

CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 40.

1 października (18 września) 1902 r.

Rok II

O fałszywych równowagach chemicznych.

Przez Ludwika Brunera.

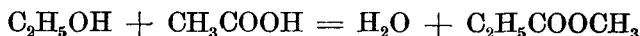
Zasadniczem pojęciem, koło którego skupia się prawie cały rozwój chemii teoretycznej w ostatnich czasach, jest pojęcie równowagi chemicznej, wyrażone w prawie przez Guldberga i Waagego i w prawie van't Hoffa. Zdanie to nie wyda się przesadnem, jeżeli zważymy, że to pojęcie dopiero umożliwiło stosowanie rozumowań termodynamicznych do zagadnień chemii, i że bez pojęcia tego nawet daleko pozornie stojące zdobycze, jak teoria jonów, bądź nie mogłyby powstać, bądź nie mogłyby się rozwinąć w całej pełni. Utworzenie racjonalnej chemii analitycznej jest może jednym z najpiękniejszych tryumfów zasad równowagi chemicznej stosowanej do jonów.

Prawa równowagi chemicznej, streszczone również w Gibbsowskiej regule faz, tylokrotnie i tak obszernie zostały sprawdzone doświadczalnie, że zgodność ich z rzeczywistością żadnej nie może już ulegać wątpliwości. Możemy więc wygłosić ogólne prawo, że ilekroć termodynamiczna teoria równowag powoduje, że jakiś układ znajdować się będzie w równowadze, tylekroć istotnie układ ten w równowadze pozostaje. Ale najkrótsze zastanowienie okazuje, że twierdzenia tego odwrócić niepodobna, to znaczy, że nie każdy stan równowagi rzeczywiście istniejącej jest przewidziany teoretycznie; układy mogą nieraz pozostawać w równowadze nawet wtedy, gdy z założeń teoretycznych należałoby się spodziewać, że przemiana zachodzić musi. Jako przykład weźmy łączenie się wodoru i tlenu. Woda jest związkiem silnie egzotermicznym, a więc według zasad teoretycznych winna być tem trwalsza, im niższa jest temperatura. Z powodu, że, jak doświadczenie naucza, para wodna dysocjowować się poczyną na wodór i tlen dopiero w temperaturach około 1000°, to należałoby oczekiwać, że w niższych temperaturach, np. w temperaturze pokojowej, układ złożony z 2 objętości wodoru i 1 objętości tlenu przemieniać się będzie—



Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej

z mniejszą lub większą szybkością—na układ złożony z wody ciekłej i pary wodnej. Nic podobnego nie widzimy: wodór i tlen mogą nawet w temperaturze 150° pozostawać przez czas nieograniczony, nie łącząc się ze sobą. Zupełnie podobne jest zachowanie układu złożonego z azotu i wodoru, które według teorii powinnyby w niskich temperaturach całkowicie przemienić się na amoniak, co następuje jednak dopiero pod wpływem niesłychanie wysokiej temperatury isker elektrycznych, a więc w temperaturach, kiedy naodwrot i amoniak poczyną się już dysocjować; podobnież wreszcie, prócz wielu innych przykładów, zachowuje się węgiel i tlen, które winnyby zamienić się na bezwodnik węglowy, co następuje jednak dopiero w temperaturach znacznie wyższych. Jeżeli uprzytomnimy sobie, że istnienie węgla w przyrodzie w obecności wolnego tlenu powietrza jest jednym z nieodzownych warunków kultury, to przekonamy się, że podobne nieprzewidziane teoretycznie stany równowagi są niesłychanie ważne dla przebiegu spraw w życiu przyrody i ludzkości, i że przez to, zarówno jak dla pospolitego i zgoła nie wyjątkowego ich występowania, zasługują na najbaczniejsze poznanie. Jest zasługą nauki francuskiej, a przede wszystkim prof. Duhema, że opracował kwestyę tych t. zw. „fałszywych“ stanów równowagi teoretycznie i skłonił kilku uczonych do doświadczalnego zbadania tych zjawisk w kierunku ilościowym. Dotąd unikano właściwie tego badania i dla wytłumaczenia stanów fałszywej równowagi zaprzeczano wogóle ich istnieniu, przenosząc punkt ciężkości sprawy na szybkość danych reakcyj. Zwłaszcza w nauce niemieckiej rozpowszechniony był pogląd, że takie układy jak wodór i tlen, węgiel i tlen nawet i w zwykłej temperaturze nie znajdują się w równowadze i tworzy się z nich woda lub bezwodnik węglowy, lecz z szybkością tak niesłychanie powolną, że przez wieki nawet skutki tej reakcji są dla nas niedostrzeżone. Gdy uwzględnimy, że obniżenie temperatury o 10° zmniejsza szybkość reakcji zwykle mniej więcej do połowy i że węgiel i tlen poczynają się łączyć gwałtownie dopiero w temperaturze kilkuset stopni, to tłumaczenie to posiada pewne pozory prawdopodobieństwa. Pozory te utraci jednak natychmiast, skoro porównamy je z wynikami ścisłych doświadczeń ilościowych. Zasadniczą cechą każdej istotnej równowagi jest to, że daje się ona osiągnąć z obu stron równania, które wyraża przebieg reakcji. Stan równowagi, która się wytwarza np. w układzie reagującym wedle wzoru:



jest identyczny, czy zmieszamy na początku doświadczenia alkohol i kwas octowy, czy też octan etylu i wodę. Tak samo się dzieje w razie istotnej równowagi układów gazowych, np. w zjawiskach dysocjacji jodowodoru na wodór i parę jodową. Inaczej się jednak rzecz ma np. podczas łączenia wodoru i tlenu w temperaturach wyższych nad



200°. Ogrzewając mieszaninę 2 objętości wodoru i 1 objętości tlenu do różnych temperatur, A. Helier przekonał się, że następuje częściowe łączenie się tych gazów, które ustaje, gdy zostaną zamienione na parę wodną następujące ilości wziętych gazów:

Temperatura	% mieszaniny piorunującej, który wszedł w reakcję
200	0,12
260	1,6
331	9,8
376	25,1
498	56,4
620	84,5

W tych samych jednak temperaturach, jak powszechnie wiadomo, para wodna nie ulega zgoła dysocjacji: równowaga więc jest w każdej temperaturze odmienna, czy wyjdziemy z pary wodnej, czy też z odpowiedniej mieszaniny wodoru i tlenu. Dla rzeczywistych równowag w każdej temperaturze i pod oznaczonym ciśnieniem jest tylko jeden układ, który pozostawać może w równowadze; w przykładzie nas zajmującym widzimy odwrotnie, że w temperaturze np. 498° będzie w równowadze nie tylko układ zawierający 56,4% pary wodnej, ale też i każdy inny zawierający większy procent pary wodnej, aż do czystej pary wodnej bez wodoru i tlenu (100%). Te wyniki, oraz zupełnie identyczne, otrzymane przez tegoż badacza z mieszaninami tlenku węgla i tlenu, a zwłaszcza przez Pélabona z dysocjacją siarkowodoru i selenowodoru, stwierdzają stanowczo istnienie równowag „fałszywych“, gdyż przypuszczenie o niestychanie małej szybkości reakcyi nie wystarcza do ich wytłumaczenia.

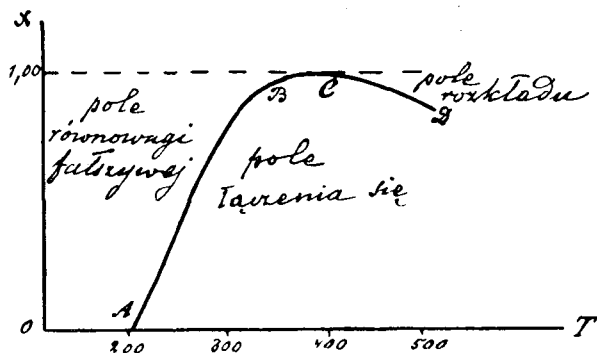
Dwa ciała, jak wodór i tlen, istniejące obok siebie w stanie fałszywej równowagi, mogą jednak również tworzyć układy z równowagą istotną; częściowy rozkład pary wodnej na wodór i tlen został doświadczalnie stwierdzony po raz pierwszy przez H. Saint-Claire Devillea, a następnie podobne rozkłady najtrwalszych związków w wyższych temperaturach wielokrotnie przez różnych badaczy były obserwowane. Z tych doświadczeń jakościowych często daje się już wyprowadzić wniosek, że układy, które w niższych temperaturach zdolne są do tworzenia równowag fałszywych, w wyższych dają równowagi istotne. Stan fałszywej równowagi przywiązany jest niejako do temperatur niższych.

Ilościowe doświadczenia nad stanami fałszywej równowagi i nad ich związkiem ze stanami równowagi istotnej przeprowadził Pélabon, badając tworzenie się i rozkład siarko- i selenowodoru. Załączone tu rysunki krzywych streszczają najważniejsze wyniki tego uczonego. Na osi odciętych wyobrażone są temperatury, na osi rzędnych ułamek X—



ciśnienie parcyalne siarkowodoru albo selenowodoru w stosunku do całkowitego ciśnienia.

Rys. 1 przedstawia rezultat doświadczeń z siarkowodorem. Poniżej temperatury 200° rozciąga się pole równowagi fałszywej; ani siar-



rys. 1.

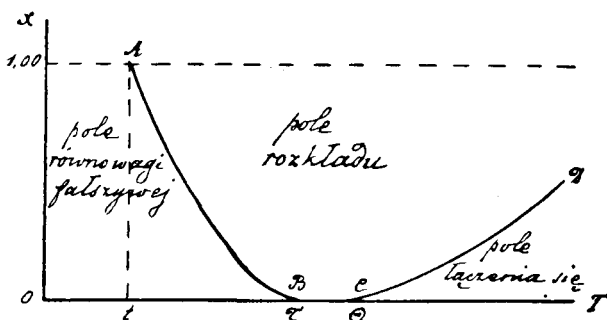
kowodór gazowy się nie rozkłada, ani mieszanina siarki ciekłej i pary siarczanej z wodorem nie łączy się na H_2S . Powyżej 200° para siarki łączy się z wodorem, ale tylko do pewnej granicy wyobrażonej przez linię AB; ta linia AB jest linią graniczną równowag fałszywych, bo-

wiem w temperaturach pomiędzy 200° a 300° czysty siarkowodór się nie rozkłada i np. w tych temperaturach mieszanina zawierająca około 90% H_2S a 10% w postaci H_2 i pary siarczanej nie będzie ulegała żadnej zmianie: punkty odpowiadające takiej mieszaninie leżą bowiem powyżej linii granicznej AB. Linia AB w tym przypadku szybko się wznosi i osiąga wkrótce ordynaty $x=1,00$ to znaczy, że w temperaturach pomiędzy 350 a 440° linia graniczna równowag fałszywych (BC) staje się identyczną z linią prostą równoległą do osi odciętych i łączenie się siarki z wodorem jest w tych temperaturach zupełne, podczas gdy siarkowodór znowu w nich się jeszcze nie rozkłada. Dopiero powyżej 440° wkraczamy w dziedzinę równowag istotnych; linia CD wyobraża skład procentowy mieszanin w tych temperaturach w stanie równowagi istnieć mogących. Mieszaniny odpowiadające linii CD mogą być otrzymane zarówno wychodząc z czystego siarkowodoru, jako też z wodoru i pary siarczanej. Z powodu, że łączenie się wodoru i siarki jest reakcją egzotermiczną, rozkład siarkowodoru zwiększa się ze wzrostem temperatury i linia CD nachyla się ku stronie prawej. To prawo van't Hoffa nie stosuje się oczywiście do tego przypadku, gdy reakcja jest linią graniczną równowagi fałszywej, nie zaś równowagi istotnej. Linia AB podnosi się ku stronie prawej: to znaczy, że w tych temperaturach ze wzrostem temperatury wzrasta i stopień łączenia się wodoru i siarki. Ta niezgodność nie powinna zadziwiać, gdyż prawo van't Hoffa opiera się na założeniu, że stany równowagi są szeregiem zjawisk odwracalnych. Jeżeli z mieszaniną będącą w stanie równowagi nie możemy pomyśleć wirtualnych zmian odwracalnych, to nie mamy wtedy prawa stosować do niej wniosków, które na tej



właśnie drodze zostały wyprowadzone. Natomiast kierunek linii ABC, t. j. wogóle kierunek linii oddzielającej pole reakcyi od pola równowagi fałszywej, odpowiada zasadzie Berthelota i pole reakcyi będzie polem łączenia się, jeżeli powstający związek jest egzotermiczny, będzie zaś polem rozkładu, jeśli związek był endotermiczny. Ogólnym schematem tego ostatniego przypadku jest rysunek 2. Poniżej pewnej

temperatury t znajduje się pole równowagi fałszywej zupełnej i zarówno związek sam, jako też i pierwiastki, z których powstaje, mogą być w każdej proporcji ze sobą w równowadze. Powyżej temperatury t związek endotermiczny poczyną ule-



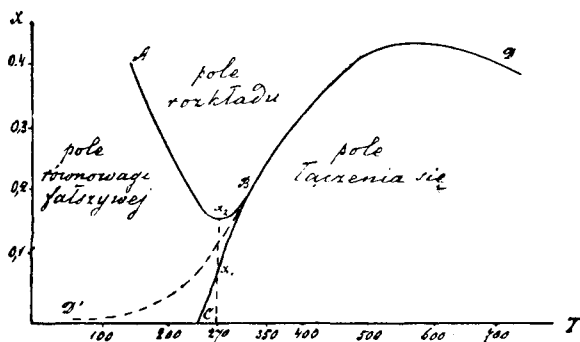
rys. 2.

gać rozkładowi, dochodzącemu do linii granicznej AB, która stosownie do zasady Berthelota opada ku osi odciętych, a poczynając od temperatury τ aż do temperatury Θ może stać się identyczną z tą osią. Powyżej temperatury Θ rozpoczyna się linia graniczna CD równowag istotnych: linia ta stosownie do prawa van't Hoffa dla związków endotermicznych wznosi się ku górze. Doświadczalną ilustracją tego przypadku mogą być np. spostrzeżenia dotyczące ozonu. Dla ozonu nawet bardzo niskie temperatury leżą już powyżej temperatury τ ; ozon w każdej temperaturze, a w $100-200^{\circ}$ bardzo szybko rozkłada się zupełnie na tlen; powyżej 1200° jednak tlen częściowo zamienia się na ozon; temperatura 1200° jest już powyżej temperatury Θ . Zupełnie takie samo jest np. zachowanie się tlenku srebra. Dokładnie ilościowo diagramat rys. 2 stwierdzili Troost i Hautefeuille dla endotermicznej reakcyi $2\text{Si}_2\text{Cl}_6 = 3\text{SiCl}_4 + \text{Si}$. Temperatura t wynosi dla tego przypadku około 350° ; poniżej tej temperatury sześciochlorek krzemu nie rozkłada się ani czterochlorek działa na krzem; temperatura τ wynosi około 800° , to znaczy, że w interwale od 350 do 800° Si_2Cl_6 się rozkłada, wydzielając krzem i to tem więcej, im wyższa jest temperatura, natomiast SiCl_4 na krzem jeszcze nie działa; temperatura Θ leży nieco niżej 1000° , od których poczyną się reakcyja odwracalna $2\text{Si}_2\text{Cl}_6 \rightleftharpoons 3\text{SiCl}_4 + \text{Si}$ i region równowag istotnych. Zasada Thomsena i Berthelota, że zachodzą przede wszystkim te reakcyje, które wydzielają największą ilość ciepła, stosuje się tylko do reakcyj ograniczonych linią graniczną pola równowag fałszywych i, pamiętając o tem, możemy przewidzieć przypadki, w których można z tak prostej reguły korzystać bez błędu. Dla



równowag istotnych nie ma ona żadnego znaczenia i może być zastąpiona przez zupełnie ściśle prawo van't Hoffa.

W obu poprzednich przypadkach pole równowag fałszywych było tylko z jednej strony ograniczone linią graniczną; z polem równowag fałszywych styka się tylko bądź pole rozkładu, bądź pole łączenia się. Możemy mieć jednak i przypadek taki, że pole równowag fałszywych ograniczone będzie dwiema liniami granicznymi i stykać się będzie zarówno z polem łączenia się, jak i z polem rozkładu. Przykład podobny znajdujemy w działaniu wodoru na selen i w rozkładzie selenowodoru, zbadanym przez Pélabona. Rysunek 3 przedstawia całokształt



rys. 3.

otrzymanych tu wyników. Powyżej temperatury 350° istnieją tylko równowagi istotne; nadmiar selenowodoru się rozkłada, selen i wodór się łączą, na drodze odwracalnej osiągnąć można zawsze linię graniczną równowag istotnych BD; linia ta posiada około 575° maximum, co odpow-

wiada oczywiście według znanych zasad zmianie znaku w ciepłe reakcji; od 350 do 575° tworzenie się selenowodoru jest reakcją endotermiczną, powyżej 575° zaś—reakcją egzotermiczną. Zupełnie inaczej zachodzą zjawiska poniżej 350°; w temperaturach od 250 do 350° zarówno selen i wodór mogą się łączyć, jako też selenowodór może się rozkładać, tylko że obie te reakcje odwrotne nie stykają się na jednej linii granicznej i nie prowadzą do identycznego stanu równowagi, lecz wiodą do zupełnie różnych stanów równowagi fałszywej; rozkład H_2Se prowadzi do linii granicznej AB, łączenie się selenu i wodoru wiedzie zaś do linii granicznej BC. Jeżeli np. w 250° ogrzewać będziemy selen i wodór to reakcja ich łączenia zatrzyma się, gdy powstanie 5% H_2Se (punkt x_1). Jeżeli zaś w tej samej temperaturze ogrzewać będziemy H_2Se to rozkład jego ukończy się, gdy powstanie 10% H_2Se (punkt x_2). Wszelkie zaś mieszaniny zawierające wodór i 5 do 16% selenowodoru będą mogły bezgranicznie istnieć w stanie fałszywej równowagi. Dolna linia graniczna BC przecina oś odciętych w temperaturze $T=250^\circ$; poniżej więc tej temperatury wodór na selen zupełnie nie działa. Górną linię graniczną AB zbadał Pélabon aż do temperatury 150°; w tej temperaturze np. selenowodór rozkłada się dopóty, dopóki pozostała ilość H_2Se nie wynosi tylko 38,2% całości.

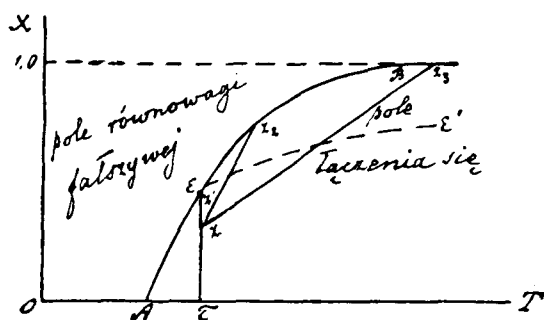


Linia BD na rys. 3 wyobraża hypotetyczną linię równowag istotnych, otrzymaną przez ekstrapolację zbadanej eksperymentalnie linii BD. Ta hypotetyczna linia równowagi istotnej leży całkowicie w polu równowag fałszywych. Linia BD równowag istotnych powstaje przez zbliżenie i zlanie się w jedno obu linii granicznych AB i BC, oddzielających pole równowag fałszywych. Możemy nawet z pewną słuszością przypuścić, że równowagi fałszywe występują i w wyższych temperaturach, to znaczy, że linie AB i BC tylko zbliżają się do siebie, nie łącząc w jedno nawet na całym przebiegu linii BD; przebiegają one tak blisko, że w tym interwale badać i rozróżnić ich niepodobna. W takim rozumieniu rzeczy zjawiska równowagi fałszywej występowałyby we wszystkich zjawiskach równowagi chemicznej i tylko zależnie od warunków (temperatury) zajmowałyby szersze lub węższe pole. W niskich temperaturach rozciągają się na znaczny interwał, w wyższej — znikają prawie zupełnie. Zjawiska fałszywej równowagi w układach chemicznych odpowiadają zupełnie zjawiskom tarcia w układach mechanicznych. Ciężar położony na równi pochyłej wienienby spadać, tymczasem widzimy na każdym kroku, że doskonale może pozostawać w równowadze w tej pozycji. Dopiero gdy wielkość siły składowej, dążącej do wywołania ruchu wzdłuż równi pochyłej, przekroczy wielkość tarcia, dopiero wtedy ciężar pocznie się posuwać. Zasady czystej dynamiki nie uwzględniającej tarcia wyrażają się równaniami, podczas kiedy uwzględniając tarcie, zamiast równań otrzymywać będziemy jako wynik rachunku nierówności; ruch na równi rozpoczyna się, gdy ziszczony zostanie warunek: siła składowa (F) > tarcie (T). Zjawiska tarcia możemy w najrozmaitszy sposób ograniczać i zmniejszać, ale usunąć ich zupełnie nie możemy; to słusznie prowadzi do przypuszczenia, że i analogiczne zjawiska fałszywej równowagi występują powszechnie nawet w wyższych temperaturach, tylko w tak małym zakresie, że nie mogą być dostrzeżone.

Pozostaje rozważyć obecnie, w jakich warunkach stany fałszywej równowagi są trwałe, nietrwałe lub obojętne. Prosta obserwacja wskazuje, że układ przeprowadzony ze stanu fałszywej równowagi do pola łączenia się (np. przez podwyższenie temperatury) może zdążać do charakterystycznej dla tej temperatury równowagi (fałszywej lub istotnej) bądź w sposób powolny, bądź też w sposób wybuchowy, przyczem temperatura, w której reakcja staje się wybuchową, jest wyższa od temperatury, w której reakcja wogóle się poczyną. Tak np. wodór i tlen poczynają się łączyć już około 180° , natomiast za użyciem odpowiednich ostrożności wybuchują dopiero w 845° . Przebieg reakcyj wogóle może być 1) izotermiczny, gdy przez odprowadzanie ciepła dbamy o to, aby temperatura pozostała niezmienną i 2) adiabatyczny, gdy reakcja odbywa się w naczyniu nie przepuszczającym ciepła lub—co w praktyce



zbliża się do tego warunku—gdy odbywa się dość szybko, aby uniknąć wymiany ciepła z otoczeniem. Reakcje izotermiczne przebiegają zawsze umiarkowanie; szybkość takiej reakcji w miarę zmniejsza się, im więcej nagromadza się produktów reakcji. Reakcje izotermiczne posiadają zatem jawne przyspieszenie ujemne. Szybkość reakcyj adiabatycznych natomiast zależy nie tylko od masy utworzonych produktów reakcji, ale też i od temperatury, która wzrasta podczas reakcji i samą reakcję przyspiesza; oba te wpływy wzajem sobie przeciwdziałają, możliwe są więc przypadki, w których wpływ podwyższenia temperatury przeważa, a wtedy reakcja ma przyspieszenie dodatnie, szybkość jej wzrasta z czasem i przebieg ma charakter wybuchowy. Dla rozpatrzenia rodzajów równowagi fałszywej uwzględnimy tylko prostszy przykład, wyobrażony diagramatami rysunku 1 i 2 i odpowiadający np. łączeniu się H_2 i siarki, H_2 i tlenu, tlenu i tlenku węgla, rozkładowi ozonu i t. d. Rysunek 4 jest powtórzeniem rys. 1 w zastosowaniu do



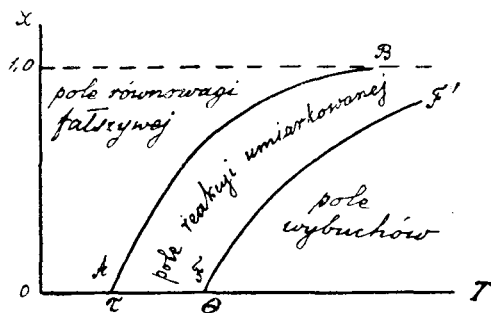
rys. 4.

równowagi fałszywej niegranicznej (a więc układ którego, skład i temperatura wyobraża się jakimkolwiek punktem pola 0, 1,0, A, B z wyjątkiem punktów leżących na linii AB) to wtedy zarówno drobne zmiany temperatury, jak i drobne zmiany składu (a więc wszelkie możliwe zmiany wirtualne) pozostawiają nasz

układ w polu równowag fałszywych, czyli że żadna reakcja w nim zachodzić nie będzie. Wszelki stan równowagi fałszywej niegranicznej jest stanem równowagi obojętnej.

Jeżeli mamy stan równowagi fałszywej granicznej (a więc jeden ze stanów wyobrażonych punktami linii AB), to możemy nasz układ poddać takim zmianom, że przeprowadzą go do pola leżącego poniżej linii AB, a więc do pola reakcji; niech układ np. znajdzie się w punkcie z (rys. 4). Skoro wtedy dbać będziemy o to, aby nadal układ ulegał zmianom izotermicznym, to oczywiście stan układu poruszać się będzie po izotermie z_1 , która przecina linię graniczną AB w punkcie z_1 ; układ ponownie wraca do stanu równowagi fałszywej granicznej. Układ fałszywej równowagi granicznej, podlegający wyłącznie zmianom izotermicznym, znajduje się w stanie równowagi trwałej. Jeżeli układ od punktu z może podlegać również zmianom adiabatycznym, to może on przebiec np. linią z_2 lub z_3 ; linia z_2 jest bardziej pionowa od

krzywej AB, przecina ją w punkcie z_2 i układ przechodzi napowrót do jednego ze stanów równowagi fałszywej, czyli że znajdował się w stanie równowagi trwałej; linia zz_3 przecina linię AB za punktem B, czyli w przestrzeni odpowiadającej zupełnemu połączeniu się ciał reagujących, układ więc w tym przypadku nie wrócił już do stanu fałszywej równowagi istotnej, zatem stan równowagi fałszywej był dlań stanem równowagi nietrwałej. Wobec możliwości zmian adiabatycznych układ w stanie fałszywej równowagi granicznej może być w równowadze trwałej lub nietrwałej, to znaczy może nie mieć lub mieć własności wybuchowe. Kierunek linii zz_2 albo zz_3 zależy od własności chemicznych danego układu i dotąd nie może być obliczony teoretycznie. Linia graniczna AB ma początkowo przebieg bardziej pionowy, poczem w górnej części przechyla się i wreszcie zlewa z równoległą do O τ odpowiadającą ordynacie $x=1,00$. Oczywiście więc, że w górnej części linii AB linie zz_2 , zz_3 mają więcej szans jaknajbliżej przeciąć się z linią AB, podczas gdy w dolnej jej części łatwiej zdarzyć się może, że linie zz_2 przetną AB dopiero za punktem B. Może się więc na linii AB znajdować pewien punkt E, od którego odchodzi linia EE₁, dzielącą pole łączenia się na dwa poddziały; powyżej linii EE₁, stany fałszywej równowagi granicznej są równowagą trwałą i układ wyprowadzony z tego stanu ulega reakcji umiarkowanej (o przyspieszeniu ujemnem); poniżej linii EE₁, stany fałszywej równowagi granicznej są równowagą nietrwałą i układ wyprowadzony z tego stanu wybucha. W praktyce taki przypadek nie został dotąd obserwowany; linia fałszywej równowagi granicznej styka się w całym swym przebiegu z polem reakcji umiarkowanej o przyspieszeniu ujemnem. Stosunki istniejące w tych przypadkach (H_2+O , $CO+O$, CH_4+O i t. d.) wyobraża wtedy rysunek 5. Nie istnieje wtedy linia EE₁, ale natomiast w polu



rys. 5.

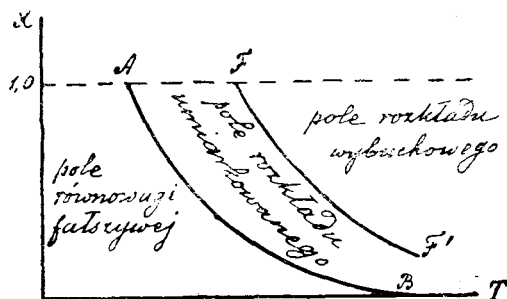
łączenia przebiegać może linia FF₁, mniej więcej jednokierunkowa z linią AB i między AB i FF₁ leży pole reakcji umiarkowanej, poza FF₁ leży pole wybuchów. Punkt, w którym linie równoległe do O τ , albo też sama oś O τ odpowiadająca $x=0$, przecina linię AB jest punktem, w którym zaczyna się reakcja dla danej mieszaniny; punkt, w którym przecina linię FF₁, jest punktem wy-

buchu tej mieszaniny. Naprzykład dla równoważnej mieszaniny wodoru i tlenu temperatura $\tau=180^\circ$, a temperatura θ może być odsunięta



aż do 845° . Zupełnie analogiczny jest schemat dla przypadków, kiedy pole równowag fałszywych sąsiaduje z polem rozkładu, czego przykładami są np. rozkład ozonu, acetyleny, arsenowodoru (rys. 6).

Odległość linii AB od linii FF₁ zależy od wielu okoliczności: pozycja linii AB może być zmieniana np. zapomocą katalizatorów;



rys. 6.

temperatura τ dla wodoru i tlenu $=180^{\circ}$; przez użycie czerni platynowej lub koloidalnego roztworu platyny można ją obniżyć aż do zwykłej temperatury (Ztschr. f. phys. Chem. 1901. E. Ernst); pozycja linii FF₁ zależy zaś — oprócz cech chemicznych układu — i od ciśnienia, pod którym układ się znajduje. Para siarczana i wódór nie łączą się nigdy wybuchowo; dla tego układu linia

FF, jeżeli wogóle istnieje, to leży w temperaturach wyższych niż te, w których operować możemy; dla ozonu pod zwykłym ciśnieniem również nie obserwowano linii FF₁, natomiast pod silnym ciśnieniem ozon łatwo wybuchu. To samo dzieje się z acetylenem. Według doświadczeń Berthelota i Vieillea acetylen gazowy pod zwykłym ciśnieniem nie wybuchu nawet w temperaturze rozżarzonego drutu platynowego, zatem pod ciśnieniem $p=76\text{ cm}$ punkt F (rys. 6) leży w temperaturze wyższej od białego żaru; natomiast pod ciśnieniem 137 cm rtęci acetylen od rozżarzonego drutu platynowego wybuchu: punkt F ze wzrostem ciśnienia przybliżył się do punktu A.

Schematy podane w rysunkach 4, 5, 6-ym mają dotąd wyłącznie charakter jakościowy, ale nawet i w tej formie są niesłychanie pomocne dla ujęcia w całość zjawisk reakcyj wybuchowych i zjawisk fałszywej równowagi, które należą do najpospolitszych w praktyce i najważniejszych. Ten dział chemii znajduje się dopiero w zawiązku, podczas gdy statyka równowag istotnych, a nawet cynetyka izotermiczna znaczne już poczyniła zdobycze. Jest to zupełnie naturalne, gdyż prawa rządzące równowagami istotnymi są prostsze od praw równowag fałszywych, tak jak równanie jest prostsze od nierówności. Dopiero po poznaniu tamtych praw można będzie obecnie przystąpić do badania tych dziedzin trudniejszych. Prac eksperymentalnych w tym kierunku jest dotąd bardzo mało; liczba ich powinna jednak szybko się zwiększać, gdy są już wytknięte ogólne zarysy powstać mającego gmachu.



Wypalanie cementu portlandzkiego w piecu obrotowym.

W. B. Newberry podaje w „Cement and Engineering News“ uwagi i spostrzeżenia nad wypalaniem cementu w piecach obrotowych. Przeciwnicy tych pieców uważają za niemożliwe otrzymywanie z nich jednorodnego i dobrego gatunku cementu. Jako przyczynę tego podają: zbyt krótki czas przebywania wypalanego materiału w piecu; niejednostajne i niedające się uregulować posuwanie materiału w piecu oraz różnicę temperatury, powodowaną niejednostajnym wdmuchiwanym do pieca paliwa: nafty lub sproszkowanego węgla.

Doświadczenia praktyczne wykazały jednakże mylność tych wniosków. Fakt zamiany w wielu fabrykach pieców nieruchomych na obrotowe wskazuje wyraźnie przewagę tych ostatnich; a ogólne uznanie, jakie zdobył sobie cement z pieców obrotowych jest dalszym dowodem doskonałości tych pieców. W Ameryce zapewne w bardzo krótkim czasie piec obrotowy będzie wyłącznie używany w fabrykach cementu; względy oszczędnościowe przyspieszą zastosowanie pieca tego w Europie, a nawet już obecnie ma miejsce wywóz pieców obrotowych z Ameryki do Europy.

Przez długi czas po wprowadzeniu pieców obrotowych w Ameryce nie zdołano ujednolicić ich zasadniczych wymiarów i dopiero w ostatnich latach uznano za najodpowiedniejszą formę cylinder o 18,3 m długości i 1,83 m średnicy. Dotąd nie ustalono jeszcze szybkości obrotu pieca, ilości i jakości paliwa oraz obchodzenia się z płomieniem.

Proces wypalania w piecu obrotowym jest jeszcze mało znany, aczkolwiek materiał surowy przed wprowadzeniem do pieca i po wypaleniu był starannie analizowany.

Stopniowy postęp przemiany mechanicznej mieszaniny węgla wapnia i gliny w jednorodną masę podczas wypalania jest jeszcze ciemny. Tymczasem utrzymuje się teoria, że w piecu o długości 18,3 m, opalany naftą lub węglem sproszkowanym, pierwsze 6 m od wchodu pieca służą do tego, aby wprowadzony materiał surowy ogrzać do odpowiedniej temperatury dla wypędzenia CO₂. Proces ten, jak słusznie przyjmują, zachodzi w temperaturze jasnej czerwoności. Następne 6 m pieca służą podług przypuszczeń do ostatecznego wydalenia CO₂ i podniesienia temperatury; w najgorętszym zaś pasie ostatnich 6 m zachodzi chemiczny proces przemiany pojedynczych składników materiału surowego.

Właściwe wypalenie, gdy osiągnięto odpowiednią temperaturę wymaga krótkiego już czasu.

Dla stwierdzenia powyższej teorii wypalania cementu w piecach obrotowych W. Newberry przeprowadził następującą próbę, mającą na celu zbadanie stanu materiału surowego podczas przejścia jego przez piec obrotowy w każdym miejscu tego pieca. W fabryce cementu: Dexter Portland-Cement i S-ka w Nazareth Pa Newberry ochłodził piec obrotowy, nie opróżniwszy go; po ochłodzeniu wyjął próby z zawartości pieca na całej jego długości w odstępach co 1 1/4 m. Rezultaty analizy tych prób, zestawione w podanej tablicy, wskazują zmiany, jakie zachodziły w składzie materiału surowego podczas



postępu procesu wypalania. Materiał surowy składał się wyłącznie z naturalnego kamienia cementowego, zawierającego 75% CaCO_3 . Bardzo mało zmieszany kamień ten został wprowadzony do pieca obrotowego 18,3 m długiego, 1,83 m średnicy, robiącego 1 obrót w ciągu 1½ minuty. Piec ten opalano węglem, zawierającym dużo bitumów.

Próby były analizowane po zmieleniu i silnem prażeniu.

Nr	SiO_2	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	Części lotne
1	13,70	6,00	42,12	1,97	35,30
2	13,65	5,58	41,95	1,96	35,04
3	14,38	5,70	41,63	1,88	34,84
4	13,55	6,30	41,98	2,12	33,46
5	14,33	6,27	44,05	1,65	32,76
6	14,46	6,36	44,67	1,89	30,56
7	14,90	6,55	46,19	2,30	28,38
8	16,44	6,99	49,25	2,23	24,94
9	17,03	7,80	53,04	2,30	18,44
10	17,94	8,50	56,20	2,35	13,04
11	18,60	9,04	59,60	2,70	8,82
12	18,66	9,75	62,68	2,80	4,34
13	19,90	10,76	63,38	2,83	1,08
14	20,36	10,78	63,76	2,81	0,86

Próba Nr 1 przedstawia analizę materiału surowego nie przepalonego, a próba Nr 14—analizę gotowego cementu, wziętą na przestrzeni 1¼ m od końca pieca. Rezultaty analiz dowodzą tego, że wypalanie cementu w piecach obrotowych nie postępuje stopniowo jak przypuszczano, lecz w czasie wypalania ma miejsce ciągła zmiana ilości wilgoci i związków organicznych, dopóki materiał nie osiągnie temperatury 840°, co się poznaje po kolorze. Kolor materiału między próbą Nr 3 i 4 przechodzi z niebiesko-szarego na jasno-brązowy lub żółty. Dwutlenek węgla ulatnia się już w próbie Nr 4 i 6; (5—6 m od wchodu pieca) w temp. 870° C daje się zauważyć znaczne zmniejszenie CO_2 . W miarę ulatniania się CO_2 podnosi się stopniowo stosunek stałych części składowych materiału surowego; największa zmiana zauważyć się daje między próbami Nr 8 i 12, gdzie temperatura z jasnej czerwoności przechodzi do temperatury białego żarzenia (1030 do 1525° C). Jednakże części lotne zupełnie usunięte zostają dopiero po przepaleniu się całej masy i po wyjściu jej z pieca. Wtedy jeszcze gotowy materiał zawiera 0,86% części lotnych. Fizyczna przemiana surowego materiału na cement zauważyć się daje przez różne własności prób.

Próby Nr 1, 2 i 3—niebiesko-szary proszek, zabarwia się między Nr 3 i 4 na kolor skóry; Nr 4, 5 i 6—żółtawy proszek, zaczyna się przy Nr 6 przemieniać w gruzelki; Nr 7, 8, 9 i 10—kulki żółte aż do brunatnych, są miękkie i z łatwością dają się zgnieść między palcami, stają się jednak stopniowo przy próbie Nr 10 twardszemi i ciemniejszymi. Próba Nr 11 przedstawia twarde gruzelki, na których powierzchni zauważyć się dają ślady stapiania, wewnątrz jednak są one jeszcze cokolwiek miękkie; Nr 12 przedstawia brunatne, częściowo stopione gruzelki, które zaczynają tracić okrągłą formę i twardnieją; Nr 13—większe gruzelki, nieprawidłowe i chropowate, prawie czarne. Różnica



pomiędzy Nr 12 i 13 jest znaczną, ponieważ te ostatnie przedstawiają klinkier brunatne i zupełnie wypalone; Nr 14 przedstawia mniejsze, bardziej okrągłe gruzelki czarne, które mają wygląd zupełnie wypalonych klinkierów. Dalszych zmian aż do wyjścia z pieca nie zauważono.

(Thonind. Zeit. Nr 87).

J. W.

Handel zewnętrzny Cesarstwa wraz z Królestwem Polskiem.

Całkowity obrót handlowy Rosyi europejskiej wraz z Królestwem Polskiem i z wyłączeniem Finlandyi w przeciągu pierwszych czterech miesięcy r. b. przedstawia ogólną cyfrę: 369384000 rb., z której na wywóz przypada: 211591000 rb. i na przywóz: 157793000 rb. Wzrastające od lat kilku podwyższenie wywozu nad przywozem tłumaczy się raczej zwiększeniem cen wywożonego towaru i zmniejszeniem wwożonego.

Wywóz dotyczył głównie, bo 60,6% zboża i produktów spożywczych; surowe i półobrobione materiały stanowiły 33,7%, natomiast ilość wywiezionego gotowego towaru nie przewyższyła 2,3% i nawet w porównaniu z latami 1901 i 1900 okazywało pewne zmniejszenie. Poszczególne pozycje wywozu niektórych materiałów przedstawiono w poniższej tabliczce.

Wywóz od 1 stycznia do 1 maja:

	ilość tysięcy pudów			wartość w tys. rb.		
	1900	1901	1902	1900	1901	1902
<i>A. Produkty spożywcze.</i>						
Cukier (piasek)	2 514	737	857	4 026	1 252	1 296
Cukier (rafinada)	3	23	27	12	66	83
Spirytus (w milion. stopni)	12	8	15	183	97	289
Likiery, wódki i t. p.	4	2	2	32	17	16
<i>B. Materiały surowe i półobrobione.</i>						
Siemię lniane	1 923	743	361	2 850	1 319	689
„ konopne	233	22	111	287	28	148
„ rzepakowe	583	204	158	598	214	140
„ makowe i słonecznikowe	205	101	124	230	157	143
Makuchy (ogółem)	6 399	6 127	6 344	4 450	4 346	4 492
Skóry	309	204	171	3 133	2 256	1 936
Kości	300	206	356	198	195	273
Fosforyty i in. substan. nawozowe	264	306	287	177	202	170
Łój	20	23	28	87	113	157
Jedwab surowy	0,2	0,1	0,2	8	10	14
Kamienie	1 172	2 014	1 981	52	64	59
Węgiel i koks	392	59	206	48	14	20
Dziegieć	208	197	166	233	247	201
Zywica drzewna	96	113	118	70	83	104
Ruda manganowa	8 799	7 856	8 969	1 961	1 930	2 168
Platyna (pudów)	24	2	61	311	28	753
Rtęć	6	3	8	184	92	252



	ilość tysięcy pudów			wartość w tys. rb.		
	1900	1901	1902	1900	1901	1902
Nafta	21 470	25 822	23 840	9 683	14 597	10 130
Oleje smarne nieoczyszczone	369	12	641	204	18	429
„ „ oczyszczone	2 365	3 167	2 926	1 525	2 189	1 830
Resztki naftowe	1 490	1 018	847	566	313	246
Terpentyna zwyczajna	112	95	86	284	260	229
Olej lniany	46	21	8	202	90	51
Olejek anyżowy	1	2	2	44	75	32
Towary apteczne	50	38	34	334	233	222
<i>C. Wyroby gotowe.</i>						
Cegła	—	—	—	6	5	2
Wyroby fajansowe	5	6	7	46	105	79
„ porcelanowe	1	1	1	22	30	24
„ szklane	3	2	2	42	21	28
„ metalowe	—	—	—	1 022	465	566
„ żelazne lane	9	5	8	43	22	30
„ „ kute	—	—	—	3	3	3
„ stalowe	1	1	4	4	8	40
„ gutaperkowe	15	9	11	462	289	209

Z powyższych danych okazuje się, że wywóz cukru, z powodu wysokich cen na rynkach wewnętrznych, był dosyć ograniczony; blisko trzecią część całkowitej ilości 884000 pud. wywieziono do Finlandyi.

Nasiona olejne były również w niekorzystnych warunkach z powodu bardzo małej podaży na rynkach wewnętrznych, jak również i z powodu pokrycia zapotrzebowania angielskich konsumentów przez towar kalkucki.

Z powodu bardzo ożywionego wewnętrznego handlu ropą i resztkami naftowymi do opalania parostatków, wywóz tych materiałów zagranicę znacznie się zmniejszył.

Ruda manganowa stanowi wciąż jeden z głównych produktów wywozu i ilość jej, jak dotąd, nieomal z roku na rok się powiększa; główny wywóz skierował się do Holandyi i Anglii, w mniejszym stopniu do Niemiec.

Wywóz wyrobów gotowych (C) w porównaniu z poprzednimi laty znacznie się zmniejszył, bowiem: z 5597000 rb. w 1906 i 6212000 rb. w 1901 spadł odrazu na 4871000 rb; zmniejszenie to dotyczy bardzo wielu różnorodnych towarów.

Wwóz natomiast produktów przez granice europejskie do Cesarstwa i Królestwa Polskiego z wyłączeniem Finlandyi w ciągu tegoż samego czteromiesięcznego okresu przedstawiał się jak to widać w następującej tablicy.

	ilość tysięcy pudów			wartość w tys. rb.		
	1900	1901	1902	1900	1901	1902
<i>A. Produkty spożywcze.</i>						
Wody mineralne (w tys. butelek)	1 251	1 282	1 280	285	274	247
Sól kuchenna	110	120	127	22	24	25



	ilość tysięcy pudów			wartość w tys. rb.		
	1900	1901	1902	1900	1901	1902
<i>B. Towary surowe i półobrobione.</i>						
Nawozy (różne)	424	575	280	120	175	119
Klej rybi	2	2	1	49	34	32
Łój	154	296	162	769	1 328	468
Oleina i kw. oleinowy	7	11	7	33	35	31
Ozokieryt	36	15	12	89	45	51
Wosk pszczeli	51	44	53	1 022	944	1 110
Cerezyina	4	8	8	50	69	68
Parafina	66	46	78	371	279	374
Skóry surowe	59	103	115	332	601	941
Skóry obrobione	2	3	4	109	205	209
Glina	564	473	530	86	97	104
Cement	52	68	36	21	29	15
Kamienie	1 083	1 490	1 443	508	469	434
Substancje polerujące	90	84	79	441	453	374
Węgiel kamienny	43 348	33 582	19 012	5 634	3 451	2 091
Koks	6 426	8 473	6 785	1 538	1 017	846
Dziegieć i smoła	38	28	22	81	39	49
Kalafonia	311	310	282	404	273	197
Gudron, asfalt i t. p.	205	166	128	142	131	94
Terpentyna	7	11	10	27	48	44
Kauczuk, gutaperka i t. p.	137	177	158	5 380	9 691	6 415
Kamfora	12	9	10	85	79	302
Siarka nieoczyszczona	119	321	206	103	308	196
" oczyszczona i kwiat siar.	19	12	47	21	14	57
Boraks surowy nieoczyszcz.	16	9	12	16	11	11
Kamień winny	20	15	26	71	48	150
Szpat ciężki i wityryt w kawał.	1	2	2	2	2	2
Salmiak i amoniak	9	11	15	41	60	77
Saletra chil.	179	184	196	215	239	265
Chlorek magnezu, wapnia, sól gorz.	14	22	19	9	21	19
Soda	25	12	14	28	10	11
Węglan kwaśny sodu i potasu	17	9	2	19	14	2
Wodzian sodu i potasu nieocz.	38	18	14	44	28	22
" " oczyszcz.	—	—	—	5	2	3
Chlorek bielący	21	66	40	21	66	44
Siarczan miedzi	39	25	82	144	93	253
Oleje roślin. i gliceryna	225	208	255	1 792	1 401	1 425
Produk. i mater. chem. razem wzięte	1 245	1 486	1 406	3 210	3 189	4 115
Barwniki roślinne	260	338	105	252	336	47
Gliny barwne	6	4	7	8	2	5
Kreda pławiona i talk	11	9	21	9	12	10
Indygo	20	22	20,9	1 326	1 242	1 188
Farby ołowiane i cynkowe	71	74	84	240	286	270
Barwniki i farby razem wzięte	553	600	407	3 500	3 440	3 132
Materyały garbnikowe	605	634	762	534	598	592
Metale w stanie sur.: żelazo lane	951	341	225	582	163	112
" kute	1 967	1 484	989	3 028	1 714	1 267
stal	400	237	215	436	264	312
cyna	—	—	—	8	4	2
ołów	233	368	405	584	820	697
Masa papierowa	646	522	525	894	674	701
<i>C. Wyroby gotowe.</i>						
Wyroby gliniane	141	129	114	290	275	210
" fajansowe i porcelanowe	27	25	22	433	386	331
" szklane	58	39	60	497	400	423
" gutaperkowe	6	6	6,1	467	254	207



Całkowity wwóz wartości 157793 000 rb. rozdzielił się w ten sposób, że na produkty spożywcze wypadło ogółem: 14,1%, na surowe i półobrobione towary: 55,3% i na gotowe wyroby: 30,4%. Główną więc rolę w przywozie grają produkty surowe i półgotowe, których ilość z roku na rok się powiększa; w r. 1900 było ich 44,9% całego wwozu, a w 1901—51,2%.

Znacznemu zmniejszeniu uległ przywóz nawozów, jak również i barwników oraz farb. Wogóle produktów chemicznych przywieziono w r. b. mniej na ilość, lecz więcej na wartość.

Przywóz skór nieobrobionych wciąż wzrasta.

Węgiel i koks uległy redukcji o 43,3% i 19,9% w porównaniu z r. 1901; dosyć silnie zmniejszył się również dowóz metali nieobrobionych z wyjątkiem może ołowiu.

Jeżeli się teraz przyjrzymy liczbom, wyrażającym przywóz wogóle towarów z oddzielnych państw, to wypadnie na:

	r. 1900	r. 1901	r. 1902
Niemcy	68 123 tys. rb.	64 433 tys. rb.	60 594 tys. rb.
Anglię	30 128 "	28 634 "	20 788 "
Francję	7 758 "	7 080 "	6 598 "
Austro-Węgry	8 760 "	8 246 "	7 162 "
Belgię	2 910 "	2 334 "	2 552 "
Włochy	3 447 "	4 827 "	3 537 "
Szwajcaryę	1 683 "	1 922 "	1 987 "
Turcyę	2 492 "	2 566 "	2 031 "
Holandję	2 024 "	2 093 "	1 317 "
Szwecję	909 "	808 "	765 "
Norwegię	1 160 "	1 144 "	893 "
Danię	2 758 "	2 498 "	1 310 "
Stany Zjedn.	17 960 "	14 316 "	17 827 "
Egipt	5 114 "	5 246 "	8 076 "
Chiny	4 429 "	6 086 "	6 071 "
Indye Wschodnie	1 579 "	2 278 "	5 853 "
Inne państwa	3 090 "	2 999 "	4 242 "
Finlandję	5 112 "	6 347 "	6 190 "

Przywóz więc największy jest z Niemiec, później z Anglii; trzecie miejsce zajmują St. Zjednoczone. Przywóz prawie ze wszystkich krajów się zmniejszył z wyjątkiem Belgii, Szwajcaryi, St. Zjednoczonych, Egiptu (bawełna) i Indyj Wschod. Z innych państw zmniejszył się, a nawet bardzo znacznie, jak np. z Niemiec o 38,4%. Produktów tylko chemicznych przywieziono:

	1901	1902	1901	1902
z Niemiec	809 t. pud.	777 t. pud.	za 2 015 t. rb.	2 701 t. rb.
„ Anglii	224 "	304 "	453 "	753 "
„ Austro-Węg.	115 "	63 "	157 "	96 "
„ Belgii	12 "	13 c	26 "	14 "

Co najbardziej uderza, że wartość przywozu produktów chemicznych z Anglii wzrosła o 77%, gdy z Niemiec tylko o 33% i obecnie przywóz angielskich chemikaliów wynosi 25% wartość przywozu z Niemiec.



Dział patentowy.

Opracowany przez J. Bieleckiego i K. Jabłczyńskiego.

Otrzymywanie trwałych lak podwójnych.

Laki trwałe na wodę i odpowiednie do fabrykacji papieru kolorowego, tapet, druku litograficznego, a także lakierów otrzymać można z barwników kwaśnych nitroazowych i z rezorcynowych, jeżeli je strącimy zapomocą wodzianów ołowiu lub cynku, albo i metalów ziem alkalicznych (szczególniej wodzianu wapnia) w obecności wodzianu glinu. Tworzenie się laki zachodzi już w temperaturze zwykłej, a w razie potrzeby można je dokończyć przez ogrzewanie.

Dobre rezultaty otrzymano z barwnikami: żółć naftolowa, azowa, Wiktorya, dwuanilowa, błękit dwuanilowy i t. p.; z kwaśnych: zielen kwasowa, błękit czysty, błękit metylowy na bawełnę MLB i t. p., a z rezorcynowych: eozyny, floksyny, erytrozyny, róż bengalski i t. p.

Przykład: 52 cz. wodzianu glinu, skłóconego z 200 cz. wody, miesza się z roztworem 40 cz. błękitu metylowego na bawełnę MLB w 2000 cz. wody i dodaje 480 cz. świeżo strąconego i przemytego wodzianu ołowianego w 2500 cz. wody, mieszając ciągle. Po półgodzinnem mieszanii wytworzoną lakę traktują zwykłym sposobem.

W patencie podane są i inne liczne przykłady.

(Pat. ros. 6675, 28/III-01—31/V-02. Meister, Lucius i Brüning w Höchst n/M.)

Zamiana drzewa, trocin i innych, zawierających celulozę, materiałów na cukier (dekstrozę).

Patent niniejszy stanowi dopełnienie pat. ros. 6207¹⁾ i polega na tem, że na wilgotne trociny działa się bezwodnikiem siarczanym, który łącząc się z wodą, wytwarza kwas siarczany z ogromnem wydzieleniem ciepła, a ten po-

woduje inwersję. Jeżeli otrzymywanie bezwodnika siarczanego prowadzić będziemy w taki sposób, żeby zawierał i dwutlenek siarki, to powstawać będzie jednocześnie z kwasem siarczanym i kwas siarkawy, który sprzyjać również będzie inwersji celulozy na dekstrozę.

Reakcja odbywa się w bębnach obrotowych, wyłożonych ołowiem. Przez ogrzewanie bębna do 100° inwersja przyspiesza się. Stosując bardzo wilgotny materiał, należy po skończonem działaniu pary bezwodnika, ogrzać masę w naczyniach zamkniętych do 125° i dopiero otrzymany produkt reakcji poddać dalszemu przeobrażaniu.

(Pat. ros. 6595, 14/II-01—30/IV-02. A. Classen w Akwizgranie.)

Masa do izolacyi, zastępująca gutaperkę.

W celu otrzymania masy, któraby mogła zastąpić gutaperkę do obwijania kabli i t. p., zagotowuje się 45% asfaltu i dodaje, mieszając ustawicznie, 40% kalafonii, aż do utworzenia gęstej masy, poczem dolewa się 10% terpentyny i 5% oleju lnianego i mocno gotuje aż do chwili osiągnięcia należytej konsystencji.

(Pat. ros. 6596, 26/VI-00—30/IV-02. H. Schneider w Strassburgu.)

Otrzymywanie aldehydu orto-nitrobenzoesowego.

1,500 kg o-nitrotoluolu mieszmamy z 7,500 kg kwasu siarczanego (65%) i, ogrzewszy do 95° C, dodajemy stopniowo 0,660 kg regenerowanego nadtlenu manganu, mieszając ustawicznie i utrzymując temp. 100° C.

Oziębivszy mieszaninę otrzymaną do 15—20° C, oddzielamy nitrotoluol i aldehyd o-nitrobenzoesowy, przemycamy wodą i roztworem sody i wyosobniamy aldehyd zapomocą kwaśnego siarczynu sodowego.

Nadtlenek manganu można zastąpić dwuchromianami, przyczem na 1,5 kg o-nitrotoluolu i 7,5 kg 65%-go H₂SO₄

¹⁾ Por. Chemik Polski, t. II str. 759.



bywa odwrotny. Piec elektryczny wysokości, szerokości i długości po 10 cali ang. wymaga siły prądu około 500 A. i napięcia 50 V.; zawartość pieca wypala się w ciągu 2 minut.

(Pat. ros. 6430, 22/XI-98—30/III-02. C. Bradley i C. Jacobs w St. Zjedn.)

Wytwarzanie kwasu antranilowego.

(Pat. ros. 6450; 14/XII-99—30/III-02. Fabr. bad. aniliny i sody. ')

¹⁾ Patrz: Chemik Polski, t. II str. 882

Kronika chemiczna.

O krystalicznym dwutlenku wodoru.

W. Staedel otrzymał kryształy dwutlenku wodoru używając do krystalizacji produktu ciekłego, pochodzącego z fabryki E. Mercka w Darmsztacie. Preparat ten zawierał 95—96% H_2O_2 i jeszcze w temperaturze -20° pozostawał w stanie ciekłym, lecz zamarzł natychmiast, gdy jako substancji oziębiającej użyto mieszaniny eteru i dwutlenku węgla stałego lub chlorku metylowego. Punkt zamarzania przetworu leży w granicach od -20 do -23° . Gdy odrobinę wymrożonej w ten sposób masy włożymy do ciekłego 95—96%-go dwutlenku wodoru, oziębionego tylko do -8° , zaczynają natychmiastowo wydzielać się kryształy o kształcie słupków, które po wyjęciu z roztworu macierzystego, stopieniu i powtórnej krystalizacji, dają dwutlenek wodoru, pozbawiony zupełnie wody o zawartości 100% H_2O_2 . Punkt topliwości kryształów czystego dwutlenku wodoru leży w temp. -2° . W podobny sposób otrzymano kryształy i z roztworów bardziej rozcieńczonych, 90-cio, a nawet 80-cio procentowych. Z bezwodnym dwutlenkiem wodoru Staedel wykonał szereg doświadczeń. Najmniejsza odrobina gąbki platynowej lub braunsztejnu powoduje natychmiastowy rozpad dwutlenku wodoru połączony z wybuchem; mieszaniny węgla lub magnezu z odrobiną braunsztejnu, a także pył ołowiany, zapalają się w jednej chwili po zetknięciu z dwutlenkiem wodoru. Kilka kropeł bezwodnego preparatu, przeniesionych na wełnę lub też na wilgotną gąbkę, zapala je natychmiastowo. Z kwasem siarczanym jednowodnym bezwodny dwutlenek wodoru łączy się z wydzielaniem ciepła w znacznej ilości; nie należy więc zaniedbywać w tem doświadczeniu starannego ochładzania zzewnątrz, w przeciwnym razie wydziela się obficie tlen z ozonem.

Nadzwyczaj czułym odczynnikiem, pozwalającym na wykrycie minimalnych śladów dwutlenku wodoru jest kwas siarczaný zawierający tytan; pod wpływem powyższego odczynnika roztwory dwutlenku wodoru w wodzie, z zawartością 1 część H_2O_2 na 18000 cz. H_2O , zabarwione zostają na kolor ciemno-żółty. Roztwory w stosunku 1:180000 dają zabarwienie jasno-żółte, a barwę żółtawą można jeszcze wytworzyć w roztworach 1:1800000. Mniej czułym odczynnikiem jest siarczan cerawy z amoniakiem; pozwala on wykryć dwutlenek w roztworach 1:180000.

O ile wstępne próby pozwalają wnioskować krystaliczny dwutlenek wodoru do transportu nadaje się. Próba opakowana takiego preparatu, wożona



przez 7 dni na zwykłym wozie, po przebyciu drogi 50—60 kilometrów, pozostała niezmieniona.

(W. Staedel.—Ztschr. f. angew. Chem. 1902, str. 642.) *St. G.*

Rozpoznawanie rodzaju czerni na bawełnie.

Barwy czarne na bawełnie wytwarzamy obecnie zapomocą: a) barwników bezpośrednich samych lub też z następnem dwuazowaniem i łączeniem z β -naftolem; b) barwników siarkowych samych lub też krytych czernią anilinową; c) kampsesu; d) czerni anilinowej.

C. M. Whittaker z Huddersfieldu zestawia istniejące sposoby rozpoznawania każdej z tych czerni na włóknie.

We wróćce wodzie barwy otrzymane zapomocą czerni bezpośrednich puszczają mniej lub więcej.

Kampsesz rozpoznajemy po zabarwieniu pomarańczowo-czerwonym oraz czerwonym, które przybiera płyn otrzymany przez ogrzewanie bawełny w rozcieńczonym HCl lub H_2SO_4 , przyczem włókno staje się purpurowym i purpurowo-brunatnym. Nadmiar NaOH przemienia kolor kwaśnego roztworu na fioletowy.

Bawełna ufarbowana zapomocą barwników azowych z następnem łączeniem z β -naftolem zostaje zupełnie odbarwiona przez ogrzewanie w podsiarczynie sodowym. Tylko przelotnie pod temże działaniem czernie anilinowa i siarkowa zmieniają barwę swoją, która przywróconą zostaje po praniu w wodzie.

Do rozróżniania czerni anilinowej od siarkowej nadaje się skutecznie próba z roztworem chlorku bielącego 3^0 B $\acute{e}$ doprowadzonym do wrzenia. Bawełna z czernią anilinową w tych warunkach przybiera kolor orzechowo-brązowy. Zmiana barwy czarnej na żółtą i żółto-brązową zdradza obecność pod czernią anilinową tła z barwnika siarkowego. Barwnik siarkowy, o ile sam na włóknie się znajduje, ulega zniszczeniu pod wpływem chlorku bielącego. Jeżeli bawełnę włożymy do H_2SO_4 stęż. i włókno zostaje zwęglone, to otrzymujemy roztwór koloru zielonego w przypadku obecności czerni anilinowej albo bezbarwny w razie zafarbowania włókna barwnikiem siarkowym.

(Ztschr. f. Farben und Text. Chemie. 1902, str. 397.) *igb.*

O niektórych reakcyach otrzymanych zapomocą amalgamatu magnezu.

Amalgamat magnezu reaguje na zimno z alkoholem bezwodnym, wydzielając wodór i tworząc etylat magnezowy: $Mg < \begin{smallmatrix} OC_2H_5 \\ OC_2H_5 \end{smallmatrix}$. Jest to biały proszek, posiadający własności analogiczne z etylatami alkalicznymi. Z suchym chlorem wytwarza aldehyd, $Mg(OC_2H_5)_2 + 2Cl_2 = MgCl_2 + 2HCl + 2CH_3.CHO$. W wodzie rozkłada się gwałtownie. Jako środek redukujący amalgamat magnezu daje najlepsze rezultaty w alkoholu absolutnym; dla umiarkowania reakcyi dolewa się w razie potrzeby benzyny. W ten sposób przez redukcję jodków alkilowych bardzo łatwo otrzymać węglowodory nasycone.

Aldehyd octowy w roztworze benzynowym lub eterycznym reaguje z amalgamatem magnezu; otrzymany płyn przez gotowanie ze spirytusem wodnym strąca wodzian magnezu, a z roztworu można wydzielić β - γ -dwuoksybutan $CH_3.(CHOH)_2.CH_3$.

(L. Meunier.—Compt. rend. CXXXIV str. 472—473.)

J. S.



Wiadomości bieżące.

Przyrząd do otrzymywania kwaśnego mydła żywicznego. W numerze 24 t. II-go „Chemika Polskiego“ opisany został przyrząd do otrzymywania kwaśnego mydła żywicznego, zawierającego CO_2 . Dowiadujemy się obecnie, że w Passaic (New-York) powstało towarzystwo „The Culman Chemical Co“ w celu eksploataowania patentu dr. Ch. Culmana (pat. ameryk. 664130). Fabryka została już puszczona w ruch i wyrabia kwaśne mydło żywiczne. Z opisów wynika, że Culmanowskie mydło żywiczne nazwane zostało dlatego „kwaśne“, że oprócz wolnej żywicy (16 do 27%), zawiera też znaczną ilość wolnego CO_2 . Jest to wielka zaleta tego mydła, gdyż przez gaz ten żywica wolna zostaje lepiej rozprowadzona w roztworze mydła.

Wywóz cukru z Niemiec do Chin. W pierwszych sześciu miesiącach r. b. wywieziono z Niemiec do Chin 26 357 centnarów podwójnych rafinady, w tym samym czasie r. 1901 2 419 centnarów podwójnych, w tym samym czasie r. 1900 tylko 929 centnarów podwójnych.

Międzynarodowa wystawa browarniana odbędzie się, jak co roku, w Londynie od dn. 18 do 25-go października r. b. w Royal Agriculture Hall. Jest to już 24 z rzędu wystawa. Będzie ona połączona z konkursem na słód i jęczmień i z wystawą międzynarodową maszyn, przyrządów i materiałów, potrzebnych dla piwowarów, słodowników, destylatorów i t. p. Termin zgłaszania się upływa do d. 9 października r. b. Listy wszelkie należy adresować do sekretariatu „Biewers Exhibition“ Londyn E. C. 46 Cannon Street.

Handel zagraniczny Francji przedstawia w pierwszym kwartale r. b. następujące liczby. Dowóz do Francji wynosił 1 290 000 000 fr. t. j. o 73 134 000 fr. więcej, niż w tym samym kwartale r. z. Ten wzrost dowozu odnosi się głównie do płodów surowych, których dowóz wzrósł o 88 054 000 fr. tak, że w innych artykułach sumaryczna liczba dowozu spaść musiała prawie o 15 mil. fr. Wywóz wynosił 1 046 747 000 fr. i wzrósł o 104 326 000 fr. Z tego wzrostu przypada na płody surowe 65 883 000 fr., na fabrykaty 66 025 000 fr.

Produkcja powszechna rtęci spadała

w roku ubiegłym o 192 ton metrycznych; wynosiła bowiem tylko 2996 ton metrycznych. Produkcja Meksyku nie objęta tą liczbą dosięgła w r. 1901 tej samej wysokości, co w r. 1900 t. j. mniej więcej 335 ton, tak, że ogólną produkcję rtęci podać można na 3331 ton. W tym zysku rtęci brały udział następujące państwa:

	1900	1901
Austria	550	512
Włochy	220	278
Rosya	340	368
Hiszpania	1111	846
Stany Zjednoczone	907	992

Przeciętna cena rtęci w San Francisco wynosiła 47 dolarów za balon (t. j. 76 funtów.)

Ruch handlowy między Austrią a Rosyą. Ogólny obrót w ruchu handlowym między Austrią a Rosyą wynosił w r. 1901 według statystyki rosyjskiej 54 miliony rubli wobec 53 milionów rubli w roku 1900. Wzmógł się o 1 milion: przewaga ta jednak przypada wyłącznie na podniesienie wywozu Rosyi do Austrii. Wywóz owoców suszonych, obawia, produktów chemicznych, towarów blaszanych, sierpów, kos, narzędzi gospodarczych przybrał większe rozmiary tak co do ilości, jako też jakości. Zmniejszył się wywóz wód mineralnych, wosku, nasion, maszyn i ich części.

Fabryka chemiczna Trampedach i S-ka w Rydze dała w 4-ym roku operacyjnym t. j. w r. 1901 straty w wysokości 31 846 rb. 36 kop. Kapitał akcyjny stanowi 300 000 rb., zapasowy 4 226 rb. 55 kop. i amortyzacyjny 28 274 rb. 01 kop. Stratę powyższą towarzystwo motywuje wstrzymaniem fabrykacji kwaśnego węglanu sodu, który był dotychczas główną podporą fabryki i którego wyrobu musiano zaprzestać z powodu konkurencji fabryk rosyjskich. Nowe zaś preparaty pomienionej fabryki dopiero w roku obecnym zaczęły ukazywać się w handlu.

Czysta kultura drożdży. Zatwierdzone zostało prawo tymczasowe, mocą którego p. minister finansów wydawać ma tak laboratoriom naukowym, jak i przemysłowym, pozwolenia na hodowlę nasennych drożdży czystej kultury dla



sprzedaży tychże gorzelniom, browarom i t. p.; drożdże te akcyzy opłacać nie będą.

Tow. „Prowodnik“ w Rydze z kapitałem zakładowym 3500 000 rb., zapasowym 696 099 rb. 03 kop. i amortyzacyjnym 713 651 rb. 89 kop. dało w r. 1901 dochodu 563 384 rb. 57 k., z czego przeznaczono na amortyzację 151 310 rb. 83 kop. i na dywidendę w wysokości 5% rb. 175 000.

Towarzystwo akcyjne wyrobu produktów chemicznych „Winnica“ pod Warszawą w 1-y m roku operacyjnym, 1900/1, wydało rb. 59 167 kop. 05, ze sprzedaży towaru otrzymało rb. 57 971 kop. 51; czyli, że wydatki przewyższyły tę ostatnią sumę o 1 195 rb. 54 kop. Kapitał akcyjny towarzystwa stanowi 800 akcji po 250 rb., t. j. 200 000 rb. Do rady zarządzającej wybrano pp.: J. Braunszteina, J. Flatau i H. Welta.

Papier w Grecyi. Według doniesień konsula holenderskiego Grecya a zwłaszcza Ateny mają być dobrym rynkiem dla zbytu papieru. Zapotrzebowanie rozciąga się nie tylko na papier zwykajny, lecz i na wykwinny. Papier drukarski wymagany jest lekki, zwykły gatunek.

Oziębianie gazów z koksowania węgla. F. Hulsbruch radzi następujący sposób oziębiania gazów koksowych, a to w celu otrzymania w większej ilości produktów koksowych: mianowicie ciepłem tych gazów ogrzewa się ciecze łatwo lotne, jak benzol, amoniak ciekły i t. p., które wrą w niskiej temperaturze i których para służyć może do poruszania maszyn, tak jak obecnie używana para wodna. Myśl ta nie jest nowa, bo płyny lotne zastosowano już w taki sam, jak powyższy, sposób do zużytkowania ciepłej pary, odchodzącej z cylindrów. W tym kierunku dużo zapewne jest do zrobienia, że wspomniemy tylko wydobycie ciepła z gazów kominowych.

Zatrucie arsenikiem. Epidemiczne zatrucie arsenikiem piwa, które miało miejsce w wielu miastach Anglii, odbiło się szerokim echem w sferach lekarskich i dało powód do wielu rozpraw. Stwierdzono, że symptomatycznie daje się ono rozpoznać przez katar błon nosowych i ocznych, pigmentację i choroby skóry, zakłócenia organów

czucia i ruchu, a także w niektórych razach przez bóle żołądkowo-kiszkowe, puchlinę wodną i t. d.; w Salfordzie (pod Manchesterem) wynikiem otrucia arsenikowego było zmniejszenie się ilości urodzeń o 4%. Zauważono, że największa dopuszczalna zawartość arseniku w piwie nie powinna przekraczać 0,00013 g na litr i że arsenik w piwie pochodzi ze słodu i poczęści chmielu. Większość lekarzy żądała stosownego prawa, dającego możliwość mieć stałą i łatwą kontrolę nad piwem zarówno, jak i innymi produktami spożywczymi; odczuć się daje również według lekarzy brak łatwej metody dokładnego oznaczania małych ilości arseniku.

Fabryka elektrometalurgiczna ferromanganu ma powstać niebawem w Orlu (Pyreneje francuskie). Produkcja na zasadzie procesu Simona, podobnego do fabrykacji glinu z gliny (proces Halla i Heroult'a), polega na rozpuszczaniu tlenku manganawego w roztopionym fluorku wapnia i na odtlenianiu manganu na katodzie. Najlepsze rezultaty otrzymuje się przez zmieszanie tlenku manganawego z węglem przed rozpuszczeniem i użycie prądu o 30 V. Otrzymany w tych warunkach ferromangan, zawierający 84% Mn, 8% Fe i 7% C, w razie produkcji 20 000 ton rocznie kalkuluje się na 204 franki za tonę, co wobec dotychczasowych kosztów (279 franków) stanowi wielką oszczędność.

Produkcja węgliku wapnia bez elektryczności. Węglik wapnia tworzy się nie tylko w piecach elektrycznych, lecz i w zwykłych piecach z węglem, jako paliwem i powietrzem zawierającym 50—60% tlenu; w tych warunkach otrzymuje się temperaturę 2000° C, niezbędną do uzyskania produktu krystalicznego; otrzymany bowiem w temperaturze 1620° C węglik wapnia rozkłada się znowu na swoje części składowe w 1560° C.

Hygiena przemysłowa i choroby zawodowe. W końcu lipca r. b. odbył się w Manchester zjazd lekarzy angielskich; za temat referatów i rozpraw służyły choroby zawodowe, a w szczególności zatrucie ołowiem. Jak wiadomo, zatrucie to wywołuje choroby zębów (tworzenie się niebieskiej linii); ponieważ jednak ten objaw występuje także pod



wpływem kamienia winnego, nie może więc służyć za ostateczny dowód zatrucia. Do jakiego stopnia niebieska ta linia może prowadzić do nieporozumień, widzimy już z tego, że czasem pojawia się ona na zębach sztucznych. Jako najważniejszy symptom zatrucia ołowiem może służyć tylko anemia postępująca. Za najlepszy środek zapo-

biegawczy przeciwko zatruciu podał zjazd możliwie częste i systematyczne rewizje lekarskie, zachowywanie pedantycznej czystości, a głównie czasowe przynajmniej przenoszenie robotników, mających predyspozycję do zatrucia, do oddziałów, gdzie nie są oni narażeni na bezpośrednią styczność z ołowiem.

Odpowiedzi Redakcyi.

WP. Z. J. O ozonie i ozonizatorach może Sz. Pan dowiedzieć się w każdej elektrochemii, jak np. Elbsa Habera (w języku niemieckim). Jako specyal-

ną broszurę podać możemy następującą: Warburg Ueber die Bildung d. Ozons bei d. Spitzenentladungen.

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 7,75
Antymon Regulus, japoński,		Glin	—
Gdańsk	" 26,16	Gliceryna surowa	pud 7,00
Benzol	pud 8,00	Gliceryna biała	" 8,50
Biel cynkowa LZ (ziel. piecz.)	50 kg. 13,00	" 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
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 112,04	octowy techn. 25%	" " 1,80
Cynk Lazy, Sosnowice	" 17,40	" " 30—32%	" " 1,90
" Giesche. WH, Sosnowice	" 18,80	" " 50%	" " 3,60
" PH	" 17,87	" " 60%	" " 4,60
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	" 4,00
siarczany 66°Bé	100 f. 2,30	Potaż kazański	" 2,10
solny 20—22° Bé	" 1,80	melasowy 80—82%	" 2,30
szczawiowy	pud 6,50	Potaż gryzący oczyszcz. w lask.	" 30,00
Łój wołowy australijski	" 6,50	płynny	" 4,00
barani austr. „3 korony“	" 6,80	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	52,32	Siarczek sodu	" 1,40
" w blokach amerykańska BER		Siarka	" 1,60
100 kg Gdańsk	51,39	Siarczan amonu, 20% N	100 f. 6,70
" w blokach australijska „Wal-		cynku	pud 4,50
laroo.“ 100 kg Gdańsk	51,85	glinu	" 1,16
" w blokach ameryk. elektrolit		magnezu	" 0,80
100 kg Gdańsk	50,58	miedzi	100 f. 12,50
" w blokach chilijska „Lota“		potasu, 90%	" 4,25
100 kg Gdańsk	50,92	sodu	pud 0,76
" w blokach japońska „Furrka-		żelaza	100 f. 1,40
wa“ 100 kg Gdańsk	—	Soda amoniakalna 98 — 100%	
Minia ołowiana, ch. czysta 50 kg	10,50	w workach 6 pud., pud	1,35
" " techn.	" 8,00	amoniakalna w beczkach	
Nafta bez beczki	pud 1,18	30 pud., pud	1,40
Octan sodu techn., pud netto	3,50	kaustyczna 76% w bębnoch	
" " ch. cz.	4,00	20 pud. pud	2,80
" wapnia czarny 60—63%	pud 0,90	Sól anilinowa	" 9,00
" " szary 80—82%	" 1,65	Spirytus drzewny 90%	" 10,50
Odpadki naftowe	" 0,75	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	" 6,30	Szkoł wodne 36° B	" 0,70
" " Ceylon II	" 6,20	" " 40° B	" 0,80
" konopny	" 5,50	" " 60° B	" 0,90
" lniany	" 5,25	" " w proszku	" 1,00
" mineralny N 1 Szybajewa	" 1,25	Tanina	" 20,60
" " N 2	" 1,20	Terpentyna zwyczajna	" 2,60
" palmowy „Lagos“	" 6,50	francuska	" 7,70
" " rafinowany	" 6,50	Tran biały	" 13,00
" palmkernowy	" 6,20	" żółty	" 10,50
" rycynowy tech.	" 6,20	" garbarski	" 4,00
" " medyczny	" —	Węglan amonu	" 9,30
" rzepakowy surowy	" 4,25	magnezu	" 8,50
" " rafinowany	" 4,75	Węglak wapnia, bębny 100 kg,	" 4,00
" słonecznikowy	" 4,50	" " 50 kg	" 4,75
" sezamowy № 1	" 9,75	Żelazocyjanek potasu	" 12,50
Ołów Friedrichshütte 100 kg		Żelazicyjanek potasu	" 32,00
Sosnowice	11,58	Żywica amerykańska G	122 f. 5,20
Parafina	pud 8,00	" " H	" 5,30
		" " I	" 5,50

TREŚĆ: O fałszywych równowagach chemicznych, p. L. Brunera.—Wypalanie cementu portlandzkiego w piecu obrotowym, p. J. W. — Handel zewnętrzny Cesarstwa wraz z Królestwem Polskiem.—Dział patentowy.—Kronika chemiczna.—Wiadomości bieżące.—Ceny bieżące niektórych produktów chemicznych.

Wydawca J. Leski

Redaktor Br. Znatowicz

Доволено Цензурою. Варшава, 17 Сентября 1902 г.

Druk T-wa Ake S. Orgelbranda S-ów



Za zbiorów Biblioteki Głównej Politechniki Łódzkiej