

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 42.

18 (5) października 1905 r.

Rok V

O stałych włośkowatych soli stopionych i roztworów.

Na podstawie wyników badań własnych,

napisał dr. Zygmunt Motylewski.

Wstęp.

Dział włośkowatości opracowywało początkowo, jak wiadomo, wielu genialnych matematyków i fizyków. Do teorii Laplacea, Gaussa i Poissona dodały nowsze czasy teorię van der Waalsa. Nieco później zajmowało się też i wielu fizyków ze strony fizycznej zjawiskami włośkowatości, badaniem ich teorii, ulepszeniem ich metod badania i t. p. Wspomnę tu tylko prace Gay-Lussaca, Brunnera, Desainsa, Bédego, Simona, Frankenheima i wielu innych. W wydoskonaleniu jednakże metod zasługują na szczególniejszą uwagę Wilhelmy, Volkmann, a przede wszystkim Quincke. Quincke i Volkmann zbadali pierwsi między innymi źródła błędów, którym podlega najczęściej używana metoda mierzenia włośkowatości z wysokości słupka cieczy, podczas gdy Wilhelmy oznaczał stałe włośkowatości podług metody, polegającej na tem, że oznaczał ciężar potrzebny do rozerwania płyt szklanych lub metalowych o różnych powierzchniach płynnych. Quincke zbadał też metodę (którą się też przedtem zajmował Hagen), do oznaczania stałych włośkowatych z ciężaru kropeł, zajmował się nią na większą skalę, zastosowując ją do chemii.

Nas zajmują tu przede wszystkim wnioski, osiągnięte na polu włośkowatości dla nauki chemii; muszę jednakże zaznaczyć, że dział włośkowatości, chociaż jest tak dla chemika ważnym, był mało dotychczas opracowany. Pomijając bowiem dawniejsze prace mamy do zanotowania zaledwie, w pierwszym rzędzie prace Quinckego, R. Schiffa, J. Traubego, Eötvösa, jakoteż Ramsaya i Schieldsa.

Quincke zajmował się głównie badaniem dwu stałych włośkowatych:

1) Stałą a^2 , oznaczając ją jako przyczepność właściwą, która jest iloczynem v . h., t. j. promienia rurki i słupka wzniesionej cieczy, a więc miarą wzniesionej objętości cieczy.



2) Stałą $\alpha = \frac{v \cdot h \cdot s}{2}$, gdzie s , oznacza nam ciężar właściwy cieczy.

Stałe te oznaczył Quincke w pierw szczególnie dla wodnych roztworów soli. W ten sposób wykrył on, że stała α^2 dla wody, zawsze prawie i to w stosunku procentowej zawartości soli zostaje obniżona, podczas gdy stała α przez roztwór soli w przybliżeniu proporcjonalnie zostaje zwiększona.

Późniejsze prace Quinckego, polegają na badaniu stałych włoskowatych stopionych soli, w których oznaczał stałą z kształtu kropeł, jakoteż ich ciężarów. W tym celu ¹⁾ oznaczał on ciężar kropeł, spadających z drutów odpowiednich metali, których końce topił w płomieniu dmuchawki lub też wlewał stopione substancje na pokład poziomy, do którego ciała te nie przyklepiały się. W tym ostatnim przypadku substancje tworzyły krople, zatrzymujące i po ostygnięciu kształt, które płynne miały w chwili stygnięcia. Kształt tych kropeł był zależny od napięcia powierzchni w temperaturze topienia, a odcinek od wypukłości kropli do przekroju, w którym kropla posiadała największą średnicę, wykazywał w wielkich kroplach natychmiast stałą α^2 . Dla stałej α^2 , Quincke utrzymuje, że ta, wyrażona w milimetrach kwadratowych, daje się przedstawić dla wszystkich przez niego badanych ciał, jako pojedyncza wielokrotność liczby 4,3, z małymi niedokładnościami w granicach błędów, niedających się uniknąć przy samej obserwacji. Przyczepność właściwą wody, w 0° Quincke znalazł $17,58 = 4 \cdot 4,3 + 0,38$. Odpowiednie wartości mają platyna, złoto, srebro, kadm, cyna, miedź. Przyczepność właściwą rtęci Quincke podaje, jako $8,65 = 2 \cdot 4,3$. Prawie te same wartości wykazuje ołów, bizmut i antymon; 3 razy większą przyczepność właściwą ma cyna i prawdopodobnie żelazo i pallad. (Dla cyny $\alpha^2 = 25,41$, dla palladu 25,26). Dla sodu Quincke wykrył wartość 6 razy większą, niż dla rtęci, mianowicie 52,97.

Dla stopionych połączeń chemicznych Quicke podał następujące prawo: „Ciała o podobnym składzie chemicznym, stopione, mają tę samą przyczepność właściwą w temperaturze leżącej możliwie blisko punktu topliwości“. Węglań i siarczany (prawdopodobnie i fosforany) mają w stopionym stanie tę samą przyczepność właściwą co woda. Azotany, chlorki, cukry i tłuszcze tę samą co rtęć, podczas gdy bromki i jodki metali, selen, brom, siarka i fosfor, posiadają tylko przyczepność właściwą o połowę mniejszą od rtęci. Z tych badań wynika, że Quincke skłania się do twierdzenia, że dla wszystkich czystych ciał badanych w punkcie topliwości przyczepność właściwa daje się w ten system podporządkować.

Badania R. Schiffa mniej nas tu zajmują. Schiff ²⁾ oznaczał (dla wrzących płynów) w rurkach włoskowatych zgiętych w kształt litery U, stałą α , podzieloną przez ciężar cząsteczkowy, t. j. liczbę cząsteczek, podniesionych zapomocą rurki włoskowatej. W ten sposób znalazł on, że stała ta jest złożona

¹⁾ Pogg. Annal. 134, 356. 135, 634. 138, 141. Tom 223, 47.

²⁾ Liebigs Annal.,



z sumy pewnych współczynników atomowych, które znowu między sobą są w prostym stosunku. Prócz tego Schiff oznaczył stałą w zwykłej temperaturze dla znacznej ilości ciał; tym sposobem mógł on obliczyć współczynnik temperatury stałych włoskowatych i znalazł, że zmiana stałej włoskowatości pod wpływem temperatury daje się określić linią bardzo zbliżoną do prostej. Ponieważ stała włoskowatości w temperaturze krytycznej = 0, więc możemy graficznie temperaturę krytyczną w wielkim przybliżeniu oznaczyć.

J. Traube badał przeważnie liczne wolne roztwory soli, jakoteż ciał organicznych ¹⁾, tak metodą mierzenia wysokości słupka cieczy, jakoteż mierzeniem ciężaru kropeł ²⁾. Szczególniej zasłużył się Traube wydoskonaleniem i ulepszeniem tej ostatniej metody. Traube tworzy krople w większych okrągłych powierzchniach o średnicy 5—6 mm i wykazuje, że tak otrzymuje się pojedyncze, jednostajne krople. Ilość kropeł, powstałych z powolnego ściekania pewnej objętości płynu, oznacza on stalagmometrem; ta ilość kropeł jest odwrotnie proporcjonalna do objętości kropli, a objętości kropli są, z zachowaniem w doświadczeniu pewnych warunków—wprost proporcjonalne do wysokości w rurkach włoskowatych do t. zw. stałej a^2 , zaś ciężary kropeł tem samem proporcjonalne do stałej α . Tak więc Traube wykazuje, że metoda kropłowa dokładnie przeprowadzona, doprowadza zarówno, jak i metoda mierzenia wysokości do dobrych wyników. Z licznych wyników prac Traubego zasługują tu na wzmiankę jeszcze następujące:

Traube udowodnił, że wiele ciał, szczególnie elektrolity, t. j. sole i t. p., dodane do znacznej ilości wody obniżają stosunkowo bardzo mało wysokość słupka cieczy i objętość kropli, podczas gdy wiele ciał organicznych, dodanych do wody w minimalnych ilościach powoduje jeszcze bardzo znaczną zniżkę wysokości słupka cieczy. Zależnie od tego, Traube wspomina o ciałach włoskowato-czynnych i nieczynnych i wykazuje w jaki sposób możemy małe ilości włoskowato-czynnych ciał obok wielkiej ilości nieczynnych, z tych różnic zachowania się, co do włoskowatości oznaczyć. Z tego wysuwa się wielkie znaczenie stałych włoskowatych dla chemii analitycznej, na które dotychczas tak mało zwrócono uwagi. Dalej Traube wykazuje, że w rozcieńczonych wodnych roztworach ciał organicznych, dla zniżek wysokości słupka cieczy, które otrzymujemy z równych równoważników gramowych (t. j. przyczepności cząsteczkowej) istnieją całkiem proste prawa. I tak dla ciał szeregów homologicznych (kwasów tłuszczowych, alkoholu i t. d.) owe przyczepności cząsteczkowe są w stosunku, jak $1 : 3 : 3^2 : 3^3 : \dots 3^n$; to znaczy: np. 1 cząsteczka alkoholu amylogo, rozpuszczona w wodzie powoduje tę samą zniżkę wysokości w rurce włoskowatej, co 3 cząst. alkoholu butylogo, 9 cząsteczek alkoholu propylogo, 27 cząst. alkoholu etylogo, a 81 cząst. alkoholu metylogo ¹⁾. Wobec tego możemy wykryć małe ilości alkoholu amylogo obok alkoholu

¹⁾ Annal. d. Chem. 265, 27.
d. Chem. Tom 265, 27.

²⁾ Journal f. prakt. Chemie 34.

³⁾ Annal.



etylowego w wodzie i na tem polega metoda Traubego do oznaczania nie dogonu. W końcu zajmował się on jeszcze oznaczeniem stałych właskowatych stopionych soli ¹⁾ podług metody kropłowej, głównie w celu badania wyników Quinckego, jakoteż w tym celu, aby badania te uzupełnić. Do rezultatów prac Traubego, do których się też i moje własne przyczyniają, powrócę w części doświadczalnej niniejszej rozprawki.

Tu chciałbym natomiast wspomnieć jeszcze o badaniach Eötvösa, Ramsaya i Schieldsa.

Eötvös ²⁾ podał równanie następujące:

$$\alpha v^{\frac{2}{3}} = k(T - T_0),$$

w którym α oznacza napięcie powierzchni cieczy, v —jej objętość cząsteczkową (ciężar cząst. \times objętość właściwa, t. j. przestrzeń, jaką zajmuje jedna cząsteczka płynu), T_0 —temperaturę zbliżoną do krytycznej, a k stałą niezależną od natury cieczy. Równaniu temu nadał Ramsay i Schields nieco odmienną formę, a mianowicie:

$$\alpha v^{\frac{2}{3}} = k(\tau - d),$$

w którym τ oznacza stopnie ciepła liczone odwrotnie od temperatury krytycznej, a d małą poprawkę, którą prawie zawsze jako 6 wstawiamy. Przedstawmy sobie mol odpowiedniej cieczy w postaci kuli, to promień jej równa się $\sqrt[3]{\frac{v}{4\pi}}$, a jej powierzchnia proporcjonalna do $v^{\frac{2}{3}}$, a więc $\alpha v^{\frac{2}{3}}$ jest wielkością proporcjonalną do cząsteczkowej energii powierzchni. Powyżej przytoczone równania wyrażają nam poprostu, że współczynnik temperatury k wynosi według Eötvösa 2,27, według Ramsaya 2,12. Prawo Eötvösa możemy wyrazić następująco:

„Praca zużyta na utworzenie powierzchni kulistego molu jakiejś cieczy, zmienia się ze zmianą temperatury dla wszystkich płynów w jednakowy sposób“. Następujące ciecze badane przez Ramsaya dają wartość leżącą blisko 2,12 dla współczynnika temperatury napięcia cząsteczkowego:

	k		k
Benzol.	2,17	Benzaldehyd.	2,16
Chlorek benzolu.	2,08	Anilina	2,05
Czterochlorek węgla	2,11	Pirydyna	2,23
Eter etylowy.	2,17	Trójchlorek fosforu.	2,10
Dwusiarczek węgla.	2,02		

Podobne wartości daje znaczny szereg badanych estrów i innych połączeń ³⁾.

Anormalne wartości z k dają alkohole (1,0—1,6), kwasy organiczne (0,8—1,6), aceton (1,8), nityl propionowy (1,5), nitroetan (1,7), woda (0,9—1,2). W tych przypadkach dotyczy to płynów asocjowanych, tak że owa stała

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 3070. ²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 433; (1893). ³⁾ Ramsay i Schields. Zeitschr. f. phys. Chem. **15**, 98 (1894).



Eötvösa, Ramsaya i Schieldsa pozwala nam odróżniać płyny asocjowane od nieasocjowanych.

Część doświadczalna.

Rozdział I.

Stałe włoskowate połączeń stopionych.

Przeciw metodzie Quincego, służącej do oznaczania stałych włoskowatych, I. Traube podniósł pewne zarzuty, które były zresztą uzasadnionemi. On sam, chcąc zbadać stałe włoskowate stopionych soli, ujrzał się zmuszonym oznaczyć ciężary kropeł znaczniejszej ilości soli potasowych i sodowych. Metoda jego była w każdym razie o tyle ulepszona, że wyniki jego prac budziły więcej zaufania, niż rezultaty Quincego. Używał on mianowicie naczyń w kształcie tygli tem się odznaczających, że gładka okrągła powierzchnia, z której kropla się odrywa, pozostaje zawsze niezmieniona i jest tak dobrana, że zwilżenie jej jest zupełne, bez wznoszenia się cieczy na jej boczne brzegi ¹⁾. Krople powstają na całej dolnej powierzchni tygla, zaopatrzonej w środku otworem. Ciała, niszczące platynę, a tem samem ulegające rozkładowi, topi się w tyglu porcelanowym o zupełnie podobnej do poprzedniego formie. Powierzchnia, z której krople spadały, wynosiła dla tygla platynowego 9,5 mm² (oznaczonego później jako № I), dla tygla zaś porcelanowego (oznaczonego później jako № V) 4 mm². Łatwiej topliwe ciała topiono w tych tyglach przy pomocy palnika Bunsena, trudniej zaś topliwe przy pomocy palnika dmuchawki gazowej, zwracając jednak na to uwagę, aby płomień możliwie mało dotykał kropli soli stopionej. Tylko w razie bardzo trudno topliwych ciał musiano tu uczynić wyjątek, aby otrzymać zupełnie czyste krople, nie zawierające częściowo skrzeplej substancji, co spowodowałyby zbyt znaczne różnice w ciężarach kropeł. Podczas każdorazowego doświadczenia pomijano w znaczniejszej ilości odrywające się krople początkowe, a brano do ważenia odrywające się później (szczególnie w ciałach łatwo topliwych), bacząc jednakowo pilnie na ich zupełną czystość i na dokładne zwilżenie powierzchni tygla, z której krople spadały. Do ważenia dostawała się zawsze prawie znaczniejsza ilość kropeł, chronionych przedtem przed wilgocią w eksykatorze. Prof. Traube zbadał w ten sposób większą ilość soli potasowych i sodowych i doszedł do następujących zajmujących wyników:

1) Z wyjątkiem soli organicznych ²⁾ z małemi stałemi włoskowatości, leżą stałe T:

dla jednozasadowych soli potasowych między	112—117
dla dwuzasadowych soli w granicach między	123—161
dla trój- i wielozasadowych soli między	189—325.

Stała włoskowatości T względem α jest wobec tego zależna w wysokim stopniu od zasadowości kwasów. Wzrasta ona z liczbą równoważników pota-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3076. 2) W szeregu soli kwasów tłuszczowych zmniejsza się stała włoskowata w miarę wzrostu zawartości węgla bardzo szybko.



su lub sodu, zawartego w cząsteczce; mimo to jednak daje się zauważyć wielki wpływ natury grupy kwasowej.

2) Stała włoskowata T rośnie od potasu do sodu. Różnica $T_{na} - T_k$ rośnie z liczbą równoważników metali. Dla soli jednozasadowych leży ona w granicach 7—20, dla wielozasadowych między 18—94.

3) W wielkości stałej włoskowatej T i różnicach $T_{na} - T_k$, mamy dlatego dwie różne metody do odróżniania kwasów jednozasadowych od dwuzasadowych. Czy jednak możemy w każdym przypadku stanowczo odróżniać kwasy trójzasadowe od czterozasadowych, trudno na razie rozstrzygnąć, gdyż nieraz prawdopodobnie wpływ natury kwasów zasłania nam wpływ zasadowości.

Fluorek potasowy i sodowy ma wzór K_2F_2 i Na_2F_2 , metafosforan potasowy i sodowy— $K_2F_2O_6$ oraz $Na_2P_2O_6$. Podobnie też i metaarsenian potasowy ma wzór $K_2As_2O_6$. Przyjęcie tych dwucząsteczkowych wzorów było też i przez innych badaczy uzasadnione ¹⁾.

4) Oznaczenie stałych włoskowatych w punkcie topl. daje nam pierwszą metodę, pozwalającą wysnuwać wnioski o ciężarze cząsteczkowym ciał płynnych, należących do pewnej grupy.

W czasie moich studyów w Berlinie prof. Traube polecił mi otrzymanie pewnej liczby dalszych soli potasowych i sodowych i zbadanie, czy wykryte przez niego prawidła sprawdzają się też i na innych solach. Podjąłem się tego zadania i otrzymałem następujące sole potasowe i sodowe.

Bromian sodowy $NaBrO_3$ został otrzymany przez działanie chloru na gorący roztwór mieszaniny bromku i wodorotlenku sodowego. Otrzymane w ten sposób połączenie było wolne od chloru. Sól ta topi się łatwo, nieco się rozkładając i daje czyste przydatne krople. Analiza tych kropeł wykazała, że zawierają 97,98% bromianu sodowego.

Jodan sodowy $NaJO_3$ został otrzymany przez rozpuszczenie jodu w wodorotlenku sodowym, jako białe, delikatne igielki. Sól ta łatwo się topi, częściowo się rozkładając. Analiza kropeł wykazała, że zawierają one 35,28% jodanu sodowego. Wobec tego wyniki z tą solą otrzymane są niepewne.

Metaboran potasowy $K_2B_2O_4$ otrzymano, topiąc przez dłuższy czas równoważne ilości dokładnie odważonego, odwodnionego kwasu borowego (HBO_2 masy szklistej) z węglanem potasowym w nakrytym tyglu platynowym. Ponieważ soli tej nie można z wody krystalizować, więc nie można mieć zupełnej pewności co do jej czystości. Połączenie to topi się trudno i daje czyste, bardzo dobre krople.

Metaboran sodowy $Na_2B_2O_4$ otrzymano w podobny sposób, jak odpowiednią sól potasową i krystalizowano dwa razy w eksykatorze z rozrzedzonym powietrzem. Bezbarwne, słupkowate kryształy, które osuszono w 150° w naczynku do ważenia.

Pyroboran potasowy $K_2B_4O_7$, czyli boraks potasowy; roztwór

¹⁾ Porównaj między innymi Z. Walden. Z. p. phys. Chemie **2**, 58, n. f. 1888.



węglanu potasowego zobojętniono na gorąco kwasem borowym, następnie dodano roztworu wodorotlenku potasowego, aż do reakcji alkalicznej i odparowano, aż do krystalizacji. Ze stężonego ługu wydziela się pyroboran potasowy w postaci graniastosłupów bezbarwnych, które jeszcze raz z wody przekrystalizowano i osuszano w 180°. Sól ta topi się dość łatwo, krople są czyste, lecz zawierają drobne bańki powietrza, skutkiem czego wyniki otrzymane były dość wątpliwe.

Fluorek baro-sodowy i baro-potasowy NaBF_4 i KBF_4 otrzymano przez zmieszanie równoważnych części zakwaszonych kwasem fluorowodorowym, fluorków alkaliów, z gorącym roztworem ługu sodowego. Sole te topią się mało się rozkładając.

Fluorek krzemopotasowy K_2SiF_6 . W celu otrzymania tego połączenia nalano na czysty bezwodnik kwasu krzemowego kwas fluorowodorowy, szybko odfiltrowano, do przesączu dodano octanu potasowego i osad przemyto wodą. Połączenie to topi się dosyć łatwo, lecz rozkłada się tak, że otrzymane wartości były zanadto znacznymi błędami obciążone.

Tytanian potasowy i sodowy K_2TiO_3 i Na_2TiO_3 . Obie te sole otrzymano z czystego kwasu tytanowego (TiO_2), zamieniając tenże zapomocą rozpuszczenia w stężonym kwasie siarkowym i dodania węglanu potasowego, w pierw na wodorotlenek tytanowy $\text{Ti}(\text{OH})_4$, który następnie rozpuszczono w wodorotlenku potasowym, albo też sodowym. Obie sole krystalizowano 2–3 razy w rozrzedzonym powietrzu, poczem w 180° w zamkniętym naczyniu osuszono. Sól potasowa, zawierająca wodę krystalizacyjną, przedstawiała niewyraźne pryzmaty higroskopijne, sodowa zaś — blaszki.

Fluorek tytanowo-potasowy K_2TiF_6 . Obliczone ilości kwasu tytanowego i węglanu potasowego stopiono w tyglu platynowym, na sproszkowany stop działano kwasem fluorowodorowym i powstałe połączenie (K_2SiF_6) krystalizowano z wody gorącej. Podczas topienia sól ta rozkłada się.

Ołowian potasowy i sodowy K_2PbO_3 i Na_2PbO_3 otrzymano przez rozpuszczenie nadtlenu ołowiowego (PbO_2) w mocnym ługu potasowym lub sodowym. Wydajność co do ilości czystych soli jest bardzo mała. Sole te są łatwo topliwe, lecz niszczą silnie naczynia tak platynowe, jakoteż i porcelanowe (szczególniej sól sodowa).

Cyanian sodowy został otrzymany z melamu¹⁾, który powstaje przez ogrzanie siarkocyanku amonowego ($\text{NH}_4\text{.CNS}$). Czysty melam dodawano do stopionego wodorotlenku sodowego, aż do reakcji obojętnej i stop krystalizowano z wody, dodawszy do niej nieco alkoholu. Sól ta jest łatwo topliwa i daje dobre krople bezbarwne.

Wanadany. Do otrzymania wanadanów alkaliów używano czystego kwasu wanadowego (V_2O_5), który otrzymano z kwasu surowego wolnego od kwasu wolframowego.

1) Annal. d. Chem. 179, 118.



Pyrowanadan sodowy $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ otrzymano przez stopienie 1 cz. wag. kwasu wanadowego z 12 cz. wag. czystego suchego węglanu sodowego; stop przekrystalizowano. Wanadan ten przedstawia bezbarwne blaszki.

Metawanadan sodowy $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_6$ otrzymano przez wpuszczenie bezwodnika węglowego do stężonego roztworu pyrowanadanu sodowego. Po krystalizacji ciało przedstawia bezbarwne kryształy, które odwodniono w 100° .

$\text{Na}_4\text{V}_4\text{O}_{13}$ otrzymano, podług Carnellyego ¹⁾, przez stopienie 3 cz. wag. węglanu sodowego z 2 cz. wag. kwasu wanadowego i przez przekrystalizowanie stopu z wody w rozrzedzonym powietrzu. Wszystkie te trzy sole topią się łatwo i dają dobre czyste krople.

Trójwanadan potasowy $\text{K}_2\text{V}_2\text{O}_6$. Aby sól tę otrzymać rozpuszczono kwas wanadowy w ługu potażowym i gotując bez przerwy, dodawano tak długo kwas octowy, dopóki nie wystąpiło trwałe zabarwienie żółte. Po oziębieniu wydziela się trójwanadan w dużych złocistych kryształach, kształtu blaszek. Połączenie to topi się łatwo, zakrzepłe krople są brunatno zabarwione, a połączenie częściowo rozłożone, gdyż sproszkowane krople są częściowo w gorącej wodzie nierozpuszczalne. (Pozostałość jest V_2O_5). Skutkiem tego wartości, otrzymane z ciężarów kropeł, zdają się być wątpliwe.

Cyrkoniany i cyniany alkaliów nie dały się w żaden sposób na dmuchawce stopić. Podobnie też i bardziej złożone tytaniany, jak K_2TiO_3 , $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_3$, $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20}$. Cynkany okazały się za mało trwałe. Siarczan potasowy topi się w tyglu platynowym w wysokiej temperaturze, pozostawiając częściowo siarczek potasowy.

Samo przez się rozumie się, że podczas topienia w wyższej temperaturze niektórych soli skutkiem zetknięcia się kropeł z płomieniem, następował nieznaczny rozkład soli, czego się wreszcie nie dało uniknąć. Wyniki moich badań uzupełniających wstawiłem do poniżej podanej tablicy badań Traubego. Wartości przeze mnie uzyskane są oznaczone *.

W rubryce pod A znajdujemy ciężar jednej kropli, wyrażony w miligramach, obliczony z większej ilości kropeł. M oznacza nam wartość średnią z tychże liczb, liczby rzymskie I—V oznaczają tygle, do których się spostrzeżenia odnoszą; pod T znajduje się z M obliczona wielkość kropeł, odnosząca się do kropeł wody, której ciężar przyjęto w $0^\circ = 100 \text{ mg}$. Ilość T obliczono według proporcji:

$$T : M = 100 : W.$$

W oznacza tu średni ciężar kropeł wody o 0° z odpowiedniego tygla. Wstawiając stałą napięcia powierzchni wody w 0° , $\alpha = 7,6$, to między α a T zachodzi prosty stosunek $\alpha = \frac{7,6 \cdot T}{100}$. Stąd łatwo możemy obliczyć z wartości T stałą α .

¹⁾ Annal. d. Chemie 166, 159.



Ciężar jednej kropli wody w 0° znaleziono:

Dla tygla	I	tygla platynowe	128, 128, 128,	średnio	128	mg
" "	II		134, 134, 135, 133,		134	"
" "	III ¹⁾	tygla porcelanowe	57,7, 58,2, 57,8, 59,2, 58,3,		58,6	"
" "	IV		40,0, 38,1, 35,0, 41,0, 36,1, 37,5,		37,9	"
" "	V		66,8, 69,0, 67,8, 66,7.		67,5	"

Wzór połączenia	Tygiel	A	M	T
KCl	I	170, 167, 169, 168	168,5	132
KBr	I	157, 158, 154, 154	155,7	122
KJ	I	140, 144, 146, 142	143,0	112
KNO ₃	I	183, 179, 185, 180, 186	182,6	143
KNO ₂	I	195, 190, 194, 195, 192, 191	192,8	144
KClO ₃	I	154, 152, 156, 158	155,0	116
KBrO ₃	I	165, 169, 169, 169	167,4	125
* KBF ₄	I	135, 134, 144, 142	138,7	103
KCN	II	167, 178, 176, 173	173,4	129
KCNO ²⁾	I	211, 207, 215, 213, 207	210,6	157
KCNS	II	183, 188, 184, 191	186,5	139
KCNSe	III	25, 25, 30, 29	27,2	46
H.CO ₂ K (mrwkan)	II	128, 127, 120, 127	125,5	94
CH ₃ .CO ₂ K (octan)	II	67, 70, 75, 77	72,2	54
"	III	33, 34, 35, 34	34,0	58
* K ₂ B ₂ O ₄	I	188, 191, 178, 180, 184, 190, 182, 188	184,5	138
K ₂ CrO ₄	II	228, 236, 242, 246	238	178
K ₂ Cr ₂ O ₇	II	240, 242, 233, 232, 244, 235, 235	236,9	175
K ₂ Cr ₃ O ₁₀	II	229, 236, 223, 236	231,0	172
* K ₂ PbO ₃	V	124, 132, 120, 127	125,4	189
K ₂ TiO ₃	I	260, 256	258,0	192
K ₂ SiO ₃	II	225	225,0	168
K ₂ CO ₃	II	295, 292, 295, 294, 297	294,6	220
K ₂ MO ₄	II	262, 271, 265, 266	266	198
K ₂ WO ₄	II	229, 226, 228	227,7	170
K ₂ P ₂ O ₆ (m)	II	249, 245, 247, 246	246,7	184
K ₂ As ₂ O ₆ (m)	II	265, 267, 265, 263	265,0	198
* K ₂ V ₆ O ₁₆	I	238, 221, 221	226,6	168
K ₂ F ₂	II	300, 313, 315	309,5	231
K ₄ P ₂ O ₇	II	249, 253, 255, 248, 246, 257	251,3	187

(C. d. n.)

1) Aby w tyglu III-V kropla wody nie wznosiła się po bocznym brzegu, potrzeba było nasmarować bardzo ostrożnie brzeg wazeliną. 2) Ja znalazłem następujące wartości dla tej soli 208, 203, 212; M=208,2, T=155.



Zastosowanie barwników smołowych w różnych dziedzinach farbierstwa i drukarstwa.

Niezliczona ilość barwników smołowych, wynik nieustających badań całej armii chemików, zniewała do przyjrzenia się: które z grup rzeczonych barwników wytrzymały próbę ogniową praktyki farbiarskiej i drukarskiej? Odpowiedź na pytanie to, które jak miemam powinno zainteresować czytelnika, stojącego nawet zdala od praktyki kolorystycznej, zawarta jest w przeglądzie obszernym dokonany przez doktora K. Reiberta ¹⁾, od którego też zapożyczamy poniższe ustępy ciekawsze. W nich zobrazowane zostały zastosowania najważniejszych grup barwników smołowych na włóknie bawełnianem, wełnianem i jedwabnem.

I.

B a w e ł n a.

Zdawałoby się, że pod wpływem nowych grup barwników takich, jak bezpośrednie i siarkowe, tracą na znaczeniu barwniki zasadowe, te najdawniejsze farby anilino-we; rzeczywistość wszakże rozwiązała to mniemanie. Jak często się zdarza w handlu, przez powstanie nowego produktu, powołanego do współzawodnictwa, raczej się wzmacza popyt na dawny, tak się stało z grupą barwników zasadowych. Pomimo utrudnionego ich stosowania, wymagającego zapraw dla utrwalenia na włóknie bawełnianem, konsumpcya rzeczonych barwników wciąż rośnie, a mianowicie z powodu, że barwniki bezpośrednie, zwłaszcza siarkowe, grając same przez się rolę zapraw względem barwników zasadowych, nie posiadają dostatecznej żywości; dopiero barwniki zasadowe służą do pokrywania, do upiększenia odcieni.

Ze względu na tę niepomierną żywość i czystość koloru barwniki zasadowe są używane po dziś dzień w ilościach znacznych same przez się t. j. bez innego współudziału na zaprawie taninowo-antymonowej, dodającej im takiej trwałości nawet w odcieniach ciemnych, jakiej zapomocą barwników solnych (bezpośrednich) nie można uzyskać. To też dla pewnych artykułów, gdzie trwałość taka jest konieczną, np. dla nici fantazyjnych i t. p., głównie zaś dla uzyskania barw wytrzymałych i żywych jednocześnie na przędzy merceryzowanej, owe barwniki zasadowe nie są do zastąpienia.

Stały się one również niedzownemi w drukarstwie tkanin, zdobywszy tam obszernie pole zastosowania w różnych artykułach najgłówniejszych, wykonanych bądź zapomocą druku wprost przy współudziale taniny, bądź uprzedniego drukowania rezerwy (ochrony) alkalicznej na zaprawie taninowej i następnego farbowania rzeczonymi barwnikami zasadowymi; bądź też drukując niemi w postaci rezerw pod czerń anilinową. A skala barw i odcieni, którą one wydają jest ogromna. Na nią się składają między innymi następujące barwniki, będące w ciągłym użyciu: fuksyna, safranina, auramina, tioflawina; zielenie: brylantowa i malachitowa; fiolety: metylowy, krystaliczny i heliotrop taninowy; błękity: metylenowy, nowometylenowy, wiktoryi, nowy, indoinowy; naftoindon czyli dwuazynowy; róże świetlne: rodminy 6 G, 5 G, 4, G i irizo amina; fosfina, reonina, chryzoidyna, brunat Bismarka, szkarłat indulinowy, błękity nocny, turkusowy, setocyanina; błękity: nilowy, krezyłowy; indazyna, indon metylowy, błękit toluenyłowy i t. p.

Bez porównania mniejsze znaczenie mają powyższe barwniki dla farbierstwa luźnej bawełny, tkanin bawełnianych i dla farbowania aparatów; aczkolwiek stosują je tutaj, jeśli chodzi o specjalnie żywe odcienie.

W pomienionej gałęzi farbierstwa panują wszechwładnie nowe grupy barwni-

¹⁾ Ztschr. f. Farben u. Text. Chemie 1905, str. 280 - 1 i 312 14.



ków: bezpośrednie („na bawełnę“), benzydynowe dwuaminowe, farby „kongo“ i t. p., dzięki przedewszystkiem ich łatwemu sposobowi użycia, który nietylko dla farbiarza niedoświadczonego, ale nawet dla zupełnie niepowołanego jest przystępnym.

Początkowo do barwników rzeczonych odnosili się głównie sami wytwórcy z niedowierzaniem. Obawiano się czy mała ich oporność na światło i mydło nie zrazi odbiorców, ale praktyka wieloletnia dowiodła, że obawy były przesadzone. Od czasu pojawienia się czerwieni Konga (1884 r.), z którą wynalazca długo kołatał do drzwi niejednej fabryki farb, zostały spożyte miliony kilogramów tego barwnika, pomimo jego wrażliwości na działanie kwasu, na światło i pranie, a powodzeniem się ciecicy niezachwianem między innymi także w krajach egzotycznych, gdzie dla łatwości użycia wprowadzony został do drobnego przemysłu domowego. Równie olbrzymia jest konsumpcja benzopurpuryny, która ma pewną przewagę nad kongiem dzięki mniejszej czułości na światło. Oba te barwniki są bardzo tanie, co też wpływa na ogromne ich rozpowszechnienie w farbowaniu tkanin drapanych (flanel bawełniane i t. p.) z drukiem czernią anilinową, w farbowaniu towarów, nie ulegających wpływowi światła, np. materału na materace i t. p.

Wszakże do powodzenia rzeczonyj grupy barwników „solnych“ (bezpośrednich) wielce się przyczyniły produkty trwalsze, które się następnie pojawiły w znacznej liczbie. W pierwszej linii stały barwniki żółte: chryzamina i chryzofenina, które cechuje wybitna trwałość na światło i jej też zawdzięcza zwłaszcza chryzofenina swoje powodzenie już w roli barwnika samoistnego, już jako część składowa dla licznych barw mieszanych.

Drogę do barwników wytrzymałych w praniu utorowało doniosłe odkrycie Greena, który pierwszy wskazał na możność dwuazowania prymuliny na samem włóknie i następnego wywołania zapomocą β -naftolu czerwieni odpornej na działanie kwasu i mydła. Nie zaszkodziła jej wrażliwość na światło bądź co bądź dotkliwa; prymulina nie wychodzi z użycia pomimo nowych czerwieni tej samej grupy, którym ustępuje tylko pod względem żywości koloru.

Wspomniany sposób dwuazowania i wywoływania barwników na samem włóknie wydał owoce szczególnie cenne dla barwy czarnej, zważywszy, że za jego sprawą uzyskaliśmy pierwszą czerń bezpośrednią dobrą w użyciu, mianowicie dwuaminową. Zaraz za nią pojawił się zastęp innych barwników zdolnych do dwuazowania, pięknych i trwałych zarówno w praniu, jak na działanie światła, barwników takich, jak błęki i czerń dwuaminogenowe. Gdzieniegdzie poza temi odcieniami bywają dwuazowane także brunaty.

W ostatniej dobie zdobyły sobie barwniki do dwuazowania wielkie znaczenie także w drukarstwie. Wskutek wprowadzenia nieporównanego środka wywabowego, jakim jest hydrosiarczyn formalinowy (hydrosulfit NF i hyraldyt), zupełnie nieszkodliwy dla włókna, został ułatwiony biały i barwny druk wywabowy na tkaninach farbowanych rzeczonymi barwnikami niebieskimi i czarnymi i oczywiście popyt na nie wzrósł się znacznie.

Ten popyt rośnie wciąż, ostatnio dzięki nowemu sposobowi otrzymywania niepospolicie trwałych brunatów i czerni „nakładanych“. Metoda ta polega na traktowaniu bawełny farbowanej nie β -naftolem lecz paranitroaniliną dwuazowaną i za jej sprawą wytwarzamy na włóknie barwy nie tylko wybitnie trwałe, ale jednocześnie i tanie, gdyż wzmacnia ona znacznie odcienie, uzyskane zapomocą takich barwników, jak brunaty dwuaminonitrazolowy i benzonitrolowy, czernie oksydwuaminowe, dwuaminowe, dwuanilowe i t. p. Szczególnie korzystne jest ich zastosowanie w farbieństwie luźnej bawełny, przeznaczonej do przedzenia razem z wełną na półwełnę. Na tym materiale otrzymujemy powyższym sposobem odcienie brunatne i czarne, trwałe w praniu i na działanie kwasu.



I w drukarstwie zaprowadzone zostały barwy powyższe, dające się wywabić hydrosiarczynem formalinowym.

Podobnie korzystne się okazało dodatkowe traktowanie tychże barw roztworami soli metalów, nadających barwom trwałość w praniu, głównie zaś na wpływ światła. Wchodzą tu w grę: bądź sam siarczan miedziowy (dla błękitów), bądź mieszanina tejże soli z dwuchromianem sodu (dla błękitu, brunatu i czerni), sam dwuchromian dla ciemnej czerni dwuaminowej (Diamintiefschwarz), bądź wreszcie fluorek, octan lub ałun chromowy dla trwałej czerwieni dwuaminowej, najtrwałszego barwnika czerwonego, acz mało żywego.

