

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 32.

6 sierpnia (24 lipca) 1902 r.

Rok II

Czterokarbonylek niklu, Ni(CO)_4 ,

jego historia, dynamika chemiczna oraz zastosowanie techniczne.

Przez dr. Jana Zawidzkiego.

Czterokarbonylek niklu należy do tych względnie nielicznych związków chemicznych, których odkrycie zarówno jak i dokładne poznanie zawdzięczamy przeważnie technice.

Odkrycia tego dokonał w r. 1890 Ludwik Mond ¹⁾, znany przemysłowiec angielski ²⁾, poszukując sposobu otrzymywania chlorku bielącego, jako produktu ubocznego fabrykacji sody sposobem Solvaya ³⁾.

Jak wiadomo, proces Solvaya polega na traktowaniu dwutlenkiem węgla roztworów soli kuchennej, nasyconych amoniakiem, skutkiem czego otrzymuje się w osadzie kwaśny węglan sodu, w roztworze zaś pozostaje chlorek amonu. W zwykłym biegu fabrykacji roztwór salmiaku destyluje się z wapnem celem wydzielenia zeń amoniaku do ponownego cyklu fabrykacji. Jako bezużyteczny odpadek pozostaje jednak chlorek wapnia, z którego próbowano na różne sposoby regenerować chlor.

¹⁾ Patrz: Mond, Langer, Quincke. Journ. Chem. Soc. 57, 749 [1890]; Mond, Nasini. Ztschr. f. physik. Chem. 8, 150 [1891]; Atti di Reud. Accad. Lincei Roma 7, 411 [1891]. ²⁾ Mond jest założycielem towarzystwa „Brunner, Mond and Co“, jednego z największych w Europie, produkujących sodę sposobem Solvaya. Zakłady tego towarzystwa położone w Winnington, a powstałe w r. 1875 wytwarzały początkowo zaledwie 2500 ton sody, lecz pod umiejętnym kierownictwem swych światłych właścicieli rozwinęły się niebawem tak olbrzymio, że już w r. 1892 roczna ich produkcja wynosiła przeszło 169 000 ton samej sody, nie licząc mnóstwa innych przetworów chemicznych. ³⁾ Patrz: Mond. Revue générale de Chimie pure et applique, 1900, 2, 121; Chemiker Zeitung 1895, 2126; Ztschr. f. Elektrochem. 1896, 459 i t. d.



Mond zamierzył cel ten osiągnąć prościej, rozkładając bezpośrednio chlorek amonu na jego części składowe. Postępowanie swe oparł on na własności tej soli dysocjowania podczas destylacji na amoniak oraz kwas solny. Przepuszczając parę salmiaku nad tlenkami metalicznymi, zamierzał otrzymać on amoniak, zmieszany z parą wodną, obok odpowiednich chlorków metalicznych, które, ogrzewane następnie w strumieniu powietrza, powinny były regenerować chlor, zamieniając się z powrotem na tlenki. Rzeczywistość przewidywania te w zupełności stwierdziła, albowiem, za wyjątkiem alkaliów oraz ziem alkalicznych, większość tlenków metalicznych istotnie zachowywała się w sposób powyższy. Najdogodniejszymi okazały się przytem w użyciu tlenek niklu oraz mieszanina tlenku magnezu z chlorkiem potasu, którą to ostatnią ze względu na jej taniość zastosowano w produkcji fabrycznej.

Techniczne przeprowadzenie i wydoskonalenie tego prostego procesu natrafiło w praktyce na nieprzewidziane trudności, spowodowane właściwością par salmiaku nie tylko redukowania tlenków metalicznych, lecz również nagryzania samych metali. Trudności te pokonano szczęśliwie w ten sposób, że dla zamiany salmiaku na parę użyto aparatów żelaznych, wyłożonych wewnątrz szkłem, zaś wentyle, regulujące na zmianę dostęp par salmiaku oraz gorącego powietrza, zbudowano z niklu, na który to metal pary salmiaku nie okazywały widocznego działania.

W laboratorium owe wentyle funkcjonowały doskonale, natomiast podczas prób, dokonywanych w fabryce, pokrywały się niebawem czarną skorupą, zawierającą węgiel, skutkiem czego przestawały szczelnie domykać. Pochodzenie węgla w tej skorupie wydawało się dość zagadkowym w obec tego, że pomiędzy postępowaniem laboratoryjnym a fabrycznym zachodziła ta tylko różnica, iż w pierwszym przypadku wycieśniano amoniak z odnośnych aparatów przepuszczaniem czystego dwutlenku węgla, natomiast podczas prób technicznych używano w tym celu dwutlenku węgla, zawierającego minimalną domieszkę tlenku węgla.

Okoliczność ta podsunęła Mondowi myśl szczegółowego zbadania zachowania się niklu względem tlenku węgla.

Doświadczenia, prowadzone w tym kierunku wspólnie z dr. Langerem, wykazały też niebawem, że w temperaturze umiarkowanej nikiel istotnie pochłania węgiel z jego tlenku, zamieniając ten ostatni na dwutlenek. Mond wyobrażał sobie mechanizm tej reakcji w ten sposób, że pierwotnie nikiel przyłącza cząsteczki tlenku węgla, tworząc z nimi nietrwały związek chemiczny, a dopiero ten ostatni rozpadając się wydziela węgiel oraz jego dwutlenek. Wychodząc z tego punktu widzenia, zaczęto poszukiwać owego związku przejściowego, lecz nadaremnie. Wreszcie przypadkowo spostrzeżono, że nikiel ułatwiał się



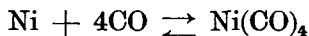
w strumieniu zlekką ogrzanego tlenku węgla. Spostrzeżenie to było decydującem, bowiem, zmieniając na różne sposoby metodę postępowania, wydzielono ostatecznie substancję lotną, zawierającą na jeden atom niklu cztery cząsteczki tlenku węgla.

Substancja ta przedstawia się zwykłej temperaturze pod postacią bezbarwnej cieczy, wracej w 45°, a krzepnącej w —25°. Para tej cieczy, ogrzana do temperatury stu kilkudziesięciu stopni, rozkładała się całkowicie na tlenek węgla oraz nikiel, osadzający się na ściankach naczyń pod postacią metalicznego lustra.

Do współki z Nasinim Mond zbadał bardzo szczegółowo zachowanie się chemiczne, a szczególnie własności fizyczne tego związku, nazwanego czterokarbonylnikiem niklu. W trakcie tych badań zauważył on między innemi, że rozkład czterokarbonylniku niklu odbywa się nie tylko w wysokich temperaturach, lecz częściowo zachodzi nawet w temperaturze, leżącej poniżej jego punktu wrzenia. Okoliczność ta naprowadziła Ostwalda na myśl, że w danym przypadku mamy do czynienia z reakcją odwracalną, to jest z reakcją, przebiegającą w pewnych granicach temperatury w obu kierunkach. Odrębne doświadczenie, wykonane w sposób następujący, jeszcze bardziej go w tem mniemaniu utwierdziło. Jeżeli w szklanej rurce, zatopionej z obu końców, a zawierającej mieszaninę tlenku węgla z czterokarbonylnikiem niklu, wywołamy przez lekkie miejscowe ogrzanie słaby nalot metalicznego niklu, to, pozostawiając tę rurkę w temperaturze pokojowej, zauważymy po pewnym czasie zniknięcie owego nalotu, podczas gdy w rurkach, zawierających sam czterokarbonylnik niklu, nalot ów słabnie, lecz nie znika.

Ilościowym zbadaniem tych zjawisk zajął się z inicjatywy Ostwalda dr. Mittasch ¹⁾, a wyniki jego poszukiwań przedstawiają się jak następuje:

W umiarkowanej temperaturze wytwarzają się pomiędzy nikiem, czterokarbonylnikiem niklu a tlenkiem węgla stany równowagi chemicznej, wyrażające się równaniem stechiometrycznem:



Według prawa działania mas ²⁾, koncentracje tych substancyj powinny w stałej temperaturze i pod stałym ciśnieniem czynić zadość warunkowi wyrażonemu równaniem:

$$\frac{[\text{stężenie CO}]^4}{[\text{stężenie Ni}(\text{CO})_4]} = \text{stałej} = K$$

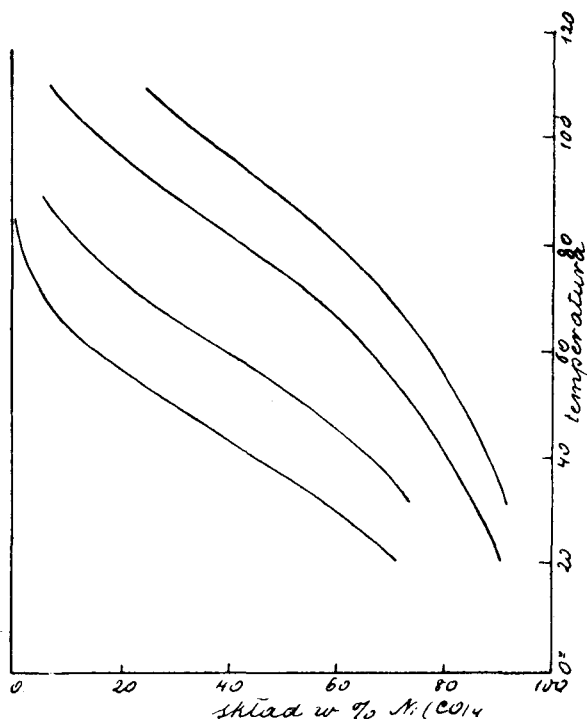
¹⁾ A. Mittasch. Ueber die chemische Dynamik des Nickelkohlenoxyds; Ztschr. f. physikal. Chem. 40, 1—83 [1902]. ²⁾ Patrz: Mutermilch. Powinowactwo chemiczne, Chem. Polski t. II, 361.



lub, co na toż samo wychodzi, równaniem:

$$\frac{[\text{prężność CO}]^4}{[\text{prężność Ni(CO)}_4]} = \text{stałej} = K \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

Zgodność tego wyvodu teoretycznego z istotnym stanem rzeczy



rys. 1.

stwierdziły pomiary Mittascha tylko w stosunku do ściśle tych samych prób niklu metalicznego. Okazało się bowiem, że natura a raczej sposób przygotowania niklu, użytego do doświadczeń, wywierała znaczny wpływ na wielkość stałej równowagi, jak to widać z załączonego rysunku, przedstawiającego zależność składu mieszaniny gazowej od temperatury w obecności różnych odmian niklu (blachy walcowanej, blachy pokrywanej elektrolitycznie, proszku otrzymanego przez redukcję tlenku i t. d.

