

# CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII  
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 26.

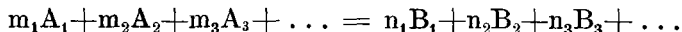
25 (12) czerwca 1902 r.

Rok II

## O mechanizmie reakcyj.

Przez Ludwika Brunera.

Wyprowadzenie wzorów, wyrażających przebieg reakcyj, opiera się przede wszystkim na badaniu i poznaniu ostatecznych produktów, w danej reakcyj powstających. Wzór reakcyj jest niejako streszczeniem bilansu chemicznego, który jeśli nawet wykazuje dokładnie, co zniknęło i co powstało—choć i to nie zdarza się w bardziej złożonych reakcyjach organicznych—to w każdym razie nie mówi nic o drodze, którą przemiana się odbywała. Co więcej badania cynetyki chemicznej pozwalają wnosić, że w znacznej większości przypadków badanych przebieg reakcyj jest zupełnie odmienny od tego, który zwykle wzorem się wyraża. W tym względzie cynetyka chemiczna jest nieocenioną dźwignią nauki, gdyż jedynie zapomocą doświadczeń cynetycznych możemy wnikać głębiej w mechanizm działań chemicznych. Droga, którą nam w tem badaniu wskazuje cynetyka chemiczna, jest wogóle bardzo prosta. Niechaj wzór danej reakcyj brzmi ogólnie, że



gdzie  $A_1, A_2, A_3$  oznaczają ciała znikające podczas reakcyj,  $B_1, B_2, B_3$  zaś ciała powstające, a  $m$  i  $n$  są współczynnikami cząsteczkowymi. W takim razie, zarówno z założeń cynetyczno-cząsteczkowych, jak i z założeń termodynamicznych wynika, że przebieg reakcyj w czasie wyrażać się musi wzorem:

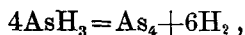
$$(1) \quad \frac{dx}{dt} = K \cdot \alpha_1^{m_1} \alpha_2^{m_2} \alpha_3^{m_3} \dots \quad \text{oraz} \\ - \frac{dx}{dt} = K_1 \beta_1^{n_1} \beta_2^{n_2} \beta_3^{n_3} \dots \quad \text{gdzie } \alpha \text{ i } \beta \text{ oznaczają}$$

koncentracje (ilość moli, cząsteczek gramowych, w litrze) ciał  $A$  i  $B$ . Rzędem reakcyj nazywamy sumę potęg  $m_1 + m_2 + m_3 \dots$ . Doświadczalnie możemy zawsze, jeśli tylko reakcyj nie zachodzi zbyt szybko, ozna-



czyć zarówno sumę potęg  $m_1 + m_2 + m_3$ , jako też i każdy współczynnik  $m_1, m_2, m_3$  oddzielnie wzięty. Istotnie, skoro dla rozmaitych czasów (t) oznaczymy odpowiednie wielkości (x—stopień przemiany) to znając  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots$  możemy wyszukać te właśnie wielkości  $m_1, m_2, m_3$ , aby po ich wstawieniu do wzoru (1) K dla wszystkich oznaczeń było niezmiennie. Otrzymujemy wtedy t. zw. stałą reakcyi. Możemy również oznaczać rząd reakcyi innemi jeszcze sposobami, które wynikają z rozważenia wzoru (1) w jego scałkowanej postaci. Czas potrzebny do wywołania pewnej procentowej zmiany reagujących ciał, np. do zamienienia połowy obecnej w reakcyi ilości, może w rozmaity sposób zależeć od koncentracji działających ciał. Jeśli w tej samej temperaturze poddajemy inwersyi działaniem jednakowego np.  $\frac{1}{10}$  norm. HCl roztwory cukru, to bez względu na ich stężenie (o ile nie są zbyt stężone, gdyż wtedy wchodzą w grę inne czynniki) w jednakowych czasach zinzwertują się jednakowe ilości procentowe cukru. Odmienne zachowanie znajdujemy np. w reakcyi zmydlania estrów działaniem wodorotlenków alkalicznych i tu czas potrzebny do zmydlenia pewnej części estru będzie tem mniejszy im bardziej stężone będą roztwory i mianowicie będzie ściśle odwrotnie proporcjonalny do tych stężeń. Wogóle prosty rachunek ze wzorem (1) wykazuje, że jeśli czasy potrzebne do wywołania jednakowej zmiany procentowej w rozmaicie stężonych mieszaninach reagujących mają się odwrotnie proporcjonalnie do r-tej potęgi stężeń, to rząd reakcyi t. j. suma  $m_1 + m_2 \dots = r + 1$ . Gdyby reakcyje chemiczne przebiegały zgodnie z wzorem reakcyi, opartym na zasadzie powstałych produktów, to rząd reakcyi oznaczony doświadczalnie winienby być zgodny z rezultatem, który daje się przewidzieć na podstawie wzoru. W przeważnej liczbie zbadanych przypadków dzieje się inaczej, a mianowicie przebieg reakcyi jest zwykle prostszy, niż to ze wzoru wypadałoby winno.

Rozpatrzmy kilka dawniej znanych przykładów. Arsenowodór rozkłada się w wyższych temperaturach na arsen i wodór. Z powodu, że w temperaturach, w których ten rozkład zachodzi, arsen istnieje w postaci cząsteczek czteroatomowych, a wodór dwuatomowych, to wzór reakcyi należy napisać:



a zatem szybkość reakcyi, jeśli koncentrację arsenowodoru oznaczymy przez C, winnaby być:

$$-\frac{dC}{dt} = KC^4$$

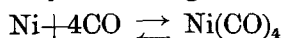
Tymczasem doświadczenie wskazuje, że istotnie stałą wielkość K można otrzymać tylko, zakładając równanie:

$$-\frac{dC}{dt} = KC$$



Rozkład arsenowodoru zamiast być reakcją czwartego rzędu jest wyraźnie reakcją rzędu pierwszego <sup>1)</sup>, w myśl wzoru  $\text{AsH}_3 = \text{As} + 3\text{H}$ .

Zupełnie analogiczny przypadek w reakcjach gazowych zbadał niedawno w pracowni Ostwalda A. Mittasch. Przez działanie tlenu węgla na nikiel powstaje, jak wiadomo, czterokarbonyłek niklu  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , przyczem ustala się równowaga następująca:



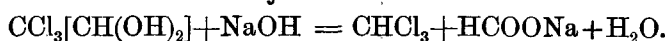
Reakcja tworzenia się czterokarbonyłku niklu powinna być wedle wzoru tego reakcją rzędu piątego, a jeśli uwzględnimy, że ilość niklu, jako fazy stałej jest w tem działaniu niezmienną, reakcją rzędu czwartego <sup>1)</sup>, t. j. jej szybkość winna się wyrażać równaniem:

$$-\frac{dC}{dt} = KC^4$$

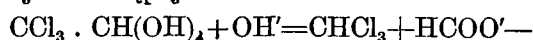
gdzie C oznacza znowu koncentrację wolnego tlenu. Doświadczenie wykazało jednak, że reakcja przebiega wedle prostszego równania różniczkowego:

$$-\frac{dC}{dt} = KC^2$$

Jeszcze wybitniejsze odstępstwa od wzorów cząsteczkowych znajdujemy dla wielu reakcyj odbywających się w roztworach. Przez działanie wodorotlenku sodowego na wodzian chloralu powstaje, jak wiadomo, chloroform i mrówczan sodowy wedle wzoru:



Jeśli uwzględnimy, że w tych warunkach wodorotlenek sodowy jest przeważnie zdysocjowany na jon sodu i jon wodorotlenowy, a również powstający mrówczan sodu rozłożony jest na tenże jon sodu i na jon  $\text{HCOO}$ , to możemy napisać również wzór tej samej reakcji w znakowaniu jonowem jak następuje:



Według obu równań, jeżeli  $c_1$  oznacza koncentrację wodzianu chloralu, a  $c_2$  — koncentrację wodorotlenku sodowego, mamy

$$-\frac{dc_1}{dt} = Kc_1c_2$$

a wzięwszy koncentracje równoważne, czyli  $c_1 = c_2$  mieć będziemy:

$$-\frac{dc_1}{dt} = Kc_1^2$$

Doświadczenia wykonane przez Reichera <sup>2)</sup> wykazały jednak, że reakcja odbywa się wedle wzoru

<sup>1)</sup> van't Hoff. Studien z. ch. Dynamik, str. 3.  
40, 1 [1902].

<sup>2)</sup> Rec. Pays Bas, 4, 347.

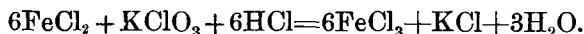
<sup>2)</sup> Ztschr. phys. Chem.



$$-\frac{dC}{dt} = KC$$

to znaczy tak jak gdyby tylko jedna cząsteczka, a nie dwie: wodzian chloralu i wodorotlenek sodowy, brały udział w reakcyi.

Jeszcze większe odstępstwo znajdujemy w reakcyi zbadanej przez Noyesa i Wasona. W roztworach zakwaszonych kwasem solnym chloran potasowy utlenia chlorek żelazawy na sól żelazową, redukując się jednocześnie na chlorek potasowy z wydzieleniem wody, wedle wzoru:

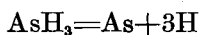


W razie uwzględnienia dysocjacji elektrolitycznej ciał przed i po reakcyi, wzór ten zamieniłby się:

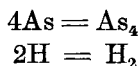


W każdym razie dla reakcyi niezbędny jest udział ogółem 13 cząsteczek; reakcyja winna więc być reakcyją trzynastego rzędu; natomiast okazuje się z doświadczeń, że przebiega ona wedle wzoru dla reakcyi trzeciego rzędu.

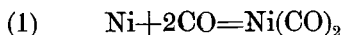
Przykłady podobne dałyby się ciągnąć bardzo długo. Tłumaczenie tych przypadków obraca się wyłącznie w dziedzinie hipotez i wiele pozostawia do życzenia. Ogólnym schematem dla owych tłumaczeń jest przypuszczenie, że reakcyja nie przebiega odrazu, ale w poszczególnych fazach, z których jedna tylko odbywa się z szybkością taką, że wymierzyć ją można. W myśl tej hipotezy ogólnej należałoby formułować np. rozkład arsenowodoru w taki sposób, że tylko pewna część cząsteczek  $\text{AsH}_3$  jest „przygotowana“ do rozkładu i rozpada się wedle wzoru:



a dopiero następnie wydzielone atomy wodoru i arsenu polimeryzują się na cząsteczki



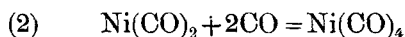
i to tak, że te dwie ostatnie reakcyje zachodzą z szybkością tak znaczną, iż początkowych produktów reakcyi As i H wolnych uchwycić niepodobna. Niestety, tłumaczenia tego nie popiera żaden inny dowód prócz tego, że wogóle jakieś tłumaczenie istniejących odstępstw dane być musi. Za przykładem van't Hoffa i Mittasch w swoim przypadku tworzenia się czterokarbonylku niklu przypuszcza, że odbywa się ono w dwu stadyach, a mianowicie:



i ta reakcyja odbywa się właśnie z szybkością wymierzyć się dającą i istotnie mierzoną, oraz

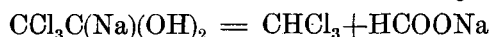
1) Ztschr. phys. Chem. 20, 210.





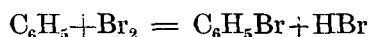
która przebiegaćby winna natychmiastowo. Próby jednak, aby uchwycić i wykazać podczas reakcyi tworzenie się dwukarbonylniku niklu  $\text{Ni}(\text{CO})_2$ , nawet w  $-30^\circ$  dały wyniki ujemne.

Zupełnie analogicznie tłumaczy Reicher przebieg działania wodorotlenku sodowego na wodzian chloralu. Jego zdaniem tworzy się natychmiast z szybkością niedającą się mierzyć sól sodowa wodzianu chloralu t. j. połączenie o wzorze:  $\text{CCl}_3 \cdot \text{CNa}(\text{OH})_2$ , która następnie ulega rozkładowi na chloroform i mrówczan sodowy:



ten wzór ostatni bowiem wymagać musi jednocząsteczkowego przebiegu reakcyi. Jeżeli już w powyższych przykładach podobne tłumaczenia są dość dowolne, to w ostatnim przypadku działania chloranu potasowego na chlorek żelazawy należałoby przyjąć cały szereg reakcyj po sobie następujących, którym zgoła wszelakiego brakłoby uzasadnienia. Fakt więc sam dotąd pozostaje bez wyjaśnienia i streścić go można w empirycznym twierdzeniu, że dla typu przebiegu reakcyj bardziej skomplikowanych jest nieraz decydująca nie liczba cząsteczek działających, lecz liczba działających ciał odrębnych, jak to właśnie mamy w tym przypadku.

Wszystkie przytoczone wyżej przykłady z badań cynetycznych lat ostatnich wykazywały zawsze uproszczenia przebiegu reakcyi wobec tego przebiegu, który ze zwykle przyjętego wzoru dla niej należałoby wnosić. Zupełnie odmienne odstępstwo od zwykłego formułowania stanowi reakcyja bromowania, której badaniem dynamicznem zajmowałem się w ostatnich czasach <sup>1)</sup>. Jak wiadomo, produktami działania bromu na benzol, zwłaszcza w znacznym nadmiarze tego ostatniego, są bromobenzol i bromowódór, wskutek czego reakcyja ta wyrażana jest zwykle wzorem:



W myśl tego wzoru należałoby oczekiwać, że w znacznym nadmiarze benzolu znikanie bromu będzie się odbywało wedle równania jednocząsteczkowego:

$$-\frac{dC_{\text{Br}}}{dt} = KC_{\text{Br}}$$

i że stosownie do tego równania szybkość tworzenia się bromobenzolu będzie zależna od koncentracji bromu. Już prosta powszechnie znana obserwacyja, że rozcieńczone roztwory benzolowe bromu dają się prawie bez zmiany przechowywać bardzo długo, gdy stężone reagują bardzo szybko świadczą, że bromowanie benzolu nie może się odbywać

<sup>1)</sup> Rozprawy Akad. Umiej. 1901, styczeń. 1902, marzec.



wedle typu jednocząsteczkowego i że zbadanie tej reakcji może wobec tego dać interesujące wyniki.

Doświadczenia swoje prowadziłem w taki sposób, że roztwory benzolowe bromu o oznaczonej koncentracji w rurkach zatopionych umieszczałem w termostacie ostwaldowskim ( $T=25^{\circ}$ ) i po upływie odpowiednich czasów oznaczałem ilość pozostałego bromu przez rozkład jodku potasu i mianowanie tiosiarczanem sodowym i  $1/10$  n. roztworem jodu. Używałem rozcieńczeń bromu takich, że jedna cząsteczka bromu przypadała na 10, 15, 25 i 40 cząsteczek benzolu. W tak znacznych rozcieńczeniach bromowanie bez udziału przenośnika (katalizatora) odbywa się zbyt powolnie dla praktycznych pomiarów i dla przyspieszenia reakcji używałem jako katalizatora jodu w ilości przeważnie 30% i 25% ilości obecnego bromu. W tych warunkach oznaczenie typu reakcji łączy się nierozdzielnie z wyjaśnieniem mechanizmu katalitycznego działania jodu na reakcję bromowania.

Najogólniejsze wyniki tych doświadczeń są następujące:

Reakcja bromowania w obecności jodu przebiega nie według wzoru jednocząsteczkowego, ale wedle wzoru dwucząsteczkowego to znaczy, że stałą szybkości obliczyć się daje wedle równania:

$$K_2 = 1/t \frac{x}{a-x}$$

gdzie  $a$  oznacza początkową koncentrację bromu, a  $x$  ilość bromu znikłą po upływie czasu  $t$ . Ten przebieg reakcji trwa jednak tylko do pewnej granicy, zależnej wyłącznie od ilości jodu, poczem reakcja ulega wybitnemu i wciąż rosącemu zwolnieniu. Powstrzymanie reakcji rozpoczyna się od chwili, gdy pozostaje w mieszaninie reagującej tyle właśnie bromu, ile potrzeba, aby z całą ilością obecnego jodu utworzył bromek jodowy. Gdy ilość jodu jest ogromnie wielka (100—160% obecnego bromu) przebieg reakcji odrazu wykazuje zwolnienie i stałe współczynniki  $K_2$  zgoła obliczyć się nie dają.

Wnioski te wypływają niezbiecnie z dwu niżej zamieszczonych tablic, gdzie jak zwykle oznacza:  $t$ —czas w dobach,  $a$ —odważoną ilość bromu w gramach,  $x$ —ilość bromu, która zniknęła wskutek reakcji,  $x\%$ —tę samą ilość wyrażoną w procentach,  $K_1$ —współczynnik szybkości, obliczony według wzoru jednocząsteczkowego,  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$  i pomnożony przez modul logarytmów dziesiętnych (0,4343);  $K_2$ —współczynnik szybkości, obliczony według wzoru dwucząsteczkowego  $K_2 = \frac{1}{t} \frac{x}{(a-x)a}$ ;  $a$  jest zawsze przyjęte za jedność dla uproszczenia rachunku i uniknięcia zbytecznego podziału przez 100. Użyta ilość jodu podana jest przy każdej tablicy i, oczywiście, w obliczaniu rezultatów analizy była odciążona.



Wpływ stężenia bromu.

TABLICA I.

Katalizator jod: pro 1 g Br—0,300 g, J=30% J.

$\text{Br}_2 + 10\text{C}_6\text{H}_6$ .  
pro 1 g Br — 5,52  $\text{cm}^3$   $\text{C}_6\text{H}_6$ .

t	a	x	x%	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
1/13	1,121	0,503	44,9	3,3	9,75
1/8	1,282	0,684	53,4	2,7	9,20
1/6	1,101	0,666	60,5	2,4	9,06
1/4	1,131	0,840	71,1	2,1	9,69
					<b>9,43</b>
3/4	1,018	0,819	80,45		[5,47]
1	1,870	1,526	81,6		
2	0,945	0,795	84,1		
23/8	0,868	0,732	84,3		
7	2,186	1,880	86,0		[0,88]

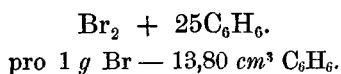
$\text{Br}_2 + 15\text{C}_6\text{H}_6$ .  
pro 1 g Br — 8,28  $\text{cm}^3$   $\text{C}_6\text{H}_6$ .

1/4	0,990	0,384	38,8	0,856	2,54
3/8	0,788	0,389	49,5	0,792	2,61
5/8	0,960	0,601	62,6	0,673	2,68
3/4	0,756	0,507	67,1	0,643	2,72
1	1,735	1,287	74,2	0,587	2,85
					<b>2,68</b>
25/13	0,615	0,500	81,3	[0,35]	[2,09]
3	1,856	1,525	82,16	[0,25]	[1,5]

$\text{Br}_2 + 20\text{C}_6\text{H}_6$ .  
pro 1 g Br — 11,04  $\text{cm}^3$   $\text{C}_6\text{H}_6$ .

3/4	1,099	0,489	44,45	0,341	1,07
1	1,201	0,624	51,9	0,318	1,08
2	1,004	0,725	72,2	0,278	1,29 (?)
19/6	1,289	0,990	76,7	0,200	1,04
4	0,821	0,657	80,0	0,152	1,00
					<b>1,09</b>
5	1,036	0,841	81,27		[0,87]
6	1,152	0,940	81,6		
10	1,181	0,979	82,9		
32	1,626	1,386	85,3		

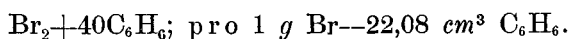




t	a	x	x%	K <sub>2</sub>	K <sub>2</sub>
1	0,505	0,169	33,5	0,177	0,504(?)
2	1,611	0,844	52,4	0,161	0,550
3	0,756	0,465	61,5	0,138	0,533
4	0,642	0,448	69,8	0,130	0,578
5	1,306	0,964	73,85	0,116	0,565
6	1,531	1,167	76,2	0,104	0,533
7	1,177	0,927	78,8	0,0963	0,531
					<b>0,542</b>
10	1,304	1,052	80,7		[0,417]
15	1,441	1,229	83,3		

*Wpływ stężenia jodu.*

TABLICA II.



A.

pro 1 g bromu 0,3965 g jodu (39,65% jodu) = Br + 0,250 I.

t	a	x	x%	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
1	0,692	0,130	18,6	0,089	0,227
<sup>53</sup> / <sub>24</sub>	0,644	0,220	34,1	0,082	0,234
<sup>25</sup> / <sub>6</sub>	1,088	0,472	43,4	0,079	0,245
4	1,389	0,717	51,6	0,079	0,267
5	1,245	0,698	56,1	0,071	0,255
6	1,443	0,882	61,1	0,068	0,261
8	1,139	0,754	66,1	0,059	0,244
1 1	1,362	0,990	72,5	0,056	0,244
					<b>0,247</b>
18	1,539	1,162	75,5		[0,171]
23	1,084	0,825	75,9		[0,137]

B.

pro 1 g bromu—0,5947 g jodu (59,47%) = Br + 0,375 I.

<sup>31</sup> / <sub>48</sub>	0,708	0,194	27,4	0,22	0,583
1	0,941	0,343	36,4	0,20	0,572
<sup>75</sup> / <sub>48</sub>	0,933	0,428	45,9	0,17	0,544
2	0,648	0,331	50,1	0,15	0,501
<sup>25</sup> / <sub>12</sub>	0,935	0,476	50,9	0,14	0,501
					<b>0,540</b>
3	0,965	0,543	56,1		[0,42]
7	0,821	0,519	63,2		[0,245]
12	1,076	0,716	66,5		[0,166]



## C.

pro 1 g bromu—0,793 g jodu (79,3%) = Br + 0,500 I.

t	a	x	x%	K <sub>1</sub>	K <sub>2</sub>
$\frac{7}{48}$	0,693	0,091	12,9	4,1	1,00
$\frac{1}{6}$	0,788	0,108	13,8	3,9	0,96
$\frac{23}{96}$	0,811	0,159	19,9	4,0	1,01
$\frac{15}{48}$	1,240	0,288	23,2	3,7	0,96
$\frac{13}{24}$	0,975	0,321	32,9	3,2	0,90
$\frac{33}{48}$	0,791	0,305	38,55	3,1	0,94
					<b>0,96</b>
1	1,098	0,493	44,6		[0,800]
$\frac{5}{4}$	1,125	0,524	46,6		[0,700]
2	0,659	0,335	50,8		[0,515]
4	1,067	0,583	54,7		[0,30]

## D.

pro 1 g bromu—1,189 g jodu (118,9%) = Br + 0,750 I.

$\frac{5}{24}$	1,008	0,167	16,5	[0,95]
$\frac{1}{3}$	0,824	0,180	21,8	[0,83]
$\frac{29}{48}$	0,638	0,162	25,4	[0,55]
$\frac{33}{48}$	0,908	0,255	28,2	[0,54]
$\frac{9}{8}$	0,888	0,269	30,1	[0,38]
$\frac{7}{4}$	0,892	0,302	33,8	[0,30]
$\frac{23}{12}$	0,730	0,271	37,1	[0,31]
3	1,055	0,405	38,5	[0,21]
6	0,910	0,406	44,6	[0,13]
11	0,855	0,437	51,1	[0,09]

## F.

pro 1 g bromu—1,586 g jodu (158,6%) = Br + I.

$\frac{1}{4}$	0,863	0,079	9,15	[0,43]
$\frac{9}{24}$	0,886	0,128	14,4	[0,45]
1	1,292	0,218	16,9	[0,20]
2	0,798	0,182	21,5	[0,14]
$\frac{31}{12}$	0,946	0,326	23,9	[0,10]
4	1,477	0,410	28,0	[0,10]
$\frac{20}{3}$	0,913	0,327	35,8	[0,08]
9	0,670	0,254	37,9	[0,07]
18	1,146	0,544	47,5	[0,05]
52	1,289	0,693	54,1	[0,02]

Z danych tablicy II-ej (kolumna A, B, C) oraz z tablicy I-ej i danych uprzednio ogłoszonych <sup>1)</sup> wynika, że stosunek bromu niewchodzącego w reakcję wedle wzoru dwucząsteczkowego do ilości jodu wynosi 0,75; 0,76; 0,65; 0,66; 0,68; 0,67, gdy teoretyczny stosunek Br:I

<sup>1)</sup> Rozpr. Akad. Umiej. 1901, styczeń.



w bromku jodu = 0,632. Niewielki nadmiar bromu pochodzić może bądź z błędów doświadczalnych, gdyż reakcja w chwili osiągnięcia swej granicy nie wstrzymuje się zupełnie, lecz ulega tylko zwolnieniu; powtóre zaś daje się nawet częściowo w myśl zasad statyki chemicznej przewidzieć, albowiem pewien nadmiar „wolnego“ bromu musi być obecny, aby powstrzymać dysocjację bromku jodowego.

Stąd, że reakcja zwalnia się, gdy w roztworze benzolowym pozostaje brom i jod w stosunku odpowiadającym związkowi BrJ, wnosić należy, że BrJ w roztworach ulega tylko nieznacznej dysocjacji. Ten wniosek wynikający z doświadczeń cynetycznych znajduje zupełne potwierdzenie w badaniu Stortenbekera <sup>1)</sup>, który na drodze zupełnie odmiennej, bo tensymetrycznie i kryoskopowo przekonał się, że analogiczne z BrJ połączenie ClJ w stanie pary i roztworu nie jest prawie zgoła zdysocjowane.

*dok. nast.*

FR. LŪTY I H. H. NIEDENFÜHR.

### Studia porównawcze nad zyskownością fabrykacji kwasu siarczanego według metody katalitycznej i według obecnego procesu komorowego.

Według obliczeń i kalkulacji Lützego i Niedenführa fabrykacja bezwodnika siarczanego sposobem katalitycznym, bynajmniej nie zdoła wyrugować z przemysłu starego procesu komorowego, którego intensywność wzrosła znacznie w ostatnich czasach wskutek wprowadzenia wież płytowych, i obiedwie te metody mogą trwale istnieć obok siebie i dopełniać się nawzajem.

Autorowie obliczyli koszty produkcji kwasu siarczanego, fabrykowanego według dawniejszych systemów komorowych (bez wież płytowych), dalej koszty fabrykacji komór i wież płytowych, a wreszcie koszty metody katalitycznej, przyjmując pod uwagę za każdym razem instalację o zakresie produkcji 20 000 kg H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na dobę. Ze szczegółowych tych kalkulacji, obejmujących wydatki na: amortyzację kapitału zakładowego (7½%), opłacenie czynszów (5½%), piryt, saletrę, węgiel, robociznę, remont i t. d. wynikają następujące dane:

	Kwas komorowy niekoncentrowany		
	Kwas produkowany w starych systemach komorowych, bez wież płytowych	Kwas wytwarzany w komorach, uzupełnionych wieżami płytowymi (piec mechaniczne)	Kwas otrzymany metodą katalityczną (z bezwodnika)
100 kg kwasu (obliczając na czysty H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) kosztuje:	od 2,628 do 2,745 mk.	2,329 marek	2,529—2,906 marek

<sup>1)</sup> Ztschr. phys. Chem. 3, 11; 10, 184.



Ceny powyższe świadczą, że w zakresie fabrykacji kwasu siarczanego, niekoncentrowanego, proces katalityczny nie może grozić konkurencją procesowi komorowemu.

Ogólny kapitał zakładowy dla instalacji produkującej bezwodnik w ilości równoznacznej z 20 000 kg  $H_2SO_4$  na dobę, autorowie obliczają na sumę 400 000 mk. Wysokość jej powoduje głównie kwota 75 000—150 000 marek, jakiej stosownie do okoliczności, mogą wymagać właściciele patentu wzamian za udzieloną licencję. Wprawdzie podczas samej fabrykacji odpadają wydatki na saletrę, jednak robocizna kosztuje znacznie więcej, bowiem gdy dla obsługi samych komór ołowianych wystarcza 2 ludzi na dobę, instalacje, wytwarzające bezwodnik wymagają w tym samym czasie od 4 do 6 robotników<sup>1)</sup>.

Co do procesu komorowego to widać z zestawień powyższych znaczną różnicę w cenach wytwórczych kwasu siarczanego między starym systemem, a nowym, posiadającym obok komór i wieże płytowe (skonstruowane według pierwowzoru Lungego lub z małymi odmianami). Korzyści płynące z wież płytowych polegają na ich nadzwyczaj wielkiej intensywności w procesie tworzenia się kwasu siarczanego, który w komorach ołowianych przebiega znacznie wolniej, to też te ostatnie dają się w znacznej części zastąpić wieżami, skutkiem czego cała instalacja mieści się na znacznie mniejszej przestrzeni i pociąga za sobą mniejszy nakład kapitału. Jako przykład ilustrujący dobitnie przyrost intensywności produkcji kwasu z pomocą wież, autorowie przytaczają między innymi fabrykę w Schöningen, gdzie po włączeniu do systemu wieży płytowej o 192 płytach, produkcja dzienna kwasu dawała się podnieść z 6750 kg do 10 000 kg. Najracjonalniej jest umieszczać wieże zaraz za komorami i w systemach, obliczonych na mniejszą i średnią produkcję, wystarcza wtedy jedna tylko komora.

Niemniej ważne znaczenie dla procesu fabrykacji mają wieże Glovera i Gay-Lussaca i konstrukcja ich oparta jest obecnie w wielu fabrykach również na zasadzie wież Lungego. Lüty i Niefenführ dają szereg wskazówek, dotyczących budowy tych aparatów i przedstawiają rysunki najracjonalniejszego, według nich, Glovera.

Ważny postęp w usiłowaniach zwiększenia intensywności i szybkości przebiegu procesu wewnątrz komór stanowią niedawno wprowadzone przez T. Meyera, komory tangencyalne<sup>2)</sup>, zaopatrzone wewnątrz w rury do cyrkula-

<sup>1)</sup> Podane przez autorów koszty produkcji bezwodnika w wysokości od 2,520—2,906 marek za ilość równoznaczną ze 100 kg  $H_2SO_4$  mogą wprawdzie w obecnych warunkach odpowiadać najzupełniej rzeczywistości, jednak gdy się weźmie pod uwagę, że proces katalityczny ze względu na swe niedawne istnienie ma wszelką szansę uproszczenia swego przebiegu pod względem technicznym, a tem samem—zmniejszenia kosztów instalacji i gdy się z kalkulacji usunie ów wydatek na licencję w wysokości 75 000—100 000 mk., od którego fabryki, posiadające własne patenty są przecież zwolnione—to wysokość kosztów produkcji wypadnie bezwątpienia mniejsza. Wobec tego, aprioryczne wnioski autorów co do możliwości pewnego wytrzymywania na przyszłość konkurencji z fabrykami bezwodnika, wydają się zbyt optymistyczne. *St. G.*

<sup>2)</sup> W *Zeitschr. f. angew. Chem.* 1901, na str. 1245 (p. referat w „*Chemiku Polskim*“ 1902, str. 346—349) T. Meyer podając korzystne rezultaty, osiągnięte przez użycie komór tangencyalnych, usiłował nagiąć procesy, zachodzące



cyi zimnej wody. Wyniki osiągnięte dotychczas z temi komorami w fabrykach w Haarbргу i Radenbergu są poważne i pozwalają przypuszczać, że dzięki tym aparatom ogólne koszty produkcji kwasu w niedalekiej przyszłości znacznie się zmniejszą. Autorowie załączają w swej pracy szczegółowy projekt instalacji, obliczonej na produkcję 20 000 *kg* kwasu (jako  $H_2SO_4$ ) na dobę, najracjonalniejszy ich zdaniem w obecnych warunkach i zapewniający koszty wytwórcze równe 2,329 mk. za 100 *kg* produkowanego  $H_2SO_4$ . Instalacja taka powinna posiadać 5 pieców mechanicznych, spalających piryt mialki, dalej obok komór pyłowych i Glovera, 2 komory ołowiane o objętości 1820  $m^3$  i 1516  $m^3$  i 4 wieże płytowe, z których jedna zostaje włączona między dwie komory, a 3 następne umieszczone są kolejno po sobie zaraz za drugą komorą; system zamykają 2 wieże Gay-Lussaca (z nich pierwsza płytowa). Nadto włączony przed Gay-Lussakiem, wentylator normuje szybkość ciągu gazów i ułatwia jej zwiększenie.

W dalszym ciągu rozprawy obliczone są koszty koncentracji kwasu w naczyniach platynowych i w aparacie Kesslera i otrzymane liczby porównane z kosztami kwasu koncentrowanego, otrzymanego z bezwodnika. Rezultat tych kalkulacji przedstawia następująca tabelka:

A) 100 *kg* kwasu siarczanego koncentrowanego o 93%  $H_2SO_4$  kosztuje:

koncentracja w aparatach złoto-platynowych		koncentracja w aparatach Kesslera	kwas otrzymany z bezwodnika (przez mieszanie z wodą)	
minimum	maximum	średnio	minimum	maximum
2,66 marek	2,82 marki	2,56 marek	2,35 marek	2,70 marek

B) 100 *kg* kwasu koncentrowanego o 97—98%  $H_2SO_4$  kosztuje:

konc. w apar. złoto-platynowym	kwas z bezwodnika	
3,22 mk.	minimum 2,47 mk.	maximum 2,83 mk.

wewnątrz komory ołowianej, do prawa chemicznego oddziaływania mas (prawo Guldberga i Waagego) i pominiwszy udział tlenków azotu w utworzeniu się kwasu siarczanego ujął czynniki reakcji  $SO_2 + O + H_2O = H_2SO_4$ , w formułę algebraiczną powyższego prawa, a z niej przez dyskusję rachunku matematycznego doszedł do szeregu wniosków i postulatów dla najracjonalniejszego kierowania procesem.

Pomijając omyłki w obliczeniach Meyera, należy zaznaczyć błędny krok w samym już założeniu, jakoby proces komorowy przebiegał według prawa Guldberga i Waagego, które rządzi przebiegiem reakcji tylko wtedy, gdy ta może być odwracalna i gdy biorące w niej udział czynniki przedstawiają jednolity stan skupienia. W procesie zaś, zachodzącym wewnątrz komory, gdzie obok gazów  $SO_2$  i  $O$ , w reakcję wchodzi przeważnie skroplona już para wodna i gdzie produkt reakcji  $H_2SO_4$  już w pierwszej chwili powstania przedstawia stan ciekły, nie może być mowy o reakcji odwracalnej lub o jednolitym stanie skupienia czynników.

(Obszerną krytykę rozumowań Meyera przeprowadza G. Lunge w Ztschr. f. angew. Chem. 1902, str. 147—148.)

St. G.



Obliczenia te wskazują, że koncentracja kwasu komorowego w aparatach platynowych kosztuje więcej niż produkowanie kwasu koncentrowanego z bezwodnika.

Natomiast koszty kwasu 93%  $H_2SO_4$ , koncentrowanego w aparatach Kesslera, dorównują kosztom kwasu otrzymywanego z bezwodnika. Wobec tego autorowie zalecają gorąco aparat Kesslera, który w Anglii znalazł już bardzo szerokie rozpowszechnienie.

Studia niniejsze doprowadzają Lützego i Niedenföhra ostatecznie do wniosków, że najmniejsze koszty wytwórcze pociąga za sobą produkt, otrzymany przez rozpuszczenie odpowiedniej ilości bezwodnika w słabym kwasie komorowym lub w kwasie odparowanym do 60° Bé w panwiach ołowianych na piecach pirytowych. Z rachunku wynika, że 100 kg w podobny sposób otrzymanego kwasu, o zawartości 93%  $H_2SO_4$ , kosztuje od 2,244 do 2,398 marek.

Byłoby więc właściwem, aby właściciele fabryk o systemie komorowym założyli wspólnie fabrykę, produkującą bezwodnik sposobem katalitycznym i z niej czerpali potrzebną do wzmocnienia słabego kwasu ilość bezwodnika.

(Zetschr. f. angew. Ch. 1902, str. 242—257.)

*St. G.*

### Obfite źródła ropy w Texas.

Już przeszło rok upłynął, jak w Texas w okolicy miasta Beaumont odkryte zostały tak obfite źródła ropy naftowej, że fakt ten niezawodnie wpłynie nie tylko na wszechświatowy rynek naftowy, lecz wywrze także wpływ na handel węglem kamiennym, spowodowując zastąpienie węgla ropą do opalania parostatków.

Ropę w Texas odkryto przypadkowo, poszukiwano tam właściwie pokładów siarki i w tym celu przedsięwzięto wiercenie próbne w miejscu, gdzie z pod ziemi wydobywały się gazy siarczane i nagle, gdy osiągnięto głębokość 1100 stóp, nastąpił tak silny wybuch ropy naftowej, że utworzyło się całe jej jezioro naokoło szybu, który dziennie wyrzucał 70--80 tysięcy amerykańskich baryłek ropy (1 baryłka = 180 litrom).

Natychmiast zawiązało się kilkadziesiąt towarzystw akcyjnych, które zakupiły cały teren koło pierwszego szybu na wzgórzu Spindle Top, płacąc po 25—100 tysięcy dolarów za jeden akr ziemi (1 akr = 1/4 morgi) i po wybudowaniu rezerwoarów i rurociągów przystąpiono do wiercenia dalszych szybów.

Obecnie istnieje już na wzgórzu Spindle Top 105 szybów, których właścicielami jest blisko sto towarzystw akcyjnych. Każdy szyb daje przeciętnie dziennie 35 000 baryłek ropy tak, że ogólna produkcja roczna wynosi przeszło 200 milionów ton czyli 2000 milionów centnarów (cała produkcja ropy w Galicji wynosi tylko 6 milionów centnarów).



Ropę z Texas trzema olbrzymimi rurociągami tłoczy się do Port-Artur nad jeziorem Sabine Lake, które cieśniną Sabine Passe łączy się z zatoką meksykańską, transportuje się ją więc głównie drogą wodną i tylko nieznaczna część koleją żelazną bywa wywożona do Stanów Zjednoczonych.

Ropa z Texas co do składu chemicznego różni się od innych rop dość znaczną zawartością siarki ( $1\frac{1}{2}$ —2%), zawiera nieznaczny procent nafty (20%), nie zawiera zupełnie benzyny i parafiny i posiada wysoki punkt zapłnienia ( $76^{\circ}$  C.). Wszystkie te właściwości wskazują, że ropa ta szczególnie wskutek wysokiego punktu zapłnienia znakomicie się nadaje do opalania, jako płynny materiał opałowy, natomiast wskutek zawartości siarki i małego procentu olejów świetlnych jest nieprzydatna do fabrykacji nafty.

Ropa ta więc stanowi już i będzie stanowić, jeśli produkcja jej nie spadnie, bardzo poważną konkurencyę dla węgla kamiennego do opalania parostatków.

Znane angielskie towarzystwo transportowe „The Schell Trading Co“, które się zajmuje przewożeniem produktów naftowych na wschód, stara się już skoncentrować w swoich rękach sprzedaż tej ropy, jako ciekłego materiału opałowego. W tym celu towarzystwo to porozsyłało wszystkim większym towarzystwom żeglugi morskiej prospekty kontraktów, na podstawie których zobowiązuje się dostarczać tym towarzystwom ropę z Texas w żądanej ilości po cenach zależnie od miejsca portowego loco statek parowy.

Towarzystwo to posiada już rezerwoary składowe we wszystkich znaczniejszych portach świata (Londyn, Lizbona, Aleksandrya, Suez, Singopore, Jokohama, Suthampton, Port-Artur) i przystępuje do budowy olbrzymich rezerwoarów w Hamburgu i Liverpoolu; dla przewożenia ropy z Texas do tych wszystkich portów towarzystwo obstałowało 14 parostatków olbrzymich, które będą w stanie jednorazowo zabrać 1000 wagonów ropy; kapitał obrotowy towarzystwa został powiększony z 2 do 20 milionów dolarów. Drugie znane naftowe towarzystwo amerykańskie „Standard Oil Comp.“ całą prawie dywidendę z roku ubiegłego, wynoszącą przeszło 40 milionów dolarów, przeznaczyło jak donoszą niektóre gazety, na handel ropą z Texas, jako materiałem opałowym.

Słowem akcja została podjęta na bardzo szeroką skalę i, jeśli tylko produkcja ropy z Texas nie spadnie znacznie, to jesteśmy w przededniu wielkiej ewolucyi: zamiany stałego materiału opałowego na płynny, i obawa niektórych uczonych o brak paliwa znów może być usunięta na bardzo daleką przyszłość. Niewątpliwie towarzystwa żeglugi morskiej zgodzą się na opalanie okrętów ropą, co jest znacznie wygodniejsze, niż opalanie węglem. Ciekły materiał opałowy, jak ropa, zajmuje mniej miejsca niż węgiel i łatwiejsze jest i szybsze zaopatrywanie statku w ropę, niż w węgiel, odpada dalej cała praca układania węgla i podawania go do kotła, oczyszczania popielnika i żuzli i usuwania tych-że; obliczono, że opalanie ropą będzie wymagało tylko  $\frac{1}{4}$  części sił roboczych, jakie są niezbędne do opalania węglem; zamiast 130 ludzi na wielkich statkach wystarczy 30. Te wszystkie względy przemawiają za tem, że właściciele statków parowych zgodzą się kupować ropę nawet po cenie wyższej cokolwiek niż węgiel, uwzględniając już i ten fakt, że wartość opałowca ropy (z Texas) według obliczeń stanowi 1,7 wartości opałowca węgla.



Istnieją także próby zastosowania ropy z Texas do fabrykacji gazu świetlnego; podejmuje się tego towarzystwo Beaumont Gas-Fuel Comp. z kapitałem miliona dolarów i chce gazem świetlnym z tej ropy zaopatrzyć wszystkie sąsiednie miasta amerykańskie.

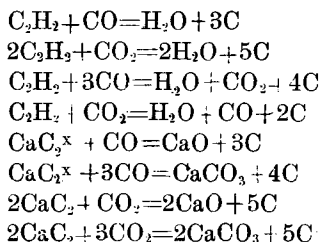
*Dr. Stefan Bartoszewicz*

## Dział patentowy.

Opracowany przez J. Bieleckiego i K. Jabłczyńskiego.

### Otrzymywanie węgla pod postacią sadzy, grafitu i t. p.

Jeżeli acetylen lub węgliki metali (Al, Ca) poddawać będziemy wraz z tlenkiem, albo dwutlenkiem węgla silnemu ogrzewaniu lub działaniu iskier elektrycznych, to ulegną one rozkładowi według następujących równań:



Zależnie od temperatury i czasu działania węgiel wydzielać się będzie w mniej lub więcej rozdrobnionym lub krystalicznym stanie.

Najbardziej miłąki węgiel pozbawiony części smołowych, nadający się do fabrykacji czerni drukarskiej i tuszu chińskiego otrzymać można, ogrzewając w retorcie, rurze lub innym odpowiednim naczyniu drobno zmielony węgiel wapnia do 200—250° C. i przepuszczając przezeń tlenek węgla, dopóki nie zacznie wydzielać się tyleż tego gazu, co i wchodzi. Jeżeli zaś pożądanym jest otrzymanie węgla w stanie krystalicznym, podobnym do grafitu, to tlenek węgla, bezwodnik węglowy lub gazy je zawierające przepuszczamy przez węgiel w temperaturze wysokiej lub pod ciśnieniem. Wydzielany tą drogą węgiel stosować też

można do cementowania metali, jak np. żelaza lub srebra. Odszczepiając węgiel z węgla w obecności srebra, obsypujemy wyroby srebrne proszkiem węgla i w temp. 150—200° poddajemy działaniu tlenku węgla; łączący się ze srebrem węgiel nadaje mu wygląd srebra t. zw. oksydowanego.

(Pat. ros. 5737, 29/I-900—27/IV-901. A. Frank w Charlottenburgu.)

### Aparaty trwałe na działanie odczynników chemicznych i nieprzepuszczające par.

Jak wiadomo węgiel, przedstawiający materiał nader trwały na działanie zarówno odczynników kwaśnych i alkalicznych, jak i utleniających lub redukujących, używany był często w przemyśle chemicznym w mieszaninie z gliną i piaskiem, jako kit przeciw kwasom lub do tygli grafitowych. Aparatów jednak całych, szczególnie nieprzepuszczających par, jak np. muffli, rur, przykryw do naczyń żelaznych nie umiano otrzymywać.

W patencie niniejszym usunięte jest używanie gliny, a za materiał służy tylko proszek węglowy, zmieszany z ciałami bogatymi w węgiel, jak dziegieć, smoła, który formujemy na deski, rury i t. p. i przepalamy bez dostępu powietrza. Połączenie oddzielnych części aparatu uskuteczniamy zapomocą kitu, złożonego z powyższych ciał wiążących, z dodaniem niekiedy też węgla. Aparat złożony ogrzewamy do bardzo wysokiej temperatury cały, albo też tylko miejsca połączeń.

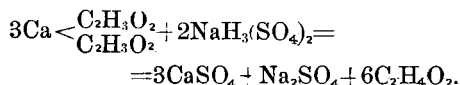
(Pat. ros. 5752, 13/IV-900—27/IX-01. E. O. Teisler, z Borsdorfu pod Lipskiem w Niemczech.)



### Otrzymywanie wysokoprocetowego kwasu octowego.

Wskutek zawartości produktów smołowych w 80—82% octanie wapnia otrzymywanie zeń bezpośrednio czystego i wysokoprocetowego kwasu octowego zapomocą stężonego kw. siarczanego okazuje się rzeczą niemożliwą. Należy otrzymany zazwyczaj 60—65% kwas octowy, zawierający obok kwasu siarkawego, siarczany i ciała empyreumatyczne, poddawać jeszcze rektyfikacji.

W celu usunięcia wad powyższej metody w patencie niniejszym do rozkładu octanu wapnia zamiast kwasu siarczanego stosują bezwodny wielosiarczan sodu  $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_3$  otrzymany bądź sam przez się lub jako produkt uboczny od fabrykacji kwasu azotowego. Reakcja odbywa się w kotle żelaznym z mieszałdem i pod chłodnicą zwrotną i da się przedstawić w równaniu następującem:



Przebieg reakcji w tych warunkach jest znacznie łagodniejszy i nie prowadzi do rozkładu ciał organicznych. Ponieważ wydzielający się kwas octowy (np. 100 części) rozpuszcza w sobie octan wapnia (25 cz.) w zwykłej temperaturze, tworząc związki krystaliczne o składzie  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  i  $\text{Ca}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , należy dla odpędzenia wszystkiego kwasu octowego ogrzewać masę do 140—160° C. bacząc na ciągle jej mieszanie. Tym sposobem ma się otrzymywać 90% kwas octowy z wydajnością teoretyczną z bardzo małą ilością przymieszek, tak że wystarcza dwukrotna rektyfikacja, aby otrzymać kwas czysty krystalicznie i 80%-wy.

(Pat. ros. 5663, 23/III-900—28/VIII-01. Fabryka chemiczna Rhenania w Akwizgranie.)

### Otrzymywanie kwasu solnego z chloru i wodoru zapomocą węgla drzewnego.

Sposób ten opiera się na znanym fakcie, że chlor i wodór, przepuszczane jednocześnie w stosunku cząstecz-

kowym przez węgiel drzewny, łączy się łatwo i bezpiecznie na chlorowódór. Technicznie proces ten wykonywa się w szeregu naczyń glinianych umieszczonych w celu regulowania temperatury w kąpeli wodnej i napełnionych grubo zmielonym węglem drzewnym. Na początku reakcji tworzenia się chlorowodoru, pochłanianego przez węgiel, należy naczynia nieco ogrzewać, a z chwilą bardziej energicznego powstawania chlorowodoru ogrzewanie staje się zbyteczne, a nawet potrzeba aparaty nieco ochładzać. Kiedy nastąpi maximum nasycenia węgla chlorowodorem, to przez wpuszczenie nowych ilości chloru i wodoru i tworzenie się chlorowodoru, węgiel oddaje zaabsorbowany gaz i tym sposobem szczególnie gdy się zwraca baczną uwagę, aby chlor i wodór znajdowały się w stosunku cząsteczkowym, albo wodór w nadmiarze, otrzymujemy przez wprowadzenie chlorowodoru do wody chemicznie czysty, niezawierający więc chloru, kwas solny.

(Pat. ros. 5834, 26/I-900—29/IX-901. H. i W. Pataky w Berlinie.)

### Otrzymywanie wysokoprocetowego kwasu octowego.

Podstawą patentu niniejszego jest spostrzeżenie, że roztwór (1 :) octanu wapnia w stężonym kwasie octowym, przynajmniej 60%-ym, zadawany stopniowo i podczas ustawicznego mieszania kwasem siarczanym nie zmienia się, dopóki nie przekroczymy teoretycznej ilości potrzebnego kwasu siarczanego, a wobec najmniejszego nadmiaru została się wskutek tego, że kwas siarczany hydratyzuje gips nawet w obecności stężonego kwasu octowego. Zobojętniając nadmiar kwasu siarczanego przez dodanie octanu wapnia, otrzymujemy napowrót ciecz, przyczem gips oddaje swoją wodę kwasowi octowemu. Kwas octowy oddestylowujemy od gipsu, a masę wyciskamy. Otrzymany kwas octowy nie zawiera siarczanu wapnia, gdyż sól ta nie rozpuszcza się w kwasie octowym.

(Pat. ros. 5709, 8/VI-900—31/VIII-01. E. A. Behrens i J. Behrens w Bremie.)



## Kronika chemiczna.

### Piecyk laboratoryjny elektrycznie ogrzewany do wysokich temperatur.

Rurki porcelanowe dowolnych wymiarów owinięte są wężowatą blaszką platynową grubości około 0,007 mm. Przez tę blaszkę przesyła się prąd elektryczny, który rurkę o 25 mm średnicy ogrzewa w ciągu pięciu minut do 1500 stopni. Do wyższych temperatur piecyk ten się nie nadaje, gdyż w temperaturach powyżej 1500° masa porcelanowa staje się elektrolitem i platyna zostaje wskutek tego nadgryzana, wreszcie ulega zniszczeniu.

Zalety piecyka polegają na szybkości, z jaką się dają temperatury wysokie osiągać, oraz na łatwości regulowania temperatury zapomocą specjalnego opornika. W braku termoelementu można oznaczyć temperaturę z oporu samej blaszki platynowej, gdyż temperatura piecyka nie wiele się różni od temperatury otaczającej go wężownicy platynowej,

(W. C. Heraeus.—Ztschr. f. Elektrochem. 7, 201—203.)

M. C.

### Oznaczenie temperatury topienia manganu.

W piecyku powyżej opisanym Heraeus oznaczył temperaturę topliwości czystego manganu, otrzymanego zapomocą metody Goldschmidta przez odtlenianie glinem. Oznaczenia wykonane zostały w atmosferze wodoru, gdyż azot widocznie łączy się z manganem. Punkt topliwości wynosi  $1245^{\circ} \pm 5^{\circ}$ .

(W. C. Heraeus.—Ztschr. f. Elektrochem. 7, 185—187.)

M. C.

### Sposób nadania margarynie tego aromatu, jaki powstaje podczas smażenia masła naturalnego.

Aromat, jaki wydziela masło podczas smażenia, pochodzi od estrów cholesteryny, które w tej temperaturze nie rozkładają się jeszcze, lecz tylko ulatniają się. Margaryna, jeśli była otrzymana z mleka zbieranego, cholesteryny nie zawiera. Opatentowany więc obecnie sposób nadania margarynie tego aromatu w razie smażenia, polega na tem, że do mleka służącego do fabrykacji margaryny dodajemy cholesteryny, a właściwie jej estrów.

W tym celu cholesterynę rozpuszczamy w mieszaninie z dwu części eteru i trzech części alkoholu. Ten roztwór dodajemy do mleka słodkiego, jednocześnie mieszając je mocno bez przerwy przez co cholesteryna dokładnie rozdrobniona pozostaje w mleku w zawieszeniu; wtedy wytwarza się w mleku jakikolwiek kwas, tak aby kwas ten in statu nascendi łącząc się z rozdrobnioną cholesteryną tworzył estry. W 5—6 godzin cała procedura jest skończona i dopiero z mleka traktowanego w ten sposób wyrabiamy margarynę, przyczem estry cholesteryny rozpuszczają się w tłuszczu. Dodatek cholesteryny tak się normuje, aby na 1 kg margaryny wypadł jeden gram cholesteryny.

(Pat. niem. 127376. Juliusz Sprinz we Wrocławiu.)

S. B.



### Sposób otrzymywania tłuszczów o stałej konsystencji z tłuszczów płynnych.

Sposób ten, mający wielkie zastosowanie w fabrykacji świec, polega na traktowaniu tłuszczów płynnych stężonym kwasem siarkowym na zimno i poddaniu otrzymanego w ten sposób produktu po zmieszaniu z wodą działaniu ciśnienia, ciepła i prądu elektrycznego.

Ostatnia czynność odbywa się w autoklawach, gdzie ciśnienie dochodzi do 3—5 atmosfer, a prąd elektryczny musi być dość silny; po upływie pewnego czasu, który jest różny zależnie od gatunku tłuszczu płynnego, kwas tłuszczowy wypływa na powierzchnię, a gliceryna i kwas siarkowy pozostają w roztworze. W tym sposobie i kwas oleinowy, jeśli powstał przez zmydlenie kwasem siarkowym, zostaje całkowicie lub w znacznej części przeprowadzony w stały kwas tłuszczowy.

(Pat. franc. 126446. Paweł Magnier, Piotr Armand Brangier i Karol Tissier w Paryżu.)

S. B.

### Otrzymywanie rozpuszczalnego w wodzie preparatu białkowego.

Świeżą lub wysuszoną krew traktujemy najpierw alkalicznie, np. wodzianów alkalicznych lub ziem alkalicznych, wziętymi w tak nieznacznej ilości, aby nie mogły one utworzyć albuminatów; poczem płyn klarowny mieszamy z silnym kwasem mineralnym. Osadza się albumin nierozpuszczalny w nadmiarze kwasu, lecz rozpuszczalny w wodzie. Osad po odsączeniu suszymy wreszcie.

(Pat. niem. 129119, 30/I-901. A. Dietenbach w Bensheimia.)

A.

### Czyszczenie drożdży piwnych do celów piekarskich.

Drożdże rozrabia się w wodnym roztworze wodzianu magnezu; poczem drożdże płóczemy i zobojętniamy lub słabo zakwaszamy.

(Pat. niem. 130209, 4/III-900. F. Raben w Hamburgu.)

A.

### Przygotowywanie z drożdży ekstraktu spożywczego.

Drożdże wprowadzamy małemi porcjami do dużej ilości wody, ogrzanej do temperatury, w której ma miejsce tylko zabijanie i rozrywanie się komórek drożdżowych bez ścinania się jednakże zawartego w nich białka. Produkt po dłuższym staniu filtrujemy i odparowujemy.

(Pat. niem. 130362, 30/IV-901. M. Elb w Dreźnie.)

A.

### Otrzymywanie bezpośrednio zdadnego do użytku wywlewyacza w formie stałej.

Odwodnione sulfokwasy i kwasy karbonowe amidonaftolów, naftylenodwuaminów i dwuoksynaftalinów (otrzym. według pat. 50265, 53549 i 76208) mieszamy z odwodnionym siarczynem i prażoną sodą; mieszaninę tę prasujemy na pastylki.

(Pat. niem. 128484, 11/I-901. Tow. akc. fabr. aniliny w Berlinie.)

A.



### Mydła z nafty i olejów mineralnych.

Założeniem poniższego sposobu jest zasada zetknięcia się molekularnego cząstek nafty z cząstkami produktów domieszanych, a więc zasada jaknajściślejszej mieszaniny.

W danym razie oznaczoną ilość kwasu stearynowego stapiamy na wolnym ogniu, mieszamy z olejem mineralnym i dodajemy niewielką ilość węgla magnezu oraz kwasu solnego w ilości odpowiadającej użytemu węglanowi magnezu. Gdy wydzieli się już cały dwutlenek węgla i mieszanina przyjmie konsystencję stałą, traktujemy ją na zimno roztworem wodzianu sodu, zawierającym pewną część (około  $\frac{1}{3}$ ) węgla sodu. Po zmieszaniu pozostawiamy ją na kilka godzin, poczem produkt ogrzewamy, dodając małemi ilościami alkalia w ilości potrzebnej do zmydlenia masy, którą gotujemy póki nie dojdzie do stanu ciasta płynnego. Wtedy wlewamy je roztworu chlorku sodu, ażeby wydalili cały nadmiar alkaliów. Wypływające na powierzchnię płynu mydło zbieramy i, po stopieniu na słabym ogniu, odlewamy.

Autor podaje następujący przepis mieszaniny: 100 cz. nafty, 15 do 30 cz. kwasu stearynowego, 1 do 2 cz. węgla magnezu i 3 do 5 cz. kwasu solnego.

Mydło naftowe w przeciwieństwie do zwyczajnych nie daje piany, lecz oczyszcza dokładnie i może znaleźć liczne zastosowania w przemyśle do czyszczenia tkanin wełnianych, jedwabnych i bawełnianych. Prócz tego posiada własności antyseptyczne, zmiękcza skórę i pozostawia na niej cząsteczki tłuszczowe; dlatego nadaje się do leczenia skóry i mycia głowy. Nieprzyjemnego zapachu nafty mydło może być pozbawione przez perfumowanie.

(Raymond.—Rev. d. prod. chim. 1902, Nr 7.)

S. J.

### Fabrykacya preparatów jodowych.

W celach antyseptycznych i jako zastępca jodoformu ma służyć preparat, otrzymany przez rozpuszczenie 100 cz. żelatyny i 3 cz. jodku potasu w 1000 cz. wody i dodanie w jakiegokolwiek postaci  $1\frac{1}{2}$  cz. jodu i wreszcie 1% jakiegociała zestalającego, jak np. ałunu chromowego. Mieszaninę tę suszymy i proszkujemy. Preparat ten jest bez zapachu, a pod wpływem wilgoci przy opatrunkach wydziela jod wolny i działa podobnie do jodoformu. Zamiast wody można stosować wywar np. lawendy lub innych ciał, a także zmieniać stosunek części składowych.

β

### Pospieszne garbowanie skór.

Skóry traktujemy najpierw rozcieńczonym roztworem kwasu pikrynowego (20 g kwasu na 5 l wody), a następnie garbujemy w kąpieli z dwuchromianu, soli kuchennej i ałunu z dodatkiem drobnych ilości kwasu pikrynowego. Wreszcie po zakwaszeniu kwasem solnym powyższej kąpieli skóry po raz drugi w niej zanurzamy celem ostatecznego wygarbowania, poczem redukowaniem kw. pikrynowego i chromowego oraz wmywanie odbywamy w zwykły już sposób.

(Pat. niem. 128693, 14/II-900. M. Mindus w Hamburgu.)

A.



## Sekcja chemiczna.

Posiedzenie Sekcji chemicznej, 9-te z kolei w r. b., odbyło się w sobotę d. 14 czerwca. Na posiedzeniu było obecnych członków i gości 19. Po odczytaniu i przyjęciu protokołu z posiedzenia poprzedniego, przewodniczący Sekcji podał wniosek, aby wyrazić protokularnie serdeczne podziękowanie łódzkiej Sekcji technicznej za gorące i pełne dobrych wspomnień przyjęcie, jakiego doznali koledzy nasi podczas wycieczki do Łodzi w d. 24—26 maja r. b. (Por. „Chem. Polsk.“ t. II, N. 22, str. 527 i N. 23, str. 549). Wniosek ten został jednomyślnie przyjęty.

Następnie dr. Stanisław Weil mówił na temat: „Kilka słów o karminie i brazyleinie“. Streściwszy różne badania zmierzające ku wyjaśnieniu budowy barwnika koszenili—kwasu karminowego i barwnika drewna czerwonego — brazyleiny, prelegent zwraca uwagę na niejednakowy stan rezultatów, osiągniętych w tym kierunku. Budowa karminu jest jeszcze zupełnie nie wyjaśniona, wiadomo nam tylko, że karmin jest pochodną—indonu; wzór Millera i Rohdea (naftochinonowy) okazał się błędnym, wzór Liebermana nie jest dowiedziony, a prace prof. St. Kostaneckiego wykazują, że możliwy byłby dla kwasu karminowego wzór, zawierający grupę anhydroindandionu lub też indonu i (jednocześnie) chromonu. Natomiast budowa brazyleiny jest znacznie lepiej wyjaśniona. Referent kreśli wzory St. Kostaneckiego i Wł. Feuersteina, Perkinsa i Gilbodyego, Wł. Feuersteina (zmieniony), i przychylił się stanowczo do

wzoru prof. Kostaneckiego, dowodząc, że ten jedynie i w sposób zupełnie zadowalający tłumaczy wszelkie własności brazyleiny. Budowę tego barwnika można sobie uzmysłowić, łącząc grupę oksy— $\beta$ —chromonu z aldehydem protokatechowym, a nawet, jak przypuszcza prof. Kostanecki w jednej z ostatnich swych rozpraw, zamykając jednocześnie grupę atomów, łączących jądro benzolowe z jądrem  $\beta$ —chromonu, w pierścieniu indanolowy. Jeżeli przytem przyjmujemy dla brazyleiny wzór chinindynowy, rażącym staje się podobieństwo części grupy atomów brazyleiny z częścią grupy atomów ftalein.

W dyskusji nad odczytem dr. St. Weila brali udział dr. Goldsobel i p. Leppert.

Z kolei dr. A. J. Goldsobel wypowiedział rzecz: „O budowie alkaloidów kory chinowej.“ Dokładny i zajmujący przedstawił odczyt ten, nie dając się przytem krótko streścić, ukazał się niebawem *in extenso* na łamach „Chemika Polskiego.“

Wreszcie p. Ignacy Bendetson zakomunikował z postępów chemii stosowanej o bardzo doniosłych, ważnych i ciekawych badaniach ostatnich czasów nad wytwarzaniem czerni anilinowej niezzielonej. Komunikat ten w obszerniejszem nieco opracowaniu samego referenta ogłoszony również będzie w „Chemiku Polskim.“

Na tem posiedzenie zostało zakończone.

## Wiadomości bieżące.

**Przemysł cukru burakowego w Stanach Zjednoczonych.** W czasie kampanii roku 1901/02 wyprodukowano 185 000 ton

cukru burakowego, t. j. o 140% więcej niż podczas ubiegłego sezonu (77 000 ton). W r. 1900 w Stanach Zjedno-



czonych znajdowało się 31 cukrowni, w r. 1901 przybyło 11, w r. 1902 rozpoczęła działalność dziewięć budujących się obecnie fabryk. Wydajność tych nowych fabryk wynosi 500—1000 ton dziennie. W ostatnich czasach związało się wiele nowych towarzystw fabrykacji cukru burakowego z ogólnym kapitałem 49 milionów dolarów.

**Złoża siarki w Dagieście** na Kaukazie zawierają 20% czystej siarki, gdy pokłady sycylijskie wykazują tylko 14—17%. W Dagieście znajdują się w chwili obecnej dwa przedsiębiorstwa, zajmujące się wydobywaniem siarki; produkcja ich wynosi 1000 ton. Niedawno pokłady siarki odkryto także w Aschabadzie w Azji Środkowej; wydobyte ich oceniają na 9 milionów ton.

**Nowe nazwy farb ołowianych.** Stowarzyszenie niemieckie fabrykantów farb ołowianych, ażeby usunąć wszelkie niejasności w oznaczaniu jakości, uchwaśliło, że, począwszy od dnia uchwały, najlepsze, nie zafałszowane gatunki preparatów ołowianych — biel ołowiana, minia i glejta, oznaczane dotychczas jako chemicznie czyste, będą wypuszczane do handlu tylko pod nazwami „czysta biel ołowiana“, „czysta minia“, „czysta glejta.“ Nowe nazwy nie oznaczają żadnej zmiany w jakości produktów, są tylko bardziej słuszną i odpowiednią nazwą niezafałszowanych preparatów.

**Wielkie złoża boksytu** odkryte zostały niedawno w Nowej Walii Południowej w miejscowości Wingello, odległej o 105 mil od Sydney, a także Inverell i Emmaville w odległości około 460 mil na północ od tegoż miasta. We wszystkich badanych próbkach boksytu z tych miejscowości znaleziono kwasy fosforowy i tytanowy; zawartość tlenu żelazowego waha się między 2 a 42%, zawartość glinki między 28 a 61%.

**Mleko proszkowane.** Dr. Ekenberg w Stokholmie wynalazł sposób zamieniania części stałych mleka na proszek, który po rozpuszczeniu w wodzie daje mleko z temi samymi, co poprzednio, własnościami. Proszki z mleka otrzymywano już przedtem, ale nie rozpuszczały się one całkowicie. Doświadczenia dr. Ekenberga dowiodły podo-

бно, że proszek z mleka, otrzymany według jego sposobu, jest bardzo trwały, opiera się wpływowi temperatury i nie kwaśnieje. Przechowywać go można w puszkach blaszanych, naczyniach drewnianych, woreczkach i nawet tutkach papierowych. Jedna część proszku daje 10 cz. mleka. Aparat, zbudowany przez dr. Ekenberga, a trzymany jeszcze w tajemnicy, ponieważ stara się o uzyskanie patentu, ma wytwarzać dziennie około 2000 funtów proszku mlecznego; koszty fabrykacji podane są na 1 fenig od 1 litra mleka.

**Organizacja wywozu nafty kaukaskiej do Niemiec.** Eksport nafty kaukaskiej już w roku 1901 wynosił 73,4 milionów pudów i nafta znajdowała przeważnie zbyt w Anglii; w wywozie tym brały udział przeważnie większe firmy. Obecnie i mniejsze firmy projektują organizację towarzystwa eksportowego i chcą wywozić naftę do Niemiec. W tym celu wkrótce ma się odbyć w Petersburgu zjazd przemysłowców naftowych, w którym mają wziąć udział także delegaci ministerów i przedstawiciele zagranicznych firm handlowych. Główną podstawą obrad ma być utworzenie towarzystwa eksportowego, które posiadać będzie monopol na wywóz, a właściciele fabryk naftowych mają należeć do tego towarzystwa, jako akcyonariusze. Fabrykant będzie mógł naftę eksportować tylko za pośrednictwem towarzystwa i otrzyma od towarzystwa za każdy pud wywiezionej nafty pewną stałą cenę, a oprócz tego 3½ puda ropy lub odpowiedni równoważnik pieniężny według ceny giełdowej sam natomiast zobowiązany będzie zapłacić towarzystwu cenę giełdową za 2 pudy odpadków naftowych. Jeśli w tym względzie osiągnie się porozumienie, towarzystwo eksportowe rozpocznie działalność już w lipcu b. r.

**Wielka katastrofa w kopalni wosku ziemnego w Boryslawiu.** W kopalni wosku ziemnego w szybie należącym do Towarzystwa „Länderbank“ w dniu 2-im czerwca zapaliły się gazy naftowe najprawdopodobniej w skutek przerwania się przewodu elektrycznego przy jednym ze znajdujących się w podziemiu wentylatorów. 15-tu robotników zginęło na miejscu, 5-ciu jest ciężko rannych i poparzonych. Przed kilku dnia-



mi jeden z szybów w tejże kopalni został zalany wodą.

**Opalanie lokomotyw ropą na kolejach galicyjskich.** Ministerium komunikacji, w porozumieniu z ministerium wojny, zgodziło się na opalanie lokomotyw na kolejach galicyjskich jednocześnie i węglem i ropą, obawiając się ze względów strategicznych, by podczas wojny nie zabrakło do opalania ropy lub mazi, gdyby zostało wprowadzone opalanie samą ropą. W tym celu nad paleniskiem węglowym ma być umieszczony aparat Halebena do rozpylania i palenia mazią. Z technicznego punktu widzenia takie załatwienie sprawy jest niepraktycznym, gdyż przez jednoczesne opalanie i węglem i ropą zwiększa się tylko przyływ zimnego powietrza do paleniska i nie osiąga się tego efektu, jaki mogłoby wywołać opalanie ciekłym materiałem opalowym z odpowiednim regulowaniem dopływu powietrza, co w razie zachowania rusztów węglowych jest niemożliwe.

**Krajowa komisja przemysłowa** odbyła na początku czerwca we Lwowie posiedzenie zwyczajne. Na posiedzeniu tem uchwalono projekt rozszerzający dotychczasowe agendy komisji szczególnie w kierunku opieki nad wielkim przemysłem, a mianowicie postanowiono, że zamiast jednej stałej sekcji wykonawczej, mają być odtąd dwa stałe komitety, jeden dla spraw przemysłu, drugi dla szkolnictwa przemysłowego.

**Handel zewnętrzny państwa niemieckiego.** Wwóz oleju terpentynowego i żywicy do państwa niemieckiego stanowił w roku 1901 wartość 19 600 000 marek czyli 0,3% całego wwozu; wywóz zaś aniliny i innych farb ze smoły pogazowej osiągnął cyfry 81 300 000 marek czyli 1,7% całego wywozu; w roku 1900 wy-

wóz ten stanowił wartość 77 300 000 marek. (Chemische Revue).

**Podwyżka cen świec.** Kartel fabrykantów świec Austro-Węgier podwyższył ceny świec.

**Nafta w Grecyi.** Angielskie towarzystwo stara się o uzyskanie koncesji na poszukiwanie naftowe na wyspie Zante, gdzie występowanie nafty było znane jeszcze za czasów Herodota, mianowicie w pewnej części wyspy pokrytej bagnami i mchem występowała ropa na powierzchni ziemi i zapalona paliła się całymi miesiącami.

**Zatrucia ołowiem w Anglii.** Rząd angielski przedstawił parlamentowi sprawozdanie, gdzie podaje liczbę otruc ołowiem w przemyśle glinianym i porcelanowym w latach 1899—1901. Ogólna liczba otruc wynosiła:

rok	w przemyśle glin.	gdzieindziej
1899	249	1009
1900	200	853
1901	106	757

**Komiteta do badania niebezpieczeństw, połączonych z wydobywaniem wosku ziemnego** przeniesiono z Borysławia do Krakowa i oddano pod kierownictwo tamtejszego naczelnika górniczego. Komitet ten ustanowiony został w r. 1897 przez ministerium rolnictwa w celu badania niebezpieczeństw wydobywania wosku ziemnego w Galicyi (występowanie wybuchowych i trujących gazów, nawodnienie i t. p.). Sprawozdania z działalności komitetu będą zamieszczane w wydawanych przez ministerium rocznikach p. t. „Die Bergwerksinspektion in Oesterreich“.

**Międzynarodowa wystawa higieny, chemii i farmacji w Bernie**, która miała się odbyć w sierpniu r. b. podczas kongresu prasowego, odłożona została do roku 1903.

## Bibliografia.

— *E. L. Andés.* Blattmetalle, Bronzen und Metallpapiere. Hartleben, Wiedeń. Mk. 5.

— *Dr. R. Hoffmann.* Ultramarin. Viehweg i syn, Brunświk. 1902. Mk. 4.

— *V. Hölbling.* Die Fabrication der Bleichmaterialien. Berlin. 1902. Mk. 8.

— *W. Bersch.* Die moderne Landwirtschaft. Hartleben. Wiedeń. Mk. 0,50.



— *Prof. A. Mayer.* Lehrbuch der Agriculturchemie in Vorlesungen. Hejdelberg. 1902. Mk. 6,60.

— *G. Lehnert.* Das Porzellan.

— *O. Winkler.* Die Trockengehalts-Bestimmung der Papierfaserstoffe. Lipsk 1902. Mk. 3.

— *Prof. A. Bernthsen.* Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. Brunshwik. 1902. Mk. 10.

— *J. M. Eder.* System der Sensitometrie photographischer Platten. Wiedeń. Mk. 0,60.

— *Prof. G. Jäger.* Die Energie der fortschreitenden Bewegung der Flüssigkeitsmolekeln. Wiedeń. Mk. 0,20.

— *Dr. J. Siegrist.* Chemische Affinität und Energieprinzip. Stutgart. 1902. Mk. 1,20.

— *J. Knappich.* Die Herstellung, Aufbewahrung und Verwendung von Acetylgas und Lagerung von Carbid. Halle. 1902. Mk. 3.

— *Prof. dr. A. Harpf.* Die Erzeugung von Holzschliff und Zellstoff. Wiedeń. Mk. 1,20.

— *L. Sedna.* Das Wachs und seine technische Verwendung. Wiedeń. Hartleben. Mk. 2,50.

— *E. Victor.* Die Cyankalium Lauge v. Golderzen. Wiedeń. Hartleben. Mk. 5.

— *F. Beilstein.* Org. Chemie. 3 wyd. Zesz. 17—19. Po mk. 1,80.

— Jahresbericht der Chemie. 1894. 2 zes. Mk. 10.

— Jahresbericht der Chemie. 1897. 9 zes. Mk. 10.

## Geny bieżące niektórych produktów chemicznych.

Komunikowane redakcyi przez sprzedawców warszawskich.

	Rb. i kop.		Rb. i kop.
Ałun	pud 1,40	Emetyk mielony tech.	„ 17,10
Amoniak, c. wł. 0,910	100 f. 11,00	Eter	pud 14,50
„ „ 0,960	„ 5,00	Fosforan amonu	„ 24,00
Antymon Regulus, angielski,		Glejta w łuskach, kaw. lub miel.	„
Gdańsk	100 kg 25,92		50 kg 8,25
Antymon Regulus, japoński,		Glin	—
Gdańsk	„ 26,27	Gliceryna surowa	pud 7,00
Benzol	pud 8,00	Gliceryna biała	„ 8,50
Biel cynkowa LZ (ziel. piecz.)	50 kg. 13,15	„ chem. czysta	„ 11,00
„ „ (czerw. p.)	„ 12,65	Jod,	funt 5,20
„ „ (szara piecz.)	„ 12,15	Kainit	100 f. 0,90
Biel ołowiana I, chem. cz.	pud 3,40	Kamień winny półkryst.	pud. 12,00
„ II	„ 3,20	Kaolin Ia	100 f. 1,25
Boraks kryst.	„ 4,00	Krochmal kartoflany	pud 2,00
Cerezyzna biała	„ 13,00	„ pszeny	„ 3,80
„ żółta	„ 12,00	„ ryżowy	„ 5,60
Chloran potasu	„ 9,45	Kwasy:	
Chlorek amonu w proszku	„ 5,00	arsenawy	„ 8,00
„ „ subl.	„ 9,40	borowy kryst.	„ 7,00
„ cynawy	„ 18,50	„ mielony	„ 8,00
„ bielący	„ 1,40	azotowy 36°B,	100 f. 5,00
„ potasu, 90—95%	100 f. 4,00	fluorowodorowy 50%, pud netto	12,50
Cyna Banca, Gdańsk	100 kg 127,77	octowy techn. 25%	„ 1,75
Cynk Lazy, Sosnowice	„ —	„ „ 30—32%	„ 1,85
„ Giesche. WH, Sosnowice	„ 18,05	„ „ 50%	„ 3,40
„ PH	„ 17,13	„ „ 60%	„ 4,50
Cyanek potasu 95—98%	pud 22,00	„ „ 80%	„ 6,50
Dwuchromian potasu	„ 8,00	karbolowy 20—25%	pud 1,30
„ sodu	„ —	„ 25—30%	„ 1,35
Dwuwęglan sodu angielski	„ 3,20	„ 30—35%	„ 1,40



	Rb. i kop.		Rb. i kop.
<b>Kwasy:</b>		<b>Podsiarczyn sodu</b>	pud 2,85
salicylowy tech.	1 kg 1,50	Pokost kreozotowy	" 4,50
siarczany 66°Bé	100 f. 2,30	Potaż kazański	" 2,20
solny 20—22° Bé	" 1,80	" melasowy 80—82%	" 2,50
szczawiowy	pud 6,50	Potaż gryzący oczysz. w lask.	" 30,00
<b>Lój wołowy australijski</b>	" 6,20	" płynny	" 4,00
" barani austr. „3 korony“	" 6,40	Saletra	100 f. 4,40
" kostny, ekstr. benzyną	pud 4,80	Sadze lampowe	pud 5,50
<b>Miedź w blokach „Mansfeldzka,“</b>		" drzewne	" 2,40
100 kg Aleksandrów	55,43	Siarczek sodu	" 1,40
" w blokach amerykańska BER		Siarka	" 1,60
100 kg Gdańsk	54,74	Siarczan amonu, 20% N	100 f. 6,70
" w blokach australijska „Wal-		" cynku	pud 4,50
laroo,“ 100 kg Gdańsk	54,51	" glinu	" 1,16
" w blokach ameryk. elektrolit		" magnezu	" 0,80
100 kg Gdańsk	53,93	" miedzi	100 f. 12,50
" w blokach chilijska „Lota“		" potasu, 90%	" 4,25
100 kg Gdańsk	—	" sodu	pud 0,76
" w blokach japońska „Furrka-		" żelaza	100 f. 1,40
wa“ 100 kg Gdańsk	—	Soda amoniakalna 98 — 100%	
<b>Minia ołowiana, ch. czysta 50 kg</b>	10,50	w workach 6 pud., pud	1,35
" " techn.	" 7,50	amoniakalna w beczkach	
<b>Nafta bez beczki</b>	pud 1,35	30 pud., pud	1,40
<b>Octan sodu techn., pud netto</b>	3,25	" kaustyczna 76% w bębnach	
" " ch. cz.	4,40	20 pud. pud	2,80
" wapnia czarny 60—63%	pud 1,15	<b>Sól anilinowa</b>	" 9,00
" " szary 80—82%	" 1,75	Spirytus drzewny 90%	" 11,00
<b>Odpadki naftowe</b>	" 0,70	Stearyna odeska w taflach	" 9,25
<b>Oleina newska</b>	" 6,75	Superfosfaty. 16—17%	100 f. 1,36
<b>Olej kokosowy „Cochin“</b>	" 6,80	Syrop kartoflany	pud 2,65
" " Ceylon I	" 6,40	Szkoło wodne 36° B	" 0,75
" " Ceylon II	" 6,30	" " 40° B	" 0,85
" konopny	" 5,50	" " 60° B	" 0,95
" lniany	" 6,40	" " w proszku	" 1,00
" mineralny N 1 Szybajewa	" 1,20	<b>Tanina</b>	" 20,60
" " N 2	" 1,15	Terpentyna zwyczajna	" 2,20
" palmowy „Lagos“	" 6,50	francuska	" 7,70
" " rafinowany	" 6,50	<b>Tran biały</b>	" 13,00
" palmkernowy	" 6,30	" żółty	" 10,50
" rycynowy tech.	" 6,25	" garbarski	" 4,25
" " medyczny	" —	<b>Węglan amonu</b>	" 9,30
" rzepakowy surowy	" 6,00	magnezu	" 8,50
" " rafinowany	" 6,40	<b>Węgiel wapnia, bębny 100 kg,</b>	" 4,00
" słonecznikowy	" 6,60	" " " 50 kg	" 4,75
" sezamowy № 1	" 9,75	<b>Żelazocyjanek potasu</b>	" 12,50
<b>Ołów Friedrichshütte 100 kg</b>		<b>Żelazicyjanek potasu</b>	" 32,00
Sosnowice	11,80	<b>Żywica amerykańska G</b>	122 f. 5,40
<b>Parafina</b>	pud 8,00	" " H	" 5,50
		" " I	" 5,70

TREŚĆ: O mechanizmie reakcji, p. L. Brunera.—Fr. Lüty i H. H. Niedenfür. Studya porównawcze nad zyskownością fabrykacji kwasu siarczanego według metody katalitycznej i według obecnego procesu komorowego, p. St. G.—Obfite źródła nafty w Texas, p. dr. S. Bartoszewicza.—Dział patentowy.—Kronika chemiczna.—Sekcja chemiczna.—Wiadomości bieżące.—Bibliografia.—Ceny bieżące niektórych produktów chemicznych.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Дозволено Цензурою. Варшава, 10 Юня 1902 г.

Warszawskie Akc. T-wo Artystyczno-Wydawnicze

