, że wodę do pomiaru można brać o dowolnej temperaturze, gdyż odpowiednie przeliczenie znajdujemy w tabliczce I-ej. Mierzenie temperatury wody skutecznia się ze ścisłością do 0,01° C. przez zanurzenie termo-

¹⁾ Porównaj: Lunge, Z. f. ang., Ch. 17, 196.



metru do połowy warstwy płynu; podczas kalibrowania mierzymy temperaturę wody w osobnym naczyniu, gdyż od temperatury zależy ilość położonych na wadze ciężarków; w razie sprawdzania pojemności, dla ilości wody mniejszych od 100 cm^3 pomiar temperatury uskutecznia się po skończonem ważeniu, a dla większych przed i po; w tym ostatnim przypadku bierze się pod uwagę w obliczaniu średnią z tych dwu temperatur; oczywiście pierwszy pomiar temperatury robimy tutaj przed doprowadzeniem płynu do kreski.

Ciśnienie barometryczne odczytujemy ze ścisłością do 1 mm , temperaturę powietrza ze ścisłością do $0,1$ na termometrze, powieszonym wewnątrz lub blisko wag.

Dla przykładu skalibrujemy litrową kolbę „na nalew“.

Woda niechaj ma przed ważeniem $18,4^\circ$; temperatura powietrza $= 20^\circ$; ciśnienie barometryczne $= 748 \text{ mm}$. Współczynnik rozszerzalności sześcienniej szkła na 1° C . niechaj równa się $0,000027$. (Niewielki stąd błąd płynie, gdyż zwykle współczynnik dla szkła naczyni waha się od $0,000025$ do $0,000030$). Chcemy otrzymać litr w normalnej temperaturze 15° ; więc zachodzi pytanie, wiele gramów (zamiast kilograma) w tych warunkach trzeba na wadze położyć?

Z tabliczki I-ej, ułożonej dla 15° powietrza i 760 mm ciśnienia, wynika, że skoro woda ma $18,4^\circ$, to waga 1000 cm^3 , czyli litra wody, dopiero z 2424 mg stanowiłaby na powietrzu 1 kg mosiężny. Ponieważ powietrze ma nie 15° , ale 20° C . i ciśnienie $= 748 \text{ mm}$, nie zaś 760 mm , z tablicy II-ej znajdujemy poprawkę, jaką należy wprowadzić do tych 2424 mg :

$$\text{I)} \quad \frac{18,4^\circ}{\text{woda}} \quad \frac{15^\circ \text{ C } 760 \text{ mm}}{\text{powietrze}} = 2424 \text{ mg}$$

$$\text{II)} \quad \frac{20^\circ \text{ C. } 748 \text{ mm}}{\text{powietrze}} = \frac{-36 \text{ mg}}{2388 \text{ mg}}$$

A więc żeby w wyżej wyszczególnionych warunkach otrzymać w kolbie istotny litr, na prawym talerzyku wag zamiast kilograma musimy położyć o 2388 mg mniej, czyli $997,612 \text{ g}$.

Tarujemy kolbę suchą z temi $997,612 \text{ g}$ jak wyżej. Potem ciężarki zdejmujemy i do kolby nalewamy wody aż do nowej równowagi.

Tak samo ważymy wodę w razie pomiaru naczyń o innej pojemności i naczyń „na wylew“.

W pierwszym przypadku poprawka dla kolbki np. 250 cm^3 w tych samych warunkach mierzonej oczywiście, będzie się równała nie 2388 mg

lecz $\frac{2388}{4} = 597 \text{ mg}$. W drugim przypadku ważenie będzie się odbywało, jak

to już wiemy, w uprzednio starowanej zlewce przykrytej; i wtedy wprowadzona poprawka dla wody, wylanej w tych samych warunkach z pipety np.

50 cm^3 -owej, będzie się równała nie 2388 mg , lecz $\frac{2388}{20} = 119,4 \text{ mg}$.

Dla kolbek, używanych w analizach cukrowniczych, komisya zezwala prócz normalnej 15° również i na normalną 20° C ., dla kolbek zaś do pomiaru



lepkości nakazuje tylko normalną 20° C. Gdybyśmy więc w tej normalnej 20° kalibrowali kolbę litrową, do ilości miligramów podanej w tablicy I, obliczonej dla normalnej 15°, dodalibyśmy $1000 (20 - 15^{\circ}) 0,000027 = 135 \text{ mg}$ (p. niżej rozdział I o temp. normalnej). Ale wiemy, że do tego rodzaju badań używają się kolby o pojemności najwyżej 240 cm^3 . Więc gdy kalibrujemy kolbkę np. 200 cm^3 w temp. normalnej 20° wodą, posiadającą, jak poprzednio 18,4° w temp. powietrza = 20° C. i pod ciśnieniem = 748 m , będziemy odejmowali od 200 g mosiężnych nie $\frac{2388}{5} \text{ mg}$, ale $\frac{2388 + 135}{5} = \frac{2523}{5} = 504,6 \text{ mg}$ czyli że na talerzyku położymy 199,4954 g .

Kalibrując można szkła nadawać i inną normalną, jeśli temp. 15° różni się bardzo od tej temperatury, w której stale odbywają się pomiary analityczne. Wtedy ilości miligramów na tablicy I umieszczone powiększamy (czy zmniejszamy) o ilość obliczoną według wzoru:

$1000 \cdot (t - 15) \cdot 0,000027$, gdzie t jest nową, wybraną przez nas temperaturą normalną.

W następnych rozdziałach przytaczam i oceniam szczegóły uskuteczniania pomiaru kolb, pipet, biuret i cylindrów, podług zasad komisji berlińskiej. Należy, zdaniem mojem, zasady te znać, choćby dla tego doświadczenia, jakie komisja zdobyła, sprawdzając 120 000 naczyń. Należy też pamiętać, że wszystko prawie szkło do pomiarów objętościowych służące sprowadzamy z Niemiec. A przecież pomiar dla sprawdzenia, o ile ma wyrokować o ścisłości kalibrowania, musi być dokonywany w ten sposób, w jaki był dokonywany podczas kalibrowania.

Oczywiście, najlepiejby było, żeby w tym względzie istniało porozumienie międzynarodowe. Takiego porozumienia jednak jeszcze niema.

4) Pomiar kolbek.

Sposób ważenia dla kalibrowania kolby „na nalew“ opisałem w poprzednim rozdziale. Tu muszę dodać, że podczas ważenia szyjka wewnątrz nad poziomem wody musi być sucha; w tym celu kolbę trzeba napełniać ostrożnie przez lejek z długą rurką; ostatnie krople należy przylewać z pipetki kapilarnej; każda kropla taka równa się mniej więcej 0,025 cm^3 .

Na szyjce zdjętej z wag kolbki na naklejonym wzdłuż pasku papierowym kreslimy znaczek na równi z najniższym miejscem otrzymanego meniska wody.

Dla dokładnego uwidocznienia poziomów wody i dla uniknięcia tym sposobem błędu paralaktycznego najlepiej nadaje się wizjer Göckla ¹⁾, który się składa z czarnego drewnianego, matowego ściskacza, z przytwierdzoną doń pionowo szybką szklaną matową. Ściskacz przytwierdza się do szyjki o parę mm poniżej poziomu wody; wtedy menisk na tle szybki wydaje się ciemny i doskonale się uwydatnia.

¹⁾ Göckel, Ch. Zeitung. 1903, 1036; Lunge — Z. f. ang. Ch. 17, 199.



Kiedy już znaczek na pasku został nakreślony, pokrywamy szyjkę woskiem i w tym miejscu, gdzie jest znaczek, przeprowadzamy ostrym scyzorykiem dokoła w wosku, aż do szkła rowek; szkło w rowku wygryzamy fluoro-wodorem; po zdjęciu wosku—kreska gotowa.

Pomiar w celu sprawdzenia skalibrowanej przez kogoś innego kolby uskuteczniamy tak, że kolbę napełniamy po kreskę wodą i ważymy. Następnie z tabliczki I i II stosownie do warunków (temperatury i t. p.) obliczamy wiele wskazana objętość wody powinna ważyć: z różnicy między tą wagą a spostrzeżoną obliczamy poprawkę.

W kolbach „na wylew“ sposób wylewania względnie do nachylenia kolbki i trwania wylewania odbija się na ilości wyciekłej wody. Wylewając zatem wodę, według przepisów komisji, nie należy kolbą kręcić, lecz trzeba ją nachylać, aż do położenia prawie pionowego i trzymać w tem położeniu po wylaniu głównej ilości wody jeszcze minutę. Przez ten czas pozostałość wypływa z kolby kroplami; ostatnią kroplę zdejmujemy przez otarcie o zlewkę, w której wodę wylaną ważymy.

