

# CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII  
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 29.

16 (3) lipca 1902 r.

Rok II

## Przyczynek do znajomości kwasu arsenawego.

Przez dr. Jana Zawidzkiego.

Powszechnie wiadomo, że trójtlenek arsenu tworzy z zasadami kilka szeregów soli zwanych arseninami, a wodne jego roztwory wykazują, aczkolwiek bardzo słabą, lecz zupełnie wyraźną kwaśną reakcję. Z faktów tych wywnioskowano, że trójtlenek arsenu przybiera podczas rozpuszczania składniki wody, tworząc przytem hydraty (wodziany) natury kwasowej. Owych hydratów nie zdołano jednak otrzymać w stanie wolnym, wobec czego o ich domniemanym składzie i budowie posiadamy same tylko przypuszczenia.

Badania Mitscherlicha <sup>1)</sup>, V. Meyera <sup>2)</sup> oraz Biltza <sup>3)</sup> nad gęstością pary trójtlenku arsenu dowiodły, że w stanie gazowym związek ten składa się z podwójnych cząsteczek ( $As_4O_6$ ), które poczynają się rozpaść na pojedyncze ( $As_2O_3$ ) zaledwie w temperaturze 800°. Powyżej 1800 stopni rozkład ten ma być zupełny. Opierając się na tych danych, należałoby przypuszczać, że i cząsteczki hydratów trójtlenku będą zawierały conajmniej po dwa atomy arsenu. Ze względu jednak natury czysto chemicznej, jak analogii przejawiającej się pomiędzy arsenem a fosforem w ich połączeniach, oraz składu stechiometrycznego arseninów, wywnioskowano, że cząsteczka kw. arsenawego zawiera tylko jeden atom arsenu. Bloxam <sup>4)</sup> był prawdopodobnie pierwszym, który pogląd ten stanowczo wypowiedział. Zdaniem jego normalny wodzian trójtlenku arsenu przedstawia kwas trójzasadowy o budowie wyrażającej się wzorem  $As(OH)_3$ . Od tego to hydratu, zwanego zazwyczaj

<sup>1)</sup> E. Mitscherlich, Poggend. Annal. 29, 193 [1833]; Liebigs. Annal. 12, 137 [1834]; Annal. de Chimie et Phys. [2] 55, 5, [1833]. <sup>2)</sup> V. Meyer, C. Meyer. Ber. d. d. ch. Ges. 12, 1117, [1879]. <sup>3)</sup> H. Biltz. Ztschr. f. physik. Chem. 19, 417, [1896]. <sup>4)</sup> Bloxam. Chem. Soc. Journ. 15, 281, [1862]; Journ. f. prakt. Chem. [1] 87, 114, [1862].



kw. ortoarsenawym, wyprowadzają się sole typu  $M_3AsO_3$ , jak np.  $Ag_3AsO_3$  i  $Ca_3(AsO_3)_2$ . Tracąc jedną cząsteczkę wody, kw. ortoarsenawy ma się zamieniać na metaarsenawy  $HAsO_2$ , któremu odpowiadają sole typu  $MAsO_2$  w rodzaju  $KAsO_2$ ,  $NaAsO_2$ ,  $NH_4AsO_2$ ,  $Ca(AsO_2)_2$  i t. d. Prócz tych dwu zasadniczych hydratów istnieją prawdopodobnie jeszcze bardziej złożone, jak np.  $H_4As_2O_5$  i t. p.

Powyższe przypuszczenia co do budowy kw. ortoarsenawego zyskały wiele na prawdopodobieństwie z chwilą, gdy Crafts <sup>1)</sup> działaniem jodków alkilów na arsenin srebra otrzymał estry tego kwasu, których gęstość pary ściśle odpowiadała wzorom  $As(OCH_3)_3$ ,  $As(OC_2H_5)_3$  i t. d. Skutkiem tego poglądy Bloxama przyjęły się ogólnie w nauce i przeszły do najpoważniejszych podręczników <sup>2)</sup> oraz dzieł encyklopedycznych <sup>3)</sup>.

W roku jednak 1888 Walden <sup>4)</sup> zakwestyonował słuszność zapatrywań Bloxama z następujących względów. Badając przewodnictwo elektrolityczne roztworów wodnych metaarseninu sodu, znalazł on, że zmienia się ono wraz z rozcieńczeniem w tenże sam sposób, jak przewodnictwo cząsteczkowe roztworów soli magnezowych lub roztworów soli sodowych kwasów dwuzasadowych. Na zasadzie tego zawniósł o dwuzasadowości kw. metaarsenawego i przypisał mu budowę, wyrażającą się wzorem:  $HOOAs = AsOOH$  (kw. dwumetaarsenawy). Stwierdziwszy zaś fakt, że przewodnictwo cząsteczkowe roztworów ortoarseninu sodu prawie zupełnie nie wzrasta z rozcieńczaniem, zaprzeczył możliwości istnienia tego hydratu, a sole typu  $M_3AsO_3$  uznał za połączenia zasadowe kw. dwumetaarsenawego.

Zapatrywania Waldena podawano początkowo z pewnem zastrzeżeniem <sup>5)</sup>, lecz stopniowo poczęły one zyskiwać coraz więcej zwolenników <sup>6)</sup>, zwłaszcza gdy Ostwald wypowiedział się za nimi w swych „Zasadach chemii nieorganicznej“ <sup>7)</sup>. W znakomitem tem dziele twier-

<sup>1)</sup> J. M. Crafts. Bull. Soc. Chim. [2] 8, 206 [1867]; 14, 99 [1870]; Liebigs Annal., Suppl. Bd. 5, 218 [1867], jak również H. Schiff. Bull. Soc. Chim. [2] 8, 99 [1867]; Lieb. Annal. 118, 86 [1861]. <sup>2)</sup> Roscoe, Schorlemmer. Lehrbuch

d. anorg. Chemie. 3-e wyd. 1895, 1, 591; J. Remsen. Anorg. Chemie. 2-e wyd. 1899, 529; Bodländer. Lehrbuch d. anorg. Chemie. 1896. 299; Mendelejew. Osnowy chemii, 6-e wyd. 1895. 560, i t. d. <sup>3)</sup> A. Michaelis. Ausführliches

Lehrbuch d. anorg. Chem. 1881, 2, 474; Gmeelin-Kraut. Handbuch d. anorg. Chemie. 6.e wyd 1897, 2, II, 551; O. Dammer. Handbuch d. anorg. Chemie. 1894, 2, I, 170; A. Würtz. Dictionnaire de Chimie. 1869, 1, 399; Ladenburg. Handwörterbuch der Chemie. 1884, 2, 41, i t. d. <sup>4)</sup> P. Walden. Ueber d.

Bestimmung der Molekulargröße von Salzen aus d. elektrischen Leitfähigkeit ihrer wässriger Lösungen, Ztsch. f. physik. Chem. 2, 50 [1888]. <sup>5)</sup> jak np.

Dammer, loc. cit. str. 170; Hilger, w Gmeelin-Krauts Handbuch 2, II, 551. <sup>6)</sup> np. G. Bredig w Ztschr. f. physik. Chem. 13, 191 [1894]. <sup>7)</sup> W. Ostwald.

Grundlinien der anorganischen Chemie. 1900. 717.



dzi on co następuje: „Kwas arsenawy zawiera dwa równoważniki (atomy) arsenu; nie wiadomo jednak, który z możliwych hydratów  $H_6As_2O_6$ ,  $H_4As_2O_5$  lub też  $H_2As_2O_4$  przeważa w roztworach. Wobec słabo rozwiniętych własności kwasowych, wzór  $H_2As_2O_4$  zdaje się najlepiej odpowiadać istotnemu stanowi rzeczy“. (?)

Nie godząc się na wnioski Waldena względem budowy kwasu arsenawego, zapragnąłem poddać je sprawdzeniu doświadczalnemu i w tym celu dokonałem kilka seryj pomiarów z roztworami wodnymi trójtlenku arsenu. Zbierając jednak następnie literaturę, odnoszącą się do tej kwestyi znalazłem, że pomiary analogiczne były dokonane częściowo już dawniej przez innych badaczy. Ze względu jednak, że sprawa budowy kwasu arsenawego nie przestała być dotychczas sporną, ośmielam się przedstawić wyniki moich badań doświadczalnych oraz poszukiwań bibliograficznych.

Przedewszystkiem spróbowałem oznaczyć wielkość cząsteczki kw. arsenawego w roztworach wodnych zapomocą którejkolwiek metody osmotycznej. Wobec małej rozpuszczalności arseniku w wodzie, najlepiej do tego celu nadawała się metoda ebullioskopijna. Wykonałem przeto w aparacie Beckmanna <sup>1)</sup> kilka oznaczeń podwyższenia temperatury wrzenia wody przez rozpuszczenie w niej różnych ilości trójtlenku arsenu. Wyniki tych pomiarów są zawarte w tablicy I, w której podano: pod  $\alpha$  ilość gramów wody, pod  $s$  ilość gramów rozpuszczonego w niej arseniku, pod  $t$  temperatury wrzenia tych roztworów, odczytane na termometrze Beckmana, pod  $\Delta$  podwyższenie temperatury wrzenia wody, wreszcie pod  $M$  ciężar cząsteczkowy kw. arsenawego, obliczony z powyższych danych.

TABLICA I.

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M=396.

$\alpha$ g H <sub>2</sub> O	$s$ g As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$t$	$\Delta$	$M$
24,65	0	2,211	0	—
24,35	0,400	2,296	0,085	100,6
23,82	0,724	2,366	0,155	101,8
23,25	1,062	2,445	0,234	101,5

Liczby zawarte w ostatniej rubryce tej tablicy wskazują jaknajwyraźniej, że w roztworach wodnych cząsteczka kw. arsenawego zawiera nie dwa, lecz *tylko jeden atom arsenu*. Toż samo znalazł już

<sup>1)</sup> Beckmann. Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 223 [1891]; Ostwald. Physiko-Chemische Messungen. 1893. 223.



dawniej Raoult <sup>1)</sup>, albowiem z jego danych, dotyczących obniżenia temperatury zamarzania wody przez rozpuszczenie w niej trójtlenku arsenu, wylicza się ciężar cząsteczkowy tego ostatniego na 117 albo 132. Później Biltz <sup>2)</sup> znalazł zapomocą metody ebullioskopijnej wielkość cząsteczki arseniku równą 133, skąd wyciągnął wniosek, że w roztworach wodnych występuje przeważnie kw. ortoarsenawy  $H_3AsO_3$  ( $M=126$ ). Moje pomiary przemawiałyby bardziej na korzyść przeważania kwasu metaarsenawego  $HAsO_2$  ( $M=108$ ), gdyby w zasadzie możliwym było z tego rodzaju danych wyrokować o istnieniu w roztworach takiego to a nie innego hydratu <sup>3)</sup>.

Chcąc dowieść, że cząsteczka kw. arsenawego zawiera rzeczywiście tylko jeden atom arsenu, należało w uzupełnieniu pomiarów ebullioskopijnych jeszcze wykazać, że w roztworach wodnych nie ulega ona dysocjacji elektrolitycznej. W tym celu zapomocą metody Kohlrauscha i Ostwalda oznaczyłem przewodnictwo elektrolityczne jego roztworów w temp. 25°. Tablica II podaje wyniki tych pomiarów: V oznacza w niej ilość wody, w których rozpuszczono jedną cząsteczkę gramową  $HAsO_2$ ,  $\mu_v$  — przewodnictwo cząsteczkowe tych roztworów po odjęciu przewodnictwa samej wody, wreszcie K—stałą dysocjacji (powinowactwa), o której będzie mowa później.

TABLICA II.

Przewodnictwo roztworów  $HAsO_2$  <sup>5)</sup> t=25°.

V	$\mu_v$	K. $10^{-9}$
16	0,22	22
32	0,30	21
64	0,40	19
158	0,60	21
256	0,96	(27)
512	1,45	(30)
1024	2,11	(32)

w przecięciu  $K=21 \cdot 10^{-9}$ 

<sup>1)</sup> F. M. Raoult. *Annal. de Chimie et Phys.* [6] 2, 84, 101 [1884]. <sup>2)</sup> H. Biltz. *Ztschr. f. physik. Chem.* 19, 422 [1896]. <sup>3)</sup> Tego rodzaju błąd popełnił niedawno Gutbier (*Ztschr. f. anorg. Chem.* 29, 22, 1901) w zastosowaniu do kwasu tellurowego. <sup>4)</sup> Patrz Ostwald. *Hand und Hilfsbuch* 1893, 265, lub Kohlrausch-Holborn, *Das Leitvermögen der Elektrolyte.* 1898, 25. <sup>5)</sup> Przewodnictwo roztworów kw. arsenawego oznaczano w szczelnie zamkniętych naczyniach z elektrodami nie platynowanymi. W obecności bowiem czerni platynowej kwas ten tak szybko utlenia się tlenem powietrza na kw. arsenowy, że nie sposób robić odczytań na mostku Wheatstonea (patrz Mulder E. *Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas* 2, 44). Wielkości  $\mu_v$  wyrażono w jednostkach Ostwalda ( $\frac{1}{\text{Siemens}}$ ); celem zamiany na jednostki Kohlrauscha ( $\frac{1}{\text{Ohm}}$ ) należy je pomnożyć przez 1,066.



Jak widać z powyższych danych przewodnictwo roztworów kw. arsenawego jest bardzo małe, a zatem i sam kwas jest zaledwie w nieznacznym stopniu zdysocjowany na jony. Fakt ten zgadza się z dawniejszemi obserwacyami Bleekrodea <sup>1)</sup> oraz Boutyego <sup>2)</sup>, którzy znaleźli, że przewodnictwo wody prawie zupełnie się nie zmienia przez rozpuszczenie w niej arseniku.

Wykazawszy niniejszem, że cząsteczka kw. arsenawego zawiera tylko jeden atom arsenu, miałem jeszcze przed sobą pytanie, który z dwu hydratów orto- czy meta- przeważa w roztworach wodnych tego kwasu. Do tego celu nadaje się tylko metoda pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego roztworów soli sodowych. Jakiś jednak widzieli, Walden doszedł na tej drodze do zupełnie błędnych wniosków o budowie kwasu arsenawego. Powtarzając jego pomiary nad przewodnictwem roztworów metaarsenu sodowego otrzymałem dla różnicy  $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32}$  również liczbę 17, wskazującą dwuzasadowość tego kwasu. W zastosowaniu do danego wypadku wnioszek ten wydaje mi się jednak zupełnie niesłusznym ze względu, że roztwory metaarsenu sodu wykazują silną reakcję alkaliczną, co dowodzi znacznego stopnia ich hydrolizy na wodzian sodu wolny oraz kw. arsenawy. W miarę rozcieńczania wzrasta stopień hydrolizy, skutkiem czego przewodnictwo cząsteczkowe szybciej wzrasta, aniżeli przewodnictwo roztworów soli nie hydrolizowanych.

Uwzględniając tę okoliczność, chciałem ograniczyć stopień rozkładu hydrolitycznego soli przez dodanie nadmiaru wolnego kwasu arsenawego <sup>3)</sup>, lecz wobec małej rozpuszczalności arseniku w wodzie, cel zamierzony osiągnąłem tylko częściowo, jak to widać z ostatniej kolumny tablicy III, w której zaznaczono zachowanie się roztworów badanych względem ftaleiny fenolowej. Pomiary, zestawione w tablicy III, wykonano w sposób następujący:  $\frac{1}{4}$  norm. roztwór  $\text{NaAsO}_2$  rozcieńczano zamiast czystą wodą naprzód  $\frac{1}{16}$  n. roztworem  $\text{HAsO}_2$ , a w następstwie  $\frac{1}{32}$  n. roztworem  $\text{HAsO}_2$ , skutkiem czego stężenie wolnego kw. arsenawego było we wszystkich roztworach jednakie ( $\frac{1}{32}$  norm.). Poszczególne kolumny tej tablicy oznaczają: V—ilość litrów w których rozpuszczono jedną cząsteczkę gramową  $\text{NaAsO}_2$ ,  $\mu_{\text{vcorr}}$ —przewodnictwo cząsteczkowe soli po odjęciu właściwego przewodnictwa kwasu wolnego,  $\mu_{\infty}$ —przewodnictwo w nieskończenie wielkim rozcieńczeniu wyliczone z  $\mu_{\text{v}}$  przy pomocy tabelki zestawionej przez Brediga <sup>4)</sup> dla soli kwasów jednozasadowych,  $\frac{k}{s}$ —stosunek stę-

<sup>1)</sup> Bleekrode L. Phil. Mag. [5] 5, 375, 439 [1878]; Ann. de Chim. et Phys. [2] 3, 161.    <sup>2)</sup> Bouty E. Ann. de Chim. et Phys. [6] 3, 478 [1884].    <sup>3)</sup> Sposób stosowany naprzód przez G. Brediga. Ztschr. f. physik. Chem. 13, 320 [1894].    <sup>4)</sup> Bredig G. Ztschr. f. physik. Chem. 13, 198 [1894].



żenia kwasu wolnego do stężenia soli w roztworze, wreszcie „zabarwienie”—stopień zabarwienia powyższych roztworów jedną kroplą roztworu fenoloftaleiny.

TABLICA III.

Przewodnictwo cząsteczkowe  $\text{NaAsO}_2$   $t=25^\circ$ .

V	$\mu_{\text{vcorr}}$	$\mu_\infty$	$\frac{k}{s}$	Zabarwienie
32	68,7	82,7	2	silne
64	71,7	82,7	4	"
128	74,4	82,4	8	słabsze
256	76,3	82,3	16	"
512	80,7	(84,7)	32	b. słabe
1024	85,3	(88,3)	64	niewidoczne
		$\Delta = \mu_{1024} - \mu_3 = 16,6$ ;	$\mu_\infty = 82,7$	

Jak widać z tego zestawienia wielkości na  $\mu_\infty$  są dostatecznie stałe tylko dla pierwszych czterech rozcieńczeń, dalej wzrastają one raptownie, co przypisać należy częściowo hydrolizie, w większym jednak stopniu szybkiemu utlenianiu się kw. arsenawego na arsenowy pod wpływem czerni platynowej.

Że istotnie mamy w danym przypadku do czynienia z kwasem jednozasadowym pomimo  $\Delta=16,7$ , tego najlepszym dowodem tablica IV, w której obok różnic  $\delta = \mu_{2n} - \mu_n$  dla soli sodowych jedno i dwuzasadowych kwasów zestawilem różnice otrzymane dla roztworów arseninu sodu.

TABLICA IV.

$\delta$	Kw. jednozasad.	Kw. dwuzasad.	$\text{NaAsO}_2$
$\mu_{64} - \mu_{32}$	3	5	3
$\mu_{128} - \mu_{64}$	3	5	3
$\mu_{256} - \mu_{128}$	2	4	2
$\mu_{512} - \mu_{256}$	2	4	(4,5)
$\mu_{1024} - \mu_{512}$	1	2	(4,5)

Do tegoż wniosku doszli ostatniemi czasy Miolati i Mascetti <sup>1)</sup>, badając zmiany przewodnictwa elektrolitycznego roztworów ługu sodowego, wywołane stopniowem ich zobojętnianiem roztworem  $\text{HAsO}_2$ . Mianowicie znaleźli oni, że w miarę dodawania coraz większych ilości  $\text{HAsO}_2$ , przewodnictwo ługu sodowego stale się zmniejszało, póki na jedną cząsteczkę  $\text{NaOH}$  nie wypadła jedna cząsteczka  $\text{HAsO}_2$ , który to

<sup>1)</sup> A. Miolati, E. Mascetti. Gazz. Chim. Italiana 1901, 31, I, 124.



stosunek odpowiada wytworzeniu się metaarseninu sodu. Większy nadmiar  $\text{HAsO}_2$  wywoływał tylko bardzo nieznaczne obniżenie przewodnictwa, tłumaczące się zmniejszeniem hydrolizy metaarseninu.

Toż samo wynika również z pomiarów termochemicznych Thomsen<sup>1)</sup> nad zubożnianiem roztworów kw. arsenawego różnemi ilościami ługu sodowego. Badacz ten znalazł, że powyższemu procesowi towarzyszy wydzielanie się następujących ilości ciepła:

TABLICA V.

ilość cząsteczek		Cal.
$\text{As}_2\text{O}_3$	NaOH	
1	+	1 daje 73,0
1	+	2 „ 137,8
1	+	4 „ 150,7
1	+	6 „ 155,8

czyli, że największa ilość ciepła wytwarza się dla stosunku  $\text{As}_2\text{O}_3 : \text{NaOH} = 1 : 2$ , odpowiadającego  $\text{NaAsO}_2$ . Nadmiar ługu powoduje i tym razem nieznaczne zwiększenie się ciepła neutralizacji, wywołane przez zmniejszenie się stopnia hydrolizy metaarseninu.

Na zasadzie wszystkich tych danych dochodzimy do wniosku, że roztwory wodne trójtlenku arsenu zawierają jednozasadowy kwas metaarsenawy. Wobec tego otrzymamy z tablicy IV dla metaarseninu sodu  $\mu_\infty = 82,7$ , skąd po odjęciu szybkości przenoszenia się kationu  $\text{Na}^+$  wypadnie na szybkość przenoszenia się anionu  $\text{AsO}_2^- = 82,7 - 39,2 = 43,5$ . Zapomocą tej liczby przewodnictwo cząsteczkowe kw. metaarsenawego w rozcieńczeniu nieskończenie wielkiem wylicza się w sposób następujący:

$$\begin{aligned} \text{AsO}_2^- &= 43,5 \\ \text{H}^+ &= 325,0 \\ \hline \mu_\infty \text{ dla HAsO}_2 &= 368,5 \end{aligned}$$

Posiłkując się tem ostatniem wyrażeniem, obrachowałem stałą dysocjacji kwasu metaarsenawego, podaną w ostatniej kolumnie tablicy II. Jak widzieliśmy, wynosi ona w przecięciu  $K = 21 \cdot 10^{-9}$ , z czego wynika, że kw. metaarsenawy jest nadzwyczaj słaby i co do swej mocy zajmuje miejsce pośrednie między kw. borowym  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $K = 1,7 \times 10^{-9}$ ) oraz siarkowodorowym  $\text{H}_2\text{S}$  ( $K = 57 \times 10^{-9}$ )<sup>2)</sup>. Przepuszczalność jednak wielkość otrzymana na K wypadła znacznie większa od rzeczywistej, a to skutkiem złej wody, której znaczne przewodnictwo właściwe jesz-

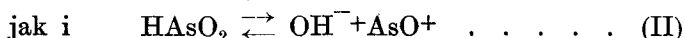
<sup>1)</sup> J. Thomsen. Ber. d. d. chem. Ges. 1874, 935, oraz Thermochemische Untersuchungen. 1882, I, 199. <sup>2)</sup> Patrz J. Walker. Ztschr. f. physik. Chem. 32, 137 [1900].



cze bardziej wzrosło podczas przygotowywania roztworów  $As_2O_3$  za pomocą gotowania. Uwzględniając tę okoliczność, przypuszczam, że pod względem swej mocy kw. arsenawy bardziej zbliża się do kw. borowego, aniżeli istotnie znaleziono.

\* \* \*

W literaturze chemicznej znajdujemy liczne spostrzeżenia o połączeniach kw. arsenawego z innymi kwasami. Tak np. opisują się jego związki z trójtlenkiem siarki i kwasem siarkowym <sup>1)</sup>, z kw. arsenowym <sup>2)</sup>, octowym, borowym <sup>3)</sup> i t. p., jak również z różnymi solami, w szczególności chlorkami i jodkami alkaliów <sup>4)</sup>. Wobec bardzo słabo rozwiniętych własności kwasowych roztworów wodnych arseniku, spostrzeżenia powyższe dowodziłyby, że kw. metaarsenawy może jednocześnie funkcjonować jako kwas i jako zasada, ulegając w roztworach wodnych dysocjacji elektrolitycznej zarówno w kierunku:



Gdyby stopień obu tych rodzajów dysocjacji był jednaki, lub dość zbliżony, to natężenie własności zasadowych można byłoby wyznaczyć ilościowo z pomiarów przewodnictwa elektrolitycznego, lub przy pomocy innych metod fizyko-chemicznych. Jeżeli bowiem kw. arsenawy funkcjonuje jako zasada, to dodany do roztworów silnych kwasów powinien zmniejszyć ich przewodnictwo cząsteczkowe. Pomiarzy wykonane w tym kierunku z roztworami  $As_2O_3$  w kw. solnym, a przedstawione w tablicy VI, wykazały bardzo nieznaczne zmniejszenie przewodnictwa HCl.

TABLICA VI.

V	$\mu_v$ HCl+AsOOH	$\mu_v$ HCl
16	366,3	368,5
32	374,3	375,3
64	379,6	379,2
128	385,2	381,6

<sup>1)</sup> Adie. Journ. Chem. Soc. **55**, 157 [1889]; R. Weber. Ber. d. d. chem. Ges. 1886. 3185. <sup>2)</sup> A. Joly. Compt. rend. **100**, 1221 [1885]. <sup>3)</sup> Schützenberger. Compt. rend. **53**, 538 [1861]. <sup>4)</sup> Emmet, Sillim. Scient. Amer. Journ. [1] **18**, 58 [1830]; Harnis. Jahresber. d. Chem. 1857. 354; H. Schiff, Sestini. Lieb Ann. **228**, 72 [1885]; F. Rüdorff. Ber. d. d. chem. Ges. 1885, 1441. 1886, 2668; 1888, 3051.



Większych różnic należało oczekiwać dla roztworów bardziej stężonych, lecz ponieważ podobnych nie można otrzymać przez rozpuszczenie (na zimno)  $\text{As}_2\text{O}_3$  w  $\text{HCl}$ , więc przygotowałem je rozpuszczając w wodzie jodek arsenu  $\text{AsJ}_3$ .

TABLICA VII.

Przewodnictwo $\frac{1}{3}\text{AsJ}_3$			$t=25^\circ$ .
V	$\mu_v$	$\mu_{\text{HJ}}^1)$	$\mu_v - \mu_{\text{HJ}}$
2	322,0	341,6	19,6
4	345,3	353,4	8,1
8	357,3	360,7	3,4
16	364,3	367,0	2,7
32	370,4	372,1	1,7
64	374,6	377,0	2,4
128	379,1	379,7	0,6

Dane tablicy VII, potwierdzając słuszność przypuszczenia o istnieniu własności zasadowych kw. arsenawego, wskazują jednak, że są one nieporównanie słabiej rozwinięte aniżeli odpowiednie własności kwasowe, skutkiem czego nie dają się oznaczyć ilościowo.

Ostateczne wyniki niniejszej rozprawki streszczają się w następujących punktach:

1° Cząsteczki  $\text{As}_4\text{O}_6$  wykazują w roztworach wodnych tylko po jednym atomie arsenu, a zatem, przybierając podczas procesu rozpuszczania składniki wody, ulegają zarazem rozszczepieniu na cztery cząsteczki wodzianu.

2° W roztworach wodnych przeważają prawdopodobnie cząsteczki wodzianu  $\text{HAsO}_2$ . Nie usuwa to jednak możliwości występowania wodzianu normalnego  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , zachowującego się jak kwas jednozasadowy.

3° Kwas arsenawy jest mniej więcej tej mocy co kwas borowy.

ALBERT HESSE.

### O tworzeniu się zapachu jaśminu<sup>2)</sup>.

Otrzymywanie zapachów naturalnych z kwiatów—przemysł rozwinięty głównie w Grasse, małej miejscinie Francji południowej i doprowadzony tamże do wysokiego stopnia doskonałości — polega głównie na trzech procesach:

<sup>1)</sup> Z pomiarów Ostwalda. Journ. f. prakt. Chem. [2] 31, 438 [1885].

<sup>2)</sup> Die Chemische Industrie XXV, 1.



wyciąganiu eterem siarczanym, eterem naftowym, chloroformem i t. p., destylacji z przegrzaną parą wodną (w 120—130° C.) i maceracji z tłuszczami zwierzęcymi w 70° C. Okazało się w-zakże, że te proste i niewiele czasu zabierające sposoby nie w każdym wypadku dają się zastosować. W procesie wyciągania i destylacji otrzymują się w wielu przypadkach minimalne wydajności, podczas gdy maceracja dostarcza produktów o przykrej woni, jak to ma miejsce z jaśminem i tuberozami.

Przyczyna tych zjawisk jak dotąd nie jest wyjaśniona. Rouché szukał jej w działaniu wyższej temperatury i przypuszczał, że tak przez destylację z parą wodną, jak i przez macerowanie z tłuszczem w 70° C. właściwe ciała wonne podlegają rozkładowi, wytwarzając produkty o zapachu niemiłym, który zagłusza właściwy zapach kwiatu. Według Theuliera, związki tego rodzaju zawarte są już w samym kwiecie i podczas maceracji przechodzą do tłuszczu wraz z ciałami wonnymi. Twierdzenie Theuliera nie zdaje się znajdować nigdzie potwierdzenia.

Ominięcie tworzenia się tych niepożądanych zanieczyszczeń i podniesienie wydajności ciał wonnych daje się osiągnąć czwartym sposobem t. zw. absorpcją (enfleurage). Polega on na tem, że cienką warstwę tłuszczu posypuje się kwiatami i pozostawia w zamkniętej przestrzeni przez 24 godziny. W tych warunkach kwiat żyje jeszcze przez pewien czas, a wydzielane przezeń wonne substancje pochłania warstwa tłuszczu. Metoda ta różni się od maceracji tem, że tłuszcz stosuje się na zimno i proces trwa znacznie dłużej.

Znamiennym w tym procesie jest fakt, że otrzymuje się ilość ciała wonnego kilkakrotnie większą niż w procesach wyżej wymienionych. Jacques Passy tłumaczy to w sposób następujący:

Kwiaty dzielą się na dwie kategorie: jedne z nich (jak np. kwiat róży, pomarańczowy i t. p.) posiadają ciała wonne całkowicie wyrobione w samym organizmie i odkładają pewien ich zapas w komórkach. Inne (znaczna większość) produkują substancję wonną w bardzo nieznacznej ilości w miarę ich ulatniania się. Na poparcie tej hipotezy Passy nie dostarczył żadnych dowodów rzeczowych. Zbadaniem jej trafności zajął się Hesse.

Jeżeli, mówi Hesse, zapatrywania Passyego są zgodne z rzeczywistością, to kwiaty pierwszej kategorii winny wykazywać jedną wydajność ciała wonnego według wszystkich trzech procesów: wyciągania, destylacji i maceracji. Proces absorpcji powinien rozstrzygnąć wtedy pytanie, czy kwiaty te zdolne są wytwarzać ciała wonne poza nagromadzeniem pewnego ich zapasu, czy też czynność ich kończy się z chwilą nagromadzenia tegoż. Kwiaty drugiej kategorii winny wykazywać małą wydajność substancji wonnych w sposobach wyciągania, destylacji i maceracji, natomiast znaczną w sposobie absorpcji.

Odpowiedzią na pierwszy z tych punktów jest praca Hessego i Zeitschela nad zapachem kwiatu pomarańczowego<sup>1)</sup>. Znaleźli oni, że ilości olejku eterycznego, otrzymane przez destylację, wyciąganie, macerację i absorpcję, stosują się do siebie jak 15 : 7,5 : 5 : 1. Tak nieznaczna wydajność olejku eterycznego zapomocą absorpcji jest dowodem, że nie wchodzi tu w grę wytwarzanie ciał wonnych przez wydychanie. Owa nieznaczna ilość zapachu, pochłoniętego

<sup>1)</sup> A. Hesse i O. Zeitschel. Journ. f. prakt. Chem. 64, str. 252.



przez tłuszcz, pochodzi z zapachu nagromadzonego w samym kwiecie i przeszła do tłuszczu drogą bezpośredniego zetknięcia. Odpowiada to w zupełności zapatrywaniom Passyego.

Cytowana poniżej praca dotyczy kwiatów drugiej kategorii.

Za przedmiot badań Hesse obrał w tym razie zapach kwiatu jaśminu. Wykonał on wyodrębnienie olejku eterycznego drogą wyciągania, destylacji i absorpcji<sup>1)</sup>, oraz oznaczył w olejku tym ilościowo zawartość jasmonu, octanu benzylu, alkoholu benzylowego, estru metylowego kw. antranilowego i indolu. Dane te ułożone w tabelę porównawczą przedstawiają się jak następujące:

1000 kg kwiatu jaśminu dają olejku eterycznego

	na drodze wyciągania	na drodze destylacji	na drodze absorpcji przez tłuszcz pochłoniętego	w odpadkach zawartego
	178 g	194 g	1784 g	195 g
olejki te zawierają:				
jasmonu	5,7 g	6,2 g	53,5 g	6,2 g
octanu benzylu	35,6 „	44,2 „	1248,8 „	68,2 „
alkoholu benzylowego	21,3 „	23,2 „	107,0 „	34,3 „
antranilanu metylowego	—	2,87	5,3 „	2,86 „
indolu	—	—	44,6 „	—

Na podstawie danych w tej tablicy zawartych wyprowadzić można wnioski następujące:

1. Zawartość jasmonu (podstawowego składnika wonnego) jest prawie jednakową w wyciągu eterowym, produkcie destylacji i wyciągu z odpadków od absorpcji; przechodzi znacznie (9 razy) tę normę w olejku eterycznym drogą absorbowania przez tłuszcz pochłonięty (w t. zw. pomadzie).

2. 24 godzinny okres życia kwiatów po zerwaniu sprzyja widocznie wytwarzaniu się octanu benzylu i alkoholu benzylowego. Stosunek ilościowy obu tych składników w pomadzie i odpadkach tłumaczy się rozmaitym stopniem ich lotności.

3. Ester metylowy kw. antranilowego nie jest wytworem kwiatu jaśminu w jego rozwoju normalnym; powstaje on z jakiegoś łatwo rozkładającego się produktu roślinnego w wyższej temperaturze lub też podczas dłuższego leżenia ściętego kwiatu.

4. Indol nie należy uważać za produkt gnicia substancji białkowych rośliny, gdyż brak go np. w odpadkach od procesu absorpcji, lecz za produkt rozkładu samego ciała wonnego.

Dane zawarte w pierwszych dwu punktach służą jednocześnie jako rzeczowe dowody trafności twierdzenia Passyego, mianowicie, że niektóre kwiaty

<sup>1)</sup> Proces maceracji, jako dający produkty bez żadnej wartości, został pominięty.



są w stanie nawet po zerwaniu wytwarzać pewne produkty, między niemi ciała wonne, i to w ilościach znacznie przewyższających zapas tych ciał odłożony w komórkach.

*Dr. Jan Czajkowski.*

### Produkcya i zastosowanie wanadu.

Odkryty w r. 1805 w rudzie ołowianej meksykańskiej przez Del Rio i nazwany erytonem wanad był początkowo tylko jako zanieczyszczony tlenek chromu uważany i wkrótce zapomniany. Powtórnie jednak został odkryty przez Sefstroema w 1830 r. w słynnej rudzie szwedzkiej w Taberg, a przez Berzeliusa zbadany i do jednej rodziny z chromem i molibdenem zaliczony. Wreszcie Roscoe dowiódł, iż to, co Berzelius za czysty metal uważał, było tylko tlenkiem lub azotkiem i że metal sam należy do grupy antymonu.

Najważniejsze zastosowanie wanad znajduje do dziś dnia w farbiarstwie i metalurgii.

Źródłem wanadu są głównie wanadany ołowiu i miedzi, rzadziej wapnia i glinu.

Wanad jest metalem barwy srebrno-białej, posiadającym nader wysoki punkt topliwości (około 2000°<sup>1)</sup>) i niewielki ciężar właściwy 5,5. Ogrzany w strumieniu tlenu daje  $V_2O_5$ . Gorący kwas solny nie działa na czysty metal; kwas siarczany rozpuszcza go, dając roztwór żółty, z kwasem zaś azotowym powstaje roztwór błękitny. Analogicznie z azotem znamy 5 stopni utlenienia wanadu, z których pięcioletek jest najtrwalszy i łatwy do otrzymania z każdego niższego tlenku pod wpływem kwasu azotowego. Znane są również chlorki, tleno-chlorki, bromek, tlenobromki i siarczki wanadu.

Otrzymanie czystego metalu jest nader utrudnione wskutek łatwego utleniania się jego w obecności powietrza lub pary wodnej w temperaturze żaru czerwonego; do dziś dnia też w technice produkcya wanadu ogranicza się przeważnie do otrzymywania stopów z żelazem, które występuje w niewielkiej ilości w rudzie. Proces otrzymania tego stopu dzieli się na dwa stadya. Do pierwszego należy wydzielenie ołowiu lub miedzi i strącenie wanadu z żelazem pod postacią tlenków; do drugiego zaś odtlenienie mieszaniny tlenków i wytworzenie stopu. W tym celu hiszpańską np. rudę, przedstawiającą nieczysty wanadan ołowiu i będącą głównym źródłem wanadu, rozdrabnia się tak dalece, iż przechodzi przez sito z oczkami  $\frac{1}{8}$  calowemi i stapia z kwaśnym siarczanem potasu lub sodu. Stopienie to można dokonać w naczyniach żelaznych, podobnych do garnków Pattinsona, służących do odsrebrzania, lub też w pie-

<sup>1)</sup> O ile mi wiadomo, nowych oznaczeń punktu topliwości wanadu nie dokonano; ponieważ obecnie posiadamy dokładne instrumenty do badania wysokich temperatur (termoelement Le Chateliera) więc oznaczenia te będą zapewne powtórzone i według wszelkiego prawdopodobieństwa wykażą punkt topliwości znacznie niższy.



cach rewerberowych z łożyskiem z piasku i otworem wypustowym. Stosunek rudy do kwaśnego siarczanu zależy, rozumie się, od składu pierwszej i dla rudy hiszpańskiej, zawierającej około 12%  $V_2O_5$ , jest on 1:2. Naprzód wrzuca się do pieca kwaśny siarczan, a po stopieniu się go możliwie prędko rudę, która powinna być natychmiastowo dobrze wymieszana i ciągle mieszana. Z początku masa gwałtownie pieni się, ale w miarę topienia staje się coraz gęstsza, co oznacza koniec reakcji. Zbyt wysoka temperatura jest szkodliwa, ponieważ wywołuje szybkie gęstnienie, wskutek czego siarczan kwaśny nie oddziaływa dostatecznie na rudę. Roztopioną masę wylewa się przez otwór wypustowy bądź cienkimi strugami na podłogę, lub też do odpowiednich naczyń żelaznych albo miedzianych. Po oziębieniu skrzepnięta masa posiada barwę żółtą do pomarańczowej, rozpływa się, a w przeciągu kilku godzin staje się zupełnie zieloną w częściach, stykających się z powietrzem, wreszcie wskutek stopniowego pochłaniania wilgoci białą.

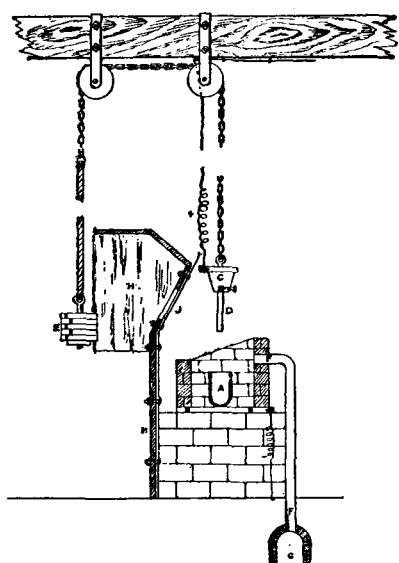
W ten sposób otrzymany stop zostaje rozdrobniony tak dalece, że przechodzi przez sito z oczkami  $\frac{1}{4}$  calowemi, poczem następuje ługowanie, najodpowiedniej w kadzi drewnianej, napełnionej wodą, w której zostają zawieszone zapomocą drutów miedzianych płyty żelazne, a dla ogrzewania przepuszczona jest para wodna. Po 3—4 godzinach ogrzewania i mieszania barwa płynu staje się zielonawo-białą, a po następnych 4—6 godzinach pozostawiania masy w spokoju, kiedy opada na dno ciężki biały osad, przyjmuje barwę zieloną lub niebieską. Wówczas płyn ten syfonują lub przepompowują do innej kadzi. Działanie siarczanu kwaśnego sodu polega na tem, że zamienia on ołów, wanad, żelazo i t. p. na siarczany. Siarczan wanadowy z siarczanem sodu tworzy też podwójny związek  $Na_2SO_4 + (VO_2)(SO_4)_2$ ; obok tego znajduje się też  $VO \cdot OHSO$ , i zapewne  $HVO_3$ . Ponieważ siarczan ołowiu jest w wodzie nierozpuszczalny, więc podczas ługowania zostaje on w osadzie wraz z nierozłożoną rudą i krzemionką, a do roztworu przechodzą siarczany wanadu, żelaza, manganu i ślady krzemionki. Płyty żelazne kładzie się w celu odtlenienia wanadanu (który tworzy się w nieznacznej ilości) na sól wanadową. Do płynu klarownego dodaje się teraz 25%-wej sody gryzącej w celu strącenia wodzionów żelaza i wanadu, które przesącza się następnie przez prasy filtrowe. Przesącza składa się głównie z siarczanu sodu; aby się przekonać, czy nie zawiera wanadu (pod postacią wanadanu sodu) dodaje się kilka kropli kwasu solnego i wody utlenionej; w razie obecności śladów wanadu otrzymuje się zabarwienie czerwone. Osad początkowo zielonawo-czarny, a zmieniający się wskutek utlenienia na brunatno-żółty zostaje przełożony do płytkich naczyń żelaznych w celu wysuszenia w piecu. Ponieważ osad ten zawiera około 80% wilgoci, więc suszenie jest połączone z wielką stratą czasu i opału.

Otrzymany w ten sposób produkt jest czarny, kruchy i zbity i zawiera około 18%  $V_2O_5$ .

Przejdźmy teraz do drugiego stadyum fabrykacji, które można przeprowadzić w sposób dwojaki: 1) zapomocą węgla i glinu w piecu elektrycznym i 2) zapomocą samego tylko glinu rozdrobnionego.

Załączony szkic przedstawia piec elektryczny, stosowany w metodzie pierwszej. A—jest to tygiel grafitowy, opierający się na płycie żelaznej B, połączonej z biegunem odjemnym; C—stanowi elektrodę mosiężną, połączonej z biegunem dodatnim, zawierającą węgiel D i regulowaną zapomocą łańcucha,





rys. 1.

każdem dodaniu glinu następuje gwałtowna reakcja, połączona z wydzielaniem wielkiej ilości światła i ciepła, podczas czego częstokroć cząsteczki masy roztopionej zostają wyrzucone z tygla, co zawiera wiele soli sodowych. Tygiel może być użyty zwykle tylko raz, gdyż bardzo się spala, a często nawet, gdy łuk nie jest trzymany we środku, zostaje przedziurawiony podczas samej operacji.

Po stłuczeniu tygla na dnie jego znajdujemy regulus metalu bardzo kruchego, mającego biały odłam ziarnisty i ważący trzecią część użytego tlenku. Skład tego metalu jest w przybliżeniu następujący: wanadu 16%, żelaza 70%, krzemu 2%, glinu, węgla i t. p. 12%. Żuzel ma barwę zielonawo czarną, krystalizuje się w czarnych płytach i odznacza się wielką twardością, tak, że niekiedy rysuje szkło.

Odłnienie zapomocą bardzo rozdrobnionego glinu odbywa się w piecu, który jest obok przedstawiony (rys. 2). Tygiel A z gliny ogniotrwałej lub grafitowy, wyłożony  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  cala warstwą magnezji kalcynowanej stoi na pokła-

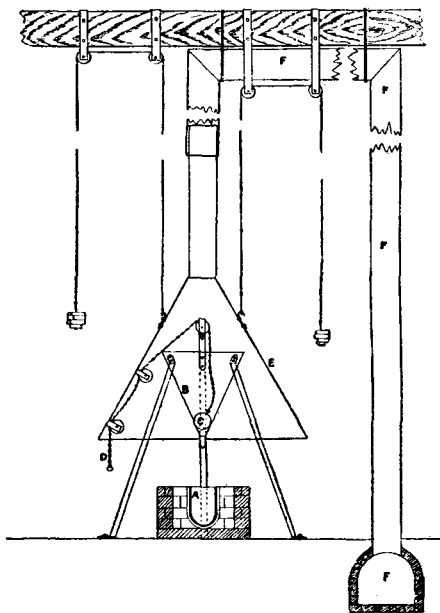
na którego końcu jest przymocowany ciężar E. Gazy wydzielające się podczas reakcji uchodzą przez rurę F i komin G. Dla uniknięcia szkodliwych skutków wysokiej temperatury i nadzwyczaj jasnego płomienia, personel pracujący jest zabezpieczony ekranem drewnianym H, pokrytym blachą żelazną, w którym jest wstawione okno J z szybą ze szkła ciemno-zielonego.

Po wielu doświadczeniach, H. Procter Smith doszedł do przekonania, że najlepsza szarża jest o składzie następującym:

tlenku suchego	8 cz.
węgla drzewnego sproszkowanego	2 „
glinu (w małych kawałkach)	1 „

Początkowo porcyami wprowadza się do pieca i topi w łuku mieszaninę tlenku i węgla, a dopiero po ich stopieniu wrzuca się kawałkami glin. Po

się szczególnie często zdarza, gdy tlenek



rys. 2.

dzie węgla drzewnego, a między nim i ceglami znajduje się koks drobny. Do lejka żelaznego B, zatykanego zapomocą kuli C, regulowanej łańcuchem D, wysypuje się mieszaninę tlenku i rozdrobnionego glinu w stosunku 15 : 4,5. Dla usunięcia wydzielających się gazów gęstych służy kapa E z blachy żelaznej, połączona za pośrednictwem F z kominem. Tlenek użyty do doświadczeń miał skład następujący: tlenku wanadowego 16,6%, tlenku żelaza 58,2%, krzemionki 1,0%, wilgoci 5,6%, soli sodowych 18,2%. Dla zapoczątkowania reakcyi niezbędną jest wielka ilość ciepła; w tym celu służy 10 g mieszaniny złożonej z 23 części nadtlenu sodu i 5 cz. pyłu glinowego. W metodzie tej tygiel po ponownem wyłożeniu magnezją może służyć do następnych szarż. Proces cały trwa 5 minut. Otrzymana masa stopiona posiadała skład: wanadu 14,9%, żelaza 58,1%, glinu 26,0%, krzemu 1,3%.

Stop wanadu i żelaza znajduje najwięcej zastosowania w fabrykacyi stali, gdyż wanad zwiększa znacznie ciągliwość i granicę elastyczności stali. Szereg doświadczeń wykazał, że stal wanadowa jest nadzwyczaj twarda, gdy została zahartowana, a bardzo miękka, gdy bardzo wolno ją odpuszczono. Wskutek tego można ją stosować do opancerzania okrętów, do ciężkiej broni, do wszelkich narzędzi i t. p.

Na zakończenie należy jeszcze podać łatwą, dokładną i szybką metodę oznaczania wanadu.

1) *W rudzie zawierającej ołów, miedź, żelazo i t. p.* Ilość rudy, zawierająca 0,05 g wanadu metalicznego, rozpuszcza się w małej ilości stężonego kwasu solnego i rozcieńcza do 250 cm<sup>3</sup> wodą zimną. Strącony siarkowodorem osad zostaje przesączony, przemyty, powtórnie rozpuszczony w małej ilości kwasu azotowego, odparowany do wypędzenia większości kwasu, rozcieńczony i powtórnie strącony siarkowodorem. Przesącz, otrzymany po odfiltrowaniu drugiego osadu, zostaje połączony z pierwszym przesączem; zawierają one obecnie całą ilość wanadu i żelazo, w osadzie zaś pozostają miedź, ołów i t. p. Do wyparowanego do suchości w parownicy platynowej przesącza dodaje się mieszaninę dwóch części suchego węglanu sodu i jednej części saletry i topi się w ciągu 20—30 minut. Po ochłodzeniu stopu, traktuje się go wodą gorącą, przesącza, zadaje przesącz rozcieńczonym kwasem siarczanym i ogrzewa łągodnie w celu odpędzenia tlenków azotu; wreszcie płyn ten dopełnia się wodą zimną do 400 cm<sup>3</sup> i dodaje 3 g siarczynu sodu, zagotowuje dla odpędzenia wolnego SO<sub>2</sub> i mianuje na gorąco 1% roztworem nadmanganianu potasu. Reakcyę uważamy za skończoną, gdy słabe zabarwienie różowe pozostaje niezmiennione w ciągu pół minuty.

1) *W stopach takich jak stal, żelazo wanadowe i t. p.* Rozpuszcza się stosowną ilość stali (zawierającą około 0,05 g wanadu) w kwasie solnym, utlenia zapomocą KClO<sub>3</sub>, odparowuje w tyglu platynowym, topi ze wzmiankowaną wyżej mieszaniną, a dalej postępuje jak poprzednio. Reakcyę, zachodzącą podczas opisanych operacyj, są następujące:

Wanad, stopiony z mieszaniną sody i saletry, przechodzi w wanadan rozpuszczalny i pod tą postacią zostaje oddzielony od żelaza. Po zakwaszeniu wanadanu kwasem siarczanym i dodaniu siarczynu sodu, pięciotlenek wanadu (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) odtlenia się na czterotlenek (V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), który zostaje znowu utleniony na pięciotlenek przez mianowanie nadmanganianem potasu według równania następującego:





Zatem 102,5 g wanadu wymagają 16 g tlenu.

102,5 „ „ odpowiadają 112 g żelaza.

Wartość nadmanganianu, odpowiadająca żelazu, pomnożona przez 0,914, odpowiada wartości wanadu.

Mianowanie nadmanganianem jest nadzwyczaj czułą reakcją, gdyż mamy przejście od czerwonego przez niebieski i zielony do żółtego, kiedy znów jedna kropla nadmanganianu w nadmiarze zabarwia roztwór na różowo.

(Journ. of the Soc. of Chem. Ind. t. XX, str. 1183—1188.)

Juliusz Goldberg.

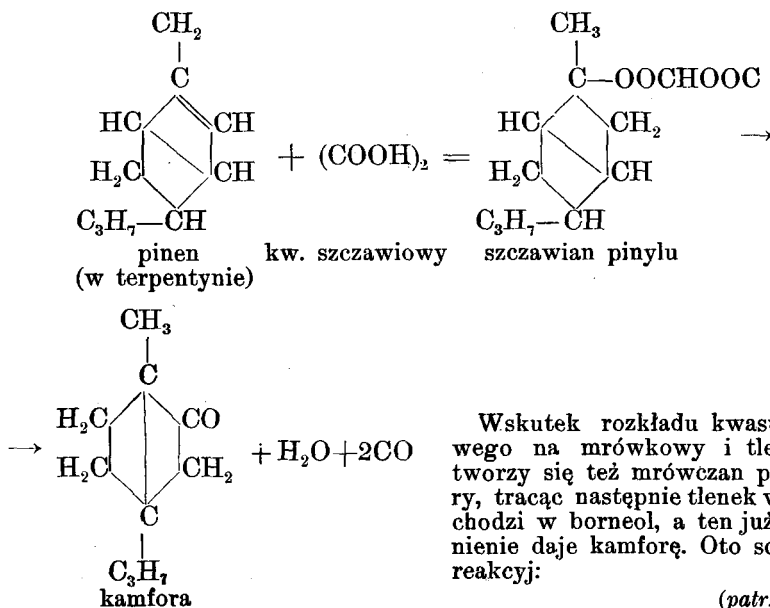
## Dział patentowy.

Opracowany przez J. Bieleckiego i K. Jabłczyńskiego.

### Otrzymywanie kamfory.

Przez ogrzewanie bezwodnego kwasu szczawiowego (1 część na wagę) z terpentyną bezwodną (5 cz.), zawierającą dostateczną ilość pinenu, w odpowiednim naczyniu do 120—130° C. tworzą się złożone estry, łatwe do utlenienia na kamforę, obok kamfory i niepotrzebnych produktów polimery-

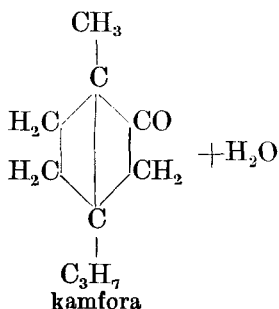
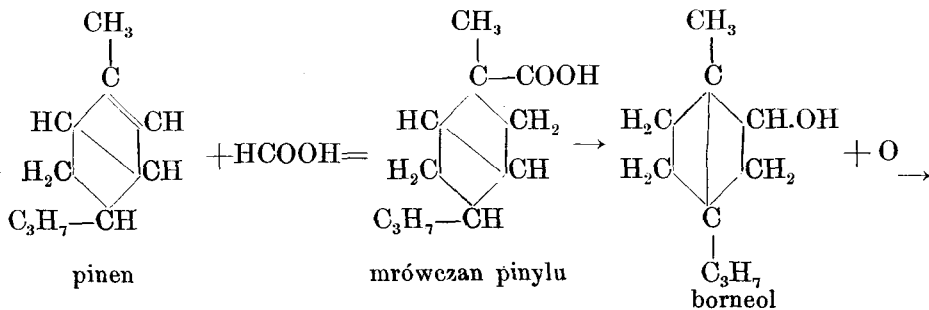
zacji. Działając na otrzymaną mieszaninę nadmiarem wapna, oddzielamy estry złożone od mieszaniny borneolu i kamfory, którą wreszcie oczyszczamy od przymieszek zapomocą destylacji z parą wodną i w końcu utleniamy borneol na kamforę dwuchromianem i kwasem siarczanym. Przebieg reakcji możemy wyrazić następującymi równaniami:



Wskutek rozkładu kwasu szczawiowego na mrówkowy i tlenek węgla, tworzy się też mrówczan pinylu, który, tracąc następnie tlenek węgla, przechodzi w borneol, a ten już przez utlenienie daje kamforę. Oto schemat tych reakcyj:

(patrz str. 689)





(Pat. ros. 5675, 18/IX-900—28/VIII-01. Tow. elektrochemiczne Ampera w Jersey w Stanach Zjednoczonych.)

**Otrzymywanie mas przezroczystych z kazeinu.**

Według patentu obecnego, oczyszczanie kazeinu handlowego polega na traktowaniu go w obecności wody takim nadmiarem wodzianów alkalicznych, że ciała, powodujące nieprzezroczystość roztworu kazeinowego, strącają się.

Ogrzewanie, stężanie roztworu, jak również długie stanie wpływa na szybkość oddzielenia, które można zresztą uskutecznić i w ciągu godziny, jeżeli do namoczonego w wodzie kazeinu dodamy jednorazowo 10% Na<sub>2</sub>O.

Z roztworów przezroczystych strącamy kazein kwasami, stosując go następnie zamiast zwykłego kazeinu, albo po wysuszeniu przerabiając na bursztyn sztuczny i t. p.

(Pat. ros. 5919, 18/IV-900—30/X-901. A. Szpitteler, W. Krische i Zjednoczone fabryki wyrobów gumowych w Harburgu n/E.)

**Otrzymywanie cynku i chloru z przepalonych rud cynkowych i t. p.**

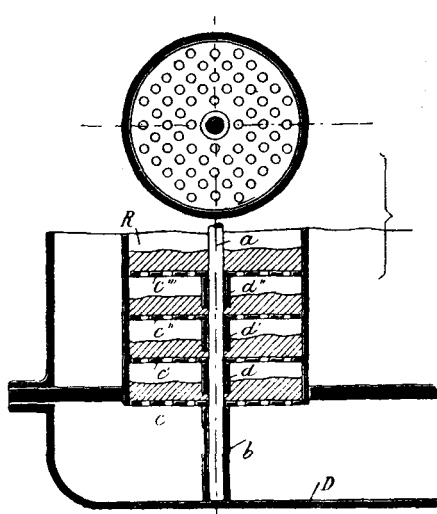
W celu zużytkowania odpadków pirytowych, zawierających cynk i otrzymania chloru jako produktu ubocznego, przepuszczają dwutlenek siarki gazowy przez drobno zmieloną masę rozmieszaną z wodą, dopóki rozpuszcza się jeszcze cynk i po odstaniu się zlewają roztwór, zawierający przeważnie siarczyn kwaśny cynku z domieszką niewielkich ilości żelaza i wapna, aby go następnie ogrzać i wskutek tego strącić cynk pod postacią siarczynu cynku obojętnego. Ten ostatni umieszczony na plecionkach lub zmieszany z wodą i podany działaniu powietrza przechodzi w siarczan cynku. Siarczan cynku uwolniony od żelaza zadają chlorkiem sodu i zagęszczają roztwór pod zmniejszonym ciśnieniem, poczem na zimno wykrystalizowuje prawie czysty siarczan sodu. Dla usunięcia zeń nawet resztek cynku, rozpuszczają go ponownie w małej ilości wody i na gorąco zadają gorącym węglanem sodu, wskutek czego strąca się węglan cynku. Chlorek zaś cynku otrzymany powyżej przez działanie chlorku sodu i uwolniony od żelaza, jeżeli tego wcześniej nie dokonano, elektrolizują i tym sposobem otrzymują czysty cynk i obok chloru.

(Pat. ros. 6025, 4/V-900—28/XI 1901. C. Kellner w Wiedniu.)

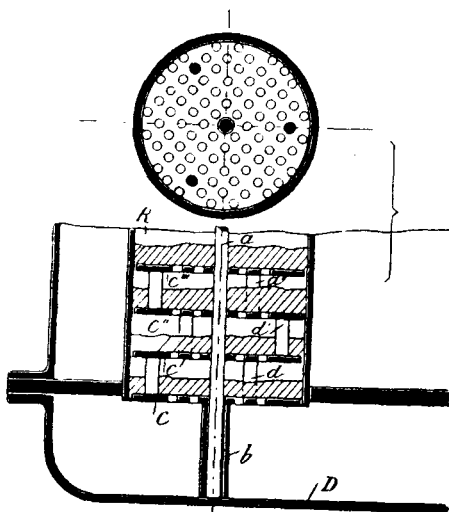
**Aparat kontaktowy do fabrykacji bezwodnika siarczanego.**

Trudność procesu kontaktowego tworzenia bezwodnika siarczanego z dwutlenku siarki i tlenu, wynikające z potrzeby komprimowania wielkich ilości gazów dla pokonania znacznego oporu





rys. 1.



rys. 2.

masy kontaktowej (azbestu platynowanego), dają się łatwo pokonać przez zastosowanie aparatu, w którym masa kontaktowa ułożona jest kilkoma cienkimi warstwami, a każda warstwa tworzy zamknięty w sobie element kontaktowy, wolny od ciśnienia warstw sąsiednich. Dla osiągnięcia tego celu (patrz rys. 1) w rurze kontaktowej *R* umieszczamy drążek *a*, opierający się o dno lub pokrywę *D* i nasadzamy nań odcinek rurki *b*, której koniec wierzchołkowy wchodzi w rurę *R*. Na odcinku *b* umieszczamy dziurkowaną płytę lub sito *c* i pokrywamy je równomiernie i całkowicie masą kontaktową; poczem znów na drążek *a* nasadzamy drugą rurkę *d*, nakładamy na nią sito *c'* i pokrywamy nową warstwą masy kontaktowej i t. d. aż do otrzymania pożądanej ilości warstw.

W aparacie opisywanym rurki *d'* ... można też zastąpić niewysokimi trójnogami, jak to wskazuje rys. 2.

(Pat. ros. 5842, 11/IX-98—29/IX-901. Fabryka badeńska aniliny i sody.)

**Otrzymywanie roztworów amoniakalno-miedziowych, zawierających 4—5% miedzi.**

W fabrykacji jedwabiu sztucznego pożytecznym jest mieć do rozpuszczania celulozy roztwory amoniakalno-miedziowe, któreby zawierały dużo tlenku miedziowego, a mało amoniaku.

Zwykłymi sposobami otrzymywane roztwory takie zawierają zazwyczaj 2—2,5% miedzi.

Według patentu niniejszego, roztwór amoniakalny tlenku miedziowego, zawierający 4—5% miedzi, otrzymać można, rozpuszczając skrawki, obrzynki i t. p. miedziane w rozcieńczonym (16%-wym) amoniaku i przepuszczając w ciągu 10 godzin zimne powietrze zgęszczone w temperaturze 0—+5° C. Najlepiej jest stosować do tego cylinder z podwójnymi ścianami, wewnątrz których krąży silnie oziębiony roztwór soli.

Z podwyższeniem temperatury ponad +5° C. wydziela się zaraz tyle wodzianu miedziowego, że pozostaje roztwór zawierający 2—2,5% miedzi.

(Pat. ros. 6131, 8/V-900—29/XII-901. E. Bronnert z Niedermohrschweiler pod Milhuza; M. Fremery i J. Urban z Oberbruch w Niemczech.)

**Otrzymywanie syntetyczne związków, wykazujących ogólne reakcje właściwe ciałom białkowym.**

Przez kondensację fenolu z kwasem amidooctowym zapomocą tlenochlorku fosforu otrzymuje się ciało, posiadające reakcje charakterystyczne dla wszystkich peptonów i albuminów.

Sposób wykonania: 20 g fenolu stapiamy i dodajemy podobną



ilość kwasu amidooctowego, a następnie zadajemy stopniowo 60—120 g  $\text{POCl}_3$ , ogrzewając łagodnie i powoli, dopóki mała próbka rozcieńczona wodą i zalkalizowana nie da z siarczanem miedziowym reakcy biuretowej. Produkt reakcy rozcieńczamy alkoholem i strącamy obecny w roztworze chlorowodan powstałego ciała zapomocą eteru. Przez działanie siarczanu srebra w roztworze wodnym na kąpieli

wodnej przeprowadzamy ten związek w siarczan, z którego już wydzielamy czysty produkt syntetyczny, dodając kroplami wodzian barowy.

Po odwodnieniu, przemyciu eterem i wysuszeniu w próżni ciało otrzymane wykazuje reakcyę i skład, charakterystyczny dla peptonów i albuminów.

(Pat. ros. 5929, 7/VIII-90—30/X-901. Dr. Lilienfeld i  $\text{C}^o$  w Wiedniu.)

## Kronika chemiczna.

### Przyczynek do badań nad żywieniem się roślin fosforem.

T. Schloesing uprawiał kukurydzę na różnych glebach; jedne zawierały dużo względnie fosforanów rozpuszczalnych w wodzie, drugie bardzo niewiele. Gdy rośliny wyrosły, oznaczał fosforany rozpuszczalne w glebie uprawnej i takiej samej jałowej, którą jednak, aby ją można było porównywać z uprawną, utrzymywał przez cały czas wzrostu w stanie wilgotnym i wogóle w tych samych warunkach. Fosforany ługował, kłócąc wielokrotnie ziemię z wodą, i oznaczał następnie w roztworze pod postacią fosfomolibdenianu amonowego.

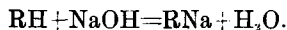
Wynik badań jest taki, jak gdyby na glebie bogatej w fosforany kukurydza zabrała z fosforanów rozpuszczalnych całą prawie ilość przyswojonego fosforu, a na glebie biedniejszej blisko połowę; powyższe stosunki przedstawiają tylko minima, gdyż przez ługowanie wodą, które nie było zupełnem, nie można było oznaczyć ściśle całej ilości fosforu zaabsorbowanego przez rośliny. Bez względu na to, czy fosforany zostały zabsorbowane przez korzenie zapomocą wody, znajdującej się w glebie, czy też bez jej pośrednictwa, badania powyższe wykazują, że fosforany rozpuszczalne posiadają bardzo ważne znaczenie w żywieniu się roślin i dla tego powinny być oznaczane przy badaniu urodzajności gleby.

(S. Schloesing syn.—Compt. rend. CXXXIV str. 53—55.)

S. J.

### O pseudokwasach.

Jeżeli wzór kwasu oznaczymy przez RH, neutralizacya jego zapomocą wodzianu sodu będzie się wyrażała równaniem:



Zastosowując prawo mieszania do systemu w roztworze, znajdziemy dla refrakcyi cząsteczkowej:

$$\text{ref. RNa} - \text{ref. RH} = \text{ref. NaOH} - \text{ref. H}_2\text{O} = \text{K (stała)}.$$



Wartość tej stałej leży w granicach 1,50 i 1,60. Rzeczywiście dla wielkiej ilości kwasów szeregu kw. octowego otrzymuje się przewidywany rezultat.

Powyższe rozumowanie opiera się na przypuszczeniu, że rodnik R ma jednakową budowę w kwasie i w soli sodowej; w razie przeciwnym należy oczekiwać dla K wartości znacznie różniących się od 1,55. Fakt ten stwierdzony został przez P. Th. Mullera dla niektórych związków izonitrozowych szeregu tłuszczowego: eterów oksymidocyanooctowych, izonitrozomalonowych; dla izonitrozoacetonu, izonitrozokamfory i t. d.; wartość stałej K wzrasta tu do 3,5 i 4. Związki wyliczone należą do kategorii ciał, które Hantsch nazwał pseudo-kwasami i budowa których zmienia się przy przejściu w stan soli obojętnych. Opisanie fakty mogą przeto być podstawą nowej metody diagnozy pseudo-kwasów.

(P. Th. Muller.—Compt. rend. CXXXIV, str. 664—665.) S. J.

#### O rozpuszczalności wodzianu potasu w wodzie.

W większości podręczników chemicznych podają, że dwie części wodzianu potasu wymagają do rozpuszczenia około jednej części wody; wszystkie te cyfry jednak są błędne i różnią się od prawdziwych nieraz o 100% i więcej. Odpowiednio istnieją tablice ciężarów właściwych ługów potasowych, doprowadzone nawet do c. wł. 1,81, co odpowiada 60%  $K_2O$  czyli 71,5% KOH.

Oznaczeniem ciężarów właściwych zajmował się niedawno Pickering i doprowadził swoje tablice do 52%-go roztworu. Ostatnie dane zostało wszakże otrzymane już przez interpolację, gdyż najbardziej stężony roztwór, jaki Pickering obserwował, posiadał w temp. 15° c. wł. 1,531250 wzgl. 1,531211 przy zawartości 51, 417% KOH. Ponieważ Pickering nie dokonał oznaczenia rozpuszczalności, Ferchland podjął badanie tej kwestyi.

Naprzód już można było powiedzieć, że największe stężenie musi leżeć poniżej 61% i niezbyt daleko od 50%. Granicę górną warunkuje bowiem istnienie hydratu KOH.  $2H_2O$ , znanego już oddawna, który wydziela się w wielkiej ilości z roztworu o temp. 40° i c. wł. 1,54—1,55 przez ochłodzenie do 15°; powstały ług macierzysty musi oczywiście zawierać więcej niż 2 cz. cząst.  $H_2O$  na 1 cząst. KOH. Na zasadzie podobnego doświadczenia Ferchland znalazł, że nasycony w temp. 15° roztwór posiada c. wł. 1,5355 (woda w 4° = 1) i stężenie 51,7% KOH. Stąd wynika, że na rozpuszczenie 100 cz. KOH w temp. 15° potrzeba 93,4 cz. wody, i że 100 cz. wody rozpuszcza 107 cz. KOH. Z danych Pickeringa dla c. wł. 1,5355 oblicza się stężenie 51,76% KOH, zgodność jest więc zadawalająca. Wszystkie wyższe ciężary właściwe i stężenia należy wykreślić z tablic.

(P. Ferchland.—Ztschr. f. anorg. Chem. XXX str. 130—133.)

S. J.

#### Nowy produkt do fabrykacji farb drukarskich.

Oleje mineralne nie znajdowały dotychczas zastosowania w wielu gałęziach fabrykacji wskutek ich zabarwienia; dotyczy to mianowicie fabrykacji farb litograficznych i drukarskich. Ażeby módz je w tym kierunku zużytkować mieszamy je przy pomocy odpowiedniego rozpuszczalnika z roztworami farb



anilinowych; tworzą się trwałe połączenia, które zmieniają właściwy odcień oleju w ten sposób, że nie psuje zabarwienia, jakie należy otrzymać.

W tym celu barwnik anilinowy rozpuszcza się w odpowiednim rozpuszczalniku, jak np. benzolu, alkoholu amyłowym, metylovym, chloroformie, w stosownej temperaturze i następnie miesza z olejem mineralnym również w stosownej temperaturze. Barwnik łączy się wtedy z olejem, nie dając osadu i nie ścinając się; otrzymuje się dobrze zabarwiony produkt, który można użyć do fabrykacji farb drukarskich i t. p.

W pewnych przypadkach, ażeby połączyć np. z olejami mineralnymi barwniki alizarynowe i ułatwić rozpuszczenie się barwnika, dodaje się alkaliów lub ziem alkalicznych. Według opisanej metody otrzymuje się z odpadków naftowych, które same przez się są nieużyteczne do wymienionych celów wskutek brudno-brunatnego zabarwienia, produkty wszelkich żądanych odcieni od najjaśniejszych do najciemniejszych.

(Feliks de Brandel z Warszawy i A. de Baudry-D'Asson z Brukselli. — Rev. d. prod. Chim. 1902, Nr 3.) J. S.

## Sekcja cukrownicza.

Półroczne posiedzenie Sekcji cukrowniczej odbyło się w dn. 20 i 21 czerwca r. b. Po przywitaniu obecnych przez przewodniczącego, p. Rutkowski odczytał protokół z posiedzenia przedniego, poczem p. Brygiewicz zdaje sprawozdanie z prac delegacji stałej cukrowniczej, której zadaniem miało być: a) roztrząsanie spraw bieżących, wymagających specjalnego opracowania, b) rozpatrywanie nadsyłanych wniosków, c) delegowanie osób do zapoznawania się z najnowszymi wynalazkami, pomysłami i t. p., d) wreszcie przygotowywanie referatów i wniosków na zebrania ogólne Sekcji cukrowniczej. Na posiedzenia delegacji, które odbywały się co miesiąc, zapraszano nie tylko stałych członków delegacji, lecz i innych członków Sekcji, przez co posiedzenia te wykazały coraz większą żywotność i przyciągały na swe posiedzenia liczne grono uczestników. Z ważniejszych spraw poruszonych na owych posiedzeniach były: sprawa zawiązania składu hurtowego, któryby dostarczać mógł towarów do istniejących sklepików fabrycznych, dalej sprawa asekuracji cukrów, oraz notowań transakcji cukrowych; również szeroko omawianą była kwestya uregulowania przemysłu cukrowego; dalej poruszono możność zwiększenia konsumpcji cukru, nastę-

pnie sprawę wydawnictw cukrowniczych, sprawę kasy i innych, które to prace wymownie świadczą o żywotności delegacji i konieczności poparcia dalszych jej prac.

Następnie p. przewodniczący otwiera dyskusję na sprawę urządzenia wystawy krajowej; w rezolucyi Sekcja uważa urządzenie wystawy za bardzo pożyteczne i pożądane, terminu zaś jej nie oznacza, ponieważ przemysł cukrowniczy w każdej chwili będzie gotów do uczestniczenia w tej wystawie.

Dalej odczytano sprawozdanie stacji meteorologicznej, z którego dowiadujemy się, że w okresie sprawozdawczym nie zaszły żadne ważniejsze zmiany w stanie stacyj meteorologicznych, nadsyłających spostrzeżenia do stacji centralnej przy Muzeum Przem. i Roln. w Warszawie a nadsyłało je w okresie sprawozdawczym tylko 28 stacji. W dyskusyi zabrał głos p. Rutkowski, zaznaczając, że stacja nie rozwija się należycie, a nadesłany na ręce prezydyma projekt zmian działalności stacji wskazuje pomiędzy innemi, że w ostatnim roku blisko  $\frac{2}{3}$  stacji II rzędu, istniejących przy cukrowniach zaprzestało przysyłać swoje spostrzeżenia, co dowodzi, że działalność stacji osłabła; wreszcie zaproponowano szereg zmian ku jej ożywieniu i w tym celu wybra-



no specjalną komisję, do której weszli pp. Brygiewicz, Karpiński, Machczyński i J. Natanson; komisji tej poruczono dokonać pewnych reform w działalności stacyi.

Wreszcie p. Rutkowski odczytuje referat, p. t. „Położenie naszych cukrowni wobec zmieniających się warunków produkcji,“ w którym na zasadzie zestawienia kosztów fabrykacyjnych cukru w Królestwie Polskiem z cenami cukru dochodzi do wniosku, że projekty znacznego obniżenia cen cukru niemożliwe są do przeprowadzenia u nas, bowiem żadna pozycja z wydatków fabrykacyjnych zmniejszyć się przy obecnym systemie nie daje i że takie obniżenie ceny byłoby wprost zabójcze dla mniejszych cukrowni.

Nad referatem p. Rutkowskiego wywiązała się dyskusja, po której przewodniczący zamyka pierwszy dzień posiedzenia.

W dniu następnym o godzinie 2gęj po południu, przewodniczący otwiera posiedzenie, poczem odczytuje uchwały, powzięte na przedpołudniowym zebraniu w sprawie kasy cukrowników i sprawie głównego składu hurtowego. Uchwały te są następujące: 1) zebrani zalecają przystąpienie do istniejącej kasy wzajemnej pomocy i przyczynności dla osób pracujących na polu technicznym, a to do czasu zatwierdzenia ustawy kasy cukrowników, oraz

2) zebrani pochwalają w zupełności myśl założenia centralnego składu towarów, celem dostarczania tychże do sklepów spożywczych przy cukrowniach i zalecają zwołanie narady delegatów wszystkich sklepów spożywczych.

Następnie zabiera głos p. L. Drecki i odczytuje referat, p. t. „O wpływie cyrkulacji na odbiór ciepłota z powierzchni ogrzewalnej,“ poczem p. Smorawski wygłasza referat, p. t. „O wyrobie paszy z melasu i wysłodzin.“

Wreszcie przystąpiono do wyboru prezydium; powołano na przewodniczącego p. M. Wortmana, na zastępców p. T. Rutkowskiego i L. Rossmanna, na sekretarzy p. W. Brygiewicza i p. F. Godlewskiego. Następnie wygłosił referat p. Stankiewicz o wyparnicach obecnie używanych i o wyparnicy swego pomysłu; po nim zabrał głos p. F. Godlewski, mówiąc o dyfuzji Naudeta; wreszcie po zakomunikowaniu obecnym o utworzeniu się wydziału kotłowego przy Stowarzyszeniu techników oraz po zademonstrowaniu przez p. Galstera wagi automatycznej do buraków, a przez p. Springfelda okazów rafinady kostkowej, otrzymanej na wirówkach według sposobu, patentowanego przez Adanta, przewodniczący zamyka posiedzenie, dziękując obecnym za liczny udział w pracach Sekcyi.

## Wiadomości bieżące.

**Rozporządzenie dotyczące dodawania wody do moszczu.** Austriackie ministerium spraw wewnętrznych zawiadomiło zarządzających laboratoriami do badania środków spożywczych w Wiedniu, Gracu, Pradze i Krakowie, że moszcz do którego wyrobu użyto wody, należy uważać za zafalszowany w tym tylko przypadku, jeżeli sprzedawany jest w handlu z napisem „bez dodania wody“.

**O szkodliwości kw. borowego i boraksu dla organizmu ludzkiego i zwierzęcego.** Cesarski urząd niemiecki zdrowia ogłosił motywy, na zasadzie których zabroniono użycia preparatów borowych do

konserwowania mięsa. Publikacja ta spotyka się z ostrą krytyką w sferach naukowych i walka poglądów co do szkodliwości lub nieszkodliwości preparatów borowych trwa w dalszym ciągu. Rudolf Virchow występuje przeciw teorii szkodliwości; wielu znanych członków Deputacyi naukowej medycznej, między innymi prof. Liebreich, zapatruje się wprost przeciwnie. W kołach zainteresowanych wzbudził żywe zajęcie artykuł prof. dr. Lippmana, zamieszczony w „Chemiker Zeitung“ z d. 24 maja. Lippman wykrył mianowicie względnie dosyć duże ilości kw. borowego w cytrynach i pomarańczach,



a także w niektórych innych owocach południowych.

#### Handel zewnętrzny Austrii w roku 1901.

Według danych departamentu statystycznego ministerstwa handlu aktywa bilansu handlowego w roku 1901 stanowiła 286,9 mil. koron, czyli 25,8 mil. więcej, niż w r. 1900. Nadwyżka wywozu nad dowozem okazała się o 46,1 mil. kor. większą od prowizorycznej liczby, podanej na początku roku w tymczasowym obliczeniu bilansu handlowego. Głównymi przedmiotami wywozu były: drzewo 219,3 (—35) mil. kor., cukier 176,7 (—10) mil. kor., zboża, owoce strączkowe, ryż, mąka i t. d. 148,7 (+9,3) mil. kor., bydło na zabicie i pociągowe 120,5 (+1,2) mil. kor., produkty zwierzęce 161,9 (—5,8) mil. kor., węgiel i koks 109,1 (+13,8) mil. kor.,

skóry i towary skórzane 59,2 (+0,3) mil. kor., szkła i towary szklane 49,2 (—3,5) mil. kor.

**Kongres północnych p. zrodników i lekarzy** odbywał się w Helsingforsie od 7 do 12 lipca r. b. z udziałem uczestników z krajów skandynawskich i Rosyi. W związku z kongresem były urządzone wycieczki geograficzne i geologiczne.

**Indya** przyjęła przedłożenie w sprawie celów wyrównawczych na cukier. Ustanowiono taryfę w wysokości 2 rupii i 3,75 annas na cukier niemiecki, a 3 rupii i 3,75 annas na austriacki.

**Kartel żelaza.** Węgierscy i austriacy fabrykanci porozumieili się co do kartelu żelaznego, który ma się rozpocząć 1-go lipca r. b. a trwać do 1911.

## Ceny bieżące niektórych produktów chemicznych.

Komunikowane redakcyi przez sprzedawców warszawskich.

	Rb. i kop.		Rb. i kop.
Alun	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 26,73		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 13,50	" chem. czysta	" 11,25
" " " (czerw. p.)	" 13,00	Jod,	funt 5,20
" " " (szara piecz.)	" 12,50	Kajnit	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	" pszenny	" 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	12,00
Cyna Banca, Gdańsk	100 kg 119,21	octowy techn. 25%	" 1,75
Cynk Lazy, Sosnowice	" 17,12	" " 30—32%	" 1,85
" Giesche. WH, Sosnowice	" 18,05	" " 50%	" 3,50
" PH	" 17,12	" " 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>Podsiarczyny sodu</b>	pud 2,85
salicylowy tech.	1 kg 1,50	Pokost kreozotowy	" 4,25
siarczany 66°Be	100 f. 2,30	Potaż kazański	" 2,20
solny 20—22° B <sup>e</sup>	" 1,80	" melasowy 80—82%	" 2,50
szczawiowy	pud 6,50	Potaż gryzący oczysz. w lask.	" 30,00
<b>Łój wołowy australijski</b>	" 6,60	" płynny	" 4,00
" barani austr. „3 korony“	" 6,75	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	54,58	Siarczan amonu, 20% N	100 f. 6,70
" w blokach australijska „Wal-		" cynku	pud 4,50
laroo,“ 100 kg Gdańsk	54,58	" 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	—	<b>Soda</b> 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>	3,00	" kaustyczna 76% w bębnach	
" " ch. cz.	3,75	20 pud.	pud 2,80
" wapnia czarny 60—63%	pud 1,00	<b>Sól anilinowa</b>	" 9,00
" " szary 80—82%	" 1,75	Spirytus drzewny 90%	" 10,75
<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>	" 7,00	Syrop kartoflany	pud 2,65
" " Ceylon I	" 6,30	Szkoło wodne 36° B	" 0,75
" " Ceylon II	" 6,40	" " 40° B	" 0,85
" konopny	" 5,50	" " 60° B	" 0,95
" lniany	" 6,40	" " w proszku	" 1,00
" mineralny N 1 Szybajewa	" 1,25	<b>Tanina</b>	" 20,60
" " N 2	" 1,20	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
" ryecynowy tech.	" 6,25	" garbarski	" 4,25
" " medyczny	" —	<b>Węglan amonu</b>	" 9,30
" rzepakowy surowy	" 6,20	" magnezu	" 8,50
" " rafinowany	" 6,60	<b>Węglík 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:** Przyczynek do znajomości kwasu arsenawego, p. dr. J. Zawidzkiego.— Albert Hesse. O tworzeniu się zapachu jaśminu, p. dr. J. Czajkowski.— Produkcya i zastosowanie wanadu, p. J. Goldberga.— Dział patentowy.— Kronika chemiczna.— Sekcya cukrownicza.— Wiadomości bieżące.— Ceny bieżące niektórych produktów chemicznych.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Дозволено Цензурою. Варшава, 1 Юля 1902 г

Warszawskie Akc. T-wo Artystyczno-Wydawnicze