Bynajmniej jednak grupa barwników solnych, stosowana bez współdziałania azotynów, wywoływaczy i soli metalów, nie ustąpiła z pola; owszem, pokaźna liczba różnych czerwieni, żółci, zieleni, błękitów, fioletołów, brunatów, czerni i t. p. dwuaminowych, benzydynamowych, „Kongo“, „Kolumbia“, „Mikado“, bezpośrednich, dwuanilowych i chloraminowych stale są używane, głównie zaś czernie: bezpośrednia, kolumbia i oksydwuaminowa, która dzięki niebywale prostemu sposobowi użycia rugują kampsesz coraz skuteczniej z masowego farbiarstwa tanich materiałów, dla których wystarcza stopień trwałości rzeczonych barwników; tembardziej, że mniej są one wrażliwe na kwas i pot, aniżeli czern kampseszowa. Nad nią więc mają one przewagę w fabrykacji takiego towaru np., jak podszewki.

Znaczną także ilość barwników bezpośrednich zużywa fabryka drukarska, mianowicie do napawania i pokrywania tła jasnymi barwami, na którym uprzednio wykonany został druk alizaryną, czernią anilinową, barwnikami zasadowymi i t. p. Wielce też pożądane są dla przędzy i tkaniny merceryzowanej z tego mianowicie względu, że nie wywierają ujemnego wpływu ani na miękkość, ani na połysk materiału.

Wreszcie ważne już miejsce zajmują w farbiarstwie aparatem obok barwników siarkowych.

Ostatnie, zwane także barwnikami sulfinozami, także natychmiastowymi, po zwalczeniu pewnego oporu ze strony farbiarzy względnie szybko uzyskały prawo obywatelstwa w farbiarstwie nowoczesnym. Nastąpiło to skoro tylko kolorysty nabrali przeświadczenia o nieodzowności wyżymania przędzy i tkanin niezwłocznie po ich opuszczeniu kąpieli farbiarskiej.

Ród swój wywodzą one od „Cachou Lavała“, od czerni trwałej B i BS, ale barwniki te, mało używane, wycofane zostały z handlu. Natomiast istotny i bezpośredni poprzednik nowego i liczego już szeregu barwników siarkowych: czern Vidala nabrała wielkiego rozgłosu, dzięki żywości koloru i niepospolitej trwałości. Niestety jednak wymaga ona usilnego utlenienia, które nadweręża włókno. Straciła tedy na znaczeniu wraz z pojawieniem się pierwszego barwnika siarkowego firmy Casselli i S-ki, mianowicie czerni natychmiastowej (immedial) i pokrewnego błękitu. Oba te barwniki trwałe i tanie doznały odrazu wielkiego powodzenia, które pobudziło innych wytwórców do nieustającego poszukiwania nowych przedstawicieli tej samej grupy. Wnet się pokazały na rynku farbiarskim czernie i brunaty: natychmiastowe, siarkowe, kategorygenowe, tiogenowe, tionowe, sulfogenowe, pirolowe i t. p.; za nimi podążyły różne barwniki innych odcieni, nie ma wszakże dotychczas żywej czerwieni, tylko czyste Bordeaux natychmiastowe (Casselli).

Obok więc barwników solnych powyższe siarkowe grają rolę pierwszorzędną, ciesząc się ogromnym popytem w tych gałęziach farbiarstwa, w których się wymaga większej trwałości w praniu i na światło (np. w osnowach bawełnianych na półwełnę i t. p.), pozatem stale są używane do farbowania luźnej bawełny i przędzy zarówno w kadziach, jak w przyrządach zamkniętych, tudzież materiałów w sztukach oraz przędzy i tkanin merceryzowanych.

Wszystkim barwnikom przodują czernie, które po części rugują trwałą czern



anilinową z niektórych artykułów, nie mówiąc już o wrażliwej kampezowej. Wybitna trwałość błękitów siarkowych, których nazwy zostały powyżej wyszczególnione, głównie zaś błękit i indon natychmiastowy, zdołały nawet wytrzymać współzawodnictwo z indygiem, nad którym mają pewną cenną przewagę, mianowicie znacznieszą trwałość na tarcie. Dalej brunaty zastępują z powodzeniem w różnych artykułach katechu.

Próby wprowadzenia rzeczonych barwników do drukarstwa rokują im niejaki powodzenie także w drukarstwie bezpośrednim i wywabowem.

Osobne i najbardziej wydane miejsce zajmuje grupa barwników, wytwarzanych na samem włóknie, mianowicie produkt z paranitroaniliny i β -naftolu, zwany czerwienią paranitroanilinową, naftolową, czyli „lodową”. Wytwarzają ją w ilościach olbrzymich na tkaninie i przędzy zarówno farbiernie, jak drukarnie, w ostatnich po wprowadzeniu hydrosiarczynu formalinowego wytwórczość jeszcze się wzmogła. One zastępują po części znacznie mniej od niej trwałą benzopurpurynę, a po części droższą i kłopotliwszą czerwień turecką i czerwień alizarynową. Do tej samej grupy należą: bordeaux α -naftylaminowe, brunat „nakładany” z p-nitroaniliny i chryzoidyny.

Odrębne miejsce zajmują indygo syntetyczne, usuwające coraz stanowczej roślinne, i czerń anilinowa. Oba te barwniki wytwarzane są w ilościach olbrzymich. Zalety ich są aż nadto znane i uznane. To samo daje się powiedzieć o barwnikach alizarynowych.

Na przeciwległym biegunie stojące, ze względu na trwałość, barwniki kwasowe znajdują niekiedy zastosowanie na bawełnie, np. błękit wodny, kroceina brylantowa, eożyny i rodamin B, jeśli chodzi o odcienie żywe, jaskrawe.

Kończąc przegląd barwników, używanych na bawełnę, należy zaznaczyć, że zdadne one są dla lnu i juty. Pierwszy rzadko bywa farbowany, a dla drugiej stosują barwniki zasadowe, kwasowe i solne.

(Dok. nast.).

igb.

Dział patentowy.

PATENTY ZAGRANICZNE.

Elektrolityczne otrzymywanie nadsiarczanów.

W przeciwieństwie do nadsiarczanu amonowego, którego fabrykacya elektrolityczna nie przedstawia żadnych trudności, nadsiarczany sodowy i potasowy wytwarzać się dają znacznie trudniej z powodu mniejszej rozpuszczalności odpowiednich siarczanów i spowodowanej tem konieczności stosowania znacznie słabszych roztworów, jak w przypadku soli amonowej, a wreszcie i z powodu słabszego znacznie utleniania się siarczanów tych u anody.

Według powyższego patentu wydajność nadsiarczanu można zwiększyć przez podwyższenie potencjału anodowego, wywołane dodatkiem pewnych jonów, w szczególności jonu fluorowego, chlorowego, ClO_4 i t. d.

Tak np. podczas elektrolizy siarczanu potasowego otrzymuje się za dodaniem 1, 5, 10, 20% kwasu fluorowodorowego wydajności prądu 60—69, 77, 80%, podczas gdy bez tych dodatków wydajność prądu nie przechodzi 50%. W miarę jak elektroliza postępuje, powstaje także i kwas monopiersiarkowy, który również wydajność obniża. Wpływ ten może być jednak usunięty przez dodanie odpowiednich środków redukujących, jak np. kwasu solnego.

25 l nasyconego roztworu dwusiarczanu elektrolizuje się po dodaniu 125 g nad-



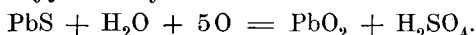
chlorku sodowego w 15°, prądem o 25 amp. W przeciągu 24-ch godzin tworzy się 0,3% kwasu monopiersiarkowego, na którego usunięcie potrzeba około 4 cm^3 kwasu solnego 40%-owego. W początku elektrolizy wydajność nadsiarczanu wynosi 68%, po 8 dniach 63%.
S. B.

(Pat. franc. 351 613, 20/II-05. Konsorcjum przemysłu elektro-chemicznego).

Elektrolityczny sposób wytwarzania nadtlenu ołowiu.

Elektroliza w wodzie zakwaszonej odbywa się zapomocą anod z naturalnego lub sztucznego siarczku ołowiu. Dodatek kwasu, soli lub zasady alkalicznej ma jedynie na celu uczynienie wody lepszym przewodnikiem.

Podczas elektrolizy siarka siarczku zostaje utleniona na kwas siarkowy, ołów zaś na dwutlenek, podczas gdy zawarte w anodzie inne metale przechodzą albo w roztwór, albo strącane zostają u katody:



Napięcie prądu wynosi w gęstości anodowej 1,5 amp./ cm^2 3—4 woltów. Elektroliza musi być tak prowadzona, aby zawartość kwasu siarkowego w elektrolizie nie przechodziła 1%, w przeciwnym bowiem razie powstawać mógłby i siarkowodor lub kwas siarkawy.

Pat. niem. 162 107, 16/I-03. Fr. R. Steigelmann).

S. B.

Otrzymywanie kwasu azotowego i azotanów z gazów saletrzanych.

Przedmiotem patentu jest sposób wytwarzania silnego kwasu z gazów, otrzymanych podczas utleniania azotu atmosferycznego iskrą elektryczną. Polega zaś na tem, że gorące jeszcze gazy przepuszcza się przez zbiornik z rozcieńczonym kwasem azotowym. Gazy nasycają się w nim parą wodną, oddając część własnego ciepła i mogą być prowadzone dalej do przyrządów absorpcyjnych. Równocześnie słaby kwas, zawarty w zbiorniku, ulega koncentracji wskutek wyparowywania wody pod wpływem ciepła gazów.
S. B.

(Pat. norw. 14 209, 26/I-04. Det norske Kvalstoffkompagni w Christianii).

Wytwarzanie asfaltu sztucznego.

Zmieloną szlakę miesza się z stopionym asfaltem i dodaje środków wiążących, jak smoły, żywicy, oleju i t. p., i wyrabia z piaskiem, żwirem lub t. p.

Tak np., miesza się 80% szlaki, 10% asfaltu i 10% środków wiążących i mieszaninę gotuje, mieszając bezustannie. Po ochłodzeniu masa twardnieje.

(Pat. ang. 7343, 28/III-04. Westdeutsche Thomasphosphatwerke w Berlinie).

S. B.

Drzewo ogniotrwałe.

W znanym sposobie impregnowania drzewa siarczanem glinowym dodawano w celu podwyższenia jego działania kwasów takich, jak np. octowy, borowy lub siarkowy. Stosowanie ich jednak jest o tyle niedogodne, że w razie użycia naczyń żelaznych powstają połączenia żelazowe, albo też żelazawe, które wywołują w połączeniu z garbnikami drzewa zabarwienia lub plamy. W celu usunięcia tej trudności patent poleca stosowanie kwasu szczawiowego. Kwas ten nie nadgryza czystych powierzchni żelaza, rozpuszcza natomiast utworzone już połączenia żelazowo-garbnikowe, wobec czego szkodliwy wpływ żelaza, pochodzącego zarówno z przyrządów, jak i z siarczanu glinowego zostaje usunięty. Tak np. dodaje się do roztworu 1260 g siarczanu glinowego w 4,5 l wody 57—85 g kw. szczawiowego.
S. B.

(Pat. niem. 162 212, 6/IX-03. J. K. Ferrel z Filadelfii).



Kamień sztuczny.

Sposób fabrykacji polega na tem, że materyały twardniejące z wodą, jak cement, wapno hydrauliczne i t. p. miesza się z ciałami włóknistemi, w szczególności z azbestem. Azbest miesza się w takim razie w holendrach, używanych w fabrykacji papieru, z wielką ilością wody i cementu lub wapna i masę przerabia następnie w prasach takich np., jakie stosowane są w fabrykacji papy papierowej na płyty o żądanej grubości. Po pewnym czasie następuje stwardnienie masy. *S. B.*

(Pat. niem. 162329, 28/III-00. L. Hatschek, Vöchlabrück).

Biały cement portlandzki.

40—100 cz. feldspatu miesza się z 100 cz. kaolinu, 700 cz. wapna, 20—40 cz. magnezytu i 2,5—5 cz. soli i mieszaninę ogrzewa do w 1430—1500° aż do rozmiękczenia. Otrzymuje się masę zupełnie podobną do cementu lecz czysto białą.

(Pat. szwaj. 19 635, 6/X-04. E. v. Post z Upsali).

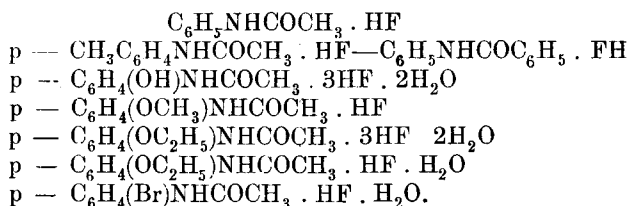
S. B.

Przegląd literatury chemicznej.

Fluorowodorki niektórych anilidów i anilin podstawionych

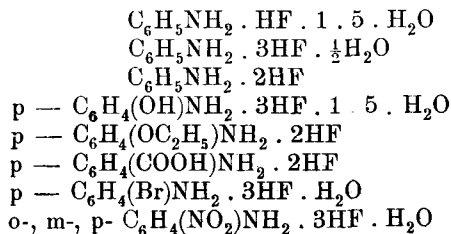
Dotąd znane były połączenia fluorowodoru z solami obojętnymi i kwasnemi. Weinland i Lewkowitz zbadali, czy tak słabo zasadowe związki, jak anilidy dają połączenia z fluorowodorem. Znane były dotąd tylko połączenia anilidów z tak silnemi kwasami, jak chloro-, bromo- i jodowódór. Kwas fluorowodorowy jest znacznie słabszy od poprzednich, a więc wątpliwe było, czy da on sole ze słabo zasadowemi anilidami.

Otóż autorom udało się otrzymać z łatwością krystaliczne fluorowodorki, rozpuszczając odpowiednie anilidy w wodnym lub spirytusowym roztworze HF1, mianowicie:



Należy zauważyć, że podstawione anilidy, zawierające w położeniu para-hydroksyl lub grupę oksyetylową, dają pod wpływem nadmiaru kwasu fluorowodorowego trójfluorowodorki; zawierające zaś grupę metylową, oksymetylową lub brom. dają tylko jednofluorowodorki, a pochodne karboksylowe lub nitrowe nie dają zupełnie fluorowodorków.

Anilina i aniliny podstawione dają również fluorowodorki. Autorowie otrzymali następujące związki:



Zdaniem autorów, związki powyższe nie należą do typu związków z wodą krystalizacyjną, w których fluorowódór stoi na miejscu wody. Ponieważ anilidy, których zasadowość zmniejszono przez podstawienie grup COOH lub NO₂, nie dają fluorowodorów, więc prawdopodobnie należy je rozpatrywać jako sole, mianowicie jako związki typu kwasów złożonych, jak np. kwas molibdenowofosforowy. *L. S.*

(R. F. Weinlad i H. Lewkowitz. *Ztsch. f. Anorg. Ch. B.* **45**, № 1, str. 39).

O rozkładaniu się i konserwowaniu Na₂S₂O₄ w proszku i roztworach wodnych.

Z chwilą, gdy badeńska fabryka sody i aniliny zaczęła wyrabiać Na₂S₂O₄ technicznie, produkt ten, jako doskonały środek redukcyjny, znajduje coraz większe zastosowanie, przede wszystkim w fotografii, wobec czego A. L. Lumière i Seyewetz uznali za stosowne zbadać stopień psucia się jego w stanie sproszkowanym oraz roztworach i szukać sposobów konserwowania go. Badania Lumièrea i Seyewetza wykazały, że Na₂S₂O₄ bardzo mało rozkłada się w dobrze zamkniętej butelce, jeszcze mniej w atmosferze powietrza idealnie suchego, natomiast gwałtownie ulega psuciu na powietrzu zwykłym, do tego stopnia, że cienka warstwa Na₂S₂O₄, poddana działaniu powietrza atmosferycznego, po upływie trzech dni nie wykazywała śladów Na₂S₂O₄.

W roztworach wodnych Na₂S₂O₄ rozkłada się w butelkach hermetycznie zamkniętych. Rozkład ten, powolny w roztworach 3%, wzmagą się gwałtownie w miarę koncentracji roztworu. Roztwór 3% stracił zupełnie Na₂S₂O₄ w ciągu szesnastu dni, roztwór 10%—w ciągu dziesięciu, 25%—w ciągu trzech

Dostęp powietrza do roztworów przyspiesza rozkład, przyczem jednak psucie odbywa się w stosunku odwrotnym, t. j. najsilniej i najprędzej ulegają rozkładowi płyny rozcieńczone.

Badając w dalszym ciągu roztwory wodne, poddane działaniu powietrza, autorowie wykazali, że podwyższenie temperatury przyspiesza rozkład, natomiast dodanie soli ciał alkalicznych w mniejszym lub większym stopniu konserwuje Na₂S₂O₄. Dodając do roztworów NaOH, Na₂CO₃, K₂CO₃ i NH₃, przekonano się, że najlepiej konserwuje Na₂S₂O₄ węgiel potasu. W płynie 3%-owym, zawierającym 100 g węgla potasu na 100 g Na₂S₂O₄, znaleziono następnego dnia 77 g Na₂S₂O₄, piątego—8,7 g, siódmego—0,6 g.

Badając w dalszym ciągu 3% roztwór Na₂S₂O₄ w naczyniach otwartych, dodawano do roztworów: 1) ciała antiutleniające, t. j. zapobiegające utlenianiu, jak hydrochinon, używany skutecznie w małych ilościach do zabezpieczenia siarczynu sodu od utlenienia, 2) ciała, używane w fotografii zamiast soli alkalicznych, jak aceton w obecności siarczynu sodu, trójzasadowy fosforan sodu, 3) aminy aromatyczne i alifatyczne oraz niektóre ciała słabo alkaliczne, jak krzemian sodu, neutralny fosforan sodu, 4) aceton i aldehydy. Badania te wykazały, że hydrochinon, jak również wódzian chloralu zupełnie nie zabezpieczają Na₂S₂O₄ od rozkładu, aceton sam lub też w obecności siarczynu, anilina oraz fosforan sodu obojętny—bardzo słabo.

Z innych ciał zabezpieczających, w obecności których Na₂S₂O₄ redukuje na zimno, najlepszym środkiem konserwacyjnym okazał się trójzasadowy fosforan sodu, użyty w większej ilości. W roztworze, do którego dodano 100 g tej soli na 100 g Na₂S₂O₄, znaleziono dziesiątego dnia 28,4 g Na₂S₂O₄, dwudziestego—1,2 g. Taki sam roztwór o zawartości 50 g fosforanu, już piątego dnia nie zawierał Na₂S₂O₄.

Silniej od fosforu trójzasadowego konserwują Na₂S₂O₄ następujące środki: trójoksymetylen w obecności siarczynu sodu (10 g trójoksymetyleny i 1 g siarczynu sodu na 100 g Na₂S₂O₄), formalina (50 g na 100 g), aldehyd octowy (30 cm³ na 100 g), sześciometylenotetramin (100 g), lecz w razie użycia tych środków, jak i niektórych innych mniej silnie zabezpieczających, np. aldehyd benzoesowy Na₂S₂O₄ redukuje dopiero w temperaturze 100° C.



Dla oznaczania $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ autorowie używali mianowany roztwór karminu indygowego, a podczas badania roztworów $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, zawierających ciała alkaliczne, dodawano do karminu indygowego odpowiednią ilość kwasu solnego dla zneutralizowania wpływu tych ciał na karmin, przekonawszy się uprzednio, że dodanie kwasu nie wpływa ujemnie na przebieg redukcji. Dla uniknięcia utleniania pobocznego podczas roboty pokrywano zarówno roztwór karminu, jak i badanego produktu warstwą ligroiny, grubości w przybliżeniu 1 *cm*. Powtórne badania wykazują, że bezpośrednim czynnikiem rozkładu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ są woda i wilgoć. Jako produkty rozkładu tworzą się neutralne siarczyny kwaśne i w znacznie mniejszej ilości, szczególnie w pływach, poddanych działaniu powietrza, tiosiarczyny i tioniany.

W. D.

(A. L. Lumière i Seyewetz. Bull. Soc. chim. 3 série, 1905, t. 33—34, str. 931).

Srebro koloidalne.

J. C. Blake¹⁾ przypuszcza, że istnieją trzy lub cztery formy alotropiczne srebra. Wskazuje on, że każdej modyfikacji odpowiada charakterystyczna barwa w świetle odbitem i prawie dopadająca w świetle przechodzącym, mianowicie.

Nazwa podług Blakea	Barwa w świetle	
	odbitem	przechodzącym
„srebro białe“	prawie biała	nie przezroczyste
„niebieskie“	złoto-żółta	niebieska
„czerwone“	indygowo-niebieska	czerwona
„żółte“	„	żółta

Wszystkie cztery modyfikacje otrzymano w postaci zawiesin w wodzie, ale trwałymi okazały się tylko „niebieskie“ i „czerwone srebro“, są to koloidalne roztwory srebra. „Srebro białe“ tworzy się ze „srebra niebieskiego“ i „czerwonego“ pod wpływem wielkich ilości mocnych kwasów; powstaje zatem zawsze, gdy osadzamy srebro zapomocą środków redukujących w roztworach mocno kwaśnych. „Srebro niebieskie“ otrzymujemy wtedy, jeżeli redukcja odbywa się w roztworze o odczynie obojętnym albo zasadowym w obecności nieznacznych ilości elektrolitów i niezbyt wielkich ilości ciał organicznych. Roztwory koloidalne „srebra czerwonego“ można otrzymać, redukując azotan srebra cytrynianem żelazawym w obecności niewielkiej ilości alkaliów wolnych. Bez alkaliów otrzymujemy roztwór „niebieski“. „Srebro czerwone“ powstaje zawsze, jeżeli redukcja srebra odbywa się w nieobecności elektrolitów lub wobec większych ilości ciał organicznych lub haloidów typowych.

Gutbier i Hofmeyer, redukując roztwory AgNO_3 o różnej koncentracji w obecności gumy arabskiej wodzianem hydrazyny, otrzymali hydrozole, które, poddane dializie, okazały się nieograniczenie trwałymi. Hydrozole te wykazywały w świetle przechodzącym barwy rozmaite; mianowicie otrzymane z bardziej stężonych roztworów AgNO_3 były koloru brązowo-czerwonego, dalej czerwonego, ciemnofioletowego, fioletowego aż do bladofioletowego z najbardziej rozcieńczonych roztworów AgNO_3 . W świetle odbitem powyższe hydrozole wykazywały barwy następujące: od ciemno-oliwkowo-zielonej, oliwkowo-zielonej, brązowawej, szarej do słabo szarej.

Przez redukcję amoniakalnego roztworu soli srebra zapomocą siarczanu fenylohydrazyny otrzymano hydrozol, który poddany dializie okazał się czarnym w świetle przechodzącym a ciemnozielonym w świetle odbitem. Zdaniem Blakea należy to przypisać temu, że powstaje w tych warunkach jednocześnie „srebro niebieskie“ i „żółte“.

¹⁾ Z anorg. Chem. 37, 243.



Kwas podfosforawy wytwarza w roztworze soli srebra, zawierającym gumę arabską, najpierw zabarwienie jasnobronzowe, przechodzące z czasem w ciemnobronzowe, a potem mocnoczerwone. Jeżeli roztwór powyższy będziemy ogrzewać powoli do wrzenia, wtedy zabarwienie przechodzi znowu w brązowe, w końcu zaś w oliwkowo-zielone, w świetle przechodzącem roztwór wykazuje zabarwienie wspaniałe mocno czerwone, koloid ten zachowuje kolor ostatni, wykazując wszystkie typowe własności hydrozoli, również i po oczyszczeniu zapomocą dializy. L. S.

(A. Gutbier i G. Hofmeyer. *Z. anorg. Chem.* **45**, str. 77).

O zawartości złota w wodzie morskiej.

Już w r. 1866 Wurtz wypowiedział przypuszczenie, że woda morska zawiera pewną ilość złota. Od tego czasu podjęto wiele szczegółowych badań w celu sprawdzenia tego faktu i oznaczenia względnej zawartości złota w wodzie morskiej. Chodziło także o to, aby wypracować metodę, pozwalającą najekonomiczniej wyosobnić ten drogocenny pierwiastek. Kwestyą tą najpilniej zajmowali się Sonstadt i Liversidge. Według tych autorów tona wody morskiej zawiera 0,032—0,064 *g* złota. Przypuszczając, że tona wody zawiera średnio 0,064 *g* i że woda morska posiada objętość 400 000 000 sześciennych mil angielskich, możemy obliczyć, że w morzach i oceanach znajduje się 100 000 000 000 *t* złota. Zmniejszając tę liczbę dla większego prawdopodobieństwa 100 razy, otrzymujemy jeszcze imponującą ilość 100 000 000 *t* wartości 2 709 844 000 000 000 mk. Ilość złota, wydobytego dotychczas przez ludzi można w przybliżeniu obliczyć na 19 290 000 *kg* wartości 53 039 784 000 mk. stanowi więc ona zaledwie $\frac{1}{126}$ część złota morskiego.

Obok znanych i często stosowanych metod wykrywania złota w wodzie morskiej autor niniejszej pracy p. de Wilde podaje nowy przez siebie wypracowany sposób. Do wody morskiej dodaje się w dostatecznej ilości roztwór chlorku cynawego w kwasie solnym, aby wszystko zawarte tam złoto zamienić na purpurę Kasyusza. Potem dodaje się 0,5 *kg* wapna gaszonego na 1 *t* wody, od czego powstaje biały, kłaczkowaty osad wodzianu magnezu, który opadając na dno porywa ze sobą zawieszoną purpurę Kasyusza. Poddając tej operacji wciąż nową ilość wody, możemy procentową zawartość złota w strąconym wodzianie magnezu podnieść do 15,5%. Nadmiar chlorku cynawego przechodzi pod wpływem wapna w wodzian cyny, który posiada własność zamieniania całkowitej zawartości złota na purpurę złota. Złoto, otrzymane w ten sposób można wyosobnić z mieszaniny zapomocą jakiegokolwiek metody, choćby cyanowej. Autor jest zdania, że na tej drodze można wydobywać złoto z wody morskiej, należy tylko sztuce inżynierskiej pozostawić rozwiązanie tej kwestyi co do względów ekonomicznej natury.

W ostatnich czasach panowie Ciautar w Londynie opatentowali sposób otrzymywania złota z wody morskiej: przez staranne mieszanie rozpylają oni rtęć metaliczną w wodzie i wywołują przez to tworzenie się amalgamatu.

Autor jest zdania, że wydobywanie złota z wody morskiej w sposób zupełnie ekonomiczny, mogłoby się opłacać nawet wówczas, gdyby woda morska zawierała tylko 0,032 *g* złota w tonie.

(Arch. Sc. phys. nat. Genève **19**, 559).

Fr. Zn.

Działanie aldehydów na tlenek rtęciowy w środowisku alkalicznem.

Jeżeli rozpuścimy 1 *g* tlenku rtęciowego w 5%-wym roztworze siarczanu sodowego i dodamy niewielką ilość aldehydu octowego w obecności bardzo rozcieńczonego ługu, to otrzymamy biały zbity osad. Należy tylko unikać nadmiaru aldehydu i ługu. Osad jest nierozpuszczalny w wodzie i w alkoholu, nierozpuszczalny także w gorącym roztworze KJ; ogrzany z nadmiarem jodu daje jodoform. W kwasie azotowym osad



ten rozpuszcza się, wydając parę aldehydu. Roztwór nie wykazuje żadnej reakcyi na kwas siarkowy, ale zato daje z chlorkami obfity osad kalomelu. W kwasie solnym rozcieńczonym osad rozpuszcza się [bardzo łatwo, przez ogrzanie roztworu wytwarza się jakieś ciało lotne o nadzwyczaj przenikliwym zapachu. Siarczki strącają z tego roztworu w kwasie solnym czarny osad. Dane analityczne, otrzymane w badaniu osadu przemawiają za wzorem $Hg = CH - CH = O_2 = Hg$. Reakcyja ta, zdaniem autorów, zasługuje na specjalną uwagę, ze względu na to, że przebiega tylko z aldehydami, zawierającymi grupę $CH_2 \cdot COH$. Można więc na tej drodze odróżnić alkohol metylowy od etylowego, utleniwszy je uprzednio na odpowiadające aldehydy.

(Al. Leys. *J. Pharm. Chim. Paris* **22**, 107).

Fr. Zn.

Oddzielenie platyny od irydu.

Stop zawierający platynę i iryd rozpuszcza się w wodzie królewskiej (1 objętość HNO_3 o cięż. wł. 1,32 i 2 objętości HCl o cięż. wł. 1,18), odparowywa i wypędza resztki kwasów w 120° . Następnie dodaje się wody i strąca metale zapomocą magnezu. Osad się przemywa, suszy i praży do czerwoności w atmosferze wodoru, poczem usuwa się magnez przez traktowanie osadu rozcieńczonym kwasem siarkowym (1 : 10). Pozostałość poddaje się znowu działaniu wody królewskiej (1 objętość $HNO_3 \cdot HCl + + 3$ objętości wody); do roztworu przechodzi tylko platyna, którą można następnie wyosobnić zapomocą chlorku amonu. Strącony przez Mg iryd po wysuszeniu go w 100° lub po słabem wyprażeniu jest rozpuszczalny w kwasie siarkowym i octowym; przypuszczalnie więc mamy tu do czynienia z jakimś tlenkiem. Tlenek ten w 100° nabiera barwy niebieskiej i rozpuszcza się w kwasach, nadając roztworom różne zabarwienia, zależne od temperatury, w której go prażono. Wilgotny lub suszony w 100° daje z H_2SO_4 żółty roztwór, który po jakimś czasie przybiera odcień fiołkowy; w kwasie octowym rozpuszcza się ten tlenek z zabarwieniem zielonem; wyprażony w 440° daje z kwasem siarkowym fiołkowy roztwór, a wyprażony w 800° —niebieski.

(*Bull. Soc. Chim. Paris* **33**, 875).

Fr. Zn.

Wykrywanie alkoholu metylowego w alkoholu etylowym.

Feudler poleca w celu odkrycia domieszki alkoholu metylowego do alkoholu etylowego, użytego do preparatów farmaceutycznych, utlenianie na aldehyd mrówkowy i następnie działanie roztworem morfiny w kwasie siarkowym. Występuje wtedy fioletowe lub czerwono-fioletowe zabarwienie.

Z 10 cm^3 badanego płynu oddestylowujemy ostrożnie ściśle 1 cm^3 . Do destylatu dodajemy 4 cm^3 rozcieńczonego (20%) kwasu siarkowego, a następnie, chłodząc przez zanurzenie próbki w zimnej wodzie, dosypujemy wstrząsając 1 g sproszkowanego $KMnO_4$. Gdy fioletowe zabarwienie po dosypaniu ostatniej porcyi zniknie, filtrujemy przez mały suchy sączek; ogrzewamy zwykle czerwony filtrat w ciągu 20—30 sekund do zagotowania, następnie ochładzamy i do 1 cm^3 odbarwionego już płynu dodajemy, dobrze ochładzając 5 cm^3 stężonego kwasu siarkowego.

Do ostudzonej mieszaniny dodajemy 2,5 cm^3 świeżo przygotowanego roztworu 0,2 g chlorku morfiny w 10 cm^3 stężonego kwasu siarkowego. Ponieważ obadwa płyny trudno jest zamieszać przez wstrząsanie, więc mieszamy je pręcikiem. Następnie, pozostawia się w spokoju w ciągu 20 minut.

Jeżeli badany płyn zawierał co najmniej 0,5% alkoholu metylowego, to obserwujemy intensywne fioletowe lub czerwono-fioletowe zabarwienie. Żółtawych lub brązowawych zabarwień nie uwzględniamy.

L. S.

(G. Feudler. *Ztschr. f. angew. Chem.* 1905, № 40, str. 1606).



Wiadomości bieżące.

W trzech hutach cynkowych Królestwa Polskiego w lipcu r. b. przetopiono 52648 pudów cynku i otrzymano 1555 pudów pyłku cynkowego. W miesiącu tym zużyto 58930 pudów cynku, a mianowicie 16140 pudów przewalcowano na blachę, 8931 pud. przerobiono na biel cynkową, a pozostałe 33808 pudów sprzedano: z liczby tej 17970 pud. wywieziono w granice Królestwa Polskiego, a 15838 pudów wywieziono do Rosyi. Pyłku cynkowego sprzedano 991 pud, a mianowicie 137 pud. do Królestwa, a 854 pudy do Rosyi. Od Nowego Roku do 1/VIII r. b. przetopiono 262730 pud. cynku, czyli o 113504 pudy mniej, niż w przeciągu tego samego czasu roku ubiegłego.

Handel Odesy z Mandżurją i Japonią przed wojną osiągał sumy 60—70 mil. rubli.

W Omsku otwarto w sierpniu r. b. giełdę, która niewątpliwie odegra poważną rolę w rozwoju przemysłowo-handlowym Syberyi. Prawdopodobnie Omsk dotychczas zwany syberyjskim Lipskiem, stanie się wkrótce głównym centrum handlowym Syberyi zachodniej.

Anglik Charles E. Holbert został delegowany przez jedną z papierni angielskich na Ceylon w celu zbadania, czy włókniste odpadki, pozostałe od otrzymywania olejku cytronelowego, nie nadają się do fabrykacji papieru. O ile podjęte w tym względzie próby wypadną dodatnio, wtedy i inne tego rodzaju trawy, któremi pokryty jest Ceylon, znalazłyby zastosowanie w fabrykacji papieru.

Na wyspie Ceylon znaleziono minerał torianit, zawierający sporo tlenku toru, na który od razu okazał się duży popyt. W Anglii sprzedano ładunki jego po 36000 koron za tonę.

Kwas węglowy w ziemi powstaje drogą wydychania przez bakterie lub korzenie wyższych roślin i wydzielając się w ten sposób w znacznych ilościach, powoduje rozkład, znajdujących się w ziemi krzemianów. W ten sposób powstają uwodnione krzemiany i węglany sodu, potasu, wapnia i magnezu; również nierozpuszczalne w wodzie fosforany przekształcają się tą drogą w sole rozpuszczalne.

O stosunku między budową barwników organicznych a ich zdolnością farbowania na

bajęcę rozpisują się w Zeit. f. Farb. u. Textilind. R. Möhlau i F. Steimming. Już w r. 1890 Möhlau znacznie rozszerzył podaną przez Kostaneckiego i Liebermanna teorię, twierdząc, że związki organiczne posiadające grupę wodorotlenkową w położeniu orto lub peri do chromoforu są barwnikami ciągnącymi na bajęcę. Obecnie potwierdza on swą teorię szeregiem przykładów i wyraźniej się wypowiada, co nazywać należy „barwnikiem ciągnącym na bajęcę”. Barwnikiem takim nazywają Möhlau i Steimming związek, farbujący jakiegokolwiek bajęcowane włókno na inny kolor lub odcień, niż włókno niebajęcowane.

Dochody fabryk. Tow. akc. zakładów chemicznych i huty szklanej „Kijewski, Scholtze i S-ka” w Warszawie zakończyły rok 1904 stratą 41092 rb. W roku zeszłym osiągnięto zysku 14714 rb.; dywidendy jednak nie wypłacono, gdyż zysk ten zużyty został na pokrycie strat z r. 1902.

Cukrownia Karwice na Wołyniu zakończyła r. 1904/5 zyskiem 70903 rb., które całkowicie zapisano na amortyzację. W roku zeszłym cukrownia ta przyniosła dochodu 68934 rb.

Tow. akc. manufaktury wełnianej „Le-onhardt, Welker i Hirbardt” w Dąbrowie pod Łodzią zakończyło r. 1904/5 zyskiem 78766 rb. Dywidendy wypłacono 60000 rb., t. j. 3% od kapitału zakładowego 2 mil. rb. Czysty zysk w roku zeszłym wynosił 226185 rb., z czego dywidendy wypłacono 9%.

Fabryka chemiczna Hönningen w Niemczech zakończyła r. 1904/5 zyskiem marek 583224, z czego po odpisaniu 182005 mk. wypłaciła dywidendy 9% wobec 10%, wypłaconych w roku ubiegłym.

Tow. akc. niemieckie światła żarowego gazowego w Berlinie osiągnęło w roku 1904/5 857102 mk. zysku, z czego wypłacono dywidendę w rozmiarze 20%, wobec 12% wypłaconych w roku ubiegłym.

Tow. przemysłu naftowego „S. i I. Dżakeli” w Baku zakończyło r. 1904/5 zyskiem 19171 rb. wobec 15871 rb. zysku osiągniętego w roku ubiegłym. Dywidendy wypłacono 3,5% od kapitału zakładowego 500000 rb. Dywidenda w roku ubiegłym wynosiła 3%.

TREŚĆ: O stałych włoskowatych stopionych soli i roztworów, na podstawie wyników badań własnych napisał dr. Zygmunt Motylewski. — Zastosowanie barwników smołowych w różnych dziedzinach farbiarstwa drukarstwa, p. igb. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