Z tego należy wnioskować, że w równaniu (I) pominięto niesłusznie prężność pary niklu i że właściwie powinno ono brzmieć:

$$\frac{[\text{prężn. Ni}] [\text{prężn. CO}]^4}{[\text{prężn. Ni(CO)}_4]} = \text{stałej}$$

Jak wiadomo ¹⁾, pomiędzy ciepłem reakcyj, a wpływem temperatury na ich stałą równowagi chemicznej zachodzi związek ilościowy, wyrażający się równaniem:

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

Słuszność tego równania nie ulega żadnej wątpliwości, gdyż stwierdzono je licznymi danymi doświadczalnymi. W zastosowaniu

¹⁾ Patrz: Mutermilch. Powinowactwo chemiczne, Chem. Polski. t. II, 361.



jednak do czterokarbonylku niklu prowadzi ono do tej niekonsekwencji, że ciepło reakcji, oznaczone drogą bezpośrednią na 43,3 cal., wylicza się ze zmian stałej równowagi wraz z temperaturą na 23 do 32 cal. Natomiast wpływ ciśnienia na równowagę okazał się ściśle zgodnym z wymaganiami teorii.

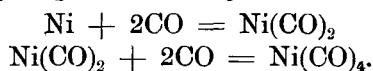
Co się tyczy szybkości rozkładu oraz powstawania czterokarbonylku niklu, to, według praw cynetyki chemicznej, należało oczekiwać, że pierwsza z tych reakcyj będzie przebiegała proporcjonalnie do koncentracji nierozłożonego czterokarbonylku

$$v = K_1 C_1$$

natomiast reakcja powstawania powinna była przebiegać proporcjonalnie do czwartej potęgi stężenia tlenku węgla:

$$v_2 = K_2 C_2^4$$

W rzeczywistości jednak szybkość tej ostatniej reakcji okazała się proporcjonalną do drugiej potęgi koncentracji tlenku węgla, co autor stara się wytłumaczyć przypuszczeniem, jakoby dany proces przebiegał w dwóch następujących po sobie stadiach:



Kończąc na tem przegląd pracy Mittascha, powrócimy raz jeszcze do badań Monda.

Zajmując się czterokarbonylkiem niklu, Mond początkowo ani przypuszczał, by związek ten, otrzymywany w laboratorium drogą mozolnych manipulacyj, mógł kiedykolwiek mieć wybitniejsze znaczenie w przemyśle. Z czasem poznał on jednak sposoby otrzymywania tego związku na wielką skalę, a wówczas przyszła mu też myśl zastosowania go w celu technicznego otrzymywania czystego niklu wprost z jego rud. Przekonawszy się, że inne metale nie dają z tlenkiem węgla lotnych połączeń, opracował on odnośny sposób postępowania i opatentował go jeszcze pod koniec roku 1890. Za tym pierwszym zasadniczym patentem poszły niebawem inne w liczbie około siedemdziesięciu, dotyczące drobniejszych zmian i ulepszeń samego procesu oraz konstrukcji aparatów.

Na zasadzie tych patentów proces otrzymywania niklu z jego rud przedstawia się w ogólnych zarysach w sposób następujący:

Materyału surowego dostarczają rudy kanadyjskie, zawierające od 2 do 6% niklu, mniej więcej tyleż miedzi oraz znaczne ilości żelaza i to w postaci siarczków oraz arsenków. Ruda ta poddaje się na miejscu prażeniu, w celu zamiany siarczków na odpowiednie tlenki. Następnie przetapiają ją na surowiec, podczas której to manipulacji większość tlenku żelazowego łączy się z krzemionką i zostaje wydzieloną

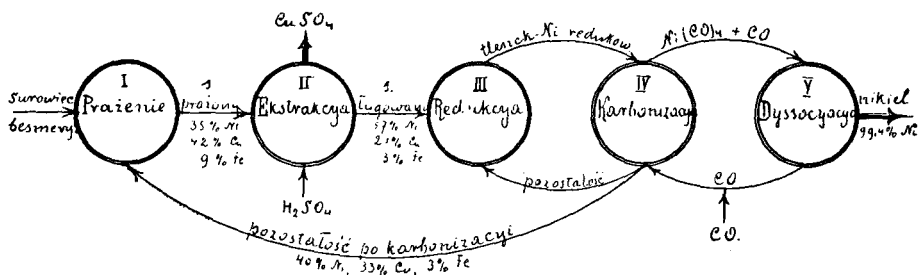


w postaci żużla. Surowiec ten zawiera od 15 do 20% niklu oraz mniej więcej tyleż miedzi. Celem podniesienia zawartości niklu poddają go jeszcze besemeryzowaniu. Tak przygotowany zawiera on w przecięciu 35% Ni, 42% Cu oraz 2% Fe.

Ten to surowiec besemeryzowany rozdrabnia się, wypraża ponownie dla usunięcia resztek siarki, przemywa, a wreszcie traktuje na gorąco kwasem siarczanym, który rozpuszcza mniej więcej $\frac{2}{3}$ części miedzi oraz do 2% niklu. Roztwór przerabia się na siarczan miedzi, idący na sprzedaż, zaś pozostałość stała, zawierająca obecnie od 45 do 60% niklu, suszy się, redukuje zapomocą gazu wodnego i poddaje działaniu tlenku węgla w temperaturze 50°. Te dwie ostatnie manipulacje, t. j. redukowanie i karbonizacja, powtarzają się naprzemian, póki nie wyciągnie się tą drogą $\frac{2}{3}$ niklu zawartego w surowcu. Wówczas dalsze ekstrahowanie przebiega tak wolno, że korzystniejszym przedstawia się poddanie reszty surowca ponownemu prażeniu, ługowaniu i t. d.

Czterokarbonyl niklu, powstały w karbonizatorach, przechodzi do aparatów dysocjacyjnych, utrzymywanych stale w temperaturze 200°, w których nikiel osadza się w postaci drobnego proszku, zaś wydzielony tlenek węgla wraca z powrotem do karbonizatorów.

Całokształt oraz kolejne następstwo tych operacji uwiadcza najlepiej schemat przedstawiony na rysunku 2.



rys. 2.

Nie mając zamiaru podawać szczegółów konstrukcji stosowanych aparatów, zarówno jak i ogólnego urządzenia fabrycznego, co by nas zadaleko poprowadziło, zaznaczę tylko, iż zapomocą opisanej metody postępowania Mond wydobywa przeszło 80% niklu zawartego w materiale surowym, a otrzymany przezeń metal jest niezwyklej czystości, jak to wskazują załączone wyniki rozbiórów chemicznych:

	I	II
niklu	99,82%	99,43%
żelaza i glinu	0,10	0,43
siarki	0,07	0,10
węgla	0,07	0,09
części nierozpuszczalnych	—	0,07



Próbna instalacja założona przez samego Monda w Smithwick produkowała rocznie do 80 ton niklu. W roku zeszłym jednak zawiązało się towarzystwo pod firmą „Mond Nickel Company“ z kapitałem akcyjnym, wynoszącym 6 milionów rubli, które nabyło odnośne patenty Monda i zamierza prowadzić produkcję niklu na wielką skalę. Towarzystwo to posiada własne kopalnie rudy w Kanadzie (w okręgu Sudbury), w których takowe przerabia się odrazu na surowiec besemeryzowany z zawartością 40% Ni oraz 40% Cu. Właściwa fabryka znajduje się w Clydock w Walii i jest obliczona na roczną produkcję wynoszącą od 1000 do 1500 ton niklu oraz 4 do 6000 ton siarczanu miedzi.

O najnowszych badaniach nad wpływem światła na niektóre związki organiczne.

Przez Jana Kazaka.

Światło w szerokim tego słowa znaczeniu, to jest rozszerzone poza widzialne części widma, może wywoływać rozmaite skutki w związkach chemicznych. Może ono sprawiać zmiany w układzie atomów w cząsteczce albo we wzajemnem przyciąganiu się cząsteczek, wreszcie może też powodować rozbitcie się cząsteczek na części i tworzenie się z nich nowych związków.

Pierwsze dwa rodzaje zmian charakteryzujemy jako fizyczne działanie światła, albowiem w tych razach światło nie wywołuje istotnych zmian w składzie chemicznym cząsteczek. Natomiast zmiany ostatniego rodzaju uważamy za chemiczne działanie światła w ścisłym tego słowa znaczeniu.

Fizyczne działanie światła.

Objawia się ono w dwóch kierunkach: najpierw w zmianie układu atomów w cząsteczce, uwidoczniając się najbardziej na szeregu pewnych kwasów, które pod wpływem światła przechodzą w stereoizomeryczne odmiany, jak to dowiodły badania Liebermana i Wislicenusa. Przykładem tego jest zamiana

kwasu maleinowego $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$ na kwas fumarowy o wzorze $\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \parallel \\ \text{HO}_2\text{C}-\text{C}-\text{H} \end{array}$

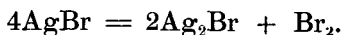
Drugi kierunek fizycznego działania światła objawia się w tak zwanej fotopolimeryzacji, która polega na tem, że cząsteczki wchodzą w bliższy stosunek względem siebie, z równoczesnem wydzielaniem się pewnej ilości ciepła. Do pierwiastków, ulegających fotopolimeryzacji należy np. fosfor, który pod wpływem światła przechodzi w odmianę, zwaną fosforem czerwonym, dalej selen, zmieniający stan skupienia bezpostaciowy na krystaliczny. Z innych związków przytoczyć możemy np. zamianę pod wpływem światła żółtego jodku rtęciowego na czerwony, kondensację aldehydów na paraldehydy i t. p. Zasadnicza różnica między obu kierunkami fizycznego działania światła polega na tem, że związki spolimeryzowane wracają przez ogrzanie napowrót do pierwotnego stanu, przyczem niejednokrotnie występuje zjawisko fosforescencji albo fluorescencji.



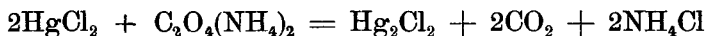
Chemiczne działanie światła.

Objawiać się ono może albo w rozkładzie pewnych związków, albo w tworzeniu nowych.

Przykładami pierwszego rodzaju są: rozkład kwasu azotowego pod wpływem światła na tlen i kwas podazotawy, według wzoru $\text{HNO}_3 = \text{HNO} + \text{O}_2$, jak i również rozkład haloidowych soli srebrnych, np. bromku srebra, AgBr , na brom i podbromek srebra Ag_2Br :

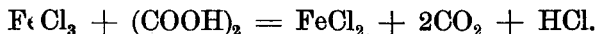


Typowym zaś przykładem tworzenia się nowych związków chemicznych pod wpływem energii promieni świetlnych jest synteza chlorowodoru z chloru i wodoru. Tu możemy również wymienić jeszcze następujące przemiany: roztwór chlorku rtęciowego i szczawianu amonowego wydziela tylko pod wpływem światła bezwodnik węglowy i biały osad chlorku rtęciowego według wzoru:



a reakcja jest tak czuła, że może służyć do mierzenia natężenia światła.

Chlorek żelazowy w roztworze w obecności kwasu szczawiowego doznaje pod wpływem światła redukcji na chlorek żelazowy z równoczesnem wywiązaniem się bezwodnika węglowego:



Podobnie szczawian żelazowy redukuje się pod wpływem światła na żelazawy, a sole uranowe zachowują się analogicznie do żelazowych.

Ciamician i Silber zajęli się bliżej reakcjami, zachodzącymi w związkach organicznych pod wpływem promieni świetlnych. W badaniach swoich ¹⁾ ograniczyli się jedynie do obserwowania wpływu promieni słonecznych na pewne związki organiczne, a w tym celu roztwory ich wystawiali w rurkach, albo kolbkach zatopionych na działanie promieni słonecznych przez przeciąg kilku miesięcy letnich i jesiennych.

Badania rozpoczęto od reakcji, jakie zachodzą pod wpływem insolacji między chinonem a alkoholami. Otóż, zgodnie z ich przypuszczeniami, okazało się, że chinon, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, utlenia alkohole. Zachowanie się takie jest szczególnie ważne ze względu na alkohole wielowodorotlenowe, które chinon utlenia na odpowiednie sacharozy, pokrewne albo identyczne z otrzymanymi inną metodą przez Emila Fiszera. Poszczególne rezultaty tych doświadczeń są następujące.

Chinon i alkohole.

Z alkoholi jednowodorotlenowych pierwszorzędowych *alkohol etylowy* utleniał się na odpowiedni aldehyd, a chinon redukował się na hydrochinon. Roztwór chinonu w rozcieńczonym wodą alkoholu, już po kilku dniach insolacji, przybrał zabarwienie brunatne. Reakcja zachodziła według wzoru: $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_5(\text{OH}) = \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{CH}_3\text{CHO}$. Również alkohol drugorzędowy propylowy ulegał łatwo analogicznej przemianie na aceton, według wzoru:

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 34, str. 1530 oraz str. 2040 [1901].



$C_6H_4O_2 + CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3 = C_6H_4(OH)_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$. Natomiast reakcja z alkoholem butylowym trzeciorzędowym, $(CH_3)_3COH$, czyli trójmetylokarbinolem przebiegała znacznie wolniej i częściowo z odmiennym rezultatem. Roztwór czerniał po wystawieniu na światło, lecz kryształy chinonu zamieniły się tylko częściowo na hydrochinon, częściowo zaś przechodziły w pośredni produkt redukcji, to jest w chinohydron $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$. Jakiej zmiany uległ trójmetylokarbinol, tego jeszcze nie zdołano zbadać.

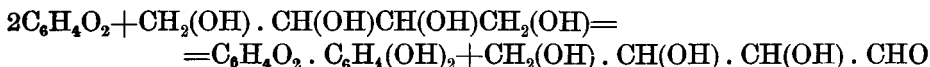
Glicerynę, $C_3H_5(OH)_3$ utleniał chinon na odpowiednią tryozę, to jest glicerozę, która już na zimno redukowała roztwór Frehlinga. Działanie chinonu odbywało się więc w myśl wzoru:



Pływające po powierzchni rozcieńczonej wodą gliceryny kryształy chinonu w krótkim stosunkowo czasie czerniały, a chinon zamieniał się przeważnie na chinohydron. Już tutaj, jako też w następnych doświadczeniach, reakcja nie zupełnie całkowicie przebiegała według powyższego wzoru, albowiem zależnie od czasu trwania insolacji wydzielal się bezwodnik węglowy, a część produktu ulegała daleko idącej przemianie, wytwarzając czarną masę zwęgloną.

Odfiltrowany od tej masy zwęglonej i reszty chinohydronu płyn wytrawiano kilkakrotnie eterem, a po dodaniu węgla zwierzęcego zagęszczano w próżni i strącano następnie zeń glicerozę pod postacią glicerozazonu zapomocą octanu fenylhydrazyny. Żółte kryształy glicerozazonu, $C_{15}H_{16}N_4O$, posiadały p. t. 136—137°, podczas kiedy glicerozazon—otrzymany przez E. Fiszerę i Tafla przez utlenienie gliceryny zapomocą kwasu azotowego, a z jeszcze lepszym skutkiem zapomocą bromu w roztworze alkalicznym i przez strącenie octanem fenylhydrazyny, posiadał niższy punkt topliwości mianowicie 131° C. Zachodzi też pewna choć nieznaczna różnica w składzie procentowym węgla wodoru i azotu. Glicerozazon Fiszera zawiera: C—67,16, H—5,97, N—20,89%, Ciamiciana zaś: C—67,43, H—6,33, N—21,05%. Z innych własności wynika, że, gliceroza, otrzymana drogą działania światła, składa się tylko z dwuoksyacetonu, podczas gdy gliceroza, otrzymana przez Fiszerę, zawierała obok tego jeszcze i aldehyd glicerynowy, jest więc mieszaniną aldo i keto-tryozy.

Erytryt, $C_4H_6(OH)_4$, w powyższych warunkach utleniał się na erytrozę, chinon zaś redukował się na chinohydron, jak to wskazuje równanie:



Zawieszony w roztworze wodnym chinon czerniał, podczas gdy płyn przybrał zabarwienie brunatne. Oznaczony przez Ciamiciana punkt topliwości ozazonu erytrozy, $C_{16}H_{18}N_4O_2$, wynosił 166—168°, zgadzał się więc z p. t. ozazonu, jaki otrzymali E. Fiszer i Tafel przez utlenienie erytrytu kwasem azotowym, jak i również z ozazonem, otrzymanym przez Fiszerę i Landsteinerja zapomocą kondensacji aldehydu glikolowego, $CHO \cdot CH_2(OH)$, pod działaniem wodorotlenku sodowego. Ciamician i Silber otrzymali z i-erytrytu r-erytrozę, co również stwierdzili Wohl i Ruff¹⁾. Ten ostatni bowiem otrzymał z d-erytrozy przez redukcję zapomocą amalgamatu sodowego i-erytryt.

¹⁾ Berichte. 32, 3099 (1900).



Dalej z mannitu prawoskrętnego, $C_6H_8(OH)_6$, otrzymano przez utlenienie zapomocą chinonu prawoskrętną mannozę według wzoru:

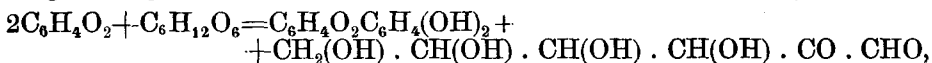


Hydrazon mannozy, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, posiadał p. t. 192° , podczas kiedy hydrazony, jakie otrzymali E. Fiszer i Tafel przez utlenienie d-mannitu zapomocą kwasu azotowego, topiły się w $188-200^\circ$, a to zależnie od stanu ich czystości.

Dulcyt, $C_6H_8(OH)_6$, pod działaniem chinonu utleniał się bardzo powoli na odpowiednią heksozę. Ozazon tej heksozy $C_{18}H_{22}N_4O_4$ posiadał p. t. 207° i był identyczny z fenyldulcytozazonem, otrzymanym przez Fiszer i Tafla drogą utleniania dulcytu zapomocą bromu w roztworze alkalicznym.

Chinon i glukozy.

Bardzo ciekawe i interesujące były reakcje, jakie zachodziły pod działaniem promieni świetlnych między chinonem i glukozy. Glukozy utleniały się na glukozony, będące równocześnie aldehydami i ketonami, według równania:



roztwory, odfiltrowane i dostatecznie zagęszczone w próżni dawały już na zimno osady nierozpuszczalne z octanem fenylohydrazyny. Tymczasem wiemy, że same glukozy tylko na gorąco dają z fenylohydrazyną osady nierozpuszczalne.

Cicmician i Silber próbowali również, czy pod wpływem światła z hydrochinonu i aldehydu nie da się otrzymać naodwrot chinonu i alkoholu, lecz nie doszli do żadnego dodatniego rezultatu.

Inne chinony.

Z innych chinonów autorowie badali utleniające pod wpływem światła działanie tymochinonu, $C_6H_2(CH_3)(C_6H_7)O_2$, ifenantrochinonu $\begin{array}{c} C_6H_4CO \\ | \\ C_6H_4CO \end{array}$. Tymochinon utleniał alkohol na aldehyd, sam przechodząc w hydrotymochinon $C_6H_2(CH_3)(C_6H_7)(OH)_2$, który posiadał punkt topliwości 143° , a więc odmienny od tego, jaki podaje Carstanjen (189^o)¹⁾. Fenantrochinonem zaś utleniano mannit; reakcja jednak była zbyt powolną, zdaje się, skutkiem stosunkowo zbyt nieznacznej rozpuszczalności tego związku w wodzie.

Chinon i inne związki organiczne.

Chinon nie tylko pod wpływem alkoholi redukuje się, skoro zostanie wystawiony na działanie promieni świetlnych, lecz reakcja ta zachodzi również pod wpływem prawie wszystkich związków organicznych, naturalnie ze zmienną łatwością. Bliższe badania robiono w tym względzie z oksykwasami tłuszczowymi, jak z kwasem mlecznym, jabłkowym i winnym, w mniemaniu, że reakcja doprowadzi do odpowiednich kwasów ketonowych. Tak się jednak nie stało; zauważono jedynie wywiązywanie się bezwodnika węglowego.

¹⁾ Beilstein. 3 wyd., tom II, str. 971.



Z kwasów zaś tłuszczowych chinon utleniał jedynie szybko kwas mrówkowy do CO_2 ; gdy tymczasem na kwas octowy i propionowy działał bardzo słabo.

Badano też zachowanie się węglowodorów. Z węglowodorów aromatycznych benzol utleniał się, lecz bardzo powoli, szybko natomiast ulegały działaniu węglowodory tłuszczowe, szczególnie heksan, a także oktan. Jeżeli bowiem do roztworu chinonu w benzolu dodano heksanu albo oktanu, to już w krótkim stosunkowo czasie wydzielala się na ścianach naczynia czarna masa. Jakie produkty powstawały w tych reakcyach, nie zdołano jednak dotychczas zbadać.

(dok. nast.)

J. EGLI.

Elektrolityczne otrzymywanie miedzi ¹⁾.

Próby elektrolitycznego otrzymywania miedzi wprost z rudy datują się od dawna, ale w przeciwieństwie do metod rafinowania miedzi zapomocą elektrolizy nie przyniosły dotąd zadawalających rezultatów.

Najprostszym jest sposób Marchesea z r. 1882 (pat. niem. 22429), polegający na jednoczesnem rozpuszczaniu i osadzaniu miedzi; kamień miedziany (siarczek miedzi), odlany w płyty, służy za anodę, katodę stanowi płyta czystej miedzi, elektrolit—kwas siarczany. Podczas elektrolizy rozpuszcza się miedź z anody i osadza na katodzie. Sposób w zasadzie prosty trafia jednakże w praktyce na komplikacje, wynikające z tego, że po rozpuszczeniu części miedzi pozostała siarka stanowi izolator i uniemożliwia dostęp prądu.

Następne metody, ogłoszone w patentach Siemens'a i Halskego, Höpfnera, wreszcie w amerykańskim patencie Bodyego, rozdzielają obie czynności: rozpuszczanie rudy i elektrolizę otrzymanego roztworu; pierwsza odbywa się zwykłą drogą chemiczną. Rozczynnikiem w sposobie Siemens'a i Halskego jest roztwór siarczynu żelazowego, który następnie podczas elektrolizy zostaje regenerowany; u Höpfnera roztwór stanowi roztwór chlorku miedziowego, który, rozpuszczając miedź, przeistacza się w chlorek miedziawy; ponieważ dana ilość elektryczności—na zasadzie prawa Faradaya, wydzieli z roztworu chlorku miedziowego dwa razy większą ilość miedzi, niż z roztworu miedziowego, sposób Höpfnera pozwala na otrzymanie podwójnej wydajności prądu. Niedogodność obu metod wynika z konieczności stosowania przepon (diafragm) podczas elektrolizy.

Patenty Stolpa i Borchersa zbliżone są do sposobu Marchesea. Ługowanie rudy odbywa się zapomocą prądu elektrycznego. Stół prowadzi ługowanie i wydzielanie miedzi w osobnych naczyniach. Ługowanie odbywa się zapomocą roztworu soli (wody morskiej); wydzielający się u anody chlor rozpuszcza miedź. Borchers prowadzi ługowanie i osadzanie chloru jednocześnie;

¹⁾ J. Egli. Zeitschr. anorg. Chem. 30, 18—85 (1902).

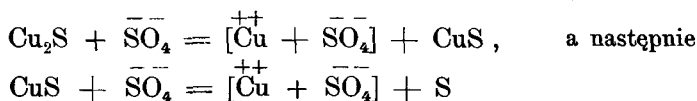


zamiast odlewanych płyt Marchesea używa on okratowanych koszyków, wypełnionych rudą. Obaj, zarówno Stolp jak i Borchers, elektrolizują przez przepo-
nę; u obu pozostaje szlam, przeważnie składający się z siarki, który należy
usuwać mechanicznie.

Zagadnienie, zaznaczone we wstępie, podjął na nowo Egli w laborato-
ryum Lorenza w Zurychu. Systematyczny szereg doświadczeń, wykonanych
przez niego, posunął kwestyę o znaczny krok naprzód. Doświadczenia z na-
tury rzeczy dzielą się na dwie części: ługowanie elektrolityczne rudy i osadza-
nie miedzi z otrzymanego roztworu.

Ługowanie rudy. Do doświadczeń używano siarczku miedziawego Cu_2S ,
otrzymanego syntetycznie przez stopienie odpowiednich ilości siarki i miedzi.
Jako elektrolitu używano: 1) kwasu siarkowego, cięż. wł. 1,225, który posiada
największe przewodnictwo; 2) ługu sodowego $4\frac{1}{2}$ -normalnego, 3) 5-normalnego
kwasu solnego. Ruda (siarczek miedziawy) znajdowała się w zlewce, posiada-
jącej kształt fajki, albo w koszyku porcelanowym.

Jak powyżej zaznaczono, główną trudność w elektrolitycznem ługowaniu
rudy stanowi szlam, pozostający po rozpuszczeniu części miedzi. Szlam ten
składa się przeważnie z siarki i w znacznej ilości z siarczku miedziowego CuS .
Przebieg elektrolizy w kwasie siarczanym np. jest więc następujący:

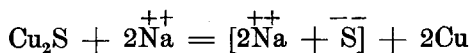


Siarczek miedzi służy tu za anodę.

Widocznem jest, że ulepszenie sposobu ługowania dążyć winno ku usu-
nięciu szlamu siarkowego, spowodowującego izolację, a wskutek tego znaczne
wahania napięcia, w fabrykacji zupełnie niepożądane. Dalsze doświadczenia
Eglego mają więc na celu wypróbowanie środków chemicznych, mogących to
uskutecznić.

Popierwsze sam kwas siarkowy, używany jako elektrolit, może wywierać
powyższe działanie: mianowicie jony SO_4^{--} , wyładowując się u anody, mogą czę-
ściowo utleniać siarkę, wytwarzając dwutlenek siarki. Ale reakcja ta zachodzi
w bardzo nieznacznym stopniu.

Jako drugi rozpuszczalnik dla siarki nasuwa się ług sodowy. W istocie,
jak to wykazał Bernfeld, przez użycie siarczku, jako katody w ługu, rozpuszcza
się siarka, a metal pozostaje w postaci szlamu. Sposób ten jest wprost więc
odwróceniem poprzedniego: zamiast ługować miedź, ługujemy siarkę:

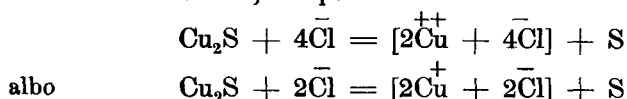


Pozostałą miedź można następnie ługować kwasem siarczanym, jak poprzednio.
Jakkolwiek sposób ten nie natrafia na trudności, powstające z izolacji i wy-
wołujące wahania napięcia, jest on jednak nieekonomicznym ze względu na
większy wydatek prądu w porównaniu z bezpośredniem ługowaniem miedzi;
oprócz ilości elektryczności, potrzebnej do rozpuszczenia miedzi, zużywamy
jeszcze nadmiar takowej w celu rozpuszczenia siarki. Nadmiar ten wyno-
si 50%.

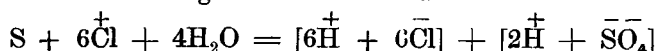
Trzecia serya prób dotyczy zachowania się siarczku miedzi podczas elek-
trolizy w kwasie solnym; siarczek jest tu anodą. Kwas solny słabo działa na



siarczek miedziawy; podczas elektrolizy powstaje jednakże chlor, który utlenia zarówno miedź, jako też i siarkę. Działanie jonów chloru na siarczek miedziawy zachodzić może w dwojaki sposób:



W pierwszym przypadku powstaje sól miedziowa (jony Cu^{++}), w drugim zaś—sól miedziawa (jony Cu^+). Oczywiście drugi sposób działania jest zyskowniejszy, gdyż wymaga połowy nakładu elektryczności. Doświadczenia wykazały, że obie reakcje zachodzą równocześnie i mniej więcej w równej mierze. W miarę rozpuszczania miedzi ulega utlenianiu siarka:



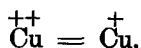
Wskutek tego napięcie jest stosunkowo stałe. Ten sposób wydaje się więc jednocześnie ekonomicznym i dogodnym.

Pozostaje do rozstrzygnięcia kwestya *otzymywania miedzi z roztworu*, w szczególności przebieg elektrolizy roztworów chlorku miedziawego. I tu badanie odznacza się wszechstronnością; starano się systematycznie wyjaśnić wpływ: 1) szybkości mieszania, 2) stężenia kwasu, 3) dodatku chlorku sodowego, 4) stężenia chlorku miedziowego, 5) temperatury, wreszcie 6) gęstości prądu.

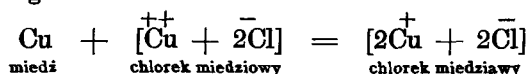
Zanim przedstawimy szczegółowe wyniki doświadczeń, należy nadmienić kilka słów o elektrolizie chlorku miedziowego w ogólności. Z roztworu siarczuanu i azotanu miedzi miedź osadza się—jak wiadomo—z łatwością i w ilości odpowiadającej ściśle prawu Faradaya (woltametr miedziowy). Inaczej zachowuje się chlorek miedziowy. W tym przypadku oprócz wydzielania miedzi podług reakcji:



zachodzi oddlenienie chlorku miedziowego na miedziawy:



Tę ostatnią reakcję rozpatrywać można jako rozpuszczanie miedzi w nadmiarze chlorku miedziowego:



Chlorek miedziawy, jako trudno rozpuszczalny, może w pewnych warunkach osadzać się na miedzi i zanieczyszczać w ten sposób wytwór elektrolityczny.

Zapomocą prostego wybiegu można było śledzić ilościowo przebieg każdego z tych procesów z osobna. Mianowicie, w tem samym naczyniu, w którym następowało osadzanie miedzi na katodzie, była zanurzona płytka miedziana tych samych wymiarów co katoda; ponieważ prąd przez tę płytkę nie przechodził, pozatem zaś znajdowała się ona w tych samych warunkach co poprzednia, więc strata wagi, jakiej ulegała, stanowiła wprost miarę przebiegu drugiej reakcji, t. j. rozpuszczania miedzi w chlorku miedziowym. Oczywiście,



że suma z ilości miedzi osadzonej na katodzie i ilości miedzi rozpuszczonej z płytki miedzianej winna odpowiadać ilości elektryczności, t. j. równać się ilości miedzi osadzonej jednocześnie w woltametrze miedziowym; wielkość tę Egli nazywa „pierwotną wydajnością prądu”—w przeciwieństwie do „wtórnej lub rzeczywistej wydajności“, mierzonej ilością miedzi, osadzonej na katodzie.

Z danych doświadczalnych, przedstawionych nader poglądowo zapomocą szeregu krzywych, wynika:

1) że mieszanie wpływa nader ujemnie na rzeczywistą wydajność prądu: w razie silnego mieszania wydajność jest wprost ujemną: więcej miedzi się rozpuszcza niż wydziela;

2) wolny kwas solny obniża wydajność, ale w bardziej stężonych roztworach, a mianowicie mocniejszych od $1\frac{1}{2}$ normalnego, wydajność wzrasta w miarę dalszego stężenia kwasu; przyczyna tego zjawiska tkwi w tem, że kwas solny z jednej strony czyni chlorek miedziawy łatwo rozpuszczalnym, przez co wpływa na jego powstawanie, z drugiej zaś strony, nadmiar jonów chloru zmniejsza dysocjację chlorku miedziowego, co wywiera znów wpływ odwrotny. W ten sposób oba te wpływy przeciwważa się wzajemnie; w rozcieńczonych roztworach przeważa pierwszy, w stężonych drugi;

3) dodanie soli kuchennej działa podobnie jak kwas solny, co jest naturalne ze względu na to, iż w obu przypadkach czynną rolę odgrywają jony chloru. W obecności soli wydajność rzeczywista odpowiada niemal teoretycznej.

4) nadmiar chlorku miedziowego wpływa na przebieg elektrolizy ujemnie; nie tylko wydajność prądu spada znacznie, ale osad zawiera znaczne ilości chlorku miedziawego; z $\frac{1}{3}$ normalnego roztworu wydziela się 47% chlorku, a z $\frac{1}{1}$ normalnego niemal czysty chlorek miedziawy.

5) również ujemny wpływ wywiera podwyższenie temperatury: w 65° wydajność spada do 0%, a powyżej 65° staje się ujemną.

6) w miarę zwiększenia gęstości prądu, wydajność wzrasta, lecz i tu występuje granica, powyżej której następuje równoczesne wydzielenie wodoru.

Wreszcie dodać należy, że z roztworu zawierającego w litrze: $\frac{1}{10}$ mola CuCl_2 , $\frac{1}{10}$ mola HCl i $\frac{4}{10}$ mola NaCl otrzymano miedź, zawierającą od 99,90 do 99,98% czystej miedzi. Rzeczą techniki będzie praktyczne zastosowanie tych cennych wskazówek przez wykonanie prób na większą skalę.

M. C.

O. SANDMANN.

O kilku nowych reakcyach węgliku wapnia i acetyleny.

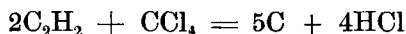
Wiadomo, że acetylen i węglik wapnia posiadają zdolność reagowania z tlenkiem lub dwutlenkiem węgla, wydzielając węgiel pod postacią bardzo mialkiej sadzy ¹⁾. Analogiczny przebieg reakcyi zauważył Sandmann, poddając

¹⁾ Por. „Chemik Polski“ t. II, str. 615, pat. ros. 5737 A. Franka.



w odpowiednich warunkach acetylen, lub węglik wapnia zetknięciu z chlorowcopochodnym węglowodorów; w rezultacie otrzymuje się stale, obok wydzielonego węgla, kwas solny lub chlorek wapnia, zależnie od tego, czy do procesu użyto acetyleny, czy węglika.

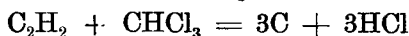
Działając naprzykład czterochlorkiem węgla na acetylen, wywołujemy reakcję:



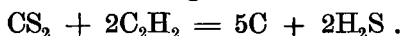
Jeżeli acetylen jest w nadmiarze, wtedy reakcji powyższej towarzyszy druga, polegająca na częściowym rozszczepieniu użytego nadmiaru acetyleny na węgiel i wodór.

Doświadczenie wykonano w następujący sposób: suchy i oczyszczony acetylen przepuszczano przez płóćkę z czterochlorkiem węgla, którego pary porywane przez prąd acetyleny wchodziły razem w dalszym ciągu do ogrzewanej rury ze szkła trudnotopliwego; drugi koniec rury komunikował się z płóćką napelnioną wodą, dla absorbowania powstałego podczas reakcyi kwasu solnego. Do wywołania reakcyi między acetylenem i czterochlorkiem węgla wystarczy ogrzać rurę płomieniem gazowym do 300°, co okazuje się najdogodniejszym lub też można użyć w tym celu prądu elektrycznego, rozgrzewając nim tkwiący w rurze sztyft metalowy albo węglowy, lub też uciec się do pomocy przeskakujących iskier elektrycznych. Rozkład mieszaniny gazowej odbywa się bez eksplozyi z wydzieleniem silnego światła, osadzaniem cząsteczek węgla, który wkrótce zbiera się w znacznej ilości, pokrywając sadzą wnętrze rury. W wodzie, użytej do przepłókiwania wychodzących z rury gazów wykazano obecność kwasu solnego; gazy składały się w $\frac{2}{3}$ z acetyleny, w $\frac{1}{3}$ z wodoru.

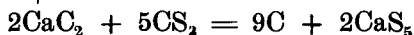
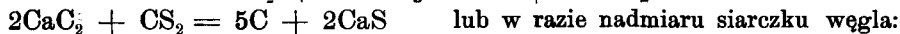
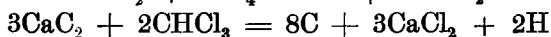
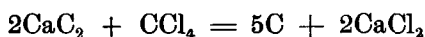
Identyczną reakcyę z acetylenem dają i inne chlorowcopochodne węglowodorów, jak bromoform, chloroform lub jodoform:



Podobnie zachowuje się i siarczki węgla:

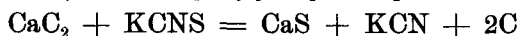


Analogiczne reakcyie zachodzą również, jeżeli będziemy przepuszczali przez ogrzany do czerwoności węglik wapnia te same chlorowcopochodne węglowodorów lub siarczki węgla:



W rezultacie otrzymujemy zatem stale węgiel pod postacią sadzy i chlorki lub siarczki wapnia.

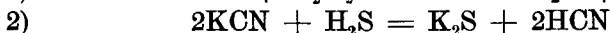
Wreszcie autor badał zachowanie się acetyleny i węglika względem rodanków. Stapiając węglik wapnia z rodankiem potasu, otrzymał węgiel, siarczki wapnia i cyanek potasu. Reakcyia nie zachodzi ilościowo, dając słabą wydajność (KCN—20%). Przebieg jej jest prawdopodobnie następujący:



albo w obecności nadmiaru rodanku:



Przepuszczając acetylen przez rurę ogrzewaną, zawierającą wióry drzewne, nasycone poprzednio rodankiem potasu i następnie wysuszone, otrzymano wewnątrz rury cyanek potasu i siarczek sodu, a w płócce, umieszczonej na końcu aparatu, skonstatowano siarkowodór i kwas pruski. Najpierw więc tworzy się siarkowodór i cyanek, który pod działaniem siarkowodoru rozkłada się następnie częściowo na siarczek potasu i kwas pruski:



(Zeitschr. f. ang. Chem. 1902, str. 543—545.)

St. G.

Dział patentowy.

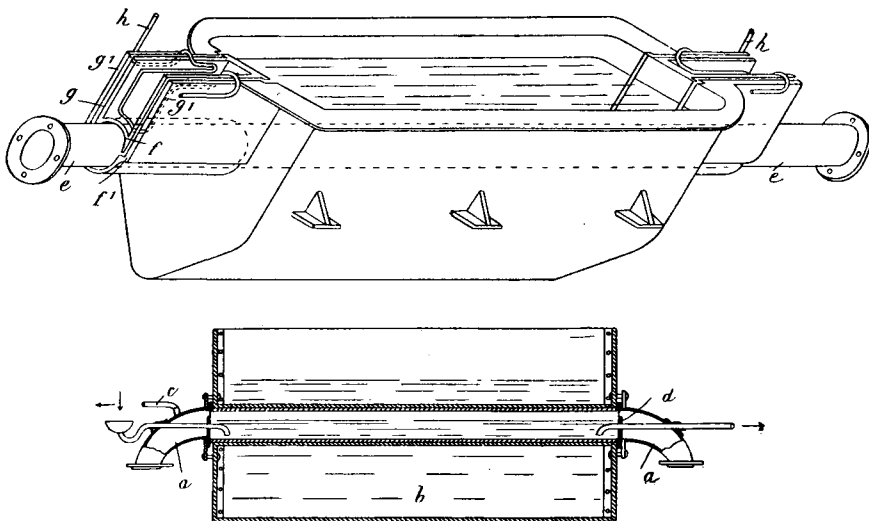
Opracowany przez J. Bieleckiego i K. Jabłczyńskiego.

Przyrząd do stężania kwasu siarczanego.

Przyrząd ten składa się z dwóch części (rys. 1 i rys. 2), połączonych ze sobą rurą, na rysunku nieoznaczoną. W jednej z nich (rys. 1) odbywa się stężanie komorowego kwasu siarczanego tylko do 60°; w tym celu kwas wpuszcza się do miski, z lewej strony przyrządu, skąd przedostaje się następnie do ołowianej rury *a*, umieszczo-

nej w kąpeli olejowej *b*; tę ostatnią ogrzewa się bezpośrednio gazami paleniskowymi. Para, wydobywająca się na skutek koncentracji, wychodzi przez rurkę *c* i służyć może do podgrzewania kwasu komorowego.

Kwas siarczany, stężony do 60°, wychodzi z prawej strony przyrządu i wlewa się do żelaznej rury *e* (rys. 2), połączonej w kąpeli ołowianej; charakterystyczną cechą w tym przyrządzie



jest to, że panewka $f-g$ ochładzana jest zapomocą rurki h , przez którą przechodzi woda; zawarty w panewce stopiony ołów twardnieje i hermetycznie zamyka wszystkie szczeliny. Stężony kwas siarczany wycieka na zewnątrz, a oddestylowany słaby kwas idzie z powrotem do stężenia.

(Pat. ros. 5566, 15/IX-99—31/VII-901. G. Krell w Niemczech.)

Sposób przerabiania glutenu.¹⁾

Gluten surowy, jaki się otrzymuje w fabrykacji krochmalu, zawierający 10—20% krochmalu i innych ciał bezazotowych, ogrzewają w autoklawach na dziurkowatych, talerzowatych płaszczyznach, ułożony cienkimi (5—10 cm) warstwami, w ciągu 1 godziny pod ciśnieniem pary = 1 atmosferze i następnie szybko wypuszczają parę, przez co masa staje się porowata, gąbczasta, zwiększając swą objętość o $\frac{1}{3}$. Przemyszy ją wielokrotnie wodą w celu wydzielenia całej ilości krochmalu (dopóki nie przestanie się otrzymywać reakcyi z jodem), masę suszą w 30—40° C. w ciągu 12—24 godzin i otrzymują po zmiehleniu mąkę, zawierającą przynajmniej 90% białka, gdy alenronat i inne rodzaje mąki z glutenu otrzymywane zawierają 80—82% białka obok 5—10% krochmalu.

Chcąc wytworzyć preparat, zawierający obok białka roślinnego (glutenu) i białko zwierzęce, mieszają gluten przed ogrzewaniem z kazeinem lub t. p. i przerabiają dalej, jak wyżej podaliśmy dla glutenu.

(Pat. ros. 5908, 22/IX-900—29/X-901. L. L. Nghöffer w Berlinie.)

Płyn do napajania drzewa.

Dziegieć, choć jest jednym z najlepszych materyałów do napajania drzewa, jednakże zbyt jest jeszcze drogi w porównaniu z innemi znanymi środkami konserwującymi. Patent niniejszy stosuje do napajania drzewa zamiast czystego dziegciu jego emulsyę lub roztwór w eterokwasie, jak go

autor patentu nazywa, który się otrzymuje przez działanie stężonego kwasu siarczanego na oleje żywiczne; te ostatnie tworzą związki, eterokwasy, które rozpuszczają się w wodzie i mają własność rozpuszczania lub emulgowania dziegciu. Otrzymany ostatecznie płyn bardzo łatwo wchodzi w głąb drzewa i zostawia tam tylko tyle dziegciu, ile go potrzeba do konserwacyi drzewa.

(Pat. ros. 5845, 26/IV-900—29/IX-901. I. Rütgers w Szarlotenburgu.)

Metal antyfrukcyjny.

Opilki miedziane lub mosiężne, przesiewamy przez drobne sito, następnie usuwamy cząstki żelazne zapomocą magnesu i oczyszczamy od tłuszczu zapomocą roztworu alkalicznego. Tak przygotowane opilki maczamy w roztworze chlorku cynku lub salmiaku i wprowadzamy do stopionego łatwotopliwego stopu z cyny i ołowiu, wziętych np. w równych częściach. Opilek wprowadzamy taką ilość, aby masa była dość gęsta, bowiem opilki nie stapiają się z całą masą, lecz są po oziębieniu jakoby przez stop złutowane. Stopiona ta masa wlewa się do panewek; im więcej zawiera miedzi, tem lepiej wytrzymuje tarcie.

(Pat. ros. 5899, 24/V-900—29/X-901. W. Adameńko w Odessie.)

Elektrolityczne osadzanie metali, a mianowicie: cynku, cyny, miedzi, niklu i ich stopów na żelazie, stali i t. p.

Sposób podany w patencie ma mieć te dogodne strony, że z roztworu nie wydzielają się podczas elektrolizy kwasy, któreby mogły nadgryzać i pograżone powierzchnie metaliczne; przez to więc osadzony metal przylega do tej powierzchni mocno i nie schodzi nawet przy polerowaniu; także wydzielone z roztworu tego cyna i ołów nie są ani krystaliczne ani gąbczaste.

Pomieniony roztwór składa się z 2-ch płynów, zmieszanych ze sobą; pierwszy tworzy się przez rozpuszczenie w wodzie kwasu winnego, zobjętnienie roztworu amoniakiem i dodanie następnie soli, najlepiej siarczanu tego metalu, jaki się ma osadzić; drugi płyn składa

¹⁾ Por. „Chemik Polski“ t. II, Nr 21, str. 496.



się z wody, w której rozpuszczono pyrofosforan sodu i siarczany magnezu w takiej ilości, aby roztwór był zupełnie przezroczysty; po zlanii obu tych płynów ze sobą zobojętnia się jeszcze dokładnie zapomocą węgla amonu.

(Pat. ros. 5901, 21/IV-99 — 27/X-901. P. Marino w Brukseli.)

Oczyszczanie soku buraczanego i syropów na drodze elektrolitycznej.

W patencie niniejszym opisany jest sposób oczyszczania soku na drodze elektrolitycznej; a więc najpierw sok zobojętniamy bezwodnikiem siarkawym i filtrujemy; przezroczysty płyn, zawierający siarczyny obojętne sodu i potasu, wlewamy do przedziału z anodą, podczas gdy w przedziale z katodą znajduje się słabo alkaliczna woda. Po ogrzaniu soku puszczamy prąd elektryczny, a po pewnym czasie działania sok filtrujemy i odparowujemy do gęstości syropu, który znów poddajemy działaniu prądu elektrycznego; tym razem jednakże wpuszczamy do syropu bezwodnik siarkawy aż do kwaśnej reakcji i syrop umieszczamy w przestrzeni katodowej; anody zaś pogrążamy w wodę słabo zalkalizowaną. Stąd po pewnym czasie syrop idzie do specjalnego przyrządu: elektrodializatora, składającego się z trzech przedziałek, oddzielonych przeponami; w środkową wlewa się syrop, w zewnętrznych umieszcza się elektrody. Na skutek elektrodializy dodatnie i ujemne jony usunięte zostają prawie zupełnie z roztworu cukrowego. Rysunki przyrządów są załączone do patentu.

(Pat. ros. 5749; dod. do Nr 3578. 6/XI-98 — 27/IX-901. P. Charitonienko i A. Baudry w Kijowie.)

Kit, nieprzenikliwy dla nafty, resztek naftowych i t. p.

Kit, posiadający powyżej wymienioną własność, przygotowuje się przez zmieszanie: gliny, gliceryny, grafitu z azbestem lub masą papierową i dodaniu następnie roztworu zwykłego kleju z dodatkiem 0,04% kwasu siarczanego. Kitem tym wysmarowywa się szczeliny i łatwiej przesiąkające miejsca cystern, statków, przewożących naftę, i t. p.

(Pat. ros. 5931, 11/II-900 — 30/X-901. A. Lebiediew w Kronsztadzie.)

Sposób i przyrząd do wytapiania cynku z rudy.

Sposób ten jest tylko dopełnieniem do pat. Nr 2586 i polega na zmieszaniu rudy z węglem, zarobieniu roztworem sody, uformowaniu z masy tej brykietów i wysuszeniu ich. Po wyprażeniu w retorcie produkt kondensacyjny, ponownie miesza się z węglem i roztworem sody i ponownie przedestylowuje w retorcie. Ta ostatnia tem się odznacza, że w zwykłą retortę z gliny ogniotrwałej wstawia się drugą z cienkiej blachy żelaznej i przestrzeń pomiędzy nimi wypełnia się przepaloną magnezją z dodatkiem 5% palonego wapna. Żelazo po rozgrzaniu wtapia się w magnezję i tworzy tak trwałą powłokę, że wytrzymać może bez zmiany kilka tygodni; prócz tego na skutek obecności sody temperaturę w piecu trzyma się nieco niżej.

(Pat. ros. 5942, 8/III-900 — 30/X-901. I. L. Babé i A. Tricart w Paryżu.)

Przygotowanie materiału samozapalającego gaz świetliny.

Materiał ogniotrwały, jak glina, pianka morska, ziemia okrzemkowa i t. p. macza się w przeciągu 24 godzin w czystym kwasie solnym, dopóki wszystkie rozpuszczalne w niej substancje, jak sole alkaliczne, żelazo, glina i część krzemionki, nie przejdą do roztworu i wymywa gorącą wodą, aż ta przestanie wskazywać reakcję kwaśną. Potem powstałą substancję wymywa się najpierw alkoholem, a później eterem, aby usunąć organiczne substancje, jak tłuszcze, żywice i t. p. i wreszcie materiał przepala się w naczyniu platynowym. Tak spreparowany bardzo czysty i bardzo porowaty materiał napaja się roztworem chlorku platynowego, suszy najpierw na powietrzu, a później w próżni i redukuje platynę według jednego ze znanych sposobów.

Na skutek swej porowatości i oczyszczeniu materiał ten działa energicznie i nie psuje się.

(Pat. ros. 5995. 5/V-900. — 31/X-901. E. Nowak w Berlinie.)



Kronika chemiczna.

Nowy sposób regeneracji kwasu siarkowego z odpadków naftowych i t. p. materiałów.

Zużyty kwas siarkowy od czyszczenia nafty, olejów smarnych, parafiny i t. p., a przedstawiający ciemną smolistą masę, bywa przez niektóre fabryki regenerowany lub używany do wyrobu siarczanu żelazawego lub fabrykacji sody sposobem Leblanca. We wszystkich jednak tych przypadkach nadzwyczaj trudną rzeczą jest całkowite oddzielenie kwasu od zawartych w nim smolistych zwęglonych części i rozmaitych związków naftowych. Pomimo rozcieńczania tego kwasu do 32° Bé i następnego ostrożnego zagęszczania, przy czym części smoliste wypływają na powierzchnię i bywają zbierane czerpakami, regenerowany kwas siarkowy jest czarny i zawiera jeszcze dużo organicznych zanieczyszczeń. Obecnie Rafał Ostrejko wynalazł materiał ¹⁾, który momentalnie odbiera od kwasu siarkowego resztki smoły. Tym materiałem jest węgiel silnie odbarwiający specjalnie spreparowany sposobem wynalezionym przez Ostrejkę. Jeżeli do rozwodnionego ciemno-brunatnego odpadkowego kwasu siarkowego dodamy jeden procent startego węgla silnie odbarwiającego lub też taki kwas przepuścimy przez filtr, napełniony kawałkami takiego węgla, to otrzymuje się kwas siarkowy zupełnie odbarwiony, który po należytych stężeniu przedstawia się tak, jak kwas siarkowy otrzymany z siarki w zwykłych fabrykach kwasu siarkowego.

(Nafta, zeszyt 6.)

S. B.

Oznaczenie ciężaru właściwego wosku.

Metoda ta jest odmianą metody Freseniusa i Schultza, która bywa używana do oznaczania ciężaru właściwego stałych tłuszczów.

Metoda Freseniusa i Schultza polega na tem, że stopiony tłuszcz kroplami wlewa się na miseczkę, zawierającą 2—3 centymetrową warstwę 60—90% alkoholu, przyczem tworzą się z tłuszczu kuleczki. Kuleczki te przenosi się do naczynia z alkoholem, którego ciężar właściwy równa się w przybliżeniu ciężarowi właściwemu badanej substancji, a więc dla wosku np. bierze się alkohol o c. wł. 0,95—0,97. Potem przez ostrożne dolewanie wody lub rozcieńczonego alkoholu sprawia się, że kuleczka tłuszczu pływa w rozmaitych głębokościach płynu i wtedy ciężar właściwy płynu równa się ciężarowi właściwemu badanego tłuszczu.

Specjalnie dla wosku trudno jest otrzymać prawidłową formę okrągłą i wskutek tego można obserwować, że, gdy jedne kuleczki już pływają, inne leżą nieruchomo na dnie naczynia. I dla tego następująca metoda jest lepsza.

Z danego okazu wosku wyrzynamy kawałek o kształcie sześcianu, następnie rogi i kanty zrzynamy w ten sposób, by cały kawałek przyjął formę okrągłą, poczem ogrzewamy go w wodzie o temperaturze 40—45° i ręką urabiamy na kuleczkę o średnicy 1—2 cm tak, by powierzchnia była gładką.

¹⁾ Por. „Chemik Polski“, t. II, str. 253.



Przed oznaczeniem ciężaru właściwego muszą kuleczki ostygnąć, poczem przenosimy je do naczynia, zawierającego pół litra alkoholu o ciężarze wł. 0,95—0,97. Toż samość ciężaru właściwego wosku i płynu poznaje się po tem, że albo kuleczki pływają w rozmaitych warstwach płynu, albo co lepiej bada się ciężar właściwy płynu w momencie, kiedy kuleczka okazuje słabą skłonność do wypłynięcia i w momencie, w którym chce opadać na dno. Średnia arytmetyczna tych dwóch cyfr jest ciężarem właściwym badanego wosku.

Gdy kuleczki są otoczone pęcherzykami powietrza najlepiej jest wyjąć je z naczynia i obrócić parę razy pomiędzy palcami.

(Führez d. d. Fett Industrie, 1902, 97.)

S. B.

Podniesienie zdolności izolacyjnej jedwabiu.

Jedwab napajamy bardzo rozcieńczonym roztworem kolodyonowym lub celulooidowym, zawierającym zaledwie 1% nitrocelulozy.

(Pat. niem. 130977, 2/VII-99.)

k.

Suszenie materiałów roślinnych.

Części roślinne, bogate w soki, jak owoce, liście i t. p. najpierw ogrzewamy, przez co sok wydziela się sam przez się i może być oddzielony zapomocą prasy, wirówki lub jakimbądź innym sposobem, a wreszcie sok ten po należytem zagęszczeniu mieszamy z pozostałą po oddzieleniu soku i wysuszoną masą.

(Pat. niem. 131597, 19/IX-900. J. Maemecke w Berlinie).

k.

Galwaniczne metalizowanie tkanin, skór i t. d.

Tkaniny najpierw wmywamy lub gotujemy w płynach kwaśnych lub alkalicznych, a to zależnie od charakteru tkaniny i od substancyi, które chce się z tkanin usunąć. Po dokładnem wymyciu tkaninę kładziemy na jakąbądź powierzchnię, przewodzącą prąd, i w takim stanie umieszczamy ją na biegunie odjemnym; biegunem dodatnim będzie płyta metalowa tego metalu, jaki jest rozpuszczony w kąpieli elektrolitycznej i jaki ma się na tkaninie osadzić.

Pat. niem. 131060, 21/III-901. C. Danilewsky, S. Tourchaninoff, A. Danilewsky i W. Timonoff w Petersburgu.

A.

Wytwarzanie paszy z drzewa mielonego lub celulozy i melasu.

Zamiast odpadków drzewnych, stosowanych w patencie głównym, wynalazca radzi także brać drzewo mielone lub celulozę; materiały te zmieszane z melasem mają służyć jako pasza.

(Pat. niem. 131022, 16/V-901. Dod. do pat. 130102. M. Raabe w Królewcu.)

Patent powyższy wskazuje znów na tę nieustającą chęć zamiany melasu ciekłego na formę stałą; najbardziej nadziei wzbudzała mieszanina z torfu i melasu; próby jednakże zupełnie zawiodły oczekiwania, a i powyższy patent zapewne także zawiedzie pokładane w nim nadzieje.

A.



Wiadomości bieżące.

W fabryce dynamitu Baclen zdarzyła się wielka eksplozja. Jeden robotnik i trzy robotnice utraciły życie; podobnie nastąpił wybuch w jednym z zakładów pyrotechnicznych w Tryeście. Budynek został zupełnie zniszczony. Właściciel zakładu i jego syn utracili życie.

Pożar rafinerii nafty Towarzystwa akc. karpackiego w Maryampolu. Z niewiadomej dotąd i niezbadanej przyczyny wybuchł koło samego południa w budynku parafinowym, gdzie się odbywa prasowanie parafiny i są ustawione maszyny oziębiające, i wkrótce cały budynek stanął w płomieniach; ogień rozszerzał się z wielką gwałtownością z powodu, że ściekający z pras filtracyjnych olej zawierał także benzynę, używaną do lepszego oczyszczenia parafiny. Niedaleko parafiniarni ustawione są olbrzymie rezerwoary z naftą i olejami; niebezpieczeństwo więc było wielkie; dzięki jednak energicznej i rozumnej akcji ratunkowej pożar udało się zlokalizować i nawet ocalała część budynku, gdzie są ustawione maszyny oziębiające. W każdym razie straty wynoszą przeszło 100 000 złr., gdyż wszystkie prasy filtracyjne i hydrauliczne i oziębiacze uległy zniszczeniu. Największą jednak stratą wynosić będzie przerwa w robocie i przeróbce ropy parafinowej, której Towarzystwo posiada ogromne zapasy. Podczas pożaru eksplodowały z ogromnym hukiem naczynia ze zgęszczonym kw. węglowym i wywołały panikę wśród publiczności. Przypuszczają, że powodem pożaru mogła być iskra, powstała przez tarcie blach żelaznych podczas zrzucania ich z prasy hydraulicznej i zapłonięcia od tej iskry spływającego oleju z benzyną.

Z Galicji. Sejm galicyjski na posiedzeniu w dn. 8 z. m. przyjął w drugim i trzecim czytaniu projekt prawa, zwalniającego nowopowstające zakłady przemysłowe, fabryki, towarzystwa akcyjne od wszystkich podatków za wyjątkiem tylko podatku gruntowego. Nowe prawo rozciąga się na przeciąg lat dziesięciu. Jest to w ka-

żdym bądź razie bardzo ważny krok dążący do rzeczywistego uprzemysłowienia Galicji:

Podwyższenie cła. W angielskiej izbie gmin przyjęto projekt podwyższenia cła od wwożonego spirytusu o 1 penney (2 kop.); stała glukoza płacić będzie w przyszłości cło w wysokości 3 szyl. i 3 pen. (78 kop.), zaś ciekła glukoza 2 szyl. i 6 pen. (60 kop.). Podniesienie cła rząd motywuje tem, że kosztta fabrykacyjne tych produktów są dużo wyższe w Anglii, niż w innych krajach.

Cukier. Na zasadzie cyrkularza p. ministra finansów pozwolono wypuścić bez opłaty podatku dopełniającego na rynek wewnętrzny 1500 000 pudów z zapasu swobodnego i 1500 000 pudów z zapasu nietykalnego.

Nowa taryfa celna szwajcarska przyjęta została ostatecznie przez radę związkową.

Pokłady boraksu. Żył boraksowe odkryte znów zostały przez B. i H. Philippsów w stanie Kalifornia niedaleko od Kalkutty. Nowe te pokłady zaczęną w niedługim czasie eksploatować.

Walne zebranie „Wydziału gorzelniczego“ odbyło się w zeszłym miesiącu w Poznaniu. Posiedzenie zagał prezes Towarzystwa p. Piekucki, zaznaczając krytycznie położenie przemysłu gorzelniczego z powodu ogromnych zapasów okowity i wysokiego podatku. Sprawozdanie z rocznych czynności Towarzystwa odczytane zostało przez p. Bolewskiego; w sprawozdaniu tem znznaczono z zadowoleniem, że towarzystwo dumnem być może z tego, że w spisie członków nie brakło ani jednego z tamtejszych gorzelników.

W dalszym ciągu obrad p. Piekucki zdaje sprawozdanie z prób wykonanych w obronie nad metodą dr. Buechelera; nad sprawozdaniem tem rozwinęła się obszerna dyskusja. Drugi odczyt wygłosił p. Kłos z Wręczyna na temat: „O gniotowniku E. Kletzscha i kilka spostrzeżeń z ostatniej kampanii.“

Przy rozprawach dowolnych p. Skrzydlewski opisał bardzo szczegółowo regulator do małej maszynki parowej,



używanej do poruszania węzownic, pomysłu p. Słebiody.

Kilka jeszcze wniosków członków wypełniło porządek obrad; poczem posiedzenie zostało zamknięte. Prezesem Towarzystwa na rok przyszły obrano ponownie p. Piekuckiego.

Międzynarodowa wystawa technicznego zastosowania spirytusu i wogóle przemysłu fermentacyjnego odbędzie się w Wiedniu roku 1903-go. Ze strony Francji, Niemiec i Rosji przyrzeczono swój współudział. Projektowane jest, aby podczas wystawy odbył się kongres międzynarodowy, jak i specjalnie austriacki wytwórców spirytusu.

Prof. dr. Karol Than obchodził czterdziestoletni swój jubileusz pracy profesorskiej na katedrze chemii w uniwersytecie budapeszteńskim. Zasłużony profesor napisał między innemi: „Powstawanie ozonu podczas szybkich spalania“, „O tlenosiarczku węgla“, „Badania nad energią chemiczną“, „Wykrycie i oznaczenie gazu świetlnego w atmosferze“ i wiele innych.

Prof. dr. Wislicenus z Wirzburga opuszcza swoje stanowisko dotychczasowe i przenosi się na stałe do uniwersytetu w Tybindze na katedrę chemii po prof. Pechmanie.

Stosowanie chromianów jako środka, zabezpieczającego od tworzenia się kamienia kotłowego. Państwowy urząd ochrony zdrowia publicznego, na zasadzie spostrzeżeń uczynionych w Koblencji, ogłasza co następuje: W ostatnich czasach zauważono, że robotnicy podczas czyszczenia niektórych kotłów od kamienia zaczęli doznawać duszności, silnych podrażnień kanałów śluzowych, kaszlu, a nawet krwotoków; przyczyną tego okazała się obecność chromianów, które dodawano do czyszczenia wody, według patentu Nr 80220 firmy Hartman i Scheue. Ponieważ zamiast drogiego chromianu z również dobrym skutkiem używać można znacznie tańszego wodorotlenku potasu i ponieważ obecność chromianów tak szkodliwie wpływa na zdrowie robotników, państwowy urząd ochrony zdrowia publicznego najusilniej ostrzega fabrykantów przed stosowaniem go do czyszczenia wody.

Nowy medal dla chemików utworzony

został przez prof. Nicholasa. Amerykańskie towarzystwo chemiczne udzielać go będzie w nagrodę za najlepszą pracę chemiczną, doręczoną oddziałowi nowo-yorskiemu pomienionego towarzystwa. O nagrodę mogą ubiegać się uczeni ze wszystkich krajów.

Fabryka cementu w Czudowie po drugim roku istnienia wykazuje jeszcze całkowitych strat 358 472 fr., choć czysty dochód od sprzedaży cementu wynosił w roku ostatnim 12 163 fr. Kapitał zakładowy tworzą akcje i obligacje na sumę 4 000 000 fr.

Fabryka celulozy „Waldhof“ w gub. li-flandzkiej wykazała w trzecim roku istnienia czystego dochodu 369 110 rb., z którego prawie, że całą sumę, bo 300 000 rb., przeznaczono na amortyzację. Kapitał zakładowy pomienionego towarzystwa akcyjnego wynosi 3 000 000 rubli.

Fabryka cementu „Opoczno“ sprzedała w drugim swym roku istnienia ogółem cementu za 79 136 rb. Dywidenda nie zostanie wypłacona. Kapitał akcyjny wynosi 300 000 rb.

Tow. „E. Zindel“ w Moskwie dało w 22-m roku istnienia dochodu 530 106 rb. Dywidendę wypłacono 10%. Kapitał zakładowy wynosi 3 000 000 rb.; amortyzacyjny zaś 5 669 722 rb.

Wwóz lekarstw. Na zasadzie opinii rady lekarskiej dozwolony został wwóz następujących środków medycznych:

a) sprzedawanych w aptekach tylko za receptą lekarza: „Thigenol Roche“, „Locher's Antineon“, „Salochinin i Rheumatin“ firmy Zimmer i S-ka we Frankfurcie oraz „Tryptargan“.

b) sprzedawanych ogólnie w aptekach: cukierki Gélisa i Contego z mleczanu żelaza firmy Labelouye i S-ka w Paryżu, dalej „Thé de Chambare“ firmy A. Sicre, a także „Johnson's Z. O. Adhesive-Plaster“ z tlenkiem cynku.

c) sprzedawanych wszędzie: „Bacilol“ środek dezynfekcyjny.

Stopnie doktorskie udzieliła politechnika lwowska po raz pierwszy inżynierom pp. Blauthowi i Kornellowi.

Wszczęświatowa wystawa w Brukseli odbędzie się w roku 1907.



Bibliografia.

— *Rozprawy wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademii Umiejętności. Serya III. Tom 2. Dział A. Zeszyt IV.*

Treść zeszytu: T. Godlewski. O ciśnieniu osmotycznym niektórych rozтворów, obliczonem na podstawie sił elektromotorycznych ogniw koncentracyjnych. (Dokończenie).—S. Niementowski. Amidynowe pochodne bezwodnika antranilowego.—L. Bier i L. Marchlewski. Studya nad hawnikami zwierzęcemi i roślinnymi. I. Absorbeycia promieni ultrafioletowych przez barwniki żółciowe i proteinochrom.—A. Korczyński i L. Marchlewski. Studium nad izatyną.

Prenumerata rocznie 4 rb. Księgarnia Gebethner i Wolff w Warszawie.

— R. Loebe. Beitrag zur Kenntniss der Zink und Cadmiumcyanide. Berlin. 1902. Mk. 1.

— S. Mayow. Untersuchungen über den Salpeter und den salpetrigen Luftgeist, das Brennen und das Athmen (1674). Mk. 1.

— R. Nietzki. Die Entwickelungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. Stuttgart. 1902. Mk. 1,20.

— W. Ostwald. Ueber Katalyse. Lipsk. 1902. Mk. 0,60.

— H. J. Phillips. Engineering Chemistry. Londyn.

— V. Rodella. La Pratica del laboratorio. Turyn.

— F. Sachs. Notes sur le controle chimique des sucreries. Bruksela.

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 26,73		50 kg 8,25
Antymon Regulus, japoński,		Glin	" —
Gdańsk	" 25,92	Gliceryna surowa	pud 7,00
Benzol	pud 8,00	Gliceryna biała	" 8,50
Biel cynkowa LZ (ziel. piecz.)	50 kg. 12,95	chem. czysta	" 11,00
" " " (czerw. p.)	" 12,60	Jod,	funt 5,20
" " " (szara piecz.)	" 12,25	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
Cerezyina 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 122,68	octowy techn. 25%	" 1,75
Cynk Łazy, Sosnowice	" 17,40	" " 30—32%	" 1,85
" Giesche. WH, Sosnowice	" 18,37	" " 50%	" 3,50
" PH	" 17,45	" " 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.
Kwasy:		Podsiarczyny sodu	pud 2,85
salicylowy tech.	1 kg 1,50	Pokost kreozotowy	" 4,25
siarczany 66°Bé	100 f. 2,30	Potaż kazański	" 2,20
solny 20—22° Bé	" 1,80	" melasowy 80—82%	" 2,40
szczawliowy	pud 6,50	Potaż gryzący oczysz. włask.	" 30,00
Łój wołowy australijski	" 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
Miedź w blokach „Mansfeldzka“		" drzewne	" 2,40
100 kg Aleksandrów	53,93	Siarczek sodu	" 1,40
" w blokach amerykańska BER		Siarka	" 1,60
100 kg Gdańsk	53,58	Siarczan amonu, 20% N	100 f. 6,70
" w blokach australijska „Walaroo“		" cynku	pud 4,50
100 kg Gdańsk	53,70	" glinu	" 1,16
" w blokach ameryk. elektrolit		" magnezu	" 0,80
100 kg Gdańsk	52,89	" miedzi	100 f. 12,50
" w blokach chilijska „Lota“		" potasu, 90%	" 4,25
100 kg Gdańsk	—	" sodu	pud 0,76
" w blokach japońska „Furrka-wa“		" żelaza	100 f. 1,40
100 kg Gdańsk	—	Soda amoniakalna 98 — 100%	
Minia ołowiana, ch. czysta 50 kg	10,50	" w workach 6 pud., pud	1,35
" " techn.	" 7,50	" amoniakalna w beczkach	
Nafta bez beczki	pud 1,18	30 pud., pud	1,40
Octan sodu techn., pud netto	3,00	" kaustyczna 76% w bębnach	
" ch. cz.	" 3,75	20 pud.	pud 2,80
" wapnia czarny 60—63%	pud 1,00	Sól anilinowa	" 9,00
" szary 80—82%	" 1,75	Spirytus drzewny 90%	" 10,75
Odpadki naftowe	" 0,70	Stearyna odeska w taflach	" 9,25
Oleina newska	" 6,75	Superfosfaty, 16—17%	100 f. 1,36
Olej kokosowy „Cochin“	7,00	Syrop kartoflany	pud 2,65
" " Ceylon I	" 6,40	Szkło wodne 36° B	" 0,70
" " Ceylon II	" 6,30	" " 40° B	" 0,80
" konopny	" 5,50	" " 60° B	" 0,90
" lniany	" 6,00	" " w proszku	" 1,00
" mineralny N 1 Szybajewa	" 1,25	Tanina	" 20,60
" " N 2	" 1,20	Terpentyna zwyczajna	" 2,20
" palmowy „Lagos“	" 6,50	" francuska	" 7,70
" rafinowany	" 6,50	Tran biały	" 13,00
" palmkernowy	" 6,30	" żółty	" 10,50
" rycynowy tech.	" 6,00	" garbarski	" 4,25
" " medyczny	" —	Węglan amonu	" 9,30
" rzepakowy surowy	" 5,00	" magnezu	" 8,50
" rafinowany	" 5,50	Węglak wapnia, bębny 100 kg,	" 4,00
" słonecznikowy	" 6,80	50 kg	" 4,75
" sezamowy № 1	" 9,75	Żelazocyjanek potasu	" 12,50
Ołów Friedrichshütte 100 kg		Żelazicyjanek potasu	" 32,00
Sosnowice	11,68	Żywica amerykańska G	122 f. 5,40
Parafina	pud 8,00	" " H	" 5,50
		" " I	" 5,60

TREŚĆ: Czterokarbonyl niklu, Ni(Co), jego historia, dynamika chemiczna oraz zastosowanie techniczne, p. dr. J. Zawidzkiego.—O najnowszych badaniach nad wpływem światła na niektóre związki organiczne, p. J. Kazaka.—J. Egli. Elektrolityczne otrzymywanie miedzi, p. M. C.—O. Sandmann. O kilku nowych reakcjach węgliku wapnia i acetyleny, p. St. G.—Dział patentowy.—Kronika chemiczna.—Wiadomości bieżące.—Bibliografia.—Ceny bieżące niektórych produktów chemicznych.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Дозволено Цензурою. Варшава, 22 Июля 1902 г.

Warszawskie Akc. T-wo Artystyczno-Wydawnicze

