

# CHEMIK POLSKI

CZASOPISMO

POŚWIĘCONE WSZYSTKIM GAŁĘZIOM CHEMII  
TEORETYCZNEJ I STOSOWANEJ

Nr 30.

25 lipca 1906 r.

Rok VI

## Słów kilka o glinokrzemianie margarytowym.

Przez Zygmunta Weyberga.

Wiadomości nasze o krzemianach typu  $RR_2^m SiO_6$  nie są zbyt obfite.

W r. 1862 Rammelsberg <sup>1)</sup> daje wzór margarytu  $RAI_2SiO_6$ , mianowicie  $H_2CaAl_4Si_2O_{12}$ .

Po nim Tschermak <sup>2)</sup> w r. 1871 z analiz piroksenów wnioskuje, że minerały te zawierają związki żelazawe i magnezowe typu  $RR_2^m SiO_6$ .

Następnie Dölter <sup>3)</sup> w 1879 r. rozszerza tę tezę na inne zasady a w r. 1884 <sup>4)</sup> ogłasza swoje badania doświadczalne nad stopami różnych mieszanin składu  $RR_2SiO_6$ . Stopy takie w doświadczeniach Döltera zastygały w krystaliczne agregaty osobników typu piroksenowego bez tła szklistego lub prawie bez niego.

W tymże roku 1884 Lorenzen <sup>5)</sup> odkrył minerał pryzmatyn składu  $MgAl_2SiO_6$ , a w dwa lata później Sauer <sup>6)</sup> opisał i nazwał nowy minerał kornepun tegoż składu co i pryzmatyn.

W r. 1887 Gorgeu <sup>7)</sup>, stapiając kaolin z dużym nadmiarem sody lub potażu, otrzymał glinokrzemiany  $Na_2Al_2SiO_6$  i  $K_2Al_2SiO_6$ .

Następnie Morozewicz <sup>8)</sup> w r. 1898 ogłosił swe studia doświadczalne nad powstawaniem minerałów w magmie; w tych pracach otrzymał on pirokseny syntetyczne, zawierające bardzo duże ilości związków typu  $RR_2^m SiO_6$ , otrzymane w lawom podobnych stopach krzemianowych.

Nakoniec w r. 1901 Vernadsky <sup>9)</sup> w swej rozprawie teoretycznej o budowie krzemianów zbiera dowody, popierające tezę, że związki typu  $RR_2SiO_6$  stanowią jądro całego szeregu krzemianów.

<sup>1)</sup> Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesell. 1862, 14, str. 431. <sup>2)</sup> Min. Petr. Mitth. 1871, str. 30. <sup>3)</sup> Tscherm. Min. Petr. Mitth. 1879. <sup>4)</sup> N. J. 1884, tom II, str. 51. <sup>5)</sup> Meddel. Grönl. Kjöbenhavn. 1884, 7, 20. <sup>6)</sup> Z. d. d. g. G. 1886, 38, str. 705. <sup>7)</sup> Ann. d. ch. ph. 1887. Serya VI, t. 10, str. 145—169. <sup>8)</sup> T. M. P. M. 1898, XVIII. <sup>9)</sup> Z. f. Kryst. 1901, XXXIV, str. 37.



Badając glinokrzemiany, powstające w stopach alkalicznych, zwróciłem uwagę i na krzemiany typu omawianego; pragnąłem mianowicie otrzymać glinowe, żelazowe i chromowe krzemiany tego typu z różnemi zasadami w stanie zupełnej czystości i w takich doświadczeniach, aby można z łatwością w każdej chwili otrzymać dużą ilość danego krzemianu do badań nad zastąpieniem i t. p. Przedewszystkiem starałem się otrzymać alkaliczny glinokrzemian typu omawianego w stanie lepszym, niż Gorgeu, produkty bowiem tego autora grzeszą wielką niestałością, jak dowodzą analizy, wyjęte z jego rozprawy:

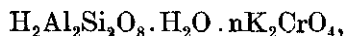
SiO <sub>2</sub> . .	26,07	25,4	24,6	20,0	19,4	19,4	18,3	obliczone 23,51
AlO <sub>3</sub> . .	39,02	19,2	41,3	37,8	37,5	38,5	39,6	39,78
K <sub>2</sub> O . .	34,07	35,5	34,1	42,2	43,1	42,1	42,1	36,71
	99,16	100,1	100	100	100	100	100	100

Stosunki cząsteczkowe w ciałach Gorgeu są wprawdzie bliskie do 1, jednakże skład procentowy ich przedstawia wielