

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 16.

16 (3) kwietnia 1902 r.

Rok II

Powinowactwo chemiczne¹⁾.

Przez Wacława Mutermilcha.

Przed kilku laty (w r. 1893) profesor uniwersytetu w Saint-Jago, dr. E. Pinerna y Alvarez, rozesłał do znakomitszych przedstawicieli nauki chemicznej w Europie kwestyonaryusz w celu zebrania od nich opinij co do natury powinowactwa chemicznego²⁾.

Według W. Ramsaya (w Londynie) jest bardzo prawdopodobne, że istnieje jeden tylko rodzaj energii; tymczasem wszakże zmuszeni jesteśmy przyjmować istnienie rozmaitych form, przyczem uważać należy i energię chemiczną, za samoistną postać energii. Dowiódłszy, że prawie wszystkie rodzaje energii dają się rozłożyć na dwa czynniki, Ramsay mniema, że to samo można uczynić i dla energii chemicznej, której czynnikami będą: powinowactwo oraz ciężar atomowy. Wyjaśnienie stosunku powinowactwa do czynników innych form energii według Ramsaya nie udało się dotychczas.

Hugo Schiff, przypisując ważne znaczenie zjawiskom termicznemu, wątpi jednak, aby dane termochemiczne wystarczały do sądzenia o wartości powinowactwa. Powinowactwo chemiczne jest wypadkową skomplikowanej grupy energii fizycznych, a przyszłość pokaże, jakie są prawdziwe części składowe, ową wypadkową wytwarzające. Co dotyczy tej ostatniej, to tymczasem nic, albo prawie nic o niej powiedzieć nie możemy.

Karol Than (prof. z Budapesztu): Jestem przekonany, mówi, że prawa mechaniki dziś bodaj największe posiadają znaczenie dla pomyślnego rozwoju nauki wogóle, a specjalnie dla wytłumaczenia kwestyi powinowactwa chemicznego.

¹⁾ Materiałami do niniejszego opracowania były: Ostwalda: Lehrbuch d. allgemeinen Chemie; Nernsta: Theoretische Chemie; van't Hoffa: Vorlesungen über theoret. u. physik. Chemie; Plancka: Thermodynamik.

²⁾ Mathem. u. naturw. Berichte aus Ungarn, XI, 257.



W dzisiejszym stanie wiedzy ścisła definicya powinowactwa jest trudna. Zdaje się, mówi dalej, że bliskim będę prawdy, jeżeli definicyę tę wyrażę w sposób następujący:

Powinowactwo pewnego systemu ciał, podlegających przemianie chemicznej, jest tą częścią energii potencjalnej danego układu, jaka się przejawia w postaci wolnej energii, gdy reakcja zachodzi w sposób odwracalny. Wolna energia zaś jest tą częścią energii całkowitej, która w takiej przemianie może się zamienić na pracę zewnętrzną lub na jakąbądź inną formę energii. Powinowactwo chemiczne jest to tylko wolna energia systemu chemicznego.

Według Ostwald'a mylą się ci, którzy uważają powinowactwo chemiczne za siłę w znaczeniu mechanicznem. Dzisiaj musimy je uznać za odrębną postać energii. Na zasadzie poglądów Berthelota sądzono, że wydzielające się w reakcyi całkowite ciepło stanowi miarę przydatnej t. j. zdolnej do przemian energii układu chemicznego. Pogląd ten nie odpowiada rzeczywistości, ponieważ ta przydatna część, zwana tutaj energią chemiczną układu, czasem jest większa, często wszakże mniejsza niż jego energia termiczna.

Reakcyje chemiczne zachodzą wszakże zawsze w taki sposób, że energia wolna zmniejsza się i w tem znaczeniu może ona służyć za definicyę dla powinowactwa chemicznego.

Lotaryusz Meyer nie jest zwolennikiem poglądu termochemicznego na powinowactwo. Według niego reakcyje chemiczne zachodzą cyntyycznie, dziś wszakże bez przyjęcia działania pomiędzy atomami sił przyciągających obejść się nie możemy.

Profesor uniwersytetu barcelońskiego, Ramon de Luanco, sądzi, że powinowactwo chemiczne jest specjalną formą przyciągania Newtonowskiego.

Przysłuchajmy się wreszcie temu, co mówi van't Hoff. Jeżeli danemu procesowi chemicznemu przeciwstawimy pewien opór (np. w postaci ciśnienia, gdy reakcja jest związana z powiększeniem objętości) i opór ten podniesiemy do takiego natężenia, ażeby reakcyę wstrzymać, to otrzymamy wartość krańcową wytwarzanej przez reakcyę tej pracy. Ta praca to wolna energia, z którą powinowactwo jest identyczne.

Jeśli tak samo reakcyi przeciwstawimy pewien opór elektryczny, potrzebny do jej wstrzymania, to siłę elektromotoryczną należy podnieść do takiej wysokości, ażeby mogła wywołać przemianę odwrotną.

A więc można powiedzieć, że powinowactwo = wytworzonej przez reakcyę pracy = wolnej energii i równa się co do wielkości sile elektromotorycznej.

Przytoczone powyżej opinie dowodzą, że w poglądach na powinowactwo chemiczne bynajmniej niema pomiędzy chemikami jednozgodności, a niektórzy wykazują nawet zupełny brak jasnego w tej tak



ważnej sprawie pojęcia. Przyjętemi przez naukę nowoczesną poglądami są te, które wyrazili powyżej Than, Ostwald i van't Hoff. Poglądy te tak od niedawna wywalczyły sobie dopiero prawo obywatelstwa w nauce, że nie zdołały przeniknąć do szerokich kół chemicznych, po większej części hołdujących jeszcze popularnym poglądom termochemicznym Berthelota.

* * *

O powinowactwie chemicznem powiedzieć można, że jest ono w nauce naszej kwestyą jednocześnie najstarszą i najnowszą zarazem: najnowszą, bo dopiero w ostatnich czasach znaleziono właściwą drogę i właściwe metody badania,—najstarszą, bo już w starożytności greckiej kwestyą tą zajmowano się z punktu widzenia ogólnej filozofii natury. Filozofia grecka nie podniosła się jednak tutaj wyżej ponad ogólniki tego rodzaju, jak np. że tylko podobne z podobnem łączyć się może (Hippokrates) lub że o łączeniu się ze sobą atomów stanowi wzajemna ich ku sobie miłość lub nienawiść (Empedokles).

Co dotyczy epoki alchemii, to o niej tyle tylko powiedzieć można, że nie było tam wprost gruntu dla teorii o powinowactwie chemicznem, ponieważ nie rozróżniano wtedy jeszcze oddzielnych pierwiastków, jako odmiennych i samoistnych rodzajów materyi.

W nowszych czasach, poczynając od wieku XVIII-go—kiedy wraz z ugruntowaniem się w nauce pojęcia pierwiastku i powrotem do atomistycznego poglądu na budowę materyi, znowu na porządku dziennym stanęło pytanie o naturze przyczyny powodującej łączenie się atomów w związki, sięgano dla wytłumaczenia zagadkowych zjawisk chemicznych po wszelkie prawie siły przyrody. Nie będziemy się wdawali w szczegóły historyczne; powiemy tylko, że poczynając od dziecinnej hipotezy korpuskularnej Lemeryego, według której atomy były to jakby organizmy zaopatrzone w rozmaite narządy pomocnicze w postaci np. włosków, kolców, por i t. d., aż do teorii grawitacyjnej, sprowadzającej zjawiska zależne od powinowactwa chemicznego do zjawisk ciężenia powszechnego, albo teoryj elektrochemicznych Davyego i Berzeliusa, żadna z nich nie posunęła nauki o powinowactwie ani na krok naprzód.

Ten kierunek rozumowy lub jakbyśmy go chętnie nazwali—metafizyczny, może bez wątpienia stworzyć jakąś logicznie niezłe nawet uzasadnioną hipotezę, czego przykładem jest teoria grawitacyjna powinowactwa. Tego rodzaju teorii wszakże za prawdziwie naukową uznać nie możemy. Od hipotezy wymagamy czegoś więcej ponad to, ażeby była tylko możliwą, musi się dać sprawdzić doświadczeniem i musi nakoniec w sposób matematyczny dać się zastosować do każdego poszczególnego przypadku.



Ażeby dojść do poznania tak trudnej sprawy, jaką jest powinowactwo chemiczne, należy porzucić na razie chęć wytłumaczenia odrazu wszystkiego, należy raczej zwrócić się do zbadania w szczegółach sposobów przejawiania się tej wielkości, do wyszukania praw nią rządzących, ujęcia tych ostatnich we wzory matematyczne i znalezienia właściwej dla tej wielkości miary.

Usiłowania, w tym kierunku podjęte, datują się w nauce naszej już od dość dawna.

Pierwszym w kolei czasu sposobem oznaczania względnej wielkości powinowactwa były doświadczenia na drodze wypierania ze związków jednych ciał przez drugie. Droga ta wskazana została przez Glaubera i Boylea, a następnie Stahl — na początku XVIII w. — zajmował się układaniem licznych szeregów ciał na tej podstawie opartych.

Z dalszych kontynuatorów badań Stahla wymienimy francuza Geoffroya i szweda Torberna Bergmanna, u którego będąca w mowie teorya doszła do zenitu swego rozwoju.

Całą błędność i bezowocność tego kierunku wykazały dopiero genialne badania Klaudyusza Ludwika Bertholleta, uczonego na owe czasy miary niezwykłej i wprost podziwu godnej, umysłu samodzielnego w najwyższym stopniu krytycznego, jakby do pracy reformatorskiej stworzonego.

Rozprawa, w której ogłosił znakomite swe poglądy, stanowiła komunikat, przedstawiony w r. 1799 Instytutowi Egipskiemu.

Ta sama rozprawa, w znacznie tylko rozszerzonych ramach, została później wydana w Paryżu (r. 1803) pod tytułem *Essai de statique chimique*.

W pracy swej Berthollet polemizuje przeciw wszechwładnym wówczas poglądom Torberna Bergmanna i obala broniony przez tego ostatniego pogląd, jakoby powinowactwo było niezmienną siłą takiego rodzaju, że ciało, które jakieś drugie ze związku wydzieliło, bezwarunkowo musi za silniejsze od niego być uznane i samo przez to ostatnie wypartem już być nie może. Według Bertholleta bowiem rozdział ciał zależy nie tyle od stopnia ich wzajemnego do siebie powinowactwa, ile od obecnej ilości masy działających na siebie substancyj; w reakcjach chemicznych większa ilość masy zawsze może zastąpić słabszy stopień powinowactwa.

Prawo działania masy chemicznej spotyka często ograniczenia, gdyż na przebieg reakcji wpływ bardzo ważny, a nieraz rozstrzygający mają inne jeszcze czynniki; na pierwszym miejscu postawić tu należy wpływ stanu skupienia, w jakim się znajduje tworzące się w reakcji ciało; jeśli bowiem ciało to wydziela się w formie nierozpuszczalnego osadu albo w postaci gazu, to w obu razach wpływ jego z powodu usunięcia się ze sfery działania redukuje się do zera i reakcja może wtedy iść do końca w jednym kierunku.



Teorya Bertholleta, jako oparta na bijących w oczy i dobrze zaobserwowanych faktach, znalazła na razie dość licznych zwolenników, dziwnem jednak zdarzeniem losu uległa później zapomnieniu i jakby wstecznej metamorfozie, tak że dopiero w kilkadziesiąt lat później doznała zupełnego potwierdzenia i odrodzenia w znanem prawie Guldberga i Waagego, będącem podstawą całej obecnej teoryi powinowactwa chemicznego i ogłoszonem w r. 1867 w rozprawie zatytułowanej: *Etudes sur les affinités chimiques*. Znaczenie epokowe tej rozprawy polega na tem, że prawo działania mas zostało tu ujęte w ramy wzoru matematycznego i rok ukazania się jej uważać należy jako początek nowej ery w nauce o powinowactwie chemicznem.

Dla wyprowadzenia swego prawa Guldberg i Waage zwracają się do rozważania stanów równowagi. Jeżeli mamy system ciał wzajemnie na siebie chemicznie oddziaływujących, to po pewnym czasie nastąpi stan równowagi pomiędzy obiema w przeciwnych kierunkach zachodzącemi reakcyami; wraz z Bertholletem Guldberg i Waage przyjmują słusznie, że w zasadzie wszelka reakcyja może przebiegać w obu kierunkach, a te przypadki, w których idzie w jednym do końca są tylko krańcowemi przypadkami ogólnego prawidła.

Wychodząc z cynetycznej teoryi materyi, na stan równowagi chemicznej zapatrywać się należy, jako na równowagę nie statyczną, lecz dynamiczną. Jak to mamy rozumieć? Ażeby reakcyja pomiędzy obu działającemi na siebie ciałami zajść mogła, cząsteczki w ciągłym znajdujące się ruchu muszą się spotkać; im więcej takich spotkań, tem szybciej oczywiście zachodzić będzie reakcyja. Częstość zaś spotkań zależy przede wszystkim od ilości tych cząsteczek w jednostce objętości, innemi słowy jest proporcjonalna do koncentracji. Jeśli koncentracye obu ciał wyrazimy przez C_1 i C_2 , to szybkość reakcyi V (t. j. ilość substancyi uległej przemianie w jednostce czasu) $= KC_1C_2$, gdzie K dla danej temperatury, jest wielkością stałą, nazywaną współczynnikiem szybkości. Rozpatrywana przez nas reakcyja może być w myśl ogólnej zasady odwrotnej, t. j. z produktów reakcyi tworzyć się mogą znowu ciała pierwotne. Szybkość tej reakcyi odwrotnej analogicznie wyrazimy zapomocą równania: $V' = K'C_3C_4$, gdzie K' jest znów współczynnikiem szybkości tej odwrotnej reakcyi. Oddzielnych szybkości każdej z tych reakcyi obserwować oczywiście nie możemy; mierzenie bowiem szybkości pewnej reakcyi daje nam zawsze tylko różnicę obu tych wielkości: v i v' , t. j.: V (szybkość rzeczywista) $= v - v' = KC_1C_2 - K'C_3C_4$, gdzie więc V oznacza szybkość rzeczywistą, jaką zmierzyć w każdej chwili jesteśmy w stanie.

Równanie powyższe streszcza w sobie zasadnicze prawo cynetyki chemicznej.

Kiedy szybkość v i v' reakcyi prostej i odwrotnej ze sobą się zrównają, nastąpi wtedy stan równowagi; równowaga ta, jak widzimy,



będzie tylko pozorną, gdyż w rzeczywistości obie reakcje zachodzą i w dalszym ciągu, tylko że tyle akurat tworzy się produktów reakcji jednej, jak i drugiej; w rezultacie więc żadnej zmiany nie obserwujemy. Wtedy więc będziemy mieli $v=v'$, czyli jak to wynika z poprzedniego równania, $K_1C_2=K'C_3C_4$, a stąd:

$$\frac{C_1C_2}{C_3C_4} = \frac{K'}{K} = K_2$$

W równaniu tem odnoszącym się do stanu równowagi wyraża się zasadnicze prawo chemicznej statyki zwane prawem działania mas. „K” nazywa się tutaj stałą równowagi i, jak widzimy, stała ta nie jest niczem innym, jak stosunkiem spółczynników szybkości obu sprzężonych ze sobą reakcyj.

Równania powyższe dotyczyły takich procesów, gdzie w reakcję wzajemną wchodzi po jednej cząsteczce każdego z ciał; jeżeli ilość tych cząsteczek oznaczymy odpowiednio przez n_1, n_2, n_3, n_4 , to równanie nasze przyjmie postać następującą:

$$KC_1^{n_1}C_2^{n_2}=K'C_3^{n_3}C_4^{n_4}.$$

Jakie jest znaczenie praktyczne wyprowadzonego przez nas wzoru obejmującego prawo działania mas? Oczywiście olbrzymie, gdyż wyliczając wielkość K, t. j. stałą równowagi dla jakiegokolwiek reakcji, możemy przewidzieć rozdział ciał po nastąpieniu równowagi chemicznej. Dla wyliczenia zaś wielkości K wystarcza dla jednego jakiegokolwiek przypadku eksperymentalnie oznaczyć, jaka część użytej substancji uległa przemianie.

Ze strony doświadczalnej nastęrczały się w badaniach tego rodzaju dość znaczne trudności. Do metod zwykłej analizy uciekać się tu nie można, gdyż te opierają się przeważnie na wydzielaniu niektórych części składowych, przyczem nastąpić musi przesunięcie w jedną lub drugą stronę stanu równowagi. W niektórych przypadkach można użyć sposobu mianowania, jednakże tylko wówczas, gdy samo mianowanie wykonywa się szybko, a reakcja idzie tak wolno, że niema obawy o naruszenie równowagi (dotyczy to np. przypadku tworzenia się estru i wody z alkoholu i kwasu organicznego). W innych razach należało uciec się do innych sposobów. Znakomite usługi oddały tutaj dwie metody. Jedna—termochemiczna—wskazana przez J. Thomsena (1869 r.), polegająca na oznaczaniu efektu cieplnego, z którego wielkości przez uwzględnienie odpowiednich danych termochemicznych łatwo jest wyliczyć stosunek rozdziału ciał. Druga—polegająca na zastosowaniu ciężarów właściwych została opracowana przez Ostwalda (1876 r.).

Badanie reakcyj na zasadzie prawa działania mas, t. j. zapomoć wzoru Guldberga i Waagego, doprowadziło do odkrycia bardzo ważnych prawideł uogólniających i w zastosowaniu znakomicie ułatwiających orientowanie się w tych zawiłych zjawiskach.



Wspomnieć wreszcie należy o tem, w jakim stosunku do tego prawa znajduje się teoria dysocjacji elektrolitycznej Arrheniusa.

Otóż hipoteza Arrheniusa znajduje jaknajdoskonalsze potwierdzenie ze strony prawa Guldberga i Waagego; hipoteza dysocjacji elektrolitycznej bezwarunkowo i niezbędnie musi przyjść z pomocą, jeśli prawo działania mas zechcemy przenieść na roztwory soli. Cała kwestya w danym razie redukuje się do tego, że jony biorą udział w reakcyi proporcjonalnie do swego stężenia zupełnie tak samo, jak każdy inny rodzaj cząsteczek. Nic więc dziwnego, że dla elektrolitów te same prawa są obowiązujące, co i dla reakcyj pomiędzy elektrycznie obojętnymi cząsteczkami.

Prawo działania mas, stwierdzone tylokrotnymi doświadczeniami, da się potwierdzić jeszcze na drodze teoretycznej. Wyprowadziliśmy je na zasadzie hipotezy cynetycznej, a dowieść można, że jest ono także koniecznym następstwem termodynamiki. Stan równowagi zależy od ilości działających mas, a prócz tego jeszcze od innych czynników, jak np. temperatury. Musimy w dalszym ciągu znaleźć zależność pomiędzy stałą K , wyrażającą stan równowagi a wspomnianymi czynnikami, a zobaczymy jak doniosłe ma znaczenie wykrycie tej zależności. Wpływ owych czynników na dany system, wogóle mówiąc, wyraża się w doprowadzaniu lub odejmowaniu energii; proces chemiczny bowiem związany jest zawsze ze zmianą stanu energetycznego. Najważniejszymi czynnikami są tu: temperatura i ciśnienie. A wobec tego, że zmiany energetyczne po większej części wyrażają się w zmianach energii cieplnej, zjawiskami temi zajmuje się termochemia, która znów za podstawę swych badań przyjmuje termodynamikę.

Największe zasługi na polu zastosowania termodynamiki do zjawisk chemicznych położyli A. Horstmann, Willard Gibbs i van't Hoff.

Horstmann pierwszy wykazał prawdziwość prawa Guldberga i Waagego z punktu widzenia termodynamiki i zbadał wpływ temperatury na stan równowagi. Według Horstmanna ze wszystkich możliwych zmian układ przyjmuje zawsze taką, dla której entropia jest największą.

Gibbs zasłynął popierwsze wykryciem potencjału chemicznego, czem umożliwił rozkład energii chemicznej—analogicznie do innych form energii na dwa czynniki „pojemności“ i „intensywności“, któremi są: potencjał i masa atomowa; po drugie swoją regułą faz, będącą tak nieocenionym środkiem do oryentowania się w zawikłanych stanach równowagi i do systematycznego ich wyszukiwania i przedstawiania.

Najbardziej jasną i przejrzystą metodę zastosowania termodynamiki do teorii powinowactwa udało się znaleźć van't Hoffowi. W krótkości zatrzymamy się nad głównymi wynikami tych jego doniosłych badań teoretycznych.



Ażeby wykryć wpływ koncentracji na stan równowagi chemicznej, należy daną przemianę wykonać izotermicznie i zapomocą procesu kołowego. Daje się to dla gazów i roztworów rozcieńczonych uskutecznić—jak to wykazał van't Hoff—za pośrednictwem nawpółprzepuszczających ścian ¹⁾. Jeżeli wyliczymy ogólną sumę pracy wykonanej w takim procesie, to otrzymamy, że największa dająca się uzyskać praca, wyrazi się w sposób następujący:

$$A = -R T \ln \frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots}{C_3^{n_3} C_4^{n_4} \dots}$$

gdzie A oznacza pracę, R —stałą gazową, T —temperaturę absolutną, C z odpowiednimi znakami—koncentrację, n —ilość reagujących cząsteczek każdego ciała, \ln —logarytm naturalny. Jeżeli stosunek $\frac{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots}{C_3^{n_3} C_4^{n_4} \dots}$ oznaczmy przez $\frac{1}{K}$ to otrzymamy: $A = RT \ln K$. Ta największa praca A oznacza jednocześnie zmianę wolnej energii; na podstawie tego, cośmy powiedzieli wyżej o procesach odwracalnych, wolna energia zmianie żadnej tutaj nie ulegnie, t. j. A jest stałą, a więc i $K = \frac{C_3^{n_3} C_4^{n_4} \dots}{C_1^{n_1} C_2^{n_2} \dots} = \text{stałej}$.

Wzór ten jest niczem innym jak ujęciem matematycznym prawa działania mas Guldberga i Waagego. Prawdziwość tego prawa, stwierdzona tylokrotnem doświadczeniem i zgodnością z cynetycznym poglądem na budowę materji, z punktu widzenia termodynamiki jest koniecznym następstwem.

Równanie $A = RT \ln K$ daje nam jeszcze coś więcej ponad stwierdzenie prawa działania mas.

A —jest to zmiana wolnej energii. Ponieważ każda reakcja chemiczna, jak każdy wogóle w naturze bez udziału obcej energii zachodzący proces—jak wiemy—tylko w tym może iść kierunku, w którym jest w stanie wykonać pracę zewnętrzną, a z drugiej strony powinowactwu chemicznemu przypisujemy tę własność, że każdy proces chemiczny w kierunku powinowactwa zachodzi, więc wynika stąd, że największa praca zewnętrzna procesu chemicznego, czyli zmiana wolnej energii przedstawia miarę powinowactwa chemicznego.

Ażeby zmniejszenie się wolnej energii związane z procesem chemicznym, poznać, należy proces przeprowadzić izotermicznie i odwracalnie, bo w takim układzie obliczyć możemy największą pracę zewnętrzną, jaką z danej przemiany można uzyskać.

Co do samych metod oznaczania tak rozumianego powinowactwa chemicznego to wymienimy tu kilka:

1) Możemy oznaczyć stałą równowagi K , gdyż wtedy na podstawie równania poprzedniego łatwo jest otrzymać wielkość A . Gdy-

¹⁾ Por. van't Hoff. Vorlesungen. Tom I, str. 100; Nernst l. c. str. 510.



byśmy znali stałe równowagi i stałe dysocjacji wszystkich reagujących ze sobą połączeń, to znalazłbyśmy jednocześnie i powinowactwo chemiczne wszystkich reakcyj.

2) Nadzwyczaj prostą i bardzo dokładną metodę oznaczania powinowactwa chemicznego daje nam elektrochemia. Jeżeli rozważyć będziemy jakiś element galwaniczny odwracalny, gdzie energia chemiczna zamienia się na elektryczną (np. ogniwo Daniella), to jego siła elektrobodźcza przedstawia liczbowo miarę największej pracy, jaką proces chemiczny, na skutek którego powstaje prąd w elemencie, w najlepszych warunkach wytworzyć jest w stanie. Z drugiej strony wiemy, że największa praca czyli zmiana wolnej energii jest miarą powinowactwa chemicznego; stąd wniosek, że siła elektrobodźcza jest liczbowo miarą powinowactwa danego procesu chemicznego.

3) Mechaniczna metoda mierzenia powinowactwa.

Jeżeli danej reakcji przeciwstawimy opór przez zastosowanie działającej w odwrotnym kierunku i dającej się wymierzyć siły, np. w postaci ciśnienia zewnętrznego, gdy dana reakcja jest połączona z powiększeniem objętości, i wielkość tej siły podniesiemy stopniowo do takiego natężenia, ażeby przez dalsze jej wzrastanie reakcja zaczęła iść w kierunku odwrotnym, wielkość tej siły będzie liczbowo miarą powinowactwa chemicznego danej reakcji. Dotyczy to szczególnie reakcyj zachodzących z wydzielaniem gazu. Odpowiednie pomiary wykonali np. Nernst i Tammann ¹⁾ dla reakcji $Zn + H_2SO_4$.

Pozostaje nam jeszcze zbadać wpływ temperatury na procesy chemiczne. Wyjść tu należy także z drugiej zasady termodynamiki. Jest to zadanie nadzwyczaj ważne, gdyż odpowiednie zastosowanie zasad termodynamicznych wskaże nam, że efekt cieplny nie może być miarą powinowactwa chemicznego.

Drugie prawo termodynamiczne wyraża się zapomocą równania:

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \dots \dots \dots 1)$$

Z drugiej strony wiemy, że A (największa praca, czyli zmiana wolnej energii) $= RT \ln K$. Jeżeli równanie to zróżniczkujemy pod względem T , to otrzymamy:

$$\frac{dA}{dT} = R \ln K + RT \frac{d \ln K}{dT}$$

Na miejsce U t. j. zmiany energii całkowitej podstawiamy efekt cieplny procesu chemicznego ($-U = q$), przyczem pod q rozumiemy ciepło, absorbowane gdy proces odbywa się bez wykonywania pracy zewnętrznej. Podstawiając te wielkości dla A , U i $\frac{dA}{dT}$ w równaniu 1) otrzymujemy:

¹⁾ Ztschr. phys. Chem. 9, 1.



$$RT \ln K + q = RT \ln K + RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

po uproszczeniu:

$$q = RT^2 \frac{d \ln K}{dT}$$

albo
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{RT^2} \dots \dots \dots 2)$$

Wzór ten, wyprowadzony przez van't Hoffa, jest niesłychanie ważny. Przedewszystkiem uzupełnia on wzór Guldberga i Waagego; ten ostatni mówi nam tylko o wpływie koncentracji na stan równowagi w stałej temperaturze, podczas gdy wzór van't Hoffa daje obraz wpływu temperatury na stan równowagi chemicznej (wobec stałej objętości). Daje nam on matematycznie wyrażoną zależność pomiędzy temperaturą (T) a efektem cieplnym (q) z jednej, a stanem równowagi z drugiej strony, a mianowicie mówi nam wzór ten w słowach:

„Jeżeli układ chemiczny (w razie stałej objętości) ogrzewamy, to następuje przesunięcie stanu równowagi w tym kierunku, w którym reakcja jest połączona z pochłanianiem ciepła.“

Innymi słowy:

„Podnoszenie temperatury ułatwia odbywanie się procesów, którym towarzyszy pochłanianie ciepła.“

Analogiczne prawo daje się wyprowadzić dla wpływów ciśnienia, mianowicie:

„Jeżeli w stałej temperaturze wywieramy na układ chemiczny ciśnienie, to następuje przesunięcie równowagi w tym kierunku, w którym odbywa się reakcja związana ze zmniejszeniem się objętości.“

Według teorii Berthelota w każdej przemianie chemicznej tworzą się ciała, które wydzielają największą ilość ciepła. Z termodynamiki jest nam wiadomo, że każdy bez udziału obcej energii zachodzący proces, a więc i każda sama przez się zachodząca przemiana chemiczna może tylko w takim iść kierunku, w którym zyskuje się pracę zewnętrzną. Gdyby efekt cieplny (q) miał być zawsze probierzem kierunku reakcji, to musiałby on jednocześnie reprezentować miarę największej pracy (A), jaką w odbytym izotermicznie i odwracalnie procesie można uzyskać, t. j. A musiałoby = q. Zastosowując przy tem założeniu nasze równanie zasadnicze: $A - U = T \frac{dA}{dT}$, otrzymalibyśmy $\frac{dq}{dT} = 0$, t. j. znaleźlibyśmy, że efekt cieplny byłby niezależny od temperatury, tymczasem, jak to nam wzór van't Hoffa wykazuje, rzecz się ma przeciwnie.

W jednym tylko przypadku efekt cieplny = największej pracy, mianowicie w temp. zera absolutnego, t. j. gdy $T=0$, wtedy bowiem otrzymujemy równanie:

$$A=U \quad \text{albo} \quad A=q.$$



W absolutnem zerze możliwe są tylko całkowite (t. j. nie odwrotne) i egzotermiczne reakcje; im bardziej się od punktu tego oddalamy tem więcej jest prawdopodobieństwa zachodzenia reakcyj endotermicznych.

Doświadczenie wykazuje nam to samo, w niskich bowiem temperaturach przeważają łączenia się z wydzielaniem ciepła (asocjacje), w wysokich natomiast zachodzą głównie rozkłady z pochłanianiem ciepła (dysocjacje).

Że w zwykłych naszych warunkach zasada Berthelota często zgadza się dość dobrze z faktami, pochodzi to stąd, że pracujemy wogóle w temperaturach niezbyt odległych od 0° absolutnego.

Przedstawivszy w ogólnych zarysach najważniejsze zastosowania termodynamiki do powinowactwa chemicznego nadmienić musimy, że na tej drodze nie wszystkie trudności dają się rozwiązać. Druga zasada energetyki, dając jasną odpowiedź na kwestyę kierunku zachodzących w naturze procesów, a więc i reakcyj chemicznych, nic jednak nie mówi o tem, czy w danym układzie zmiana jakaś nastąpić musi w rzeczy samej, nie mówi również nic o szybkości przemiany. Tej strony reakcyj chemicznych nie będziemy tu dotykali, powiemy tylko tyle, że fakt, iż reakcja do swego ukończenia potrzebuje czasu, wykazuje tem samem, że obok wywołującej reakcji przyczyny—t. j. powinowactwa chemicznego—wchodzi tu w grę jeszcze opór. Szybkość reakcji jest rezultatem dwu czynników: czynnika poruszającego (powinowactwa) i działania hamującego (oporu). Opory te są najrozmaitszej natury; mają tu znaczenie: oddalenie działających na siebie ciał, wewnętrzne tarcie, wpływy włoskowatości i t. d.

Jeżeli pomimo istniejącego powinowactwa reakcja wogóle nie zachodzi, dopóki nie zostanie ono wyzwolone przez jakiś bodziec (np. iskrę elektryczną), to pochodzi to od skompensowania powinowactwa chemicznego przez czynniki intensywności innych form energii. W przypadkach podobnych mówimy o „oporach biernych“. O naturze tych biernych oporów nauka dzisiejsza nie wiele umie powiedzieć pozytywnego.

O zastosowaniu nadmanganianu potasu do bielenia bawełny, lnu i celulozy.

Bielenie bawełny nadmanganianem potasu, równie jak bielenie wodą utlenioną, ma tę zaletę, że nie działa szkodliwie na włókno, jak chlorek bielący. Ilość potrzebnego nadmanganianu jest mała; 500 g wystarcza na 100 kg bawełny przygotowanej do bielenia przez ługowanie i płókanie w kwasie i czystej wodzie. Do bielenia używa się roztworu nadmanganianu o koncentracji nie większej od 0,003%, t. j. 30 mg na litr wody; roztwór ten powinien być za-



kwaszoną przez dodanie odpowiedniej ilości kw. siarczanego; w roztworze tym bawełna przebywa do zupełnego odbarwienia się płynu. Wtedy przemywają bawełnę wodą, co uwalnia ją od większej części przylegającego do włókien tlenku manganu. Ażeby oczyścić bawełnę od dwutlenku manganu, traktuje się ją bardzo rozcieńczonym roztworem kw. siarkawego, którego ilość powinna znajdować się w oznaczonym stosunku do ilości użytego nadmanganianu. Następnie przepłukuje się bawełnę dla wydalenia wszelkich śladów soli manganu i wprowadza do kąpieli z węglanem sodu, który zabiera ślady pozostałego kwasu. Bielić można w kadziach drewnianych; z początku redukują one część nadmanganianu, lecz prędko pokrywa je zabezpieczająca warstwa dwutlenku manganu. Strata bawełny na wadze przez bielenie jest nieznaczna. Koszt bielenia można obliczyć na tej zasadzie, że na 100 kg suchej bawełny trzeba użyć 500 g nadmanganianu, 400 g kw. siarczanego 60° Bé i 660 g dwusiarczynu sodu 38° Bé.

Sposób bielenia lnu przez rozścielanie na łąkach jest obecnie zupełnie prawie zarzucony i zastąpiony bieleniem zapomocą chlorku bielącego. Ze względu na niszczące własności chlorku starano się go zastąpić nadmanganianem. Ilość nadmanganianu, jakiej trzeba użyć jest duża; możnaby ją zmniejszyć przez zastosowanie połączonej metody bielenia na łąkach i nadmanganianem.

W razie bielenia samym nadmanganianem len traktujemy kolejno kąpielami alkalicznymi (roztwór węglanu sodu w ilości 5%, 2½% i 2% wagi włókien) i kąpielami bielącymi nadmanganianu (1% wagi włókien). Koncentracja nadmanganianu nie powinna przewyższać 10 g na 1 hektolitr wody. Inne szczegóły bielenia nadmanganianem są takie, jak i dla bawełny. Włókno lniane traci przez bielenie około 20% swej wagi. Na 100 kg włókien lnianych, wysuszonych na powietrzu trzeba użyć 9 kg nadmanganianu, 7,2 kg kw. siarczanego 60° Bé i 11,2 kg dwusiarczynu sodowego 38° Bé.

Bielenie celulozy surowej nadmanganianem w roztworze rozcieńczonym daje produkt bardzo biały i przewyższający jakością produkt bielony chlorem; metoda nadmanganianowa nadaje się równie dobrze do celulozy, otrzymanej przez traktowanie ługiem jak i dwusiarczynem. Zużycie nadmanganianu jest bardzo różne, zależnie od natury i pochodzenia celulozy; waha się ono między 1½ i 14% wagi celulozy, wysuszonej w temp. 100°, t. j. zupełnie bezwodnej. Ten więc sposób bielenia korzystny jest jedynie dla celulozy, która wymaga użycia małej tylko ilości nadmanganianu; trzeba by więc odpowiednio zmienić sposoby fabrykacji celulozy surowej, ażeby otrzymać masę łatwą do bielenia.

Ilość nadmanganianu, jakiej trzeba użyć, oznacza się doświadczalnie, dodając roztworu, póki nie przestanie się redukować.

Roztwór nadmanganianu (100 g na 1 hektolitr wody) dodajemy do celulozy rozrobionej w wodzie (25—30 cz. wody : 1 cz. celulozy); roztwór nadmanganianu powinien być zakwaszony w stosunku 60 cz. kw. siarczanego 60° Bé lub 900 cz. kw. solnego 20° Bé na 100 cz. nadmanganianu. Kwas siarczany daje lepsze rezultaty. Traktujemy na zimno; roztwór nadmanganianu dodajemy małemi porcjami. Po skończonem traktowaniu nadmanganianem celuloza przemyla się zimną wodą lub lepiej 0,1% roztworem węglanu sodu; poczem traktujemy celulozę słabym roztworem kwasu siarkawego i dokładnie przepłukujemy wodą.



Przed bieleniem celuloza powinna być dobrze przemyta, ażeby wydzielić wszelkie rozpuszczalne substancje, któreby mogły redukować nadmanganian. Wskutek opisanych manipulacji celuloza surowa traci 4 do 10% swej wagi pierwotnej. Jeżeli na bielenie celulozy trzeba użyć 2% jej wagi nadmanganianu, to na 100 kg tej samej celulozy trzeba wziąć: 2 kg nadmanganianu, 1,2 kg kw. siarczanego 60° Bé, 2,4 kg dwusiarczynu sodu 38° Bé, 0,8 kg kw. siarczanego 60° Bé i 0,5 kg węgla sodu.

(Aug. Schmidt.—Monit. scientif. 1902, 723, str. 219—221.)

S. J.

Nowy materiał do fabrykacji świec.

Dotąd, jako materiał do fabrykacji świec lepszego gatunku, powszechnie jest używany kwas palmitynowy i stearynowy, pochodzący z tłuszczów roślinnych i zwierzęcych; do fabrykacji tańszych świec używa się parafiny otrzymanej z surowca naftowego lub ze smoły z węgla brunatnego, oprócz tego używa się jeszcze oczyszczonego wosku ziemnego czyli tak zwanej cerezyny lub wosku Carnauba, który wydziela się z liści palmy woskowej; wreszcie do fabrykacji świec kościelnych używa się wosku pszczelego.

Wartość materiału używanego do fabrykacji świec przedewszystkiem zależy od punktu topliwości; im wyższy punkt topliwości posiada materiał, tem świeca jest lepsza i droższa; z tego powodu usiłowania fabrykantów są zwrócone w kierunku podniesienia punktu topliwości dotąd używanego materiału, a z drugiej strony w kierunku wyszukania nowego wysoko topliwego materiału.

Usiłowania w tym ostatnim kierunku osiągnęły pożądany rezultat. Mianowicie z węgla brunatnego, zawierającego substancje bitumiczne, zapomocą ekstrakcji otrzymano nowy gatunek wosku o punkcie topliwości 70° C. Dotąd przeważało zdanie, że z substancji bitumicznych zawartych w węglu brunatnym można otrzymać materiał przydatny do fabrykacji świec przez daleko idący rozkład tych substancji; w tym więc celu najpierw przez destylację węgla brunatnego otrzymywano smołę, a dopiero przez parokrotną destylację tej smoły, wymrażanie odpowiednich frakcji destylacyjnych i czyszczenie parokrotne otrzymywano białą parafinę o punkcie topliwości 52—54° C.

Obecnie E. v. Boyen wykazał, że przez ekstrakcję bitumicznego węgla brunatnego zapomocą benzyny, fotogenu lub innych środków, lub też przez destylację tego węgla przegrzaną parą wodną można otrzymać w dużej ilości czarny surowy wosk topiący się powyżej 70° C.; z tego zaś wosku przez powtórnią destylację parą wodną i czyszczenie proszkiem odbarwiającym, otrzymujemy biały wosk krystaliczny o punkcie topliwości 70° C. Ten wosk składa się, jak wykazały badania Hella, z kwasu tłuszczowego o punkcie topliwości 70° C. i z nienasyconego węglowodoru, niezbadanego bliżej co do struktury chemicznej, o punkcie topliwości 60,5° C; surowy wosk czarny jest najpewniej estrem kwasu tłuszczowego i przez działanie przegrzanej pary wodnej rozkłada się na kwas wolny i węglowódór. Fabrykacja tego surowego wosku odbywa się już



wie fabryce Völpke w Saksonii, a czyszczenia i otrzymywania białego wosku dokonywa fabryka Schliemana w Hamburgu. Na razie używa się tego wosku jako domieszki do innego materiału w fabrykacji świec, przez co podnosi się punkt topliwości świec.

(Chemiker und Techniker Ztg. Nr 6.)

S. B.

O braunszteinie brazylijskim.

Braunsztein w obrębie Państwa Rosyjskiego dobywa się obecnie na Kaukazie, Uralu i w gub. Ekaterynosławskiej. Mimo znacznego zwiększania się produkcji, wywóz jego uległ w 1901 r. dużej niższe. Przyczyną tego zjawiska jest wynikała w ostatnich latach konkurencja ze strony Brazylii, której rudy manganowe odznaczają się nie tylko większą zawartością samego manganu, lecz i kalkulują się dla Europy Zachodniej daleko taniej, aniżeli rudy rossyjskie. Ze względu na ogromne zastosowanie braunszteinu w przemyśle chemicznym—przyjrzyjmy się bliżej ogólno-światowej produkcji tegoż, jego wywozowi z Rosyi, oraz nowemu konkurentowi z Brazylii. Produkcya powszechna w ostatnich latach przedstawia się w następujący sposób ¹⁾:

K R A J	1 8 9 5	1 8 9 6	1 8 9 7	1 8 9 8	1 8 9 9	1 9 0 0
	t o n y					
Austro-Węgry	7733	5941	10043	14219	10484	14615
Belgia	22478	23262	28371	16440	12120	?
Bośnia	8145	6821	5344	5320	5270	?
Brazylia	5490	14120	16054	26417	65000	?
Kanada	113	112	14	45	279	?
Chili	24075	26152	23528	20851	40931	?
Kolumbia	6025	10668	8382	11166	10160	?
Francya	30871	31318	37212	31935	39897	?
Niemcy	41327	45062	46427	43354	61329	59203
Grecya	7250	15500	11868	14097	17600	?
Indye (ang.)	16070	57783	74862	61469	88520	?
Włochy	1569	1890	1634	3002	4356	6014
Japonia	17141	17967	17351	11517	11340	?
Nowa Zelandya	213	66	182	220	137	?
Portugalia	1240	1494	1652	907	2049	?
Queensland	361	305	403	68	749	?
Australia Południowa	49	—	—	—	102	?
Hiszpania	10162	38265	100566	102228	104974	?
Szwecya	3117	2056	2749	2358	2622	?
W. Brytania	1239	1097	609	235	422	1384
Stany Zjednoczone	173237	165135	161138	190787	145548	260352
Rossya	203081	208025	263328	329546	657418	752000
RAZEM	580986	673042	811718	886191	1081305	
Rossya wyprodukowała	35%	30,9	32,4%	37,1%	60,8%	

¹⁾ Wiestnik Fin. Prom. i Torg. Nr 9 str. 485.



Z tablicy tej widzimy, że ogólna produkcya stale i jednostajnie zwiększa się, przyczem od 1899 r. począwszy Rossya wysyła albo wysłać może na rynek powszechny wyżej ponad połowę ogólnej produkcji. Jednakowoż w ostatnim roku, t. j. w 1901, wywóz rudy manganowej z Rosseyi spadł o 26,94%, względnie do wywozu w r. 1900²⁾ i grozi dalszym spadkiem.

Braunsztejn rossyjski, nie mający dotychczas równego sobie pod względem czystości rudy i obfitości manganu, wywożony nietylko do państw europejskich z silnie rozwiniętą produkcją stali, lecz i do Stanów Zjednoczonych, dokąd np. w r. 1899 było wywiezione przeszło 107 000 ton, nagle od roku 1899 spotyka groźnego konkurenta—rudę brazylijską. Prawda, w tym roku Brazylia wywoziła wszystkiego 65 000 ton, co wobec produkcji rossyjskiej nie posiadało żadnego znaczenia, jednakże rozejrzawszy się bliżej, zobaczymy, że rywal brazylijski jest bardzo groźny.

Rudy manganowe w Brazylji są skupione w stanie Minas Gereas, głównie w miejscowościach Miquel Burnier i Gaudarella. Pierwsza z tych miejscowości położona jest przy centralnej kolei żelaznej brazylijskiej, w odległości 490 *klm* od Rio-de-Janeiro, i zawiera bardzo obfite pokłady rudy manganowej następującego składu: 55% met. Mn, 0,07% kwasu fosforowego, 1,5% krzemionki, około 2% Al_2O_3 i około 2% BaO.—Transport tony ang. koleją do Rio-de-Janeiro wynosi 8,8 milreisów, fracht morski z Rio-de-Janeiro do W. Brytanii 10—20 szylingów od tony, co wyrażając w pieniądzach i miarach rossyjskich, wyniesie razem 11,1—18,5 kop. za transport puda braunsztejnu brazylijskiego z miejsca eksploatacyi do W. Brytanii, wogóle do Europy zachodniej; ponieważ przytem koszty produkcji wynoszą na miejscu około 12 milreisów za tonę, t. j. 5 kop. od puda, przeto koszt własny loco Anglia wyniesie 16—23,5 od puda. (Braunsztejn rossyjski na miejscu przeciętnie w 1899 r. 22 kop, w 1900—23,4 kop., w 1901—24,1 kop. obok mniejszej zawartości manganu metalicznego.)

Jeżeli prócz powyższego, zwrócimy uwagę, że jedynie zapasy kopalń braunsztejnu, należące do towarzystwa „Usina Wigg“ są obliczone na 2 mil. ton, a okolice wykazują niemniej bogate pokłady, jak również, że w okolicy m. Gaudarella znaleziono pokłady daleko jeszcze bogatsze jakościowo i ilościowo, a tylko brak tam kolei stoi na przeszkodzie ku ich eksploatacyi, dojdziemy do przeświadczenia, że konkurencya ze strony braunsztejnu brazylijskiego będzie bardzo groźna i to w bardzo niedługim czasie, do czego zawczasu należy się przygotować.

Leon Jeziorański.

Oznaczanie kwasu winnego w kamieniu winnym i w lagrze winnym.

Metoda ścisła. Do oznaczania kwasu winnego stosują powszechnie metodę Goldemberga i Géraumonta, polegającą na przeprowadzeniu kwaśnego winianu potasu i winianu wapnia w dwuwinian potasu, nierozpuszczalny w mocnym spirytusie; kw. winny oznacza się następnie przez mianowanie normal-

¹⁾ Wiestnik Fin. Prom. i Torg. Nr 9 str. 466.



nym roztworem wodzianu sodu. Ponieważ kamień i szczególnie lagier winny zawierają zanieczyszczenia, które powodują błędy w rezultatach analizy, wprowadzono różnego rodzaju poprawki. W najlepszej swej nawet modyfikacji, obecnie używanej, metoda Goldemberga nie jest wolna od zarzutu; wszędzie bowiem czynią różnicę między kamieniem a lagrem winnym, gdy w rzeczywistości rozgraniczenie to jest dosyć sztuczne, przytem często analizowana substancja jest mieszaniną obu ciał. Należy więc, zdaniem Huberta, tak zmienić metodę, aby odpowiadała dwum warunkom:

1) była ogólną, t. j. stosowała się zarówno do kamienia, jak i do lagru winnego.

2) ażeby poprawka była proporcjonalna do nierozpuszczalnej pozostałości niezależnie od pochodzenia ciała.

Metoda zmodyfikowana przez Huberta przedstawia się jak następuje: 6 g substancji dobrze sproszkowanej zadajemy wprost 40 cm³ kw. solnego (25% na objętość) w kolbie miarowej objętości 200 cm³. Kolbę kłóci się silnie a później umieszcza na godzinę w maszynie do mieszania.

Następnie dopełniamy wodą do kreski, filtrujemy przez filtr składany o średnicy 10 cm³ do cylindra lub kolby 200 cm³ miarowej.

Zapisujemy wtedy objętość (A) płynu przefiltrowanego; 50 cm³ tego płynu wlewa się powoli do zlewki z dziobkiem ze szkła jenajskiego objętości 200 cm³, która zawiera już 10 cm³ roztworu węglanu potasu (36%). Płyn gotujemy przez kwadrans i gdy się już utworzy krystaliczny węglan wapnia, filtrujemy na gorąco przez filtr pospieszny (Nr 589) firmy Schleichera i Schüllla o średnicy 9 cm.

Płyn przefiltrowany zbieramy w parownicy porcelanowej; filtr i zlewkę przemywamy wodą wrzącą aż do obojętnej reakcji. Zawartość parownicy wyparuwujemy na kąpieli wodnej do objętości około 10 cm³, poczem gdy płyn jest jeszcze gorący, dodajemy 3 cm³ kwasu octowego lodowatego, mieszając ciągle i wreszcie 100 cm³ alkoholu 95°-go.

Po odstaniu się w ciągu pół godziny, filtrujemy pod ciśnieniem, przemywamy naczynie, kryształę i filtr alkoholem 95°, używając filtra pospiesznego (Nr 589) Schleichera i zastępując stożek platynowy filtrem hartowanym (Nr 575) tejże firmy.

Gdy płyn przeciekający nie jest już kwaśny i nie czerwieni papierka lakmusowego, przerywamy przemywanie; lakmus nie powinien czerwienić nawet po wyschnięciu, jak to czasami się zdarza pod koniec przemywania. Wtedy filtr z osadem kładziemy na lejek i rozpuszczamy w wodzie wrzącej dotąd, póki spływająca woda nie przestanie mieć kwaśnej reakcji. W roztworze zebrany w parownicy mianujemy kwas winny ¹/₂ roztworem wodzianu sodu w obecności fenoloftaleiny. Ilość procentową kw. winnego obliczamy według równania:

$$\frac{A + \left(\frac{200 - A}{2} \right)}{200} \times B$$

gdzie A jest objętość płynu po przefiltrowaniu z początku analizy; B znalezione miano kw. winnego. Równanie to uwzględnia również pochłanianie płynu przez filtr.



Metoda pospieszna. Do tego celu służy t. zw. tartrymetr Hu-



berta. Część szersza jego ma podziałki od 50 do 100 cm^3 co 10 cm^3 ; część węższa 50 działek danych drogą doświadczenia, mianowicie działka 50 oznacza wysokość, jaką zajmuje osad utworzony przez lagier winny, zawierający ogółem 50% kw. winnego; poczynawszy od tej działki rozdzielono rurkę na 50 równych części.

Odważamy 20 g substancji dobrze sproszkowanej i wprowadzamy do kolby miarowej 200 cm^3 z 50 cm^3 wody; wstrząsamy silnie kolbę i dodawszy 30 cm^3 kw. solnego, pozostawiamy na godzinę, mieszając co pewien czas.

Po upływie godziny dopełniamy do kreski, mieszamy i filtrujemy na filtrze składanym.

Roztwór wlewamy do rurki do kreski 50; dolewamy nasyconego roztworu octanu wapnia do kreski 60. Zamykamy korkiem szlifowanym, mieszamy kilka sekund i dodajemy octanu wapnia do kreski 70, znów mieszamy i tak dalej póki nie dopełnimy do kreski 100. Dajemy się teraz odstać.

Wysokość osadu wskazuje wtedy wprost zawartość kwasu winnego. Jeżeli kilka kryształów przylega do boków rurki, strącamy je przecięciem szklanym z kałką rurki kauczukowej na końcu.

Metoda ta może być używana w handlu do szybkiego oznaczania w przybliżeniu zawartości kwasu winnego.

(A. Hubert—Monit. scientif., zes. 721, str. 19—22.)

S. J.

Dział patentowy.

Opracowany przez J. Bieleckiego i K. Jabłczyńskiego.

Wyrób zapalek bezfosforowych.

Koniec zmoczonych drewniek zanurza się w gorącym stężonym roztworze podchlorynu dwu- lub więcej wartościowego metalu, jak np. podchlorynu baru, a później pokrywa się je cienką warstewką masy z dwuchromianu potas, tegoż samego podchlorynu, jaki służył do napajania, dalej tlenku miedziowego, siarki lub siarczku antymonowego i substancji klejącej. Tak przygotowana główka zapala się przez potarcie o jakąś powierzchnię.

Do celów powyższych zupełnie nie nadają się chlorany metali alkalicznych,

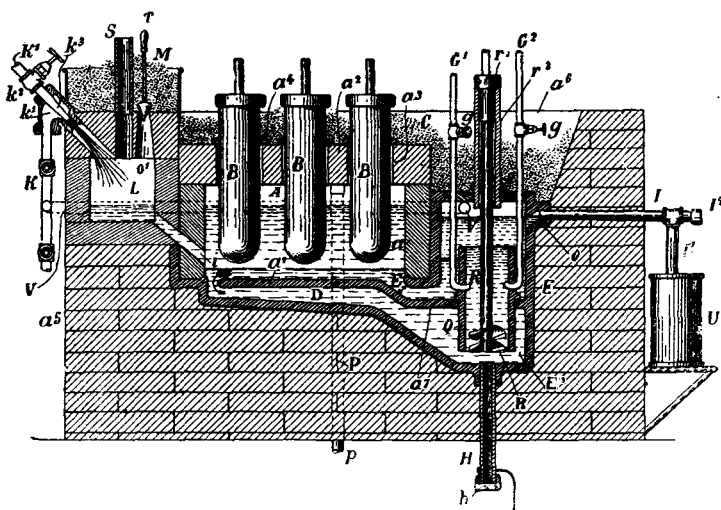
być może z tego powodu, że jak mówi patent, kwas chlorowy nazbyt silnie związany jest z zasadą.

(Pat. ros. 5287. 15/XII 99—30/V 01. S. Fog i A. Kirschner w Kopenhadze).

Piec elektryczny do otrzymywania chloru i wodzianu alkalicznego na drodze ogniowo-płynnej elektrolizy.

Załączony obok rysunek pieca elektrycznego przedstawia podłużne jego przecięcie. *B* oznacza dodatnie bieguny węglowe, zanurzone w stopionym chlorku alkalicznym; na dnie *a'* pieca *A* znajduje się roztopiony ołów, który spełnia czynność anody i połączony jest





z biegunem odjemnym maszyny dynamo-elektrycznej zapomocą łącznika *H*. Po puszczeniu prądu chlor zaczyna się wydzielać przy biegunie *B*, skąd następnie odprowadzony zostaje nazewnątrz przez rurę *P* i *p*; jednocześnie na anodzie wytwarza się stop ołowiu z metalem alkalicznym, który to stop zapomocą śruby Archimedesza *R* przedostaje się przez kanał *D* do naczynia *Q*; tamże przez rury *G'* i *G''* wpuszczana para wodnej rozkłada stop i tworzy wodzian alkaliczny, wodór i ołów; ten ostatni przez kanał *E* przechodzi z powrotem do pieca; wodór przez rurę *v* odciągnięty zostaje do dmuchawki *K* i spalony następnie w *L*, gdzie też stapia chlorek, służący do zasilania pieca. Wodzian alkaliczny w stopionej formie wydostaje się przez rurę *I* do zbiornika *U*.

Górna część pieca *A*, wykonana jest z materiału ogniotrwałego jak np. z magnezyi; dolna może być metalowa.

(Pat. ros. 5227. 18/VIII 99—29/V 01. Ch. Acker w St. Zjedn.).

Otrzymywanie materiału zdolnego do izolacji elektrycznej i mogącego zastąpić kauczuk i t. p.

Celem otrzymania podobnej masy miesza się najpierw 2 części na objętość paraaldehydu octowego z 1 częścią spirytusu metylowego i dodaje się 3 kwasu karbolowego rozwodnionego 5-ioma procentami wody. Następnie

w zamkniętem naczyniu dodaje się małemi porcjami 3—6 cz. na objętość oleju fuzlowego lub alkoholu metylowego, uprzednio nasyciwszy je bezwodnym gazowym kwasem chlorowodorowym. Po zmieszaniu (przyczem temperatura powinna być niższa od 80° F.) otrzymuje się czarny produkt, który wylewa się w odpowiednie formy, skąd po oziębieniu wyjmuje się i suszy w temp. 212° F. a wreszcie po grzaniu w roztopionej parafinie i znów ogrzewa w przeciągu 12—30 godzin w temp. 212° F.; poczem gotowy już przedmiot wolno się ochładza.

(Pat. ros. 5288. 12/X 99—30/V 901. A. Smith w Anglii).

Przygotowanie kleju z substancyj rogowych i z ługów odpadkowych od fabrykacji celulozy sulfitowej.

Ługi odpadkowe traktuje się najpierw wapnem, a następnie wodą lub potażem celem zobojętnienia wolnych kwasów i usunięcia rozpuszczonych soli wapiennych.

Do tak oczyszczonych ługów dodaje się wodzianu sodu lub potasu, albo też, co na jedno wychodzi, mieszaniny sodu lub potażu z wapnem, aby płyn uczynić zasadowym; w takim to bowiem płynie rozpuszcza się już w niższej temperaturze substancja rogowa; wystarczy ogrzewać rogi, kopyta i t. p. z powyższym płynem przez dłuższy przeciąg czasu do 100° C., aby otrzymać roztwór kleisty, w zupełności nadający



się do klejenia w fabrykacji papieru.

W otrzymanym płynie można w dalszym ciągu rozpuszczać żywicę, której ilość w stosunku do rozpuszczonego rogu nie powinna przekraczać granicy 3:1. Powstaje płyn zupełnie przezroczysty, nie mętniejący przez rozcieńczenie i strącający się przez zawarty w zwykłej wodzie gips. Płyn ten, jak i poprzedni, stosować można do klejenia papieru. Strącanie odbywa się przez zawarty w zwykłej wodzie gips. Płyn ten jak i poprzedni, stosować można do klejenia papieru. Strącanie odbywa się zapomocą kwasu lub alunu.

Można także oddzielnie przygotować roztwory rogu i żywicy w ługach odpadkowych po usunięciu z nich wapna i dodaniu alkali; otrzymane płyny później miesza się razem. Można również rog i żywicę uprzednio rozpuszczać w czystych alkaliach, a dopiero później dodawać oczyszczonych ługów odpadkowych.

(Pat. ros. 5320. 27/III 97—31/V 901. A. Mitscherlich we Freibergu).

Konserwowanie drzewa.

Według patentu drzewo napaja się płynem otrzymywanym przez zmieszanie: $\frac{1}{2}$ —3% ego aldehydu mrówkowego z $\frac{1}{2}$ —3% ego roztworu żelatyny lub agaragaru; sam sposób napajania nie wywiera tu żadnego wpływu. Po napojeniu i wysuszeniu tworzy się wewnątrz naokoło tkanek warstwa z kleju i aldehydu, która z powodu swej nierozpuszczalności w wodzie zabezpiecza tkanki od wpływów atmosferycznych, a jednocześnie posiada silne antyseptyczne własności. Drzewo suszyć można w zwykłej temperaturze na powietrzu lub w podwyższonej aż do 110° C.

(Pat. ros. 5277. 25/X 99—30/V 901. G. Fr. Lebiada we Francji).

Przyrząd do elektrolitycznego osadzania ściślej i gładkiej warstwy metalowej.

W patentowanym przyrządzie elektrolityczne osadzanie metali w postaci zbitej warstwy osiąga się bez stosowania jakichkolwiek bądź przyrządów wygładzających; główna zasada polega na szybkim obracaniu się powierzchni, na

której metal ma się osadzić; wytwarza to dość silne tarcie pomiędzy ową powierzchnią a płynem, na skutek czego otrzymuje się warstwę zupełnie zbitą i gładką; jednocześnie z powodu szybkiego obrotu pęcherzyki wodoru odrzucone zostają z powierzchni katodowej, co pozwala stosować prądy o wielkiej gęstości.

Szczegółowy rysunek, wykazujący powyżej opisaną właściwość szybko obracającej się katody, dołączony jest do patentu.

(Pat. ros. 5283. 23/X 99—30/V 901. S. O. Cowper-Coles w Lonoyne).

Przyrząd do destylacji gliceryny.

Przyrząd, o którym mowa w patencie, zasadza się na destylacji gliceryny w próżni zapomocą przegrzanej pary.

Głównym celem patentu jest to, aby para miała w rurze jednakową temperaturę i aby retorta jednostajnie była ogrzana. Otrzymany w ten sposób produkt odznacza się wielką czystością.

Rysunek dołączony do patentu wyjaśnia szczegółowe urządzenie przyrządu.

(Pat. ros. 5252 8 X 99 — 30/V 901. E. G. Scott w Londynie).

Wytwarzanie sztucznych kamieni, a w szczególności kamieni szlifierskich.

Jedną z główniejszych wad cementu magnezyowego jest jego hygroskopijność, wskutek czego przedmioty, urobione z podobnej masy rozszerzają się, pękają i stają się kruchemi. Według słów patentu przyczyny szukać należy w obecności wapna w palonej magnezyi; wapno z chlorkiem magnezu wyrza chlerek wapnia, chciwie przyciągający wodę. Aby więc zabezpieczyć masę od szkodliwego wpływu wapna, wynalazca dodaje do masy rozpuszczalnego w wodzie fosforanu jednowapniowego lub kwasu fosforowego, które to związki łączą się z wapnem, zamieniając go na formę zupełnie nieszkodliwą. Jako przykład służyć może następująca mieszanina: 1000 g kwasu solnego o 22° B. z 500—1000 g wody i 4000—6000 g palonej magnezyi; do masy tej dodaje się następnie pewną ilość piasku, szmerglu, krzemienia lub innych podobnych substancji, a wresz-



cie roztworu fosforanu jednowapniowego w stosunku $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$ ilości użytego kwasu solnego.

(Pat. ros. 5276. 18/VI 98—30/V 901. Niemiecka fabryka Geolita w Berlinie).

Kronika chemiczna.

Pokrywanie błyszczącą powłoką skóry, papieru, materyi i t. p.

Obok łatwości w wykonaniu sposób poniższy ma mieć tę zaletę, że utworzona powłoka błyszcząca jest trwała i nie odłuszcza się. Powłoka ta powstaje, jeżeli wymienione powyżej materiały traktujemy zgęszczonym roztworem celulozoidu, którego roztwór rozcieńczony znany jest w handlu pod nazwą lakieru zaponowego. Rozcieńczony roztwór handlowy nie daje powłoki błyszczącej za jednorazowym pociągnięciem; jeżeli użyjemy roztworu możliwie stężonego powłoka powstaje po kilku, a nieraz nawet po jednym posmarowaniu.

(Artur Cohn.—Revue d. prod. chim. 1902 Nr 2.)

S. J.

Areometer do żywicy

Wilhelm Storandt z Lipska skonstruował areometer do oznaczania zawartości żywicy (w %) w t. zw. mleku żywicznym, dodawanem do masy papierowej w celu nadania jej spistości.

Wiadomo, że często przygotowany papier ma braki z powodu niedbałego przygotowania kleju żywicznego; areometer powyższy usuwa tę niedogodność, pozwalając na sprawdzenie płynu przed jego użyciem. Po zacerpnięciu płynu w szklany cylinder wysokości 30 cm, opuszcza się weń areometr, a po 3—4 minutach można na skali odczytać ilość żywicy. Zwrócić należy uwagę na to, ażeby płyn nie miał wyższej temperatury nad 15° C.

(Woch. für Papier-Fabr. Nr 10 str. 620).

L. J.

Rozwój przemysłu papierniczego w Finlandyi.

Na początku XIX wieku było w Finlandyi ośm fabryk, z których tylko dwie, mianowicie: Tervakoski w okręgu Janakkala, oraz Frenckell i syn w Tammerfors miały nowoczesne urządzenia. Pierwsza firma przy pomocy dwu maszyn papierniczych, oraz 20 holendrów, wyrobiała papier wyłącznie ze szmat wartości miliona marek fińskich, (francuski frank), druga—przy pomocy trzech maszyn papierniczych oraz 34 holendrów, produkowała papieru za 2 miliony marek fiń.

Pierwszemi fabrykami masy drzewnej w Finlandyi były fabryki Mänttä i Nokia.

Obecnie znajduje się w Finlandyi 20 fabryk papieru, 30 fabryk masy drzewnej i 8 fabryk celulozy, z tych 21 powstało w okresie 1892—1900 r.

Większe firmy, jak Frenckell i syn, Nokia, Rymmere i Walkiakoski prócz fabryk papieru posiadają fabryki masy drzewnej celulozy.



W 1895 roku po zaopatrzeniu swych potrzeb, wywóz z tych fabryk przedstawiał wartość 12 907 000 f. marek, w 1898 wzrósł do 17 213 000 f. m., z czego do Rosyi szło wyrobów za 13 620 000 f. m., do Niemiec—za 1 588 000 f. m., do Anglii—za 1 660 000 f. m., reszta rozdzieliła się między Danią, Francją i Holandją.

Obecnie otwarły się nowe rynki zbytu do Ameryki południowej i Japonii.

Produkt fiński spotyka w Londynie i Hamburgu konkurencyę ze strony Szwecyi i Norwegii groźną, gdyż mimo tańszych kosztów fabrykacyi fińskiego towaru znacznie wyższe są koszty przewozowe.

L. J.

Nowy papier do opakowywania szkła.

Według francuskiego patentu Nr 314 050 p. Bellan wyrabia specjalny papier do opakowywania szkła i innych wogóle delikatnych towarów w taki sposób, że na jednej jego stronie za pomocą odpowiedniego kleju, nakleja wełnę drzewną. Zamiast papieru można wziąć papę, lub też tkaniny, opakowywanie takim materyałem ma być wyborne.

L. J.

Sposób oczyszczania płynów spirytusowych za pomocą nadmanganianów.

Nadmanganiany alkaliczne stosowano już do oczyszczania płynów spirytusowych, lecz tworzą one z zanieczyszczeniami połączenia rozpuszczalne, które trudno wydzielić. Przeciwnie nadmanganiany metali ziem alkalicznych, szczególnie wapnia dają z zanieczyszczeniami spirytusów związki nierozpuszczalne, które łatwo oddzielić przez filtrowanie.

Sposób postępowania jest następujący: 1) Płyny spirytusowe neutralizuje się bądź wodzianami metali ziem alkalicznych, bądź węglanami alkalicznymi. 2) Zubożone płyny miesza się z odpowiednią ilością nadmanganianu, najlepiej wapnia lub innego metalu, który może tworzyć związki nierozpuszczalne z kwasami utworzonymi w reakcyi. Nadmanganian używa się w ilości 0,05 do 0,5 g na litr. 3) Następnie płyn filtruje się, poczem można go destylować lub nie, zależnie od natury produktu. Rezultatem powyżej opisanego traktowania jest usunięcie aldehydów i wydzielenie eterów w całości lub częściowo, zależnie od ilości nadmanganianu.

(La Société Mangano-Electric process i M. Legrand. Rev. d. prod. chim. Nr 2 r. 1902).

S. J.

Wiadomości bieżące.

Handel manganem w Batumle. Trudności, jakie napotkali producenci rud manganowych od chwili odkrycia rudy

w kraju Zakaukaskim, nie stanęły na przeszkodzie prawidłowemu rozwojowi tego przemysłu. Od roku 1885 wy-



wóz rudy kaukaskiej zwiększył się przeszło dziesięć razy; zwiększenie się to wywołane zostało przez zapotrzebowanie, istniejące od lat kilku na rynkach europejskich, przez niżenie taryf kolejowych, wreszcie przez wyższą cenę manganu. Od roku 1885 do końca roku 1899 kopalnie, znajdujące się na prawym brzegu rzeki Kririlli, wyprodukowały 1517 688 ton rudy, kopalnie lewego brzegu—758 283 tony. Największa produkcja w r. 1899 wynosiła 549 332 tony. W 1885 r. eksploatowano 181 kopalń z 379 galeryami; liczba ta zwiększyła się stopniowo do 429 kopalń z 820 galeryami w r. 1899. Wzrost produkcji tłumaczy się nie wprowadzeniem nowych maszyn lub ulepszonych sposobów eksploatacji, lecz mniej dokładnem przebieraniem rudy, przyczem mało zwracają uwagi na oddzielenie dobrej rudy od gorszej. Niektórzy producenci wysyłają na kolej rudę wcale nie przebieraną, w tym stanie, w jakim otrzymano ją w kopalniach; inni zwiększają produkcję, mieszając ze świeżo wydobytą rudą odpadki z ostatnich lat. Głównymi portami wywozu są Poti i Batum; w r. 1885 wywieziono przez nie 41 397 ton rudy; w r. 1899—403 734 ton, w r. 1900—426 179 ton. Ogólny wywóz za cały czas od 1885—1900 r. wyniósł 2 514 121 ton. Z ilości tej Anglia spotrzebowała około 39%, Holandia 18%, Francya, Stany Zjednoczone i Belgia około 14,82%; resztę zużyto w Rosyji. Wwóz do Anglii w ciągu wymienionych lat ulegał znacznym wahaniom, zwiększając się lub obniżając zależnie od potrzeb rynku; wwóz do Niemiec zwiększał się przeciwnie stale z roku na rok. Holandia sama nie użytkowała rudy manganowej, lecz jest tylko punktem tranzytowym dla Niemiec, do których w latach 1898—1899 wwieziono manganu kaukaskiego więcej niż do Anglii. Produkcję manganu na całym świecie obliczają obecnie na 700 000 ton rocznie; na Rosyję przypada z tego blisko 49%.

Węgiel z Królestwa w Galicyi. We Lwowie powstaje agencya dla importu węgla z Królestwa Polskiego do Galicyi na miejsce pruskiego. Agencji udało się już nawiązać stosunki z zagłębiem

dąbrowskiem; obecnie robi usiłowania, by jeden z najlepszych gatunków węgla z Królestwa, posiadający 6700 kaloryj, został wypróbowany praktycznie w rozmaitych punktach kraju i by w ten sposób każdy mógł się przekonać dowodnie o jego wydatności.

Związek krajowych fabryk maszyn w Galicyi. W tych dniach odbyło się we Lwowie zebranie najpoważniejszych przedstawicieli przemysłu żelaznego z całej Galicyi, na którem rozpatrywano środki podniesienia wspólnymi siłami tego ważnego działu produkcji krajowej. Uchwalono utworzyć „związek krajowych fabryk maszyn i wytworów żelaznych“, którego celem poza czynnościami informacyjnymi i śledzeniem postępu fabryczno-technicznego będzie rozwinięcie energicznej, zbiorowej akcji obronnej wobec nieprzebiegającego w środkach bojkotu Galicyi ze strony fabrykantów skartelowanych w Austryi.

Podrożenie znaczne benzyny motorowej z 10 koron w roku 1896 do 30 koron w roku obecnym zniewoliło izbę handlową i przemysłową wiedeńską do zwołania ankiety, w której wzięli udział przedstawiciele rafinerji naftowych i fabryk motorów benzynowych. Ci ostatni wskazywali, że wskutek podrożenia cen benzyny zmniejszyła się produkcya motorów benzynowych i uchwalono starać się o ułatwienia fiskalne dla produkcji spirytusu, który mógłby zastąpić benzynę do celów motorowych.

Nowe pokłady złota w Syberji. W okręgu nerczyńskim wzdłuż rzeki Dilmaczik odkryto nowe, obfite pokłady złota. W przybliżeniu szacują ich wydajność na 10 000 pudów kruszcu, którego eksploatacyja mogłaby potrwać około 50 do 60 lat.

Z Jeniseju donoszą o podobnych odkryciach w okolicy Minusińska i Atezińska.

Dla zbadania i eksploatacyi nowych pokładów złota wzdłuż północnej granicy Chin utworzyło się „Północno-mandżurskie Towarzystwo akcyjne“, które kontraktowo obowiązane jest 10% wydobytego złota oddać rządowi chińskiemu i działalność swą rozpocząć w przeciągu dwu lat.



Bibliografia.

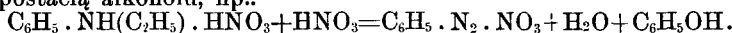
— *Książka narzędziowa* ułożona i wydana staraniem Sekcji technicznej Łódzkiej. Łódź, 1902.

Książka ta a raczej kajet do zapisywania wziętych przez robotnika narzędzi, tem się od innych podobnych odznacza, że wszystkie wyrazy niemieckie, stosowane u nas niemal wyłącznie w warsztatach ślolarskich, tokarskich, kotlarskich, kowalskich, blacharskich, bednarskich, ciesielskich i t. p. zostały spolszczone; obok nazw polskich poda-

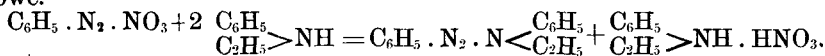
no również i nazwy niemieckie, aby ułatwić robotnikowi możliwość przyswojenia sobie nazw polskich; spotykamy więc wyrazy: kątownik (winkel), łśnidła (polirzapfen), wiertak (spitzbohrer) i t. p., które, wygrzebane z zapomnienia, bądź na nowo utworzone zasługują i zasługiwać muszą na jaknajszersze rozpowszechnienie. Za wielką uważamy zasługę Sekcji technicznej Łódzkiej, że myśl tę poruszyła i w czyn ją oblec potrafiła.

ODPOWIEDZI REDAKCYI.

WP. S. M. st. pol. Drugorzędowe zasady aromatyczne pod wpływem samego kwasu azotawego dają napród związek dwuazowy, gdyż alkił odszczepia się pod postacią alkoholu, np.:



a następnie z tymże drugorzędowym aminem przechodzą w związki dwuazamidowe:



WP. S. A. w Józefowie. Kalorymetr S. W. Parra sprzedaje firma Max Kachler i Martini w Berlinie, Wilhelmstrasse Nr 50.

Ceny bieżące niektórych produktów chemicznych.

Komunikowane redakcyi przez sprzedawców warszawskich.

	Rb. i kop.		Rb. i kop.
Ałun	pud 1,40	Dwuwęglan sodu angielski	pud 3,20
Amoniak, c. wł. 0,910	100 f. 11,00	Emetyk mielony tech.	" 17,10
" " " 0,960	" 5,00	Eter	" 14,50
Antymon Regulus, angielski,		Fosforan amonu	" 24,00
Gdańsk	100 kg 25,92	Glejta w łuskach, kaw. lub miel.	
Antymon Regulus, japoński,			50 kg 7,75
Gdańsk	" 25,92	Glin	" —
Benzol	pud 8,00	Gliceryna surowa	pud 7,00
Biel cynkowa PZ (ziel. piecz.)	50 kg. 13,50	Gliceryna biała	" 8,50
" " " (czerw. p.)	" 13,00	" chem. czysta	" 11,00
" " " (szara piecz.)	" 12,50	Jod.	funt 5,20
Biel ołowiana I, chem. cz.	pud 3,40	Kainit	100 f. 0,90
" " II	" 3,20	Kamień winny półkryst.	pud. 12,00
Boraks kryst.	" 4,00	Kaolin Ia	100 f. 1,25
Cerezyzna biała	" 13,00	Krochmal kartoflany	pud 2,00
" " żółta	" 12,00	" pszenny	" 3,80
Chloran potasu	" 9,45	" ryżowy	" 5,60
Chlorek amonu w proszku	" 5,00	Kwasy:	
" " subl.	" 9,40	arsenawy	" 8,00
" cynawy	" 18,50	azotowy 36°B,	100 f. 5,00
" bielący	" 2,25	fluorowodorowy 50%, pud netto	12,50
" potasu, 90—95%	100 f. 4,00	octowy techn. 25%	" " 1,80
Cyna Banca, Gdańsk	100 kg 108,33	" " 30—32%	" " 2,10
Cynk Lazy, Sosnowice	" —	" " 50%	" " 3,60
" Giesche. WH, Sosnowice	" 17,01	" " 60%	" " 4,60
" " PH	" 16,08	" " 80%	" " 6,50
Cyanek potasu 95—98%	pud 22,00	karbolowy 20—25%	pud 1,30
Dwuchromian potasu	" 8,00	" 25—30%	" 1,35
" sodu	" —	" 30—35%	" 1,40



	Rb. i kop.		Rb. i kop.
Kwasy:		Podsiarczyn sodu	pod 2,85
siarczany 66°Bé	100 f. 2,30	Pokost kreozotowy	" 4,50
solny 20—22° Bé	" 1,80	Potaż kazański	" 2,20
szczawiowy	pod 6,50	" melasowy 80—82%	" 2,50
Łój wołowy australijski	" 6,20	Potaż gryzący oczysz. włask.	" 30,00
" barani austr. „3 korony“	" 6,30	" płynny	" 4,00
" kostny, ekstr. benzyną	pod 4,80	Saletra	100 f. 4,40
Miedź w blokach „Mansfeldzka,“		Sadze	pod 5,50
100 kg Aleksandrów	53,93	Siarczek sodu	" 1,40
" w blokach amerykańska BER		Siarka	" 1,60
100 kg Gdańsk	53,58	Siarczan amonu, 20% N	100 f. 6,70
" w blokach australijska „Walaroo,“ 100 kg Gdańsk	53,93	" cynku	pod 4,50
" w blokach ameryk. elektrolit		" glinu	" 1,10
100 kg Gdańsk	52,66	" magnezu	" 0,80
Miedź w blokach chilijska „Lota“		" miedzi	100 f. 12,50
100 kg Gdańsk	—	" potasu, 90%	" 4,25
" w blokach japońska „Furrkawa“ 100 kg Gdańsk	—	" sodu	pod 0,76
Minia ołowiana, ch. czysta 50 kg	9,25	" żelaza	100 f. 1,40
" techn.	9,00	Soda amoniakalna 98 — 100%	
Nafta bez beczki	pod 1,32	w workach 6 pud.,	pod 1,35
Octan sodu techn.,	pod netto 3,75	" amoniakalna w beczkach	
" ch. cz.	4,50	30 pud.,	pod 1,40
" wapnia czarny 60—63%	pod 1,30	" kaustyczna 76% w bębnoch	
" szary 80—82%	2,25	20 pud.	pod 2,80
Odpadki naftowe	" 0,70	Sól anilinowa	" 9,00
Oleina newska	" 6,25	Spirytus drzewny 90%	" 10,75
Olej kokosowy „Cochin“	" 7,40	Stearyna odeska w taflach	" 9,25
" „Ceylon I“	" 6,65	Superfosfaty, 16—17%	100 f. 1,36
" „Ceylon II“	" 6,55	Syrop kartoflany	pod 2,65
" konopny	" 5,50	Szkló wodne 36° B	" 0,75
" lniany	" 6,75	" „ 40° B	" 0,85
" mineralny N 1 Szybajewa	" 1,20	" „ 60° B	" 0,95
" N 2	" 1,10	" w proszku	" 1,00
" palmowy „Lagos“	" 6,50	Tanina	" 20,60
" rafinowany	" 6,50	Terpentyna zwyczajna	" 2,20
" palmkernowy	" 6,30	" francuska	" 7,70
" rycynowy tech.	" 6,75	Tran biały	" 13,00
" „medyczny“	" —	" żółty	" 10,50
" rzepakowy surowy	" 6,10	" garbarski	" 4,30
" rafinowany	" 6,60	Węglan amonu	" 9,30
" słonecznikowy	" 6,60	" magnezu	" 8,50
" sezamowy № 1	" 9,75	Węglík wapnia, bębny 100 kg,	" 4,50
Ołów Friedrichshütte	100 kg	" „ 50 kg	" 4,75
Sosnowice	11,92	Żelazocyjanek potasu	" 12,50
Parafina	pod 8,00	Żelazicyanek potasu	" 32,00
		Żywica amerykańska G	122 f. 5,50
		" „ H	" 5,60
		" „ I	" 5,80

TREŚĆ: Powinowactwo chemiczne, p. W. Mutermilcha.—O zastosowaniu nadmanganianu potasu do bielienia bawełny, lnu i celulozy, p. S. J.—Nowy materiał do fabrykacji świec, p. S. B.—O braunszteinie brazylijskim, p. L. Jeziorańskiego.—Oznaczenie kwasu winnego w kamieniu winnym i w lagrze winnym, p. S. J.—Dział patentowy.—Kronika chemiczna.—Wiadomości bieżące.—Bibliografia.—Odpowiedzi redakcyi.—Ceny bieżące niektórych produktów chemicznych.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Дозволено Цензурою. Варшава, 1 Апрель 1902 г.

Warszawskie Akc. T-wo Artystyczno-Wydawnicze