Zlewka ta, jak to już wiemy, musi być starowana uprzednio razem ze szkłem i szkłem tem powinna być podczas ważenia pokryta.

Jak teraz oznaczyć kreskę „na wylew“?

Tak samo, jak dla kalibrowania kolbki na nalew naklejamy wzdłuż szyjki pasek; powinien on jednak tutaj mieć skalę z podziałkami 0,5 mm. (Wykonanie drobniejszych od 0,5 mm podziałek zwykłymi sposobami, t. j. piórem czy grafionem jest rzeczą bardzo trudną).

Nalewamy za pierwszym razem do kolby, np. 250 cm³-owej wody po kreskę, przy której na skali stoi dajmy na to 0. Potem wodę tę wyżej opisanym sposobem wylewamy do zlewki. Po zważeniu niechaj pokaże się, że woda zajmuje objętość równą 249,67 cm³.

Teraz napełniamy wodą kolbę do kreski, leżącej na pasku wyżej, np. o 5 mm (na skali 5). Woda ta po wylaniu i zważeniu, jak wyżej niech wykaże objętość 250,56 cm³. Ze stosunku można obliczyć, że skoro różnicy 250,56 — 249,67 = 0,89 cm³ odpowiada na skali 5 mm, różnicy 250 — 249,67 = 0,33 cm³ będzie odpowiadało 1,87 mm. Czyli, jeśli nalejemy wody o 1,87 mm nad zero, otrzymana objętość wylanej wody będzie się równała 250 cm³.

Po obliczeniu teoretycznem trzeba jeszcze sprawdzić (przez nalanie wody do kreski 1,87, zważenie i t. p.) rzecz doświadczalnie i dopiero wtenczas stały znaczek, jak w kalibrowaniu „na nalew“, na szkłe wytrawić.

I tutaj podczas pomiaru szyjka wewnątrz nad wodą musi być sucha.

Pomiar w kalibrowaniu i sprawdzaniu kolbek z 2 kreskami (używanych np. w cukrownictwie) uskutecznia się tak samo, jak kolbek z 1 kreską. Najpierw jednak wymierza się kolbkę po kreskę dolną, a potem po górną.

Komisja w następujący sposób normuje wymiary i błędy kolb:



TABLICA III.

Normy dla kolb z jedną kreską.

Dopuszczone są do sprawdzania	Kolby o pojemności 50—1000 cm^3 z różnicami co 50 cm^3 i kolby 2000 cm^3 . „Na nalew“ (N) i „na wylew“ (W). Temperatura normalna tylko 15°.						
Pojemność w cm^3	50	100—200	250	300—450	500	550—1000	2000
Maks. światło szyjek w mm . .	10	12	15	15	20	20	26
Maksym. błąd w mm^3 . . N	50	100	100	150	150	300	500
„ „ „ W	100	200	200	300	300	600	1000

TABLICA IV.

Normy dla kolb z dwiema kreskami

Dopuszczone są	Kolby cukrownicze o wymiarze w cm^3			do pomiaru lepkości o wymiarze w cm^3
1 kreska	50	100	200	200
2 kreska	50,25	100,5	201	240
tylko „N“, t. norm. 15° i 20°	do 55	110	220	tylko na wylew, temp. nor. tylko 20° C.
maksym. światło szyjek w mm	10 mm	12 mm	15 mm	20 mm
maksym. błąd (N) w mm^3	50	100	100	(W) 200 dla 40 cm^3 —100 mm^3

Z jakichże omyłek powstają błędy w pomiarach i kalibrowaniu kolb?

Powstają: 1) ze zmiany temperatury wody podczas uskuteczniania pomiaru; wahania w zwykłych warunkach nie przekraczają 0,1° C.; 2) z tego, że oko nasze nie jest w stanie odróżnić najgłębszego miejsca meniska w stosunku do położenia kreski ściślej, niż do $\pm 0,1$ mm , nawet, jeśli błąd paralaktyczny będzie usunięty przez zastosowanie przyrządu Göckla czy odpowiedniej lupy; 3) podczas kalibrowania powstaje jeszcze jedna omyłka, bo oto nie ma technicznego sposobu, pozwalającego umieścić kreskę na szyjce z większą ścisłością co do miejsca, niż na $\pm 0,5$ mm .

Błąd, wynikający z omyłki pierwszego rodzaju (jak to widać z tablicy I), dla średnich temperatur wody (np. dla 20,1°—20,0°), wynosi zaledwie $\pm 0,002\%$ (2717—2699=18 mg , co na 1000 g = 0,002%). Wielkość błędu, płynącego z omyłki drugiego rodzaju, zależna jest od szerokości szyjki i pojemności kolby.

Mylimy się, dajmy na to, napełniając wodą szyjkę kolby 100 cm^3 -owej o wysokość = $\pm 0,1$ mm . Światło szyjki niech wynosi 12 mm . Wtedy słupek wody, o który omyliliśmy się, będzie miał następującą objętość (według wzoru $h \cdot r^2 \pi$)

$$0,1 \cdot \left(\frac{12}{2}\right)^2 \cdot \pi = 0,1 \cdot 36 \cdot 3,14 = 11 \text{ } mm^3 = 0,011 \text{ } cm^3$$

co na 100 cm^3 będzie stanowiło 0,01%.



Ta sama omyłka dla tego samego światła szyjki dla kolby 200 cm^3 -owej wyniesie tylko 0,5%. W razie szerszej szyjki błąd, płynący z tej omyłki, będzie odpowiednio większy.

W kalibrowaniu błąd ten rośnie pięciokrotnie, gdyż kreska jest stawiana zaledwie ze ścisłością $\pm 0,5 \text{ mm}$ (w odczytywaniu tylko $\pm 0,1 \text{ mm}$).

Z tych to właśnie racyj pochodzi norma komisji co do maksymalnego światła szyjek ¹⁾.

W niżej przytoczonej tablicy V-ej obliczona jest w % suma błędów, które wynikają: 1) ze zmiany temperatury; błąd ten, jak już wiemy, = 0,002%; 2) z omyłki w odczytywaniu o $\pm 0,1 \text{ mm}$, a to dla różnych kolb o maksymalnym świetle szyjek.

TABLICA V.

pojemność kolb w cm^3	50	100	200	250	500	1000
maksym. światło w mm	10	12	12	15	20	20
błąd, płynący z mylnego odczytania o 0,1 mm w %	7,85	11,3	11,3	17,7	31,4	31,1
błąd z mylnej temp. w %	0,016	0,011	0,005	0,007	0,006	0,003
suma błędów	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
	0,018	0,013	0,007	0,009	0,008	0,005

Czyli, że teoretycznie rzecz biorąc oddzielne pomiary kolbek możemy wykonywać z nadzwyczajną dokładnością, spadającą w kolbach o pojemności około 200 cm^3 i wyżej do $\pm 0,01\%$, w razie zachowania, powtarzam, maksymalnych światel komisji.

Jednak czy tak obliczona dokładność pomiaru nie okazuje się w praktyce zwodną? Komisya twierdzi ²⁾, że błąd, popełniany w oddzielnych pomiarach, w praktyce bywa mniejszy od teoretycznie wyżej obliczonego; tu trzeba chyba dodać: dla osób z tą wprawą, jaką posiadają urzędnicy w komisji, bo i bez tego ścisłość tu osiągana jest wysmienita. W razie większej ilości pomiarów błąd średniej oczywiście będzie mniejszy.

J. Wagner ³⁾, czyniąc pomiar kolby (niby) litrowej o 20 mm -owym świetle szyjki, otrzymał dane 1002,10, 1002,27 i 1002,04, średnia 1002,17, stąd błąd (b) oddzielnego oznaczenia (obliczony na zasadzie rachunku prawdopo-

dobieństwa ze wzoru $b = \pm \sqrt{\frac{b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 + \dots}{n-1}}$, gdzie b_1, b_2, b_3 różnice oddzielnych oznaczeń i średniej, n liczba oznaczeń) równa się 0,013%; błąd

średni (B) $\left(= \pm \sqrt{\frac{b_1^2 + b_2^2 + b_3^2 + \dots}{n(n-1)}} \right)$ równa się 0,0075%. Dla kolby 500 cm^3 -owej o tej samej szerokości szyjki znalazł $b = 0,026$; $B = 0,015$; dla kolby 100 cm^3 -owej (szyjka 12 mm) $b = 0,02$; $B = 0,009$; dla 50 cm^3 -owej (szyjka 10 mm) $b = 0,037$; $B = 0,017$. Stąd śmiało rzec można, że objętość

¹⁾ Porównaj: obliczenia Wagnera. Z. f. physik. Ch., 28, 204.
ang. Ch., 16, 1014.

³⁾ Z. f. physik. Ch., 28, 204.

²⁾ Z. f.



każdej bez wyjątku kolby z gotową kreską przez pomiar, powtórzony raz po raz kilkakrotnie, nie trudno jest oznaczyć ze ścisłością do $\pm 0,02\%$.

Tak—nie trudno! Ale co innego jest pomiar kolby, posiadającej już kreskę, a co innego kalibrowanie, czyli pomiar, któremu towarzyszy ścisłe załedwie do $\pm 0,5$ mm umiejscowienie tej kreski. Wynikający tutaj błąd, jak to już wyżej zaznaczyłem, jest pięciokrotnie większy od błędu z mylnego odczytania.

A więc pojemność, wyrażona w pełnych liczbach centymetrów sześciennych najściślej skalibrowanej kolby, jest pięciokrotnie mniej ścisła, niż gdybyśmy kolbę potem po tę samą kreskę zmierzili i pojemność w niepełnych liczbach wyrazili. W pierwszym przypadku zyskujemy z racji manipulowania okrągłymi liczbami na czasie, w drugim—na ścisłości.

Przytoczymy na zakończenie w tabliczce VI-ej błędy, jakie mogą wynikać podczas kalibrowania, a pod nimi dla porównania błędy, na które komisya zezwala w sprawdzaniu kolb.

TABLICA VI.

pojemność kolb w cm^3 .	50	100	200	250	500	1000
maksym. światło w mm .	10	12	12	15	20	20
błąd zmyln. pom. t^0 . .	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002	0,002
błąd z myln. odczyt. . .	0,016	0,011	0,0055	0,007	0,006	0,003
„ z myln. naznaczenia kres. .	0,080	0,055	0,0275	0,035	0,030	0,015
suma tych błędów w % . .	0,096	0,068	0,035	0,044	0,038	0,020
błąd dopuszczony przez komisję w %	0,1	0,1	0,05	0,04	0,03	0,03%

Widać z tej tablicy, że nie mają słuszności chemicy, którzy zarzucają komisji zawielką pobłażliwość względem skalibrowanych kolb.

W pomiarze kolb „na wylew“ osiągamy mniejszą ścisłość, wskutek tego, że na błąd, prócz wymienionych trzech, wpływają jeszcze inne czynniki, jako to: pędsze lub wolniejsze nachylenie, to znów drganie ręki... Stąd też, jak to widać z tabliczek IV i V, normy komisji dla błędów kolb „na wylew“ są dwa razy większe.

Streszczę się co do kolb: pomiar każdej kolby nie trudno uskutecznić ze ścisłością do $0,02\%$; pojemność skalibrowanych już kolb, wyrażona w okrągłych liczbach cm^3 -ów, w mniejszych kolbach (50 — 100 cm^3) jest ścisła do $0,1\%$, w większych do $0,05\%$. Chemik, o ile, kupując, zwrócił uwagę na maksymalne wymiary światła szyjek, wyższych wymagań w tym względzie od kolb mieć nie może.

5) Pomiar cylindrów.

Kalibrowanie i pomiar cylindrów uskutecznia się mniej więcej w ten sam sposób, co i kolb. Nie będę się w szczegóły tu wdawał, ponieważ żaden chemik sam sobie cylindrów nie kalibruje, a tem śmieiej korzysta z kalibrowania fabrycznego, że cylindry do ścisłych oznaczeń nie są używane.



Wymiary cylindrów normują się przepisem komisji ¹⁾, który głosi, że odległość między dwiema kreskami na cylindrze nie powinna przenosić 12 mm; w cylindrach z podziałką co 5 cm³ i większych odległość ta nie powinna być mniejsza nad 2 mm; w innych cylindrach nie mniejsza nad 1 mm.

Reszta norm co do cylindrów znajduje się w przytoczonej poniżej tabelce (VII).

TABLICA VII.

Dozwolone są	Cylindry o pojemności od 5 do 1000 cm ³ tylko 15° C. „na nalew“ i „na wylew“						Cylindry z niezupełnym podziałem (tylko co 100 cm ³) N i W temp. 15°
	10	50	100	200	500	1000	
pojemność cm ³							ten sam co w cy- lindrach z zupełn. podziałem (Dok nast.).
dopuszczalny błąd na	N	40	100	200	500	1000	
całości w mm ³	W	80	200	400	1000	2000	
						4000	

Przygotowanie krochmalu rozpuszczalnego.

Każdemu, kto miał do czynienia z analizą jodometryczną, znany jest kłopot z przygotowaniem roztworu krochmalowego. Zwykły krochmal, gotowany w wodzie pęcznieje, a tylko w bardzo małej części się rozpuszcza; po oziębieniu roztwór mętnieje, osiadają w nim kłaczki z napęczniałych ziarenek i płyn trzeba filtrować, inaczej bowiem jod, przedostawszy się do głębi ziarenek, zabarwi je i zabarwienie to nie zniknie natychmiastowo w obecności nadmiaru tiosiarczanu. Błąd, stąd wynikły, nie jest mało ważny i może dochodzić nawet do 0,1 cm³, jeżeli użyty krochmal był bardzo mętny.

Treadwell w podręczniku swym „Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie“ na stronie 431 (wyd. 1) podaje następujący sposób przygotowania roztworu krochmalowego: 5 g krochmalu utrzeć, rozrobić w małej ilości wody i wlewać powoli do 1 l gotującej się w parownicy wody; po 1—2 minutach gotowania parownicę wstawić do wody zimnej i na drugi dzień przefiltrować, napełniając małe flaszeczki na 50 cm³; po zapełnieniu do szyjki wstawić je na 2 godziny do wrzącej wody i zamknąć korkiem miękkim, przygrzanym na płomieniu. Tak sterylizowany krochmal trzyma się lata całe, lecz po otworzeniu flaszeczki pleśnieje już w 2 tygodnie i wtedy niezdatny jest do użytku.

Jak widać z przepisu, jest on wielce kłopotliwy i długotrwały; filtrowanie skłajstrowanego płynu idzie bardzo powoli, a nieraz się zdarza, że filtrat trzeba powtórnie filtrować z powodu osadzających się kłaczek. Niektórzy skracają sposób roboty, biorąc do mianowania niefiltrowany roztwór krochmalu; z wyżej przytoczonych powodów czynią błąd analityczny bardzo znaczny.

Przed kilku laty pojawił się w handlu produkt, nazwany krochmalem rozpuszczalnym. Z wyglądu jest on podobny do zwykłego; zagotowany w wodzie rozpuszcza się łatwo, nie osiadając po oziębieniu. Np. 1%-wy roztwór jest przezroczysty, conajwyżej lekko opalizuje. Z jodem zabarwia się również na niebiesko, a w razie najmniejszego nawet nadmiaru tiosiarczanu barwa znika natychmiastowo i punkt przejścia uchwycić się daje z absolutną prawie dokładnością.

¹⁾ § 3 przepisów. Przepisy co do wszystkich wogóle naczyń są całkowicie przytoczone w Titrimetodach, wyd. VII, str. 49—55.



Zamiana krochmalu zwykłego na rozpuszczalny, odbywa się pod wpływem czynników utleniających, jak np. dwutlenku wodoru; tylko, że H_2O_2 tak uporczywie trzyma się krochmalu, że nawet suszenie w 100^0 nie usuwa go; naturalnie krochmal taki wydziela z jodowodoru jod, zabarwia się i jako wskaźnik jest nie do użytku.

Siemens i Halske opatentowali utlenianie krochmalu ozonem; o ile wiem, krochmalem ozonizowanym posilają się często laboratoria niemieckie.

W następującym opisie pragnę podać bardzo łatwy i prosty sposób przygotowania krochmalu rozpuszczalnego; substancją utleniającą jest tu nadmanganian potasu.

Przepis: 20 g krochmalu pszennego rozetrzeć w moździerzu najpierw na sucho, później z małą ilością wody, wreszcie dolać większą jej ilość i 2—3 razy wyszlamować, odrzucając zebrane na dnie grudki. Pozostawić, aż krochmal nie osiedzie; wodę zlać, a gęszcz zmieszać w parownicy z roztworem 1 g $KMnO_4$ w niewielkiej ilości wody o temp. stałej $40—45^0$ i mieszać dopóki zabarwienie z czerwonego nie stanie się żółto-brunatne od MnO_2 . Nie wyjmując parownicy z wody, wlewać roztworu kwasu szczawowego, który redukuje i rozpuszcza MnO_2 . Skoro zawartość miseczki stanie się prawie białą, krochmal utleniony przemywa się kilkakrotnie wodą przez dekantację, filtruje i suszy.

Odrobina krochmalu podobnego, zagotowana z wodą w epruwetce i oziębiona pod kranem, odrazu służyć może do mianowania jodometrycznego. Zwykle 0,1—0,5% wystarcza, aby roztwór był zupełnie przezroczysty. Ogromna łatwość przygotowania i ogromne zalety w użyciu krochmalu, podobnie przygotowanego, pozwalają mi go szczerze zalecić każdemu, kto ma do czynienia z analizą jodometryczną.

Krochmal rozpuszczalny znalazł już w technice zastosowanie, jak np. do apretury i t. p. Metoda utleniania nadmanganianem nie wypadłaby wcale drogo w porównaniu z innymi środkami utleniającymi, gdyż do celów technicznych ilość $KMnO_4$ można by znacznie zredukować; sam się przekonałem, że nawet z 1% $KMnO_4$ otrzymuje się wcale niezły produkt ¹⁾.

K. Jabłczyński.

Racyjalna klasyfikacja piasku i żwiru.

(Dok.).

Żwir leżący na wybrzeżach jest podnoszony i unoszony przez fale, lecz nie toczony. Ziarna żwiru nadbrzeżnego zatem w okolicy Kalmaru (żwir granitowy i piaskowcowy) mają kanty mniej lub więcej ostre, lecz nie zaokrąglone, grubsze otoczaki na wybrzeżach zaciszniejszych przez fale nie są unoszone, lecz toczone i dlatego są przeważnie zaokrąglone. Utwory nadbrzeżne okolicy tamtejszej, utworzone z podobnych otoczków, posiadają wymiary 2—20 cm. Kamienie o wymiarach 2—20 cm Atterberg nazywa otoczkami, po szwedzku „klapper”. Ścisłych granic nie można tu jednak oczekiwać. Najgrubsze żwiry piaskowcowe są tu również dość często dobrze zaokrąglone. Blokami wreszcie żwiry wielkie kamienie, których fale morskie, nie toczą i dlatego też wchodzi one w skład wybrzeży.

System Atterberga, z zachowaniem nazw szwedzkich nomenklatury klastycznych składników ziemi, tak się przedstawia w całości.

Blok	{	klippbloki	średnica nad	2 m
		stenbloki	„	6—20 dm
		bloksteny	„	2—6 „

¹⁾ W № 8 „Zeit. f. angew. Ch.” z przed tygodnia znalazłem w wykazie patentów, że p. O. Bredt uzyskał patent niemiecki na wyrób krochmalu rozpuszczalnego za pomocą nadmanganianu. Jak dotąd, w państwie ross. metoda powyższa nie została jeszcze opatentowana.



klapper	grofklapper (otoczaki grube)	średnica nad	6—20 cm
	singel (szuter)	" "	2—6 "
grus (żwir)	mal (żwir gruby)	" "	6—20 mm
	gryske (żwir drobny)	" "	2—6 "
piasek	grand.	0,6	—2,0 mm
	dyne	0,2	—0,6 "
mo	fimma.	0,06	—0,20 mm
	mjåla.	0,02	—0,06 "
lättler	vesa.	0,006	—0,02 mm
	mjana.	0,002	—0,006 "
ler	mniejsza od 0,002 mm.		

O treści tych nazw, o geologicznem i agronomicznem znaczeniu tych częściowo nowych pojęć, na zasadzie dotychczasowego doświadczenia autor czyni następujące uwagi: klippbloki oznaczają bloki skalne, stenbloki—bloki kamienne, bloksteny zaś kamienie blokowe. Bloki skalne znajdują się na równinach Szwecyi najczęściej tylko pojedynczo. Bloki kamienne i kamienie blokowe są składnikami ogólnemi ziemi morenowej szwedzkiej. Prócz tego znajdujemy je licznie w niektórych okolicach obecnych i dawniejszych wybrzeży luźno osadzone. Większość bloków otrzymała już w epoce lodowej swoje dzisiejsze siedlisko. Na brzegach jeszcze i dziś odbywa się przenoszenie bloków zapomocą lodów zimowych. Wahanie się brzegu morskiego nie zdoła poruszyć bloków kamiennych. Dopiero kamienie blokowe mogą w czasie burz być przetoczone przez wodę, póki nie obróć się na bok płaski i nie spoczną zupełnie. Dlatego to na wybrzeżu morenowem Szwecyi znajdujemy często kamienie blokowe i grofklapry szczelnie na sobie ułożone, kamienie wszystkie płaską stroną leżą w górę, wolne miejsca między nimi wypełnia singel. Na nielicznych wybrzeżach otwartych warstwowanie składa się tylko z grofklappru i singlu, mal zaś wypełnia wolne miejsca.

Bloki kamienne leżą zwykle wyżej i leżą często tylko na powierzchni. Klapper jest dawnym wyrazem szwedzkim; singel jest wyrazem używanym w budownictwie. Grofklapper i singel są powszechnymi składnikami ziemi morenowej szwedzkiej. Gdy taka ziemia ma być rolę, trzeba z niej pousuwać grofklapry. Singel stanowi najczęściej najgrubszy składnik roli. Jeżeli taka ziemia ma być przeznaczona pod ogrodnictwo, trzeba z niej poddalać i singel.

Mal jest prowincjonalnym wyrazem szwedzkim na oznaczenie grubego żwiru. Gryske jest nowoutworzonym zmniejszeniem wyrazu grus. Wyraz grand wzięto z niemieckiego, gdyż odpowiedniego wyrazu język szwedzki nie posiada. Wyraz dyne oznacza piasek wydmowy, gdyż taki piasek jest przeważającym, typowym i częstokroć jedynym składnikiem wydmy, naniesionych przez wiatry (diun).

Dyne jest najdelikatniejszym piaskiem, jaki odkładają fale morskie na wybrzeżach. Jeszcze delikatniejsze piaski nie osadzają się tak łatwo, już przez słabe ruchy fal są one znoszone napowrót i osadzają się w głębokiej, spokojnej wodzie. W utworach dynowych Atterberg znajdował najwyżej 30% mo.

Utwory grandowe przedstawiają tylko suche ziemie leśne. Utwory dynowe również zamocno przepuszczają wodę, by korzystnie nadawały się na rolę. Tworzą suche role piaszczyste. Dopiero wobec zawartości 30% mo ziemie dynowe dają się dobrze uprawiać, gdy i podglebie posiada równocześnie odpowiednie własności. Zawartość humusu w ziemi piaszczystej oddaje jeszcze lepsze usługi, niż mo. Ponieważ ciężar objętościowy piasku wynosi 1,5, a humusu—0,5, przeto humus wypełnia 3 razy większą objętość w porównaniu z równą ilością piasku. W ocenianiu ziemi piaszczystej trzeba ilość humusu potrajać, by ocenić należycie jego znaczenie. 3% humusu



sprawia ten sam rezultat, co 9% mo lub lättleru w kierunku polepszenia siły zatrzymywania wody w ziemiach piaszkowych,

Utwory mo, przynajmniej w północnej Europie nie tworzą piasków lotnych. Pod tym względem ich włoskowatość jest zawielka. Jako dobrze trzymające wodę pokrywają się łatwo roślinnością i nie są unoszone, chwywane przez wiatry.

Fimma i mjäla są szwedzkimi nazwami prowincjonalnymi. Fimma oznacza mialki piasek; mjäla piasek mączkowaty. Dostatecznie czyste odkłady fimmy napotykamy często w spokojnych zbiornikach wody. Dobre ziemie piaszczyste są zwykle utworami, bogatymi w zawartość fimmy.

Odkładanie mjäli na północy Szwecji ma bardzo ważne znaczenie. Główne rzeki Norrlandy posiadają znaczne ilości mjäli, osadzonej w czasach przedhistorycznych w ujściach rzek. Obecnie po podniesieniu się brzegów, rzeki poprzeryzały głęboko dawniejsze odłożyska ujściowe, a pozostałe przez to wysokie, spokojne brzegi rzek składają się powszechnie z mjäli. Fimma i mjäla posiadają znaczną włoskowatość i dobrze trzymają wodę, zatem w razie dostatecznej zawartości humusu, tworzą dobre ziemie kulturalne piaszczyste. Żaden inny piasek nie okazuje tak znacznych ruchów kapilarnych wody, jak mjäla.

Szwedzkie utwory mjälowe są przeważnie ubogie w wapno. Ziemie bogate w wapno, posiadające tę samą ziarnistość co mjäla, wykazują całkiem odrębne własności, gdyż wapno strąca drobny piasek, jak to poprzednio wykazano, wiąże je i objętość piasku znacznie powiększa; a oprócz tego zwiększa wietrzenie piasku. Takie wapienne ziemie mjälowe otrzymują nazwę lössu. Według danych, z literatury poczerpniętych, można sądzić, że löss odpowiada ziarnistości mjäli Atterberga, chociaż są gatunki lössu jeszcze od niej delikatniejsze. Utwory lössowe w przyrodzie są bardzo rozpowszechnione.

Wyraz Atterberga lättler odpowiada niemieckiemu lehm i angielskiemu loam. Północno-niemieckie gliny ssuwalne (geschiebelehme) są wogóle bogate w składniki grubsze. Lecz głównie zawartość lättleru nadaje im dobrą wartość ziem kulturalnych. Utwory lättlerowe wogóle, gdy są uprawiane, dają dobre role uprawne.

Vesu i mjuna są wyrazami prowincjonalnymi w Szwecji. Wyraz vesa oznacza to samo, co wyraz jäslera lub gärton, t. j. taką ziemią gliniastą, która po przyjęciu wody, w czasie silnego zimna znacznie powiększa swoją objętość, „rośnie“, rozrywając przytem korzonki zimowego siewu i wysadzając szyny kolejowe z pierwotnych ich łożysk. Takie ziemie w Szwecji północnej są ziemiąmi zwykłymi. Zawartość humusu czyni je jeszcze bardziej mokre i daje jeszcze wyraźniejszą ziemię „marznącą“ t. zw. frysjord. Ponieważ woda podczas marznięcia znacznie powiększa swą objętość, przeto w chwili marznięcia ziemi takiej, bogatej w wodę, musi powstawać znaczne ciśnienie boczne. A jeżeli sąsiedztwo znosi to ciśnienie, wtedy może się zdarzyć, że nawet wielkie kamienie będą podnoszone w górę, powstanie tak zwany „rzut ziemi“, jordkast. Mjuna jest nazwą bardzo powszechnej w północnej Szwecji ziemi gliniastej, iłowatej, której składniki posiadają ziarnistość 0,002—0,006 mm. W glinach lodowcowych Szwecji południowej pokłady vesy i mjuny występują również powszechnie.

Vesę na niemiecki można przetłumaczyć zapewne przez schliff, schluff, a minnę przez schlick. Delikatne piaski mjäla, vesa i mjuna, wolne od ochry i magnetytu, są zwykle białe i często można przypuszczać, że są one wprost kwarcowe. Jednakowoż takie piaski mogą zawierać i wiele skałeni. Czerwona barwa skałenia potasowego znika całkowicie w piaskach tak delikatnego rozdrobnienia.

Najdelikatniejsze ziarnowanie, „ler“, jest głównym składnikiem glin twardych. Do lera zaliczają się nie tylko najdelikatniejsze składniki klastyczne ziemi, delikatniejsze od 0,002 mm. Atterberg zalicza tu i iły, powstające z rozkładu skałeni, minerałów glinowych i krzemianów glinowych. Tak delikatne składniki posiadają wielką zdolność absorpcyjną względem ciał rozpuszczonych w wodzie i występują w naturze najczęściej bardzo pomieszane z temi składnikami. Takie mieszaniny klastycznego lera



z krzemianami glinowymi i z ciałami absorbowanymi tworzą gliny sztywne, odkładające się w morzach i jeziorach głębokich.

Z temi glinami sztywnymi mórz i jezior nie należy mieszać glin kaolinowych i laterytowych, gdyż pierwsze należą do grupy ziem napływowych, a zaś gliny kaolinowe i laterytowe do ziem zwietrzałych. Gliny kaolinowe zawierają kaolin, a laterytowe hydrargilit. W glinach napływowych występuje wprawdzie kaolin, lecz jest mocno zmieniony przez ciała zaabsorbowane. Trzecią grupę glin stanowią gliny, występujące w utworach nowych. Utwory nowsze mają znaczenie ciał inkrustacyjnych, które utwardniają glinę, przeprowadzając ją w gliny łupkowe i łupki gliniaste. Tych trzech grup glin dotąd Atterberg bliżej nie badał, lecz ma nadzieję zająć się ich badaniem.

Użytego sposobu badania ziemi Atterberg nie roztrząsa obszerniej, zaznacza jednak, że badanie jakościowe delikatniejszej ziemi musi się wiązać z pomiarami mikroskopowymi. Ilościowe badanie osiąga się zapomocą odpowiednich sit; delikatniejsze składniki wymagają systematycznego odpławiania. Z przyrządów do odpławiania nie można użyć przyrządów ze splókiwaniem, np. bardzo rozpowszechnionego przyrządu Schönego. Aparaty splókujące mogą rozdzielić tylko *mo*, nie mogą zaś rozdzielić *lätteru* i *leru*. Dla oddzielenia składników delikatniejszych w aparatach osadzających Atterberg daje następujący przepis. Wobec 10 *cm* warstwy wody piasek delikatne wymagają następującego czasu, by całkowicie osiąść w czystej wodzie:

piasek o średnicy 0,06 <i>mm</i>	wymaga 55 sekund
„ „ 0,02 „ „	7,5 minuty
„ „ 0,006 „ „	1 godziny
„ „ 0,002 „ „	8 „

Odpławianie dla każdej frakcyi piasku należy powtarzać tak długo, aż już nie odpławiać się nie będzie. W Ameryce aparaty osadzające połączono z odśrodkowcami dla przyspieszenia oddzielenia delikatniejszych składników. Atterberg wykonał kilka doświadczeń z odśrodkowcami, lecz nie był zadowolony z ich działania.

Dla dokładnego oddzielenia *mo*, *lätteru* i *leru* zapomocą odpławiania trzeba wpierv ziemię odpowiednio przygotować; humus należy zniszczyć, glinę rozluźnić—w przeciwnym bowiem razie przez odpławianie otrzymamy agregaty, które wcale nie będą czystym piaskiem. Atterberg działa w 100° przez 1 godzinę kwasem azotowym 1,4 dla rozpuszczenia humusu (niekiedy trzeba tu ogrzewać z kwasem solnym dla rozpuszczenia Fe_2O_3), następnie ogrzewa krótko z NaOH dla rozluźnienia gliny. Ziemię, bogate w wapno, nie mogą być traktowane kwasami. Bliższe szczegóły dotychczasowych badań piasków i gleb znajdują się w pamiętnikach szwedzkiej Akademii Nauk z 1903 r. i w streszczeniu w Centralblatt für Agrikulturchemie, 1904, **33**, 289.

Na zakończenie podano analizy ziemi według powyższego systemu:

Ziemię morenowe		Lodowcowe utwory rzeczne (Asar)					
	piaskowe	glinowe	otocza	kiżwirowe	piasek żwir.	gruby p.	drobny piasek
bloki	5	—	—	—	—	—	—
otocza	5 { 10	—	26 { 56	—	—	—	—
	5 {		30 {				
żwir	6 { 13	— { 2	15 { 23	19 { 49	4 { 11	—	—
	7 {	2 {	8 {	30 {	7 {		
piasek	12 { 33	4 { 16	8 { 19	26 { 50	37 { 87	3 { 53	—
	21 {	12 {	11 {	24 {	50 {	50 {	
mo	22 { 32	15 { 30	2 { 2	—	—	2 { 46	—
	10 {	15 {	— {	1 {	2 {	1 {	47
lätter	4,5 { 6,5	14 { 22	—	—	—	—	—
	2 {	8 {					
ler	— 0,5	— 30	—	—	—	—	—



Utwory wybrzeżne						Piasek wydumowy			
	otoczaki		żwir	piasek	żwirowy	piasek	gruby		miałki
otoczaki	25 { 85	60 {	— { 19	19 {	—	—	—	—	—
żwir	9 { 15	6 {	46 { 60	11 { 37	26 {	—	—	—	—
piasek	—	—	7 { 13	6 {	15 { 55	40 {	3 { 77	5 { 99	3 { 55
mo	—	—	8 { 8	— {	8 { 8	23 { 23	1 { 1	— { 15	15 {

Utwory międzymorskie					Utwory morskie							
	piaskowy	mo	fiamma	mjälä	vesa	glina	gl. bogata w mo	gl. zwięzła				
piasek	— { 38	38 {	— { 10	10 {	—	—	— { 2	2 { —				
mo	52 { 62	10 {	83 { 88	5 {	18 { 74	56 {	8 { 27	1 { 28	15 { 36	21 { —		
lättler	—	—	2 { 2	— {	17 { 25	8 {	40 { 63	65 { 71	6 {	15 { 23	8 { 20	6 { 26
ler	—	—	—	—	1	10	1	39	74			

R o l e							
	rola morenowa	r. żwirowa	zła rola piaszczysta	dobra rola piaszczysta	rola gli- niasta	r. bogata w humus	r. błotnista
otoczaki	— 21	—	—	—	—	—	—
żwir	15 { 22 7 {	37 { 62 25 {	—	—	—	—	—
piasek	8 { 17 9 {	10 { 19 9 {	5 { 80 75 {	5 { 46 41 {	— { 4 4 {	— { 3 3 {	—
mo	10 { 17 7 {	7 { 10 3 {	15 { 16 1 {	27 { 40 13 {	9 { 30 21 {	11 { 37 26 {	1 { 24 23 {
lättler	8 { 14 6 {	— 4	2	4 { 6 2 {	32 { 52 20 {	11 { 18 7 {	16 { 24 8 {
ler	— 3	—	—	— 3	— 9	— 19	— 19
humus	— 6	— 5	— 2	— 5	— 5	— 13	— 33

Jak to wykazują powyższe liczby, w analizie ziemi można niekiedy opuścić ilościowe oznaczanie podgrupowych składników ziemi. Już przez samo oznaczenie ilości otoczków, żwiru, piasku, mo, lättleru i leru ziemia będzie często wystarczająco scharakteryzowana.

Br. Pawlewski.



Dział patentowy.

PATENTY ROSSYJSKIE

Opracowane przez J. Bieleckiego i K. Jabłczyńskiego.

Ługowanie miedzi z rud.

Treść patentu. Sposób ługowania miedzi z rud polega na tem, że z roztworu siarczanów miedzi i żelaza, wylugowanych z rud, strąca się miedź przez nasycenie roztworu dwutlenkiem siarki i ogrzanie płynu pod ciśnieniem; pozostały po oddzieleniu miedzi roztwór kwasu siarczanego stosuje się do ługowania nowej ilości rudy.

(Pat. ross. 9552, 25/II-03—30/X-04. G. v. Arsdale w St. Zjedn.).

Suszenie materyałów plastycznych (torfu, produktów spożywczych, paszy i t. p.).

Treść patentu. Sposób suszenia materyałów plastycznych tem się wyróżnia, że materyał wilgotny obsypuje się, w celu przyspieszenia schnięcia, mąką z mechów torfowych, poczem suszy się już sposobem zwykłym.

(Pat. ross. 9591, 12/V-00—30/X-04. F. Rymkiewicz w Warszawie).

Przyrząd do łączenia azotu powietrza z tlenem zapomocą szybko przerywanych łuków Volty.

(Pat. ross. 9531, 10/IV-01—30/X-04. Atmospheric Products Comp. w Stanach Zjednoczonych).

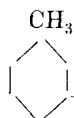
Przyrząd do tworzenia związków azotu.

(Pat. ross. 9608, 16/VII-02—30/X-04. Dopelnienie do pat. 9531. Atmospheric Products Comp. w St. Zjedn.).

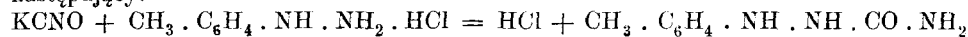
PATENTY ZAGRANICZNE.

Wytwarzanie m-tolilosemikarbazydu.

Pomieniony związek o budowie:



ma znaleźć zastosowanie w medycynie, jako środek antypiretyczny. Może być otrzymany przez działanie mocznika, uretanów lub kwasu cyanowego albo cyanianów, na m-tolilohydrazynę lub jej sole. W razie zastosowania np. cyanianu potasu reakcja przebiega w sposób następujący:



Nieznany dotychczas m-tolilosemikarbazyd przedstawia białe błyszczące blaszki o p. t. 183—184°.

(Pat. niem. 157 572, 9/XII-1903. F. Bayer i Co. w Elberfeldzie).

St. G.

Otrzymywanie produktów o zapachu fijołków z pseudojononu lub jego pochodnych.

Jak wiadomo przez kondensację cytralu z acetonem lub jego homologonami otrzymuje się pseudojonon lub odpowiednie homologony tego związku; ciała te zostają w dalszym ciągu przez inwersję zapomocą kwasów zamienione na jonon lub jego pochodne, obdarzone zapachem fijołka. Według niniejszego patentu, zamiana ta pseu-



dojononu na jonon daje się uskutecznić z korzyścią i w nieobecności kwasów, jeżeli tylko przeprowadzimy reakcję w odpowiednio wysokiej temperaturze. Np. w celu otrzymania jononu, ogrzewa się pod ciśnieniem mieszaninę równych objętości pseudojononu, wody i alkoholu przez 10 godzin w temp. 170—180°.

Powyższy sposób inwersji ma być daleko lepszy, niż dokonany zapomocą kwasów, gdyż otrzymany jonon jest wolny od produktów żywicznych i daje się łatwiej izolować na drodze destylacji cząstkowej.

(Pat. niem. 157 647, 9/II-1901. Dr. P. Alexander w Szpandawie).

St. G.

Wytwarzanie jednochloro- α -naftolu.

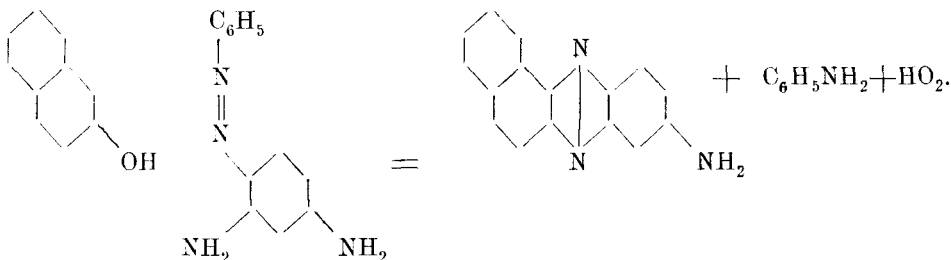
Jednochloro- α -naftol otrzymuje się przez działanie podchlorynów na roztwory soli potasowych α -naftolu; do reakcji stosuje się związki pomienione w stosunku równocząsteczkowym. Jednochloro- α -naftol przedstawia białe kryształy pryzmatyczne o p. t. 64—65° C., łatwo rozpuszczalne w alkoholu, eterze i benzolu.

(Pat. amer. 778 477, 27/XII-04. K. Elbel; prawo korzystania z patentu przebrane na firmę Kalle i S-ka).

A. G.

Wytwarzanie pochodnych naftazyny.

Patent zastrzega wytwarzanie naftazyn przez działanie związków o-amidoazowych na β -naftol. W razie użycia n. p. chryzoidyny i β -naftolu, reakcja przebiega w sposób następujący:



Produkt reakcji (chryzoidyny i β -naftolu) jest identyczny z ciałem, otrzymanem przez Nietzkiego z chinonodwuchlorodwuimidu i β -naftylaminu.

St. G.

(Pat. niem. 157 561, 31/I-04. Tow. akc. fabrykacji aniliny w Berlinie).

Przegląd literatury chemicznej.

Otrzymywanie absolutnego kwasu azotowego.

Absolutny 100% kwas azotowy udaje się otrzymać jedynie przez zamrażanie i cząstkową krystalizację kwasu stężonego. Podczas zamrażania należy się starać, aby płyn oziębiający (mieszanina alkoholu z dwutlenkiem węgla w postaci śniegu) posiadał temperaturę tylko o kilka stopni niższą od punktu zamarzania czystego kwasu azotowego: —41,3°, gdyż w przeciwnym razie razem z czystym kwasem azotowym zamarzają zanieczyszczenia i cząstkowa krystalizacja, staje się niemożliwą. Komunikacje z otaczającą atmosferą winny być zaopatrzone w rurki ze związkiem silnie wchłaniającym H_2O , jak np. pięciotlenkiem fosforu. Po kilkakrotnem przekrystalizowaniu otrzymuje się produkt śnieżnej białości, w którym jednakże analiza wykazuje tylko 99,4 ± 0,1% HNO_3 . Küster i Münch przypuszczają, że kwas azotowy krysta-



liczny, bezbarwny jest absolutnym; jednakże podczas topnienia już w temperaturze -41° staje się żółtawym, zabarwienie zwiększa się ze wzrostem temperatury i znika po ponownym oziębieniu. Fakt ten zdaje się dowodzić, że absolutny bezbarwny kwas azotowy w miarę topnienia ulega częściowemu rozkładowi na bezwodnik i wodę. A ponieważ bezwodnik azotowy ulatnia się z łatwością a woda pozostaje, więc kwas przestaje być absolutnym. W celu stwierdzenia tej hipotezy przytoczeni chemicy poddali cząstkowej krystalizacji otrzymany 99,4% kwas azotowy, wypełniając nim naczynia zupełnie, t. j. nie zostawiając wolnej przestrzeni, która pochłania wydzielający się bezwodnik azotowy i otrzymali frakcję z zawartością kwasu azotowego = 99,77%. W zetknięciu z suchym powietrzem kwas powyższy obniżył zawartość HNO_3 do 98,67% i w tym stanie bez zmiany w dostępie suchego powietrza mógł być destylowany. Jednocześnie żółte zabarwienie kwasu znika i wobec zawartości 98,67% HNO_3 kwas staje się bezbarwny.

Wszystko to zdaje się dowodzić że: 1) Kwas azotowy 100% (absolutny) istnieje tylko w postaci śnieżno-białych kryształów w temperaturze niższej od -41° C. 2) Kryształy kwasu topniejąc dają ciecz żółtawą czyli roztwór bezwodnika azotowego i wody w kwasie azotowym. 3) Roztwór taki w suchej atmosferze staje się bezbarwnym, tracąc bezwodnik aż do zawartości 98,67% HNO_3 . W tym stanie daje się pędzić bez rozkładu. *J. M.*

(F. Küster i S Münch. Zeitschrift für anorganische Chemie 1905).

Wytwarzanie żółtego wywabu na czerwieni paranitranilinowej.

Na lutowym posiedzeniu Komitetu Chem. w Miluzie referent, H. Schmidt, stwierdził oryginalność danego mu do oceny sposobu wytwarzania żywej żółci wywabowej na czerwieni paranitranilinowej.

Według rzeczonego sposobu, którego autorami są pp. A. Dondain i G. Corhumel, na tkaninie, zabarwionej czerwienią paranitranilinową, drukujemy farbą gumową, która w 1 kg zawiera 200 g octanu ołowiu i 250 g hydrosiarczyny NF z Hoechst; poczem parujemy tkaninę w temp. 100° C. w przeciągu 4 minut i przepuszczamy ją kolejno przez $\frac{1}{2}\%$ -owy wrzący roztwór wapna w przeciągu $\frac{1}{2}$ minuty i przez 1%-owy również wrzący roztwór dwuchromianu sodu. Wreszcie towar zostaje wymydlony. *igb.*

Środek zabezpieczający farby wywabowe od rozkładu.

W przeciwieństwie do innych farb wywabowych, przygotowanych z barwników zasadowych, taniny i podsiarczyny stałego, lecz ulegających szybkiemu rozkładowi, wyróżniają się trwałością niemal bezwzględna wywabów otrzymywanych sposobem znanego kolorysty P. Jeanmaira, który w liście ochronnym ¹⁾ podnosi duże znaczenie użycia aniliny jako środka, doskonałego do rozpuszczenia wszystkich ciał, wchodzących w skład pomienionych wywabów barwnych. Zarówno anilina, jak i inne zasady aromatyczne, powstrzymują nawet gorsze, t. j. mniej trwałe, gatunki podsiarczyny od rozkładu i zabezpieczają wywab raz na zawsze od zepsucia.

Wybitna ta zaleta nowego sposobu niewątpliwie przyczyni się do szerokiego jego rozpowszechnienia w praktyce fabrycznej. *igb.*

¹⁾ List odczytany na posiedzeniu lutowym Komitetu Chem. Towarzystwa przemysłowego w Miluzie.



Sekcja chemiczna.

Posiedzenie Sekcji chemicznej w dniu 11 marca r. b. otwarto odczytaniem protokołu, który przyjęto w całości. Następnie przemawiał p. T. Miłobędzki, asystent politechniki warszawskiej, na temat „O kalibrowaniu i sprawdzaniu naczyń do analizy objętościowej“. Odczyt p. M. jest wydrukowany w „Chemiku Polskim“.

Z kolei na porządku dziennym stał odczyt p. W. Wróblewskiego „Lampa tantalowa“. Prelegent przytoczył historię odkrycia tantalu, jego sposoby otrzymywania i własności chemiczne (por. „Chemik Polski“, № 9); wreszcie przeszedł do zastosowań tantalu, którego cena, jak obecnie nie przenosi 2500 marek za kilogram. Najważniejszym zastosowaniem tego metalu będzie zapewne wyrób nitek do elektrycznych lampek żarowych; lampka tantalowa odznacza się oszczędnością, długotrwałością i piękną światłą. Prelegent zademonstrował palenie się lampek: tantalowej, osmowej i zwykłej żarowej z nitką węglową.

Ze spraw drobnych p. K. Jabłczyński referował wynaleziony przez siebie sposób zamiany krochmalu zwykłego na rozpuszczalny zapomocą nadmanganianu potasu, przyczem do usunięcia powstałego w re-

akcy dwutlenku manganu zastosował kw. szczawowy.

Wybór sekretarza Sekcji zakończył się przyjęciem mandatu przez obecnego Sekretarza na pewien czas jeszcze.

W bardzo interesującym i ożywionem posiedzeniu sekcijnem uczestniczyło osób 42.

W poniedziałek dnia 13 marca na posiedzeniu nadzwyczajnem Sekcji chemicznej o godz. 8-ej wieczorem w dużej sali muzealnej inż. Stanisław Praus, kierownik laboratorium huty żelaznej w Sartańcu, rzucił na ekran wykonane przez siebie zdjęcia fotograficzne ze szlifów surowca, stali, żelaza pudlingowego, żużla i ołowiu. Prelegent pokazał swój poprzeczny krótkim wstępem z metalografii, kładąc nacisk na bardzo słabe w naszym kraju uwzględnienie tej metody badania, która np. w Stanach Zjednoczonych stała się prawie powszechną. Obrazy, rzucane na ekran w powiększeniu 5000 — 25000 razy, prelegent objaśniał, wskazując wyróżniające się pasma grafitu, cementytu lub perlitu na żeberka entektyki fosforowej, na plastry żużla i siarczku manganu. Za bardzo interesujący wykład i niezwykle pokazy zebrani szczerze podziękowali p. Prausowi.

W sprawach naszych.

Gdy się czyta w gazetach niemieckich sprawozdania ze zjazdów, urządzanych przez poszczególne działy wytwórczości krajowej i żal i złość bierze, że u nas absolutnie żadnego podobnego objawu nie widać. Rok rocznie w Niemczech odbywają się wspólne narady gorzelników, fabrykantów nawozów sztucznych, cementarzy, fabrykantów wyrobów ceramicznych i t. d. i t. d.; na tych zjazdach rozbiegane są interesy ogólne, taryfowe, celne, statystyczne, opisywane są nowe wynalazki, przyrządy, za twierdzone są wspólne, obowiązujące wszystkich metody badań; jednym słowem pod obrady podchodzą wszystkie kwestye, interesujące choćby w dalszym nawet stopniu przemysł odpowiedni. Wyraża się przez to chęć łącznego występowania w obronie swego przemysłu, wyciąga się nie jednego z ciasnego zakamarka swych własnych i swej fabryki interesów. Życie wchodzi w swą rolę, zamiast kiśnieć w wegetacji.

Zastanawiający u nas brak podobnej działalności nie wynika z braku potrzeby, bo kraj nasz pod względem przemysłowym nie ustępuje bardziej uprzemysłowionym



krajom Europy Zachodniej, Ameryki i Azji, lecz przeszkodą jest raczej brak kultury społecznej posiadaczy warsztatów pracy.

Na co zjazd, a to po co! Aby inni dowiedzieli się, gdzie kupować materiał surowy lub dokąd wywozić gotowy już wyrób. A nuż oni skorzystałby lepiej mogli z akcyi wspólnej i stać się groźnymi współzawodnikami. I niejeden, tak rozumując, wrogo wystąpi przeciwko wszelkim projektom zrzeszania się. Wzajemna niechęć, podejrliwość i niechęć kupiecka, to grunt, niesprzyjający wcale rozkwitowi dążności kooperacyjnych. Raczej rozplenia się na nim chwast rozbieżności, poczynając od spraw najdrobniejszych, a kończąc na sprawach, nie dotyczących bezpośrednio interesów fabrycznych.

Z koniecznością wspólnego porozumienia się w rzeczach wspólnych dawno już się załatwiły kraje kulturalne, gdzie idee kooperacyjne nie tylko wśród niższych warstw oddźwięk znalazły. To też pełną ręką korzystano z rozwinięcia się tych idei. A u nas? Trzeba otwarcie i szczerze przyznać, że tylko wzajemna pomoc odwrócić zdoła stale i wytrwale postępujący zabór kraju naszego przez przemysł niemiecki. Niedawno wielka fabryka kleju w Królestwie przeszła w ręce syndykatu austriackiego. Obecnie walcownia braci Huldskichynych odstąpiona została hucie Śląskiej; terenami naftonośnymi w Galicyi zawładnęli w znacznej części Niemcy; w roku zeszłym jedna z fabryk chemicznych w bliskości Warszawy złączyła się z niemiecką. Powolny lecz stały proces wchłaniania. Tych właścicieli z Berlina lub z innych dzielnic cesarstwa niemieckiego nie będzie obchodziło dobro kraju, niech on zginie, byleby dochody były.

Wypierają nas, wybierają po jednemu, bo się złączyć nie potrafiliśmy, bo nie rozumiemy korzyści z pracy wspólnej, a tylko widzimy jej stronę maluczką, niewydatną i choćby ujemną. Nie posądzam nikogo o złe chęci: takim każdy jest, jakim go otoczenie urobiło. Przeciwnie nawet i zrozumienie sprawy i dobra wola znalazłyby się, gdyby szczerze zajęto się organizacją zjazdów z poszczególnych działów produkcji. Inicytywę powinno wziąć na siebie Towarzystwo popierania przemysłu i handlu; ma ono szeroki zakres działalności i powinno wyzyskać go należycie. Na jesień zaprojektowano już: zjazd chemików i elektrotechników. O pierwszym jeszcze pomówimy obszerniej w jednym z następnych numerów Chemika. Niechaj one będą początkiem lawiny, pociągającej za sobą nawet najbardziej opornych i zobojętniałych, początkiem zrzeszania się i organizacji.

Wiadomości bieżące.

Hodowla buraków w Anglii. Stein wprowadził w rok zeszłym, podobnie jak i w zaprzyszłym, hodowlę buraków cukrowych w Anglii i doszedł do bardzo zadawalających rezultatów.

Nowa cukrownia powstaje przy stacyi Minkowice kolei Nadwiślańskiej. Towarzystwo udziałowe, na czele którego stoją pp. Stanisław Boduszynski, Józef Drecki i Jakób Kipman, kupiło w lutym r. b. z dóbr Krępiec odpowiednią przestrzeń ziemi z dobrą i obfitą wodą. Kapitał towarzystwa, 600 000 rb. podzielono na 1000 rublowo udziały. Zapisy do współudziału przyjmuje oddział lubelski banku handlowego Łódzkiego. Pierwsze zebranie uczestników „cukrowni Krępiec“ ma się odbyć w kwietniu r. b.

Walcownia rur w Sosnowcu, należąca w przeważnej części do braci Huldskichynych, przechodzi na własność tow. akc. „Oberschlesische Eisenwerke“.

Politechnika w Zurychu obchodzić będzie w lecie r. b. 50 letni jubileusz swego założenia.

Przywóz nafty galicyjskiej do Królestwa Polskiego. Z powodu zamieszek w Baku i podniesienia się na skutek tego cen nafty w Warszawie, a nawet chwilowego braku jej, znaczniejsi kupcy naftowi w Warszawie podali do rządu prośbę o zniesienie tymczasowe cła na naftę galicyjską aż do chwili powrotu do stosunków normalnych.

Pinatypia, nowy sposób przygotowywania barwnych odbitek fotograficznych, jest odwróceniem metody Sangera-Sheperda, we-



dług której chromowaną żelatynę oświetla się pod negatywem, wymywa i pograża w roztworze barwnika anilinowego. Farbuje się tylko powierzchnie nieoświetlone żelatyny, gdy oświetlone czyli zahartowane nie przyjmują barwnika. Drukując tak zabarwionym pozytywem otrzymuje się białe obrazy na tle kolorowym. Pinatypia zmienia o tyle metodę powyższą, że chromowaną żelatynę oświetla pod diapozytywem i postępuje następnie, jak wyżej. Osiąga przez to barwne obrazy na białym tle i umożliwia drukowanie trzema kolorami, przyczem barwniki zlewają się z sobą, a nie jak w obecnym druku trójbarwnym nakładają się na siebie, przyczem górna warstwa zawsze dominuje.

Drukowanie odbywa się na papierze uprzednio zmoczonym w wodzie; papier pozostawiać ma na kliszy przez 10—15 minut, zanim się go ściągnie. Obraz wypadnie bardzo czysty, delikatny i mocny w kolorze. Przed zrobieniem nowej odbitki,

żelatynę każdorazowo kładzie się na 5 minut do roztworu barwnika. Klisze żelatynowe można wysuszyć i przechowywać. (Photogr. Mitth. 1905, 42, str. 65).

Francusko-rosyjski traktat handlowy został wymówiony. Sfery przemysłowe niemieckie cieszą się z tego faktu i obiecują sobie wiele korzyści. Francuski przemysł, mianowicie: perfumeryjny, cukierniczy, konfekcyjny i t. p., korzystał na zasadzie obecnej taryfy celnej ze znacznych ustępstw, (które zresztą dotyczyły również towarów niemieckich) i pracował w znacznej części na wywóz. Teraz domagać się on będzie dla siebie jeszcze większych ulg, które z racy niedawno zawartej umowy przypadną również w udziale przemysłowi niemieckiemu. Nowy traktat francusko-rosyjski dopełni poniekąd umowę niemiecko-rosyjską i obniży w niej prawdopodobnie wiele jeszcze stawek celnych. Niemcy cieszą się.

ZAPYTANIA.

1. Czy metoda Stutzerza oznaczania w paszy zawartości strawnych ciał białkowych ma znaczenie praktyczne i jeżeli tak, to czy niema możliwości zastąpić naturalny sok żołądkowy i trzustkowy przez odpowiednie mieszaniny i mianowicie jakie?

2. Czy oznaczenie węglowodanów w celach praktycznych może się ograniczać na wyliczeniu (potrącając od 100—wodę, popiół, tłuszcze, proteiny), czy też jest jaka metoda oznaczania ogólnej ilości węglowodanów (może przez fermentację)?

3. Jaki jest najlepszy odczynnik na chlorek cynku, aby się przekonać, jak głęboko podkłady są nim nasyczone? Czy chlorek cynku nie wymywa się z czasem z podkładów?

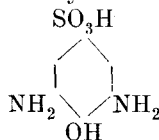
SPRÓSTOWANIA.

Na str. 198 w wierszu 14 od g. dwukrotnie jest 0,003, powinno być „0,03“.

Na str. 204 w wierszu 15 od g. jest cm^3 a $\left(\frac{2}{1000}\right)$, powinno być „centymetra sześciennego $\left(\frac{l}{1000}\right)$ “.

W № 9 na str. 166 w wierszu 20 od góry zamiast 3000 *kg* ma być 300 *kg*.

W № 10 na str. 187 w patencie „Wytwarzanie barwnika disazowego“ wzór powinien mieć postać:



TREŚĆ: O kalibrowaniu i sprawdzaniu naczyń do analizy objętościowej, p. Tadeusza Miłobędzkiego. — Przygotowanie krochmalu rozpuszczalnego, p. K. Jabłczyńskiego. — Racyonalna klasyfikacja piasku i żwiru (dok.), p. Br. Pawlewskiego. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Sekcja chemiczna. — W sprawach nasyżych. — Wiadomości bieżące — Zapytania. — Sprostowania.

Wydawca **J. Leski**

Redaktor **Br. Znatowicz**

Допечатано в Петербурге. Впервые 9 Марта 1905 г.

Druk Rubieżeńskiego i Wrotnowskiego



Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej