

# CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII  
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 45.

29 listopada 1905 r.

Rok V

## Ogniwa z elektrodami drugiej klasy.

Przez d-ra Jana Babińskiego.

### 1. Teorya.

Pojęcie elektrody drugiej klasy wprowadzone zostało do elektrochemii przez Nernsta. Spotykamy je poraz pierwszy w jego rozprawie habilitacyjnej, noszącej tytuł: „Działalność elektrobodźcza jonów“; rozwinął on w niej jak wiadomo swą teorię osmotyczną powstawania prądu elektrycznego <sup>1)</sup>.

Metal zanurzony w roztworze swej soli (np. miedź w roztworze siarczanu miedzi) nazywa Nernst elektrodą klasy pierwszej. Zależnie od tego, czy w elektrodzie takiej prąd przepływa z roztworu do metalu, czy też odwrotnie znikają lub tworzą się jony miedzi. Elektroda taka jest więc odwracalna w stosunku do katjonu danego metalu.

Elektrodą drugiej klasy jest według Nernsta następująca kombinacja: metal pokryty jedną ze swych trudnorozpuszczalnych soli znajduje się w roztworze elektrolitu, posiadającego ten sam anjon co i dana sól, np. rtęć pokryta kalomelem w roztworze chlorku potasowego. Prąd przesłany z roztworu do rtęci redukuje kalomel na rtęć, tworząc jon chloru. Odwrotnie—prąd płynący w kierunku przeciwnym niszczy jon chloru tworząc kalomel. Wskutek własności powyższej elektrodzie takiej Nernst nadaje również nazwę odwracalnej w stosunku do anjonu, gdyż np. elektroda wymieniona zachowuje się tak, jakby się składała ze specjalnej modyfikacji chloru o zupełnie określonym ciśnieniu roztworowym <sup>2)</sup>.

Napięcie elektrody pierwszego rodzaju określa się zapomocą znanego wzoru:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \dots \dots \dots (1),$$

<sup>1)</sup> Zeit. für. ph. Chem. 4, 129, 1889.      <sup>2)</sup> Podług Ostwalda niema zasadniczej różnicy pomiędzy elektrodami pierwszej a drugiej klasy. I tu i tam różnica potencjałów zależy jedynie od ciśnienia roztworowego metalu i ciśnienia osmotycznego jego jonów w roztworze. Praca Goodvina (Z. f. ph. Ch. 13) potwierdziła w zupełności słuszność tego poglądu.



w którym  $R$  jest stałą gazową,  $T$ —temperaturą absolutną,  $n$ —wartościowością jonów,  $F$ —ilością elektryczności wydzielającą jeden równoważnik,  $\ln$ —logarytmem naturalnym,  $P$ —ciśnieniem roztworowem metalu elektrody,  $p$ —ciśnieniem osmotycznym jonów danego metalu.

Napięcie elektrody drugiej klasy określa się podług Nernsta zapomocą tegoż wzoru z tą jedynie różnicą, że wchodzi do obliczeń ze znakiem odjemnym.  $P$ —oznacza wówczas ciśnienie roztworowe owej odmiany, tworzącej anjony,  $p$ —zaś—ciśnienie osmotyczne anjonów w roztworze.

Układ:  $\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{KCl} | \text{HgCl} | \text{Hg} . . . . .$  (2)

służyć może, jako przykład ogniwa z dwiema elektrodami drugiej klasy. Że ogniwa takie posiadać muszą pewne własności charakterystyczne wynika zarówno z przytoczonych określeń, jak i następujących rozumowań:

Siłę elektrobodźczą układu (2) wyraża wzór:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} - \frac{RT}{n'F} \ln \frac{P'}{p'} . . . . .$$
 (3)

w którym  $n$ ,  $P$  i  $p$  odnoszą się do srebra, zaś  $n'$ ,  $P'$  i  $p'$  do rtęci. Ponieważ anjon jest w obu elektrodach jednakowy i ponieważ ciśnienie osmotyczne anjonów wobec małej rozpuszczalności chlorku srebra i kalomelu przyjąć możemy za jednostajne w całym ogniwie przeto we wzorze (3)  $n = n'$  i  $p = p'$  i otrzymujemy wzór nowy:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{P'} . . . . .$$
 (4)

siła elektrobodźcza takiego ogniwa jest więc niezależna od stężenia roztworu elektrolitu łącznego (w danym przykładzie, chlorku potasowego) i od natury jego katjonu.

Własność powyższa odkryta została przez Nernsta i ogłoszona w pracy wyżej wymienionej. Później okazało się, że ogniwa te posiadają inną jeszcze nader cenną własność, co Bucherer i Luter wskazali, a mianowicie, że ich siła elektrobodźcza nie zależy również od natury rozpuszczalnika.

O wpływie rozpuszczalnika na siłę elektrobodźczą wogóle traktuje cały szereg prac Lutra. Uwzględnię tu te tylko wyniki jego badań, które w pracy niniejszej poddałem kontroli doświadczałnej i dlatego zatrzymuje się bezpośrednio nad kwestyą, czy i w jakim stopniu siła elektrobodźcza ogniwa, składającego się z dwu elektrod drugiej klasy o jednakowym anjonie zależy od rozpuszczalnika. Odpowiedź na to pytanie daje nam rozpatrzenie podanego przez Lutra <sup>1)</sup> procesu kołowego, odbywającego się w temperaturze stałej.

Mamy ogniwo podwójne (fig. 1), składające się z dwu złączonych z sobą anodami <sup>2)</sup> ogniw Klarka. Jedno z nich, np. prawe, zanieczyszczam przez dodanie do roztworu siarczanu cynku pewnej ilości gliceryny. Rzecz prosta, że

<sup>1)</sup> Zeit. für Elektroch. VIII. <sup>2)</sup> Wobec panującej w literaturze pewnej chwiejności co do określeń anody i katody, zaznaczam, że nazywam katodą tę elektrodę, na której w ogniwie zamkniętym w sobie odbywa się wyładowanie katjonów. W ogniwie więc Klarka katodą jest rtęć.



ogniwo podwójne pod tym jedynie warunkiem posiadać może siłę elektrobodźczą, jeżeli dodanie gliceryny wywiera pewien wpływ na napięcie, w razie przeciwnym musi się ona równać zeru.

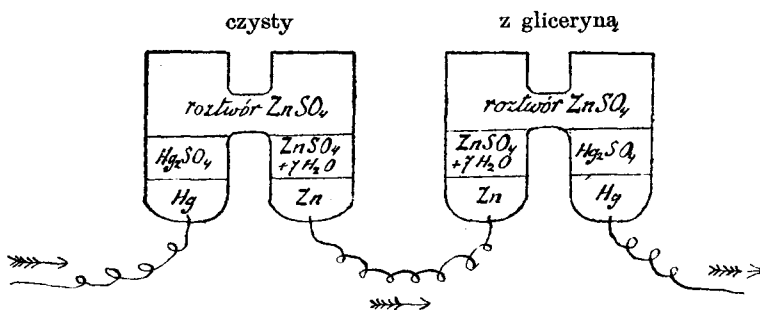


Fig. 1.

Wyobraźmy sobie, że ilość elektryczności  $2F$  przepłynęła przez ogniwo podwójne od lewej strony ku prawej. W ogniwie lewym dwa równoważniki rtęci przejdą do roztworu, w prawym też sama ilość wydzieli się w stanie metalicznym. Transport ten odbywa się bez nakładu pracy. W dalszym ciągu w ogniwie lewym wydzieliła się cząsteczka gramowa  $Hg_2SO_4$ —w prawym zaś przechodzi do roztworu, znów transport bez pracy. Toż samo daje się powiedzieć o cynku, lecz nie da się zastosować do siarczanu cynkowego. Wprawdzie w ogniwie lewym przejdzie do roztworu cząsteczka gramowa fazy stałej  $ZnSO_4 + 7H_2O$ , w prawym zaś też sama ilość się wydzieli, lecz prąd przeniósł od lewej strony ku prawej jedynie  $ZnSO_4$  bez 7 cząsteczek gramowych wody krystalicznej. Chcąc więc dokonać w danym układzie przeniesienia jedynie faz stałych bez zmiany składu faz ciekłych, należy te  $7H_2O$  przenieść z roztworu czystego, posiadającego ciśnienie pary wodnej  $f$ , do zanieczyszczonego o ciśnieniu  $f'$ , co dokonać możemy, np. zapomocą destylacji w temperaturze stałej. Wówczas dopiero proces kołowy zostanie ukończony i suma prac elektrycznej i destylacyjnej równać się musi zeru.

Ponieważ pierwsza z nich jest  $2F(\pi - \pi_1)$ , jeżeli przez  $\pi$  i  $\pi_1$  oznaczymy siły elektrobodźcze ogniw z roztworami czystym i zanieczyszczonego, otrzymujemy przeto równanie:

$$2F(\pi - \pi_1) + 7RT \ln \frac{f}{f'} = 0. \dots \dots \dots (5)$$

Różnica sił elektrobodźczych ogniw takich zależy więc jedynie od stosunku wzajemnego ciśnienia pary wodnej w obu roztworach. Słuszność poglądu tego dowiodły prace doświadczalne Morsea i Hindmarsha.

Jeżeli zaś mamy do czynienia z ogniwami o depolaryzatorach <sup>1)</sup>, nie za-

<sup>1)</sup> Depolaryzatorami nazywają się sole, pokrywające metale w elektrodach drugiej kolei. Nazwa ta pochodzi stąd, że chronią one w stosowaniu prądów o względnie małej gęstości fazę ciekłą od zmiany w jej składzie, a więc i elektrodę od polaryzacji.



wierających wody krystalicznej wówczas, rzecz prosta, praca destylacyjna równać się musi zeru i otrzymujemy z równania (5):

$$\pi = \pi_1 \dots \dots \dots (6)$$

czyli: siła elektrobodźcza ogniwa złożonego z dwu drugiej kolei elektrod o jednakowym anjonie i o depolaryzatorach bezwodnych nie zależy od natury roztworu. Ponieważ, jak wspominałem wyżej:

$$\pi = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{P'}$$

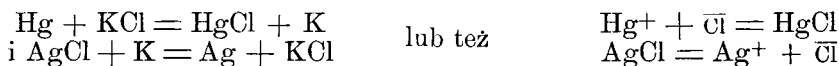
można przeto powiedzieć: stosunek ciśnień roztworowych jest niezależny od natury rozpuszczalnika.

Rozmowania powyższe nabierają szczególnej wyrazistości przez zastosowanie do nich prawa le Chateliera. Prawo to sformułować się daje w sposób następujący: jeżeli układ znajdujący się w równowadze poddamy jakiegokolwiek działaniu przymusowemu, to równowaga przesuwa się w sposób przeciwdziałający przymusowi wywartemu. Jeżeli więc, np. w układzie zrównoważonym w danej temperaturze, podwyższamy ostatnią, to musi wówczas nastąpić reakcja pochłaniająca ciepło (principe d'équilibre mobile van t'Hoffa). Toż samo stosuje się do ciśnienia: zwiększone ciśnienie musi powodować tworzenie się ciał o większej gęstości i t. d.

O ile wiem, pierwszy Bancroft <sup>1)</sup> zastosował prawo le Chateliera do ogniw galwanicznych. Rozpatrzmy np. ogniwo Daniela: Cu, CuSO<sub>4</sub>, ZnSO<sub>4</sub>, Zn. Miedź jest katodą, cynk anodą. W ogniwie zamkniętem cynk przechodzi do roztworu, miedź się wydziela, czyli stężenie roztworu siarczanu cynkowego wzrasta, roztworu zaś soli miedzi się zmniejsza. Zgodnie z prawem le Chateliera należy przypuszczać, że rozcieńczenie roztworu ZnSO<sub>4</sub> ewent. koncentrowanie CuSO<sub>4</sub> powinno zwiększać siłę elektrobodźczą ogniwa — przypuszczenie doświadczałne, jak wiemy w zupełności potwierdzone. Bancroft bada w ten sposób cały szereg najrozmaitszych kombinacji galwanicznych i znajduje wszędzie wyniki zgodne z teorią. Między innymi natrafia i na ogniwo:



a więc ogniwo z elektrodami drugiej klasy. Ponieważ w zamkniętem ogniwie takim odbywają się reakcje:



których rezultatem jest:  $\text{Hg} + \text{AgCl} = \text{HgCl} + \text{Ag}$ , a więc równanie, w którym KCl nie występuje, przeto Bancroft musiał dojść do przekonania, że stopień stężenia KCl nie powinien wywierać wpływu na siłę elektrobodźczą danego ogniwa, ponieważ prąd przepływający przez ogniwo nie zmienia stężenia chlorku potasowego.

Bancroft nie odważył się jednak na uogólnienie otrzymanego wyniku,

<sup>1)</sup> The Journ. of. phys. Chem. 1898.



ponieważ siła elektrobodźcza kilku ogniw badanych przez Goodvina z  $\text{TlCl}$  i  $\text{TlBr}$  jako depolaryzatorami okazała się zależną od stężenia. Lecz ogniwa te składały się z dwu elektrod o anjonach różnych i wobec dość znacznego stopnia rozpuszczalności soli powyższych i słabego stężenia elektrolitu łącznego, prąd przebiegający przez ogniwo nie mógł pozostawić składu fazy ciekłej bez zmiany.

Co więc dotyczy ogniw naszych — mamy zupełne prawo uogólnienia faktu niezależności siły elektrobodźczej od stopnia stężenia elektrolitu łącznego na wszystkie układy tego typu, a i odkryta przez Lutra ich niezależność od natury roztworu daje się drogą powyższą dowieść z największą łatwością.

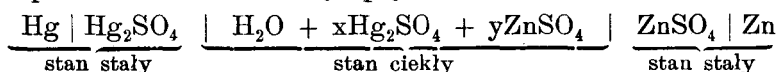
Oczywistą jest rzeczą, że prąd przebiegający przez ogniwo nie zmienia składu rozpuszczalnika o ile mamy do czynienia z ogniwami o dwu elektrodach drugiej kolasy z depolaryzatorami bezwodnymi — wszystkie bowiem przez prąd wywołane zmiany polegają wyłącznie na zwiększeniu się lub zmniejszeniu ilościowem faz stałych, a więc i siła elektrobodźcza musi być niezależna od natury rozpuszczalnika.

Jeżeli zaś mamy przed sobą układ z depolaryzatorami, zawierającymi wodę krystaliczną, np. ogniwo Klarka, to jego zamknięcie wywołuje rozcieńczenie roztworu siarczanu cynkowego. Wynika stąd bezpośrednio, że dodanie do roztworu wody musi siłę elektrobodźczą zwiększyć, wszelkich zaś innych rozpuszczalnych substancyj zmniejszyć; rezultat otrzymany już przez nas poprzednio.

Przytoczony powyżej sposób zapatrywania odbiera prawu Lutra ów charakter nieprawdopodobieństwa, które posiada na pierwszy rzut oka, szczególnie jeżeli sądzić je będziemy ze stanowiska reguły faz. Wydaje się bowiem wysoce dziwnym fakt niezmienności siły elektrobodźczej ogniwa z elektrodami drugiej klasy, pomimo wprowadzenia do fazy ciekłej dowolnej ilości substancyj obcych. Przyczyna jest ta, że chodzi tu jedynie o zmiany w fazach stałych, których energia swobodna jest, praktycznie biorąc, stałą i niezależną od składu faz graniczących z niemi. I prawo Lutra znajduje swoje zastosowanie jedynie w tych przypadkach, w których to istotnie ma miejsce, to jest gdzie rozpuszczalność innych substancyj w fazach stałych jest praktycznie nieskończenie mała.

Na zakończenie chcę dodać kilka uwag, dotyczących wogóle rozpatrywania ogniw galwanicznych ze stanowiska reguły faz. Rzecz prosta, że będzie tu mowa jedynie o t. zw. ogniwach stałych.

Nernst rozpatruje w swym podręczniku chemii teoretycznej ogniwo Klarka i ponieważ ono składa się z pięciu faz:



i czterech składników:  $\text{Hg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{SO}_4$  i  $\text{H}_2\text{O}$ , dochodzi przeto do przekonania,

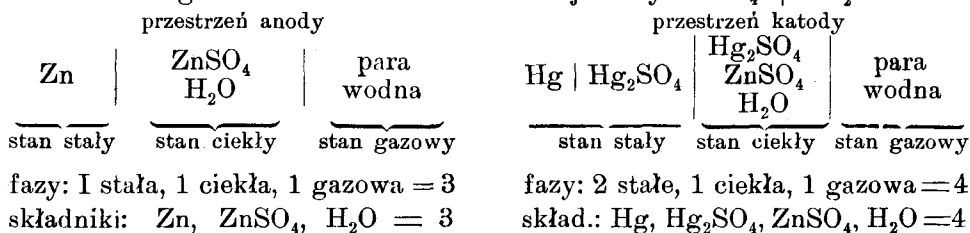


że ma przed sobą układ chemiczny różnorodny, znajdujący się w równowadze zupełnej <sup>1)</sup>, czyli podanie temperatury określa siłę elektrobodźczą ogniwa jednoznacznie.

Pogląd Nernsta spotkał się z ostrą krytyką ze strony Bancrofta <sup>2)</sup>. Uważa on rozumowania Nernsta za dowolne wobec nieuwzględnienia przez niego fazy gazowej. Podług Bancrofta należy siłę elektrobodźczą uważać obok temperatury i ciśnienia za trzecią wartość zmienną.

Na zupełnie innym stanowisku stoi Reinders <sup>3)</sup>. Podług niego rozpatrywanie ogniwa galwanicznego, jako układu w stanie równowagi jest błędne w samym założeniu. O fazie jako takiej wówczas tylko może być mowa, gdy się ma do czynienia z układem zupełnie jednorodnym, zarówno pod względem chemicznym, jak i fizycznym. Cóż widzimy w ogniwach. Skład fazy ciekłej w przestrzeni anodowej jest inny niż w katodowej, gdyż roztwór anodowy nasyca się jedną solą, katodowy zaś drugą resp. dwiema (zarówno depolaryzatory katodowym, jak i anodowym, o przyczynach tego będzie później mowa). Wobec więc nieustającej dyfuzji nie możemy mówić o równowadze w całym ogniwie, lecz jedynie o równowagach poszczególnych w przestrzeni anody i w przestrzeni katody. Zastosujmy rozumowania Reindersa do kilku przykładów:

1. Ogniwo Klarka bez stałej fazy  $ZnSO_4 + 7H_2O$ .



A więc siła elektrobodźcza każdej elektrody osobna zależy zarówno od temperatury, jak i od ciśnienia, co jest zupełnie zrozumiałe, zmiana bowiem ciśnienia powoduje skutek kondensacji pary resp. zwiększonego parowania zmianę w stopniu stężenia roztworu.

2) Ogniwo Klarka ze stałą fazą  $ZnSO_4 + 7H_2O$ .

W przypadku tym przybywa zarówno do przestrzeni anodowej, jak i katodowej po jednej fazie stałej. Otrzymujemy więc w pierwszej 4 fazy i 3 składniki, w drugiej zaś 5 faz i 4 składniki, a więc i tu i tam równowaga jest zupełna, siła elektrobodźcza staje się jedynie zależną od temperatury.

<sup>1)</sup> Wiemy dziś dzięki W. Gibbsowi, że równowaga chemiczna zupełna, t. j. jedynie zależna od temperatury wymaga obecności  $n + 1$  faz, jeżeli układ dany rozłożyć się daje na  $n$  części składowych (przyczem  $n$  powinno być ilością minimalną). Układ z  $n$  faz i  $n$  części składowych zależy zarówno od temperatury, jak i od ciśnienia i t. d.. Wogóle  $F = B - P + 2$ , gdzie  $F$  jest ilość zmiennych (temp., ciśnienie i tak dalej),  $B$  — ilością składników,  $P$  zaś ilością faz. <sup>2)</sup> Loco cit. <sup>3)</sup> Zeitschr. f. phys. Ch. 42.



## 3) Ogniw z elektrodami drugiej klasy, np. układ



przestrzeń anody			przestrzeń katody		
Tl	TlCl		TlCl KCl H <sub>2</sub> O		para woda
st. stały	st. ciekły	st. gazowy	Hg	HgCl TlCl	
st. stały	st. ciekły	st. gazowy	Hg	HgCl TlCl KCl H <sub>2</sub> O	
fazy: 2 stałe, 1 ciekła, 1 gazowa = 4			fazy: 3 stałe, 1 ciekła, 1 gazowa = 5		
składniki: Tl, TlCl, KCl, H <sub>2</sub> O = 4			składniki: Hg, HgCl, TlCl, KCl, H <sub>2</sub> O = 5		

Zdawaćby się więc mogło na pierwszy rzut oka, że mamy tu do czynienia z układem analogicznym z ogniwem Klarka bez fazy stałej. I tu siła elektrobodźcza zarówno anody, jak katody zależy od temperatury i ciśnienia i stosując analogię dalej, oczekiwaćby należało, że jedynie użycie nasyconego roztworu KCl z nadmiarem soli stałej doprowadzić może do równowagi zupełnej. Tak jest w istocie, o ile rozpatrujemy elektrody poszczególne. Spróbujmy jednak rozpatrzyć ogniwa w całości do czego uprawnić nas może następująca spekulacja teoretyczna:

Reinders odrzuca rozpatrywanie ogniw w całości ponieważ układ fazy ciekłej jest niejednorodny i odbywa się stała dyfuzja soli katodowej do metalu anody, który ją odtlenia na metal. Otóż wyobraźmy sobie, że zarówno roztwór anody, jak i katody nasyciliśmy obu solami, przyczem umieściliśmy w przestrzeni anodowej katalizator ujemny, sprowadzający szybkość reakcji soli katodowej z metalem anody prawie do zera. Wówczas faza ciekła posiadać będzie skład jednorodny i nic nam nie stoi na przeszkodzie w rozpatrzeniu ogniw w całości.

Cóż widzimy w ogniwie Klarka? Ogniwo bez fazy stałej posiada siłę elektrobodźczą zależną od temperatury i ciśnienia, ogniwo z fazą stałą jest od ciśnienia niezależne. Rozpatrywanie więc ogniw doprowadza nas w tym przypadku do tych samych rezultatów co rozpatrywanie elektrod poszczególnych.

Zupełnie inaczej rzecz się ma z ogniwami o elektrodach drugiej klasy. Widzieliśmy, że siła elektrobodźcza elektrod poszczególnych zależy zarówno od temperatury, jak i od ciśnienia, i tak jest w samej rzeczy, gdyż zmiana stężenia KCl powoduje zmianę rozpuszczalności depolaryzatorów, a więc i koncentrację jonów odpowiednich metali. Lecz wiemy również, że siła elektrobodźcza ogniw takich jest niezależna od stopnia stężenia KCl (wogóle elektrolitu łącznego). Wynika stąd, że zmiany siły elektrobodźczej elektrod poszczególnych ze zmianą koncentracji elektrolitu łącznego kompensują się wzajemnie. Ogniwo więc staje się od ciśnienia niezależne i mamy przed sobą układ w równowadze zupełnej.



Lecz chociaż doszliśmy do rezultatów dodatnich nasuwa się pytanie, czy stosowanie reguły faz do ogniów jest wogóle słuszne. Widzieliśmy, że zapomocą spekulacyj teoretycznych objawy dyfuzji soli sprowadzić możemy do zera. Lecz oprócz dyfuzji soli odbywają się w ogniwach inne jeszcze procesy dyfuzyjne. Np. ogniwo koncentracyjne Meyera: Amalgamat Zn (stężenie  $x$ )  $\text{ZnSO}_4$ , amalgamat Zn (stężenie  $y$ ), przy czym  $x > y$  posiada na pierwszy rzut oka skład fazy ciekłej zupełnie jednorodny. Pomimo to odbywa się w ogniwie takim (otwartym) stale dyfuzja cynku z amalgamatu  $x$  przez roztwór soli cynkowej do amalgamatu  $y$  i dyfuzja rtęci w kierunku odwrotnym. Zjawiska podobne napotykaemy we wszystkich ogniwach bez wyjątku i ma się mimowoli wrażenie, że reguła faz odgrywa tu rolę łoża Prokrusta, w które się gwałtem ogniwa galwaniczne wtlacza.

2. Badania doświadczalne nad teorią niezależności ogniów z elektrodami drugiej klasy od roztworu, stężenia i katjonu elektrolitu łącznego.

Wszystkie pomiary sił elektrobodźczych dokonywałem podług metody Poggendorfa z zastosowaniem elektrometru Ostwalda. Co dotyczy metody zestawiania — podaję tu opis budowy ogniwa  $\text{Hg} - \overline{\text{Cl}} - \text{Pb}$ . Wszystkie inne zestawiałem w sposób zupełnie analogiczny.

Fig. 2.



W lewym ramieniu naczynia Rayleigha (fig. 2) na dnie umieszcza się rtęć chemicznie czysta — w prawem — amalgamat ołowiu (30% at. Pb). Następnie obie strony napełnia się w sposób następujący:

Strona anody (Pb). Roztwór chlorku potasowego wstrząsa się przez czas pewien w małej kolbce z nadmiarem chlorku ołowiu. Po opadnięciu na dno osadu — płyn klarowny zlewa się, na osad nalewa świeżą ilość KCl, znów wstrząsa i zlewa i po nalaniu poraż trzeci KCl na osad i, mniej więcej, dziesięciominutowym wstrząsaniu, co jest wystarczającym do nasycenia roztworu chlorkiem ołowiu — płyn z osadem pozostawia się na kwadrans w spokoju.

W sposób podobny postępuje się z roztworem katody z tą jedynie różnicą, że roztwór KCl wstrząsa się nie tylko z  $\text{HgCl}_2$ <sup>1)</sup>, lecz i z  $\text{PbCl}_2$  (przyczyna podana zostanie niżej). Postępowanie powyższe daje nam gwarancję, że ewentualne zanieczyszczenia rozpuszczalne zostały usunięte.

Po opadnięciu na dno osadu w obu kolbkach, płyny klarowne zlewają się do dwu czystych, suchych probówek. Osady umieszcza się na powierzchniach odpowiednich metali ( $\text{HgCl}_2 + \text{PbCl}_2$  na rtęci,  $\text{PbCl}_2$  na amalgamacie ołowianym, następnie zaś wlewa się do obu ramion jednocześnie odpowiednie płyny klarowne z probówek. Oba ramiona ogniwa zalewa się parafiną, zatyka korkiem i w końcu uszczelnia lakiem.

W celu ujednostajnienia warunków doświadczalnych starałem się, by wszystkie ogniwa jednego typu, np.  $\text{Hg} - \overline{\text{Cl}} - \text{Pb}$  były zestawiane możliwie jednocześnie.

Tablica 1 zawiera dane liczbowe sił elektrobodźczych.  $\pi$ - (siła elektrob.) ogniwa każdego typu z normalnym roztworem wodnym,  $\text{Na}^+$  przyjmującą równą zero, inne liczby przedstawiają różnice (np.  $\text{Hg}$ ,  $\text{HgCl} - 1\text{N} \cdot \text{NaCl} - \text{PbCl}_2$ ,  $\text{Pb} = 0$ , siły elektrob. wszystkich innych ogniw typu  $\text{Hg} - \overline{\text{Cl}} - \text{Pb}$ , podane są jako różnice)

Tablica I.

Ogniwa $\text{Hg} - \overline{\text{Cl}} - \text{Pb}$				Siła elektr. $\pi$ w <i>mm</i>
Hg, $\text{HgCl}$	— 1 norm. NaCl	— $\text{PbCl}_2$ , Pb	. . .	0,0
" "	— $\frac{1}{10}$ " "	" "	. . .	+0,6
" "	— $\frac{1}{100}$ " "	" "	. . .	+1,6
" "	— $\frac{1}{10}$ " HCl	" "	. . .	+0,4
" "	— 1 " "	" "	. . .	0,0
" "	— $\frac{1}{10}$ " "	" "	. . .	+0,6
" "	50% $\frac{1}{10}$ n. NaCl + 50% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	— $\text{PbCl}_2$ , Pb		+0,2
" "	50% $\frac{1}{10}$ n. NaCl + 50% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + $\text{NaNO}_3$			
	— $\text{PbCl}_2$ , Pb	. . . . .		-0,4

<sup>1)</sup> Ponieważ  $\text{HgCl}$  zawierać może  $\text{HgCl}_2$  i chociaż ostatni drogą wstrząsania dwukrotnego z roztworem elektrolitu w znacznej części usunięty być może, lepiej jednak zredukować ewent.  $\text{HgCl}_2$  rozcierając w moździerzu  $\text{HgCl}$  z cząsteczką rtęci.



Ogniwa Hg— $\overline{\text{Cl}}$ —Tl.

Hg, HgCl	— 1 norm. NaCl	— TlCl, Tl	. . .	0,0
" "	— $\frac{1}{2}$	" "	" "	0,0
" "	— $\frac{1}{10}$	" "	" "	+0,2
" "	— $\frac{1}{100}$	" "	" "	+0,8
" "	— $\frac{1}{10}$	" "	" "	+0,4
" "	— $\frac{1}{10}$	" "	" "	0,0
" "	— 50% $\frac{1}{10}$ n. NaCl + 50% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	— TlCl, Tl		+0,3
" "	— 50% $\frac{1}{10}$ n. KCl + 50% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	+ NaNO <sub>3</sub>		
		— TlCl, Tl	. . . . .	-0,5
" "	— 50% 1 n. NaCl + 50% (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO	— TlCl, Tl		+0,2

Ogniwa Hg— $\overline{\text{SO}_4}$ —Tl

Hg, Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	— 1 norm. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Tl <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , Tl	. . .	0,0
" "	$\frac{1}{10}$ " " " "	. . .	+0,3
" "	$\frac{1}{100}$ " " " "	. . .	+1,1

Ogniwa Hg— $\overline{\text{Br}}$ —Tl.

Hg, Hg <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	— 1 norm. NaBr—TlBr, Tl	. . . . .	0,0	
" "	— $\frac{1}{10}$ " " " "	. . . . .	0,0	
" "	— 50% $\frac{1}{10}$ n. NaBr + 50% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	— TlBr, Tl	. . .	-0,8
" "	— 50% $\frac{1}{10}$ n. NaBr + 50% C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	+ NaNO <sub>3</sub> —TlBr, Tl		-0,4

Ogniwa Hg— $\overline{\text{SO}_4}$ —Pb.

I II

Hg, Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	— 1 norm. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> —PbSO <sub>4</sub> , Pb	. . .	0,0	0,0
" "	$\frac{1}{10}$ " " " "	. . .	0,0	+0,8
" "	$\frac{1}{100}$ " " " "	. . .	-15,2	-13,8



Ogniwa Pb— $\overline{\text{Br}}$ —Tl.				I	II
Pb, PbBr <sub>2</sub>	—1	norm. NaBr—TlBr, Tl		0,0	0,0
„	„	<sup>1</sup> / <sub>10</sub> „ „ „ „	+	0,6	+ 3,0
„	„	<sup>1</sup> / <sub>100</sub> „ „ „ „	—	18,1	—16,4

Pozorne sprzeczności z teorią i ich przyczyny.

Podczas gdy większość ogniw podanych w tablicy 1 wykazuje nieznaczne zaledwie odchylenia od wartości teoretycznych, odchylenia te w ogniwach Hg— $\overline{\text{SO}_4}$ —Pb i Pb— $\overline{\text{Br}}$ —Tl dochodzą do rozmiarów tak znacznych, że obudzić mogą wątpliwość co do wartości teorii wogóle.

Wątpliwość taka byłaby jednak wówczas dopiero usprawiedliwiona, gdybyśmy po starannych badaniach doszli do przekonania, że wszystkie warunki i zastrzeżenia wymagane przez teorię dopełnione zostały. W rzeczy samej tak nie jest i nadmieniam odrazu na wstępie, że dopełnienie warunków tych w zupełności możliwym jest tylko w znaczeniu praktycznym—w teoretycznym zaś jest rzeczą niemożliwą. W warunkach najpomysłniejszych możemy się zaledwie asymptotycznie zbliżać do stanu idealnego.

Warunkiem pierwszym, o którym wspominaliśmy już na początku tej rozprawy jest jednostajny podział anjonu w ogniwie. W razie przeciwnym tworzy się ogniwo koncentracyjne anjonu wpływające w tym lub owym kierunku na zmianę siły elektrobodźczej. O ile warunek ten dopełniony został w ogniwach przez nas badanych?

Przypomnijmy sobie, w jaki sposób zestawialiśmy ogniwa. Roztwór anody nasycaliśmy jednym depolaryzatorem, roztwór zaś katody dwuma, widzimy więc już na pierwszy rzut oka, że rozpuszczalność soli katodowej wywiera tu wpływ decydujący. Jeżeli sól ta w stosunku do anodowej jest trudno rozpuszczalna, np. HgCl w ogniwie Hg— $\overline{\text{Cl}}$ —Pb, możemy wówczas dowolnie rozcieńczać roztwór elektrolitu łącznego, nie potrzebując się obawiać znaczniejszej zmiany w jednostajności podziału anjonu w ogniwie. Potwierdzenie przypuszczenia jego znajdujemy w zgodnych z teorią wynikach pomiarów ogniw Hg— $\overline{\text{Cl}}$ —Pb, Hg— $\overline{\text{Cl}}$ —Tl i Hg— $\overline{\text{SO}_4}$ —Tl. Zgodności tej należy się jednak spodziewać i w roztworach nader stężonych elektrolitu łącznego, a więc i w roztworach, do których prawa gazowe z pewnością stosować się już nie dają—z tem jednak zastrzeżeniem, by się przytem nie tworzyły związki złożone, któreby wpłynęły na zmianę stężenia anjonu.

W samej rzeczy badania przeprowadzone nad ogniwem Hg— $\overline{\text{Cl}}$ —Pb wykazały, że ogniwa z 4-normalnym i <sup>2</sup>/<sub>10</sub> normalnym roztworem KCl posiadają siły elektrobodźcze, różniące się zaledwie o parę dziesiątych miliwolta.

Jeżeli zaś depolaryzator katody jest łatwiej rozpuszczalny niż anodowy, wówczas w miarę rozcieńczania roztworu elektrolitu łącznego wzrasta stosunek stężeń anjonu w obu przestrzeniach ogniwa. Możemy przytem przewidzieć z góry, że w przypadku tym rozcieńczenie elektrolitu łącznego zmniejszać musi siłę elektrobodźczą ogniwa, ponieważ stężenie anjonu u katody bę-



dzie większe niż u anody. Musi więc nastąpić wyładowywanie anjonu na katodzie, tworzenie się zaś jego u anody; katjony wędrować muszą w kierunku przeciwnym — w rezultacie więc otrzymujemy zmniejszenie pierwotnej siły elektrobodźczej ogniwa. Za przykład służyć mogą ogniwa  $\text{Hg}-\overline{\text{SO}}_4-\text{Pb}$  i  $\text{Pb}-\overline{\text{Br}}-\text{Tl}$ .

Dla łatwiejszego zorientowania się podaję tu tablicę rozpuszczalności soli użytych jako depolaryzatory:

	Temp. w ° C.	Rozpuszczalność soli w 1 l wody
$\text{HgCl}$ <sup>1)</sup>	18°	0,0031
$\text{Hg}_2\text{SO}_4$ <sup>2)</sup>	25°	0,5808
$\text{PbCl}_2$ <sup>3)</sup>	19,95°	9,6130
$\text{PbBr}_2$ <sup>4)</sup>	19,96°	8,3420
$\text{PbSO}_4$ <sup>5)</sup>	24,95°	0,0440
$\text{TlCl}$ <sup>6)</sup>	19,96°	3,2560
$\text{TlBr}$ <sup>7)</sup>	20,06°	0,4760
$\text{Tl}_2\text{SO}_4$	18°	48,0700

Widzimy więc, że osiągnięcie zupełnie jednostajnego podziału anjonu w ogniwie jest, ściśle biorąc, rzeczą niemożliwą. W najlepszym razie osiągnąć możemy jedynie tak nieznaczny stosunek stężeń anjonu w obu przestrzeniach ogniwa, że dla celów praktycznych może być pominięty.

Wpływ niejednostajnego podziału anjonu w ogniwie na siłę elektrobodźczą, o ile zależy od stopnia stężenia elektrolitu łącznego, obliczyć możemy w sposób następujący. Jako przykład, dający się łatwo uogólnić wybieram ogniwo:



przestrzeń katody | przestrzeń anody

ponieważ wobec jednowartościowości zarówno  $\text{Hg}^+$ , jak i  $\text{Tl}^+$  rachunek jest tu szczególnie prosty i łatwo zrozumiały.

Stężenie jonu chlorowego równa się:

$$\text{W przestrzeni Tl: } \text{Cl}^- = \text{K}^+ + \text{Tl}^+ \dots \dots \dots (1)$$

$$\text{„ „ Hg: } \text{Cl}^- = \text{K}^+ + \text{Tl}^+ + \text{Hg}^+ \dots \dots \dots (2).$$

przyczem  $\text{K}^+$ ,  $\text{Tl}^+$  i  $\text{Hg}^+$  oznaczają stężenie odpowiednich katjonów,  $\text{Cl}^-$  zaś i  $\text{Cl}^-$  stężenie jonu chloru ( $\overline{\text{Cl}}$ ).

Do napisania równań powyższych upoważnia nas bezpośrednio prawo Faradaya.

Oprócz tego, opierając się na prawie działania mas mamy co następuje:

W przestrzeni anodowej (Tl):  $\text{Tl}^+ \times \overline{\text{Cl}} = (\text{TlCl})$  przyczem  $(\text{TlCl})$  oznacza iloczyn rozpuszczalności  $\text{TlCl}$ . Podstawiając w równaniu ostatniem znaczenie  $\overline{\text{Cl}}$  z równania (1) otrzymujemy:

$$\text{Tl}^+ \times (\text{K}^+ + \text{Tl}^+) = (\text{TlCl}).$$

<sup>1)</sup> Kohlrausch i Rose, Mat. nat. Mit. Berlin 1893—275. <sup>2)</sup> Drucker, Zeit. f. anorg. Ch. **28**, s. 361. <sup>3)</sup>, <sup>4)</sup>, <sup>5)</sup>, <sup>6)</sup>, <sup>7)</sup> W. Böttger, Z. f. phys. Chem. **46**, 1903. S. 521.



Ponieważ stężenie  $Tl^+$  jest nader małe w porównaniu ze stężeniem  $K^+$ , możemy przeto pisać:

$$Tl^+ \times K^+ = (TlCl),$$

$$\text{czyli } Tl^+ = \frac{(TlCl)}{K^+}$$

podstawiając znaczenie to dla  $Tl^+$  w równaniu (1) otrzymujemy:

$$C_I = K^+ + \frac{(TlCl)}{K^+} \dots \dots \dots (3).$$

Stosując rozumowanie powyższe do przestrzeni katodowej, mamy co następuje:

$Hg^+ \times \bar{Cl} = (HgCl) =$  iloczynowi rozpuszczalności kalomelu i  $(K^+ + Tl^+ + Hg^+) \times Hg^+ = (HgCl)$ . Po opuszczeniu we wzorze tym  $Tl^+ + Hg^+$  ze względów, podanych wyżej, otrzymamy:

$$Hg^+ = \frac{(HgCl)}{K^+}.$$

Po podstawieniu w równaniu (2) odpowiednich wartości  $Hg^+$  i  $Tl^+$  mamy w rezultacie:

$$C_{II} = K^+ + \frac{(TlCl)}{K^+} + \frac{(HgCl)}{K^+} \dots \dots (4)$$

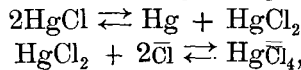
Siła elektrobodźcza ogniwa koncentracyjnego anjonu równa się przeto w temperaturze 25° C.

$$\pi = 0,0059 \lg \frac{C_{II}}{C_I} = 0,0059 \lg \left[ 1 + \frac{(HgCl)}{(K^+)^2 + (TlCl)} \right]$$

i ponieważ ułamek  $\frac{(HgCl)}{(K^+)^2 + (TlCl)}$  jest nader mały w porównaniu z jednością, przeto:

$$\pi = 0,0059 \lg \frac{(HgCl)}{(K^+)^2 + (TlCl)} \dots \dots (5)$$

Chcąc przedmiot wyczerpać, muszę tu jeszcze podać wzór obliczenia w tym razie, gdy w przestrzeni katodowej tworzy się związek złożony. W ogniwie  $Hg-Cl-Tl$ , rozpatrywanem przez nas, tworzy się istotnie związek taki i zbadany został przez Sherilla. Reakcja odbywa się podług wzorów:



czyli w rezultacie mamy do czynienia z równowagą:

$$Hg\bar{Cl}_4 = \alpha(\bar{Cl})^2 \dots \dots \dots (6)$$

W przypadku tym stężeniu jonu chlorowego w przestrzeni katodowej równałoby się;

$$C_{II} = K^+ + Tl^+ + Hg^+ - \frac{1}{2} Hg\bar{Cl}_4.$$

Podstawiając zamiast  $\frac{1}{2} Hg\bar{Cl}_4$  znaczenie jego z równania (6) i uwzględniając, że zamiast  $\bar{Cl}$  brać możemy  $K^+$ , mamy:

$$C_{II} = K^+ + Tl^+ + Hg^+ - \frac{\alpha(K^+)^2}{2}.$$



Siła zaś elektrobodźcza ogniwa koncentracyjnego równa się:

$$\pi = 0,0059 \lg \left[ 1 + \frac{2(\text{HgCl}) + \alpha(\text{K}^+)^3}{2(\text{K}^+)^2 + 2(\text{TlCl})} \right],$$

czyli:

$$\pi = 0,0059 \lg \frac{2(\text{HgCl}) + \alpha(\text{K}^+)^3}{2(\text{K}^+)^2 + 2(\text{TlCl})}. \quad (7)$$

Ponieważ  $\alpha$  w każdym przypadku poszczególnym może być oznaczona z łatwością z równania:

$$\alpha = \frac{C}{(a-2C)^2},$$

w którym  $C$  oznacza rozpuszczalność  $\text{HgCl}$ ,  $a$ —zaś stężenie dodanego roztworu  $\text{KCl}$ , jesteśmy przeto zawsze w stanie znaleźć wartość odpowiednią dla  $\pi$ , podstawiając odpowiednie dane liczebne. W ogniwie  $\text{Hg}-\bar{\text{Cl}}-\text{Tl}$  siła elektrobodźcza ogniwa koncentracyjnego jest nadzwyczaj mała, przestając więc na podaniu wzoru algebraicznego.

Mówiliśmy dotychczas o jednym tylko warunku, wymaganym przez teorię, mianowicie o jednostajnym podziale anjonu. Warunek ten nie jest jedynym. Drugim nie mniej ważnym jest nietworzenie się potencjałów dyfuzyjnych w ogniwie.

Warunek ten, jak i pierwszy dopełniony być może jedynie praktycznie w zupełności, nigdy zaś teoretycznie. W każdym ogniwie odbywa się stale dyfuzyja rozpuszczonej soli katodowej ku anodzie (jeżeli nie uwzględnimy na razie innych zjawisk dyfuzji w ogniwie). Np. w ogniwie  $\text{Hg}-\bar{\text{Cl}}-\text{Pb}$  kalomel znajdujący się w roztworze wędruje stale ku anodzie i w zetknięciu z powierzchnią amalgamatu ołowianego odtlania się natychmiast na rtęć metaliczną podług wzoru  $2\text{HgCl} + \text{Pb} = \text{PbCl}_2 + 2\text{Hg}$ . Nasycanie przestrzeni anodowej depolaryzatorom katody jest więc pracą bezcelową; stężenie soli katodowej u powierzchni metalu anody będzie zawsze równe prawie zeru.

Ponieważ wielkość potencjałów dyfuzyjnych określa się przez stosunek stężeń soli w obu przestrzeniach ogniwa, i w tym więc razie rozpuszczalność soli katodowej ma znaczenie decydujące.

Nie od rzeczy tu będzie zwrócenie uwagi na jeden przypadek poszczególny. Ponieważ jony wodoru i hydroksylu posiadają największą szybkość wędrowki, różnica tej szybkości decyduje narówni ze stosunkiem stężeń o wielkości potencjału dyfuzyjnego, może przeto nastąpić znaczna zmiana siły elektrobodźczej ogniwa w tym przypadku, gdy wskutek znacznego stopnia rozcieńczenia elektrolitu łącznego następuje rozszczepienie hydrolytyczne depolaryzatorów, co pociąga za sobą tworzenie się jonu wodorowego. Rzecz prosta, że chodzi tu jedynie o sól katody (ponieważ, przypominam ponownie, obie przestrzenie ogniwa nasycają się solą anody).

Co zaś dotyczy tworzenia ogniwa dyfuzyjnego hydroksylowego, zachodzi to wówczas, gdy metal anody rozkłada w części wodę.



Zestawiając w krótkości wszystko wypowiedziane dotychczas, otrzymujemy wyniki następujące.

Sprzeczności pozorne z teorią Nernsta i Lutra pochodzą z dwu przyczyn 1) skutek niejednostajnego podziału anjonu w ogniwie i 2) skutek tworzenia się potencjałów dyfuzyjnych.

Co do punktu pierwszego, w ogniwach, w których sól katody jest bardzo trudno rozpuszczalna i przytem trudniej rozpuszczalna, niż sól anody uchylenia od teorii są nader nie wielkie, siła elektrobodźcza ogniw takich jest niezależna od stopnia stężenia elektrolitu łącznego; jeżeli zaś stosunek rozpuszczalności depolaryzatorów jest odwrotny, wówczas w miarę rozcieńczania elektrolitu łącznego nastąpić musi zmniejszenie się siły elektrobodźczej ogniwa.

Jeżeli depolaryzator anody tworzy z elektrolitem łącznym związek złożony—pozostaje to bez wpływu na napięcie ogniwa. Jeżeli natomiast związek taki tworzy sól katody, wówczas skutek zmniejszenia się stężenia anjonu u katody, musi nastąpić wzrost siły elektrobodźczej ogniwa.

Co do punktu drugiego—wpływu potencjałów dyfuzyjnych, należy przypuszczać, że największe zboczenia wywołane być mogą przez hydrolizę. Hydroliza soli anodowej nie wywiera przytem żadnego wpływu, natomiast hydroliza depolaryzatora katodowego w miarę rozcieńczania elektrolitu łącznego wywołać musi zmniejszenie siły elektrobodźczej ogniwa.

#### Sposoby usuwania czynników szkodliwych.

Stwierdziliśmy przyczyny, wywołujące uchylenia pozorne od teorii, pozostaje więc nam obecnie rozejrzeć się w środkach pozwalających, jeżeli nie na zupełne, to w każdym razie na sprowadzenie ich do minimum.

Zauważyć tu należy zaraz na wstępie, że w większości przypadków wszystkie przytaczane dotychczas przyczyny uchyień występują jednocześnie. Gdy depolaryzator katody jest w stosunku do anodowego łatwo rozpuszczalny, tworzą się wówczas: 1) Ogniwo koncentracyjne anjonu, 2) ogniwo dyfuzyjne wskutek wędrówki soli katodowej ku powierzchni metalu anody i 3) ogniwo dyfuzyjne wodoru, ponieważ depolaryzator katody jest zwykle solą słabej zasady.

Nie więc dziwnego, że ogniwa  $Hg-\overline{SO}_4-Pb$  i  $Pb-\overline{Br}-Tl$  odznaczają się niestałością, źle dają się reprodukować i t. p.

Zestawiając ogniwa takie, zwrócić należy przedewszystkiem uwagę na to, by roztwór elektrolitu łącznego był o ile można stężony. Osiąga się przez to nietylko zmniejszenie siły elektrobodźczej ogniwa koncentracyjnego anjonu do minimum, lecz i znaczne osłabienie wędrówki soli katodowej, ponieważ jej rozpuszczalność zmniejsza się wskutek wprowadzenia do roztworu soli o jednakowym anjonie. Jeżeli depolaryzator katody jest solą zasady słabej, a więc rozszczepia się hydrolitycznie należy dodać do roztworu elektrolitu łącznego określoną ilość kwasu. Gdy przytem wybierzemy kwas o tym samym anjonie co sól katody, wówczas dwa czynniki przeciwdziałać będą tworzeniu się ogni-



wa dyfuzyjnego wodoru. Popierwsze jednostajny podział jonu wodorowego w ogniwie i podrugie—zmniejszenie się zarówno rozpuszczalności, jak i dysocjacji elektrolitycznej soli katodowej.

Co zaś dotyczy zjawisk dyfuzji w ogniwie wogóle, to zmniejszyć je możemy opierając się na prawie, podług którego ilość substancji wędrującej w jednostce czasu przez przecięcie cylindra dyfuzyjnego znajduje się w stosunku prostym do powierzchni przecięcia odwrotnym zaś do długości cylindra. Należy więc rurkę łączącą obie części naczynia Rayleigha uczynić możliwie wąską i długą. Ponieważ przez to, rzecz prosta, wzrasta opór ogniwa—doświadczenie więc rozstrzygać powinno, do jakich granic posuwać się z tem można. (Dok. nast.).

## O tautomeryi niektórych związków kwasu fosforowego.

(Notatka wstępna).

Przez Tadeusza Miłobędzkiego.

Przed paru laty, badając w laboratorium prof. Wagnera w uniwersytecie warszawskim działanie  $\text{PCl}_3$  na alkohol izopropylowy, otrzymałem nieznaną uprzednio ester niezupełny  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{POH}$ , który rozpuszczony w wodzie wykazywał względem lakmusu odczyn obojętny; z roztworem  $\text{AgNO}_3$  osadu nie dawał, tylko zaledwie nieznaczne zmętnienie, które zresztą mogło pochodzić ze śladów  $\text{HCl}$ , ester bowiem był oczyszczony zapomocą frakcyonowania. Dość jednak było dodać kroplę czy dwie słabego roztworu amoniaku, a w tej chwili strącał się obfity osad soli srebrowej o składzie analitycznie sprawdzonym  $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{POAg}$  (Dziennik petersb. tow. fiz.-chem. 30. 730). Oczywiście pod wpływem amoniaku musiała następować tutaj jakaś izomeryzacja otrzymanego estru; charakteru jej jednak nie badałem, gdyż na propozycję swego szefa prof. Wagnera zająłem się czem innym (utlenieniem i budową kamfenoglikolu). Sprawa tym sposobem poszła w odwłokę, no i zapomnienie.

Muszę tutaj nadmienić, że po mnie w podobny sposób, t. j. dopiero za dodaniem kropli amoniaku otrzymywali sole srebrowe z analogonów mego estru: Lewitskij w laboratorium profesora Menszutkina w Petersburgu z  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{POH}$  (Dzien. peters. 35, 215) i A. Arbuzow z Puław z  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{POH}$ , jak to widzę oto z nadesłanej mi uprzejmie przed niedawnym czasem przez tegoż autora jego rozprawy. (A. E. Arbuzow. O budowie kwasu fosforowego i jego pochodnych. Petersburg. 1905, po rossyjsku). Więc i w tych dwu ostatnich przypadkach następuje tworzenie się soli srebrowej w ten sam sposób co u mnie.

W jaki to sposób?

Cały szereg chemików od kilkadziesiątu lat starał się rozwiązać kwestyę, czy kwas fosforawy i jego związki są pochodniami fosforu trójwartościowego, czy też pięciowartościowego; do ustalonej jednak pewności w tym względzie nie doszli z racji nie dość pewnych danych doświadczalnych.



Ta sama sprawa zajęła i p. Arbużowa. W konkluzji swej rozprawy na zasadzie całego szeregu bardzo ciekawych danych doświadczalnych badacz ten dochodzi między innymi do przekonania, że związki kwasu fosforowego: jedne stanowiąc są tylko pochodnymi fosforu trójwartościowego (np. estry zupełne), inne stanowiąc tylko fosforu pięciwartościowego (np. sam kwas fosforowy, który wskutek tego założenia ma wzór  $\text{H.P}^{\text{V}}(\text{O})(\text{OH})_2$ , i estry niezupełne, takie jak mój).

Trzeciej możliwości — tautomerii, t. j. żeby niektóre związki kwasu fosforowego i sam kwas fosforowy uważać za będące pochodnymi jednocześnie fosforu trójwartościowego i pięciwartościowego, czyli stanu  $\text{P}^{\text{III}}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{HP}^{\text{V}}(\text{O})(\text{OH})_2$ , autor nie przytacza; nawet odrzeka się jakiegokolwiek podobieństwa w budowie związków kwasu fosforowego z tak ustalonym tautomerem, jakim jest ester acetoctowy (str. 137 rozprawy).

A jednak przytoczona wyżej reakcja formowania się soli srebrowych estrów niezupełnych każe podejrzewać, że tylko jeden z izomeronów formuje sól srebrową, albo  $(\text{RO})_2\text{P}^{\text{III}}(\text{OH})$ , albo  $(\text{RO})_2\text{P}^{\text{V}}(\text{H})(\text{O})$ , a zatem, że w roztworze możebne jest przejście pod wpływem owej kropli amoniaku (jonu  $\text{OH}'$ ) stanu jednego w stan drugi, zanim się sól utworzy. Toć np., jeśli obejrzymy się po pokrewnych w V-iej grupie związkach kwasu fosforowego, i azotyn srebrowy z haloidkami alkylów daje jednocześnie i estry kwasu azotowego i nitrozwiązki, czyli, że i tu istnieje stan tautomerii  $(\text{OH})\text{NO} \rightleftharpoons \text{HNO}_2$ . Idźmy wyżej do sąsiedniej VI-iej grupy; i tam np. kwas siarkawy niewątpliwie formuje stan tautomeryczny  $(\text{OH})_2\text{SO} \rightleftharpoons \text{HS}^{\text{VI}}(\text{O})_2(\text{OH})$ ; w sąsiedniej zaś IV-iej grupie, jak to doświadczalnie przed 3-ma laty wykazał A. Hantsch (Z. anorg. Ch. 30, 289) wodorotlenki  $\text{Me}(\text{OH})_2$  należy uważać za tautomerony (pseudokwasy nieorganiczne) np.  $\text{Sn}^{\text{II}}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{HSn}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{OH})$ : słowem, przypuszczam, że wyżej wymienione estry niezupełne kwasu fosforowego: Arbużowa, Lewitskiego i mój (dwuestry) są również pseudokwasami. Oczywiście, żeby tego przypuszczenia dowieść, trzeba by wykonać szereg badań doświadczalnych, posilując się, jako najglówniejszym atutem badania, metodami fizyko-chemicznymi, z takim powodzeniem do oznaczeń tautomeronów organicznych już od paru lat stosowanymi. Metod jednak tych p. Arbużow w swoich dociekaniach nie stosował.

W obecnych warunkach nie mam możliwości przeprowadzenia tych badań w Warszawie. Niech tylko jednak czasy dla badań doświadczalnych będą u nas przychylniejsze, nie omieszkać sprawą tautomerii w związkach kwasu fosforowego szczegółowiej się zająć; wogóle pragnąłbym te badania rozszerzyć na tautomerię innych związków nieorganicznych.



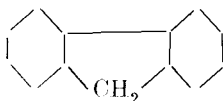
# Z teorii barwników organicznych.

## 1.

Niektóre związki chemiczne posiadają własność przepuszczania lub odbijania jednych promieni świetlnych, a pochłaniania innych; zależnie od tego, czy dany związek pochłania jeden lub więcej składników białego światła, przedstawia się naszymu oku mniej lub więcej zabarwionym, o tej lub innej barwie. Właściwej przyczyny t. j. dlaczego niektóre promienie światła białego przez jedno i to samo ciało zostają pochłaniane, inne zaś nie, nie znamy dotąd. Wiemy jednakże w jakich warunkach związek przedstawia się zabarwionym; również wiemy, w jakich warunkach występuje związek zabarwiony jako barwnik, to znaczy, daje się utwierdzać na włóknach, wywoływać sam przez się lub zapomocą innych związków chemicznych.

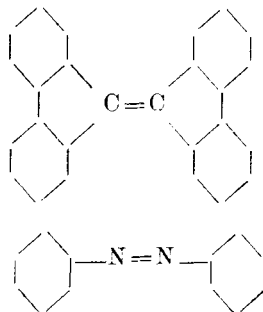
O przyczynach zabarwienia nie możemy wiele powiedzieć, twierdzić jednak możemy, że właściwości barwne związków chemicznych są charakterystyczną cechą tylko pewnej ich grupy. a stąd łatwo dojść do wniosku, że pomiędzy zabarwieniem a budową chemiczną istnieje pewien związek. Obecnie wiemy z całą pewnością, że zabarwienie związków organicznych jest spowodowane przez odpowiednie ułożenie atomów, obecność pewnych grup wielowartościowych. Na początku epoki sztucznych barwników organicznych znano jako barwniki tylko takie związki organiczne, które w cząsteczce obok węgla i wodoru zawierały bądź tlen, bądź azot, bądź siarkę; stąd zapanowało ogólne mniemanie, że obecność najmniej trzech pierwiastków w cząsteczce jest niezbędna do wytworzenia barwnika; we wszystkich podręcznikach chemii organicznej wykładano, że węglowodory są bezbarwne, a zabarwienie niektórych należy przypisać tylko zanieczyszczeniom; wyjątkiem jedynym była karotyna <sup>1)</sup>, o składzie podług Zeisego  $C_{26}H_{38}$ , nadająca marchwi kolor czerwony. A i tu zdania były podzielone, większość chemików, nie zwracając uwagi na pracę Arnauda <sup>2)</sup>, potwierdzającą rezultaty Zeisego, przyjmowała za pewnik obecność tlenu w cząsteczce karotyny, idąc za Husemanem, który wykrył tlen w karotynie.

Niedawno dopiero Graebe <sup>3)</sup> wyjaśnił, że przez ogrzewanie fluorenu:



z tlenkiem ołowiu do 280—350° przez de la Harpea i van Dorpa otrzymany bifluoren jest dwubifenylenoetenem i pomimo swego czerwonego zabarwienia zawiera jedynie węgiel i wodór w cząsteczce.

Graebe i Liebermann <sup>4)</sup> pierwsi zauważyli, że grupy warunkujące zabarwienie posiadają zdolność przyłączania dwu atomów wodoru, a więc są nienasycone i że po przyłączeniu wodoru ciała zabarwione przechodzą w bezbarwne; to skłoniło ich do wygłoszenia zdania ogólnego, że wszystkie cia-



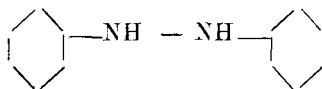
<sup>1)</sup> Ber. deutsch. ch. Ges. 7, 1046, 25, 3146.  
<sup>4)</sup> Ber. 1. 106.

<sup>2)</sup> Bl. 48, 67.

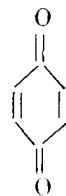
<sup>3)</sup> Ber. 25,



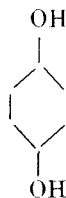
ła zabarwione przyłączają wodór i przechodzą równocześnie w bezbarwne „leukozwiązki“, np. azobenzol jest na czerwono zabarwiony, podczas gdy produkt jego redukcji:



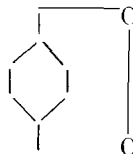
dwufenylohydrazyna jest absolutnie bezbarwny. Szczególny nacisk dwaj ci uczeni kładli na fakt, że chinon:



jest ciałem zabarwionem, gdy hydrochinon tworzy jakby leukozwiązek chinonu i jest bezbarwny:

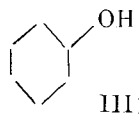
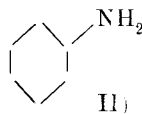
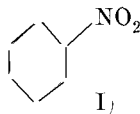


Graebe i Liebermann przyjmując dla chinonu wzór Fittiga:

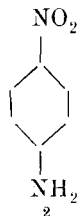


dowodzili, że właśnie obecność w ten sposób związanych z sobą atomów tlenu powoduje zabarwienie chinonu. Uczeni ci doszli następnie do wniosku ogólnego, że ciała zabarwione muszą posiadać dwa w powyższy sposób związane atomy tlenu; ewentualnie jeden albo obadwa tleny mogą być przez azot zastąpione. Pogląd ten okazał się mylnym. Autorytet naukowy Graebego i Liebermanna zapewnił jednak tej teorii na czas dość długi znaczną liczbę zwolenników.

W roku 1876 O. N. Witt <sup>1)</sup> ogłosił swoją teorię o związku pomiędzy budową chemiczną a zabarwieniem ciał organicznych. Witt, jako na przykłady, powołał się na związki o możliwie nieskomplikowanej budowie: na nitrofenole i nitroaniliny. Witt, badając te związki, doszedł do następującego wniosku: Skoro benzol sam nie jest zabarwiony, to w związkach powyższych zabarwienie powodować muszą łańcuchy boczne; z trzech bocznych grup żadna sama jedna nie jest w stanie wywołać zabarwienia;



Nitrobenzol (I), anilina (II) i fenol (III) są ciałami bezbarwnymi. Tylko więc kombinowanie tychże może wywołać zabarwienie. Z sześciu związków:



<sup>1)</sup> Ber. IX, 522.

tylko drugi i trzeci są zabarwione, widocznem więc jest, że tylko kombinacja grupy nitrowej z aminową lub wodorotlenową jest w stanie wywołać zabarwienie. Już nitrowe pochodne benzolu są do pewnego stopnia zabarwione, lecz wyraźne wystąpienie zabarwienia powoduje dopiero przyłączenie grupy wodorotlenowej lub aminowej. Witt stwierdził to w sposób następujący: przez zacetylowanie grupy aminowej lub zmetylowanie grupy aminowej lub zmetylowanie wodorotlenowej, obadwa związki przechodzą w bezbarwne, jakkolwiek w ich budowie nie zaszły żadne zmiany zasadnicze. Opierając się na powyższem Witt streścił swoją teorię w trzech punktach:

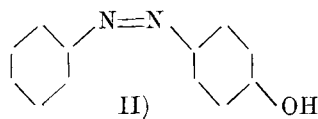
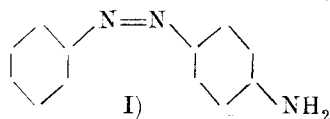
1) Charakter barwnikowy związków aromatycznych jest zależny od jednoczesnej obecności grupy wywołującej zabarwienie (Witt dał jej nazwę „chromoforowej“) i grupy dającej sole „auksochromowe“<sup>1)</sup>.

2) Własności chromoforu ujawniają się silniej w solach danego barwnika, niż gdy barwnik występuje w stanie wolnym.

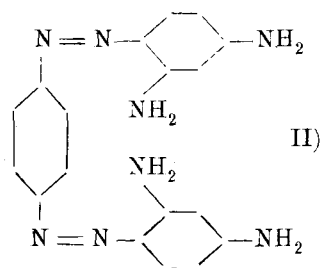
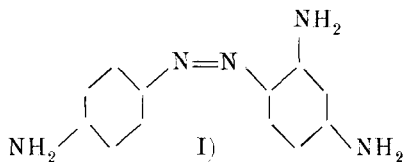
3) Z pomiędzy dwu analogicznie zbudowanych barwników ten jest lepszy, którego sole są trwalsze.

Witt zazał chromoforem grupę, od której zależy zabarwienie danego związku, np. w nitroanilinie i nitrofenolu chromoforami są grupy nitrowe; jednocześnie nitrobenzol, posiadający już chromofor, a potrzebujący jedynie grupy auksochromowej by stać się barwnikiem, otrzymał nazwę „chromogenu“ tego barwnika. Jako przykłady Witt podał pochodne nitrowe dwufenylaminu: im więcej grup nitrowych zostaje doń wprowadzonych, tem silniejsze powstają barwniki, tak że heksanitrodwufenyloamin jest silnym i ładnym barwnikiem. Również pochodne azobenzolu i antrachinonu. Azobenzol, jakkolwiek sam zabarwiony, jeszcze nie jest barwnikiem.

Także benzydyna, jakkolwiek silna zasada, nie jest jednak barwnikiem; dopiero przez połączenie własności obudwu tych ciał powstaje barwnik; inaczej muszą się jednocześnie znajdować i chromofor  $N=N$  i grupa auksochromowa  $OH$  lub  $NH_2$ . Amidoazobenzol (I) i oksyazobenzol (II) są silnemi barwnikami

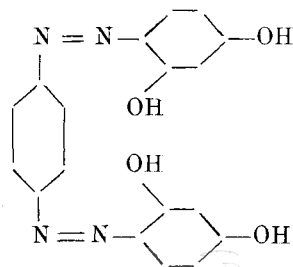


dalej wchodzące w skład brunatnu Manchesterskiego trójamidoazobenzol (I) i tetramidodisazobenzol (II):



są bardzo silnemi barwnikami, jako też temu ostatniemu odpowiadający związek z grupami wodorotlenowemi, zamiast amidowych: jest również barwnikiem brunatnym o podobnym odcieniu, co i powyższy, choć posiada własności kwaśne.

Jako przykłady dla drugiego punktu teorii Witta mogą służyć nitroanilina, nitrofenol, kwas pikrynowy; są to związki o jasnożółtym kolorze, kwas pikrynowy przez wykryształowanie z kwasu solnego można nawet białym otrzymać, sole

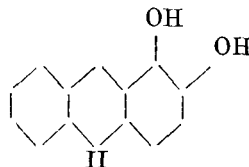
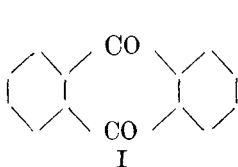


<sup>1)</sup> Ber. 21, 325.

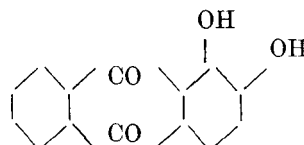


ich jednak są zabarwione na ciemnopomarańczowo; amidoazobenzol i oksyazobenzol są żółte, a sole ich dają przepyszne purpurowe lub pomarańczowe roztwory.

Wszystkie powyżej wspomniane barwniki zawierały w chromoforach azot; jako dowód słuszności swej teorii, Witt podał jeszcze barwniki antracenowe, w których chromoforami są grupy, zawierające węgiel i tlen. Antrachinon (I) lub dwuoksyantracen (II) są bezbarwne:



lecz dwuoksyantrachinon—alizaryna: jako pochodna hydroksylowana chromogenu antrachinonu jest barwnikiem. Dwukrotnie powtarzająca się tu grupa karbonylowa jest chromoforem tak alizaryny, jak i dwuamidoantrachinonu analogicznego; przez metylowanie lub acetylowanie związki te tracą charakter barwników; przez wprowadzenie do alizaryny jeszcze jednej grupy wodorotlenowej, a więc przez zwiększanie jej zdolności dawania soli, otrzymujemy purpurynę, która już daleko łatwiej barwi, niż alizaryna. Sama alizaryna jest zabarwiona na bładopomarańczowo, toż samo jej roztwory, podczas gdy sole jej dają roztwory fioletowe lub czerwone, a w stanie stałym są ciemne o połysku metalowym.



Trzeci punkt swej teorii Witt oparł na spostrzeżeniu, że niektóre barwniki przez wzmoczenie ich własności kwaśnych stają się barwnikami trwałszymi, np. z fluoresceiny przez bromowanie powstaje trwalsza eozyina.

Teoria Witta, jak widzimy z powyższego, zestawia jedynie fakty, żadnych dalszych objaśnień jednak nie daje, np. dlaczego grupy  $\text{SO}_3\text{H}$  lub  $\text{COOH}$ , dając tak łatwo sole, byłyby nie zdolne występować jako auksochromy, lub dlaczego z substancyj kolorowych powstają przez redukcję substancje bezbarwne. Jest ona niezupełna; ze względu jednak na trafne zestawienie faktów teoria Witta ma do dziś dnia pewne znaczenie; stała się ona podstawą dla teoryj późniejszych.

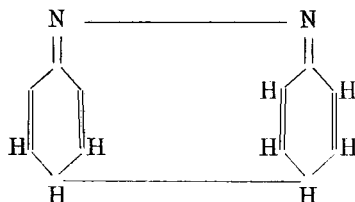
Dalszy przyczynek do rozwoju teorii barwników dał Nietzki<sup>1)</sup>. Uczony ten dowodził: jeżeli jakiś związek posiada zabarwienie, to zabarwienie to zostało spowodowane przez budowę tego związku na wzór chinonu; każdy barwnik jest na wzór chinonu zbudowany. Co do chromoforów, Nietzki wygłosił ogólną regułę, że grupy chromoforowe tem wyraźniej działanie swoje, swój wpływ ujawniają, z im bardziej złożonymi kompleksami atomów są związane. Chromofor  $>\text{C}=\text{C}<$  raz tylko jako taki występuje w dwubifenyleneoetnie, zazwyczaj grupa ta nie przejawia własności chromoforowych; z drugiej strony nie przejawiają swego działania najsilniejsze chromofory nawet, gdy są związane z kompleksami o małej ilości atomów węgla. Z tego względu znajdujemy związki zabarwione prawie wyłącznie w chemii aromatycznej; grupy chromoforowe są wielwartościowymi, z wyjątkiem jednej nitrowej; za to grupa nitrowa sama nie jest w stanie wywołać zabarwienia związku węglowodorowego, do tego nieodzowna jest obecność jeszcze grupy auksochromowej. [Nietzki dopuszcza nawet możliwość istnienia łańcucha zamkniętego pomiędzy grupami chromoforową i auksochromową w tym ostatnim przypadku (w związkach nitrowych)]. Stosunki analogiczne panują, jeżeli chromofor wielwartościowy jest związany z kilkoma pomiędzy sobą niepołączonymi rodnikami węglowodorowymi, np. w pojedynczych ketonach, podczas gdy

<sup>1)</sup> Chemie der organischen Farbstoffe. Nietzki.



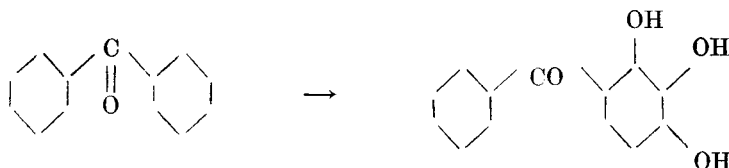
w podwójnych ketonach (chinonach), jak również w ketonach pojedynczych o budowie pierścieniowej (dwufenylenoketon, ksanton) zabarwienie już występuje.

Wyjątek stanowi tu azobenzol i Nietzki, w myśl swojej teorii, przypuszcza dla azobenzolu ewentualność wzoru, podług którego istnieje pewien rodzaj luźnego połączenia pomiędzy obudwoma benzolami:



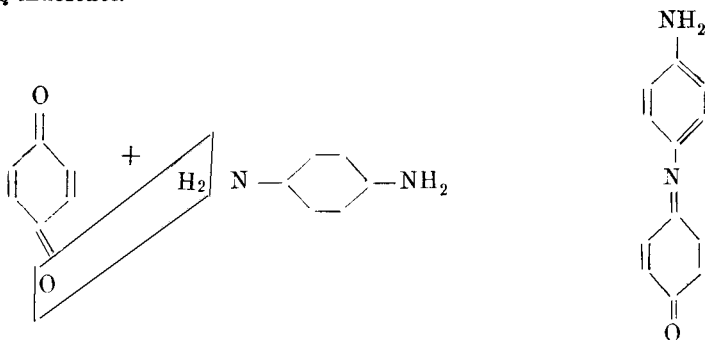
Grupa „C=O”, szczególnie gdy się jak w chinonach dwa razy powtarza, jest jednym z najczęstszych i najważniejszych chromoforów. Zawiera ona atom tlenu, który może być zastąpiony przez inne grupy lub pierwiastki wielowartościowe, np. przez siarkę, przez dwie wartości azotu; powstałe grupy C=S i C=N— posiadają własności chromoforowe w wyższym stopniu, niż grupa C=O: ta ostatnia działa jako chromofor tylko w pierścieniach zamkniętych, tak np. pochodne ketonów pojedynczych są bezbarwne, gdy tioketony, ketonoimidy i hydrazony posiadają zabarwienie.

Nie wszystkie barwniki odpowiadają teorii Nietzkiego; tak np. wykryte w roku 1891 barwniki, oksyketony posiadają tylko jedną grupę karbonylową, i bezwzględnie nie posiadają budowy chinonowej; z benzochinonu przez wprowadzenie trzech grup wodorotlenowych powstaje doskonały barwnik żółć alizarynowa A:



Pomimo to w r. 1892 do poglądów Nietzkiego przyłączył się Armstrong <sup>1)</sup>, który dowodził, że każdy związek zabarwiony posiada bezwzględnie budowę chinonową, ewentualnie jeden lub obadwa atomy tlenu są zastąpione przez rodniki dwuwartościowe. Armstrong więc widzi przyczynę zabarwienia jedynie tylko w budowie na wzór chinonu, a zapatrywania swoje popiera następującymi dowodami.

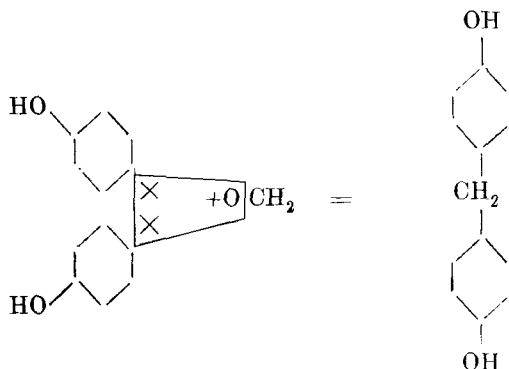
Indofenole: przez sprzężanie cząsteczki chinonu z cząsteczką dwufenylaminy otrzymuje się indofenol:



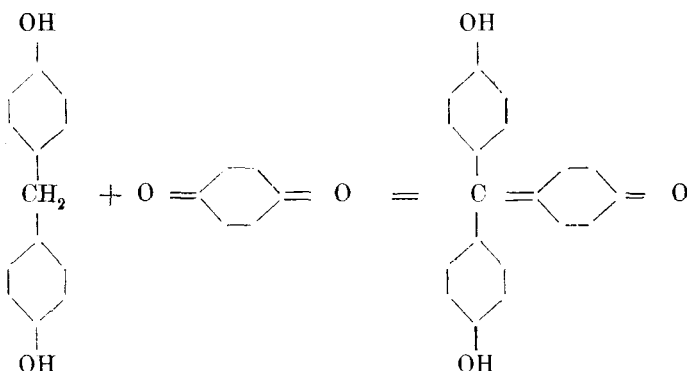
<sup>1)</sup> Chem. Soc. 1892, 101.



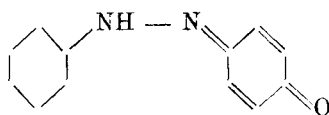
drugim przykładem jest kwas rozolowy: przez kondensację fenolu z aldehydem mrówkowym:



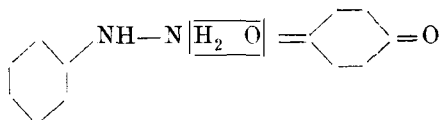
powstaje dwuoksydwufenylometan, który pozwala się sprzęgać z chinonem, dając kwas rozolowy:



W myśl swej teorii Armstrong przypisywał oksyazobenzolowi również wzór chinonowy:



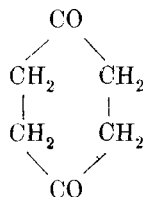
podług tego wzoru należałoby oksyazobenzol uważać za monofenylhydrazon bez-zochinonu:



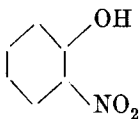
dotąd jednak syntezy takiej nie udało się wykonać.

Z drugiej strony np. paradwuketoheksametylen: jest niewątpliwie podług typu chinonów zbudowany, a jednak jest bezbarwny, ponieważ boczne wiązania podwójne zostały nasycone.

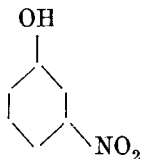
Teoria Armstronga nie może być jeszcze w jednym punkcie utrzymana: cała gromada barw-



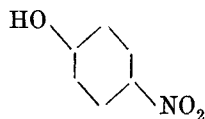
ników nitrowych jest bez najmniejszego wątpienia nie podług wzoru chinonów zbudowaną. Znamy trzy nitrofenole:



orto  
żółty



meta  
żółtawy

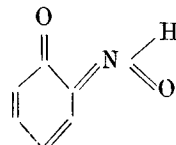
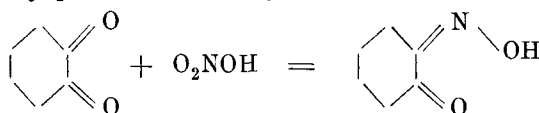


para  
prawie biały

Armstrong dowodził, że izomerya tych związków nie wystarcza do objaśnienia rozmaitej intensywności ich zabarwienia.

Naginając objaśnienie do swej teorii, Armstrong dla ortonitrofenolu podał taki wzór:

związek ten byłby więc pochodną nieznanego ortobenzochinonu:



ale metachinonów nie można sobie nawet wyobrazić, a wszak istnieją metanitrofenole i nawet są dobrimi barwnikami.

Obiedwie te teorie Nietzkiego i Armstronga, jak widzimy, posiadają pewne słabe strony, znajdując się w sprzeczności z niektórymi naszymi wiadomościami z chemii barwników organicznych. Najdoskonalszą, najlepiej opracowaną i rozwiniętą jest teoria Kostaneckiego i ta jest rzeczywiście ostatnim wyrazem nauki w dziedzinie teorii barwników organicznych.

(Dok. nast.).

*Dr. Wł. Szabrański.*

## Dział patentowy.

### PATENTY ZAGRANICZNE.

#### Otrzymywanie tlenku antymonowego z rud siarkowych.

Sposób opiera się na własności trójsiarczku antymonowego przechodzenia z łatwością w siarczan antymonowy podczas ogrzewania go z rozcieńczonym kw. siarkowym w obecności siarczku sodowego do 130°. Siarka wydziela się w formie bezwodnika siarkawego, a siarczan antymonowy opada w formie podwójnego siarczku sodowego. Podczas traktowania soli tej wodą tlenek antymonowy osadza się bardzo łatwo podczas gdy odszczepiony kw. siarkowy i siarczan sodowy pozostają w roztworze i mogą ponownie być użyte. Zamiast siarczku sodowego można użyć z równym skutkiem siarczan magnezowy. Powstająca sól podwójna osadza się w postaci igiełek, które po odfiltrowaniu i wysuszeniu gotuje się z wodą, aż do zupełnego rozkładu.

(Pat. niem. 161 776, 20/IV-04. S. Metzl z Pragi).

*B. S.*

#### Aliaż ołowiu z antymonem.

Przedmiotem patentu jest aliaż ołowiu z antymonem i małą ilością metalicznego



sodu, mającą na celu zmniejszenie kruchości. Jako przykład podany jest aliaż z 100 części ołowiu, 1,5—5 cz. antymonu i 0,1—0,5 cz. sodu. Aliaż ten daje się zupełnie tak samo przerabiać, jak czysty ołów i może wszędzie zamiast ołowiu być stosowany. Jedyną różnicę stanowi znacznie większa jego wytrzymałość na działanie mechaniczne, wskutek czego stosowany być może w grubości o 25—40% mniejszej aniżeli w przypadku ołowiu.

Aliaż powyższy daje się przerabiać na cienkie blachy i drut, a w odpowiednich prasach także i na rury. Oprócz tego daje się łatwiej lutować, niż ołów i jest tak samo, jak ołów wytrzymały na działanie kwasów i ługów gryzących. *B. S.*

(Pat. niem. 160 994, 16/XII-03. La Societé Rautin z Mouraille w Lyonie).

#### Sposób oczyszczania i prażenia rud cynkowych.

W procesie tym otrzymuje się całkowitą w rudzie zawartą siarkę w postaci bezwodnika siarkawego, a prażenie odbywa się w trzech piecach. W piecu pierwszym praży się surową rudę tylko powierzchownie, w celu przeprowadzenia niemagnetycznego siarczku żelazowego w silnie magnetyczny siarczek żelazawy. Z tego pieca ruda przechodzi do magnetycznego separatora, gdzie blenda cynkowa oddzielona zostaje od siarczku żelaza. Czystą blendę praży się następnie w drugim piecu—siarczek zaś żelaza w piecu trzecim. Ten ostatni zawiera jeszcze tyle siarki, że spala się bez materiału opałowego, dając przytem gazy tak gorące, że ciepło ich wystarcza w zupełności do wyprażenia blendy cynkowej w drugim piecu. Gazy wchodzące natomiast z pieca drugiego prowadzone są do pierwszego. Gazy te zawierają całą siarkę pirytu i blendy w formie  $SO_2$  i oprócz tego jeszcze tyle tlenu, aby zawarty w surowej rudzie w piecu pierwszym  $FeS_2$  mógł przejść w  $FeS$ , a siarka spalić się na  $SO_2$ .

(Pat. niem. 160 694, 14/VIII-02. Fabryka maszyn Humboldt w Kalk pod Kolonią).

Patent dodatkowy 161 154, 20/5-03 tej samej firmy poleca w razie zbyt małej zawartości pirytu w rudzie surowej tak, że ciepło spalania się jego mogłoby nie wystarczyć do wyprażenia blendy cynkowej, dodanie pirytu lub t. p. materiału do rudy surowej. Cały proces prażenia odbywa się wtedy bez zużycia materiału opałowego, wyłącznie ciepłem spalającej się siarki zawartej w rudzie. *Dr. Sz.*

## Przegląd literatury chemicznej.

### Przepuszczalność szklistych substancyj dla gazów.

Znana jest łatwa przepuszczalność szkła dla fal ciepła i światła. Od czasów Lavoisiera przyjęto już, że materje ważkie nie są w stanie przenikać przez naczynia szklane. Niema prawie chemika, któryby wątpił o rezultatach swych doświadczeń nad ciałami, zawartemi w szklanych naczyniach i poddanemi działaniu wysokiej temperatury i wielkiego ciśnienia i wątpliwości te nie były nigdy uzasadnionemi. Uwaga Berthelota została zwrócona na ten przedmiot przez zjawienie się w handlu naczyń z topionego kwarcu. Rurki takie niewielkich rozmiarów mogą być wyrabiane zapomocą płomienia tlenowo-acetylenowego. W ich produkowaniu zachowywać się należy tak samo, jak ze szkłem zwyczajnem, pilnować tylko należy od zbyt szybkiego ochładzania. Zwykłe szklane rurki wytrzymują temperatury nie wyższe nad  $550^{\circ}$ , gdy kwarcowe znoszą  $1500^{\circ}$ . Długość robionych przez autora tego studjum rurek wynosiła 100 mm, średnica 10 mm. Po zatopieniu otrzymywało się naczynie o 4—5  $cm^3$  objętości. Grubość kwarcu wynosi 0,7 mm. Opór ciśnieniu w temperaturze rozmiękczenia ( $1300—1400^{\circ}$ )



dochodzi do 3 atm. Rurki większej pojemności, dostarczone przez fabrykę, nie posiadały jednolitego materiału i jednakowej grubości ścianek; okazały się wskutek tego niezdadne do tych doświadczeń.

Należy ściśle regulować ilość użytej do doświadczeń materii, aby nie przewyższyć pojemności rurek. Gazy bezwzględnie trwale w 1400° wprowadza się na zimno pod ciśnieniem 36—38 cm rtęci, zmniejszając je stopniowo do 15 cm, o ile mogą one uleżeł choćby częściowemu rozkładowi. Ilość użytych ciał stałych powinna być obliczona w ten sposób, aby gazy powstałe nie przewyższały 2,5—3 atm. w 1400°.

Naladowane badaną materią rurki ogrzewane są stopniowo zapomocą prądu elektrycznego; temperatura ulega kontroli zapomocą galvanometru d'Arsonvala lub pirometru le Chateliera. Aparat powinien tak funkcyonować, aby można było utrzymać określoną temperaturę w ciągu dłuższego czasu. Można po skończonej operacji powolnie studzić rurkę lub też, wyciągnąwszy ją z pieca elektrycznego, rozgrzaną do czerwoności zanurzyć raptownie do wody destylowanej. Nie pęka ona w tych warunkach. Po ostudzeniu sprawdzić należy, czy niema dziurki lub szczeliny. Gazy zawarte zbierane są pod rtęcią.

Rurki kwarcowe przepuszczają rozmaite gazy. Vikard udowodnił przeprowadzenie przez kwarc wodoru, Jacquerod i Perrot helu. Autor stwierdził to zjawisko dla tlenu i azotu i wymiany między gazami zawartymi w rurkach a atmosferą zewnętrzną.

Wodór nie przenika w niższych temperaturach. W temperaturze, równej 1300° przechodzi on przez kwarc w znacznej mierze. Ogrzewanie amoniaku i węglowodanów spowodowuje transpirację wodoru już w 600—800°. Azot nie przechodzi przez ściany kwarcowe w 800°, przenika bardzo słabo w 1000°, jak to wykazali: Jacquerod i Perrot. Berthelot dokonał doświadczeń w wyższej temperaturze. Okazało się, że w 1400° objętość ogrzewanego powietrza zawartego w rurce zmniejszyła się o  $\frac{1}{20}$ . Tłumaczy się to tylko przepuszczalnością rurki kwarcowej dla tlenu i azotu.

**K w a s s o l n y.** Napełniono rurkę w ciśnieniu początkowym równym 0,3726. Ogrzewano zapomocą elektryczności w 600°—1 godzinę, 1000°—1 godz., 1300—50 minut. Do tej chwili nie było transpiracji widocznej. W 1400° gaz nie przechodzi. Między 1400—1500° rurka rozdyma się i eksploduje.

Dwutlenek węgla nie przenika, aż do 1300°.

**A m o n i a k.** Ciśnienie początkowe 0,665, temp. 600° przez 1 godz. Rozpoczyna się rozkład  $\text{NH}_3$ . Nietylko zwnętrza rurki wychodzą gazy, przenikają one i z powietrza. Wykazuje to szereg doświadczeń z węglem, czystym tlenem, wodorem, dwutlenkiem węgla, naftalinem, formaldehydem i wielu innymi. Wszystkie te doświadczenia dowodzą, że stopiony, a następnie ostudzony kwarc zachowuje się wobec gazów jak przepona zwierzęca zdolna do endosmozy i eksosmozy. Przebieg tego zjawiska zależy od grubości kwarcowej ściany, od jej rozmiękczenia, od ilości alkaliów, związanych z kwarcem, od następstwa temperatur, czasu ich trwania i nareszcie od wpływu zawartych wewnątrz gazów na stałe ciała palne.

Szereg doświadczeń, dokonanych przez autora powyższego studium, wykazuje że zarówno jak naczynia kwarcowe przenikliwymi są dla gazów i naczynia z tak zwanego twardego i jenajskiego szkła, o ile dochodzimy do temperatury rozmiękczenia. Dla twardego szkła leży ona około 550° C., dla jenajskiego zaś około 700—800°. W tych warunkach mogą one wymieniać gazy drogą osmotyczną na gazy otaczającego powietrza. Są to warunki zbliżone do położenia gazów w balonach kauczukowych nadeptych powietrzem. Zjawiska te nie były dotąd brane pod uwagę w analizach organicznych, w odtlenianiu metali zapomocą wodoru, mierzeniu temperatury zapomocą termometrów gazowych, oznaczaniu ciężarów atomowych i t. p.

(Berthelot, Bull. d. l. S. Chim.).

B. M.





## Wiadomości bieżące.

Liga pomocy przemysłowej w Galicyi wydała „Skorowidz przemysłowo-handlowy Królestwa Galicyi”. Wydawnictwo to składa się będzie z działu informacyjnego, dostarczającego rad i wskazówek dla wszystkich pracujących lub zamierzających pracować w przemyśle i handlu; a więc wskazówek o pomocy publicznej dla przemysłu i handlu, o środkach uzyskania ulg podatkowych, celnych, taryfowych i t. p.; wskazówek i porad prawniczych i t. d. Dalej wydawnictwo to zawierać będzie dział adresowy, przedstawiający całokształt naszej produkcji i handlu, uporządkowany podług gałęzi; a więc górnictwo, hutnictwo, przemysł kamieniarski, przemysł metalowy, wyrób naczyń, zabawek, środków lokomocyi i t. p., przemysł drzewny, przemysł garbarski, włóknisty, tapicerski i dekoracyjny, odzież, papiernictwo, przemysł chemiczny, graficzny, budownictwo, ogrzewanie, sztuka stosowana, przemysł rolniczy i handel. Cenę „Skorowidza” w sprawie oznaczono na 5 koron; w przedpłacie wynosi tylko 4 korony. Wydawnictwo to przeto bardzo tanie, a nadzwyczaj pożyteczne. Zamawiać można w biurze „Ligi pomocy przemysłowej” we Lwowie, ul. Pańska № 14. Wydawnictwo to już jest w druku. Wspólnie z „Księgą adresową przemysłu fabrycznego w Królestwie Polskiem” „Skorowidz przemysłowo-handlowy Królestwa Galicyi” stanowić będzie cenny przyczynek do znajomości przemysłu polskiego, a tem samem potężną broń w walce o rozwój naszej wytwórczości.

W Algierze budują rafinerję nafty, która ma przerabiać naftę, otrzymywaną z dwu sąsiednich studzien, dostarczających dziennie 80—100 beczek ropy.

Prof. dr. J. Henryk Meidinger zmarł 11-go października r. b. w wieku lat 74. Urodzony w Frankfurcie nad Menem 1831 r., studyował w Giessen od r. 1849—1853 pod

kierunkiem Liebiga i Buffa, tam się doktoryzował na skutek rozprawy o pomiarach voltametrycznych, w której dowiódł tworzenia się wody utlenionej podczas elektrolizy wody, poczem słuchał Bunsena w Heidelbergu i tam się habilitował. W r. 1869 został on powołany na katedrę „fizyki technicznej” na politechnice w Karlsruhe i tę piastował do końca swego życia. Główną zasługą jego są ulepszenia w dziedzinie techniki opałowej; pracował on następnie nad teorią i techniką opalu, wentylacji, elektryczności, oświetlenia, higieny, transmisyi i t. p. Znany jest „element Meidingera”, znane są „piece Meidingera”. Z publikacji Meidingera zasługują na wzmiankę: „O sile elektrobodźczej siarczkow i tlenków metali, obdarzonych przewodnictwem prądu galwanicznego”, „O zależności oporu ziemi od wielkości zanurzonych płyt biegunowych”, „O pokrywaniu żelazem na drodze galwanoplastycznej grawerowanych płyt miedzianych”, „O żelazie amonowem”, „O galwanoplastycznym osadzie metalicznym”, „Przyczynek do teorii maszyn elektromagnetycznych”. Meidinger był prócz tego prezesem muzeum przemysłowego badenkiego i na posterunku tym oddał poważne usługi, tworząc wielką bibliotekę i zakładając znakomite pismo rzemieślniczo-przemysłowe.

Dochody fabryk. Tow. akc. fabryki sukna A. G. Borst w Zgierzu zakończyło r. 1904,5 zyskiem 66887 rb wobec 119702 rb. zysku osiągniętego w roku ubiegłym. Dywidendy wypłacono 2% od kapitału zakładowego 1 mil. rb.; dywidenda w roku ubiegłym wynosiła 4%.

Zjednoczone tow. akc. przemysłu złotego w okręgu amurskim zakończyło rok 1903/4 zyskiem 10539 rb.; dywidendy wypłacono 8988 rb., czyli niespełna 1% od kapitału zakładowego 1025000 rb.

TREŚĆ: Ogniwa z elektrodami drugiej klasy, p. d-ra Jana Babińskiego. — O tautomerii niektórych związków kwasu fosforowego, (notatki wstępne), p. Tadeusza Miłobędzkiego. — Z teorii barwników nieorganicznych, p. d-ra Wł. Szabrańskiego. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Wiadomości bieżące.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.



Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej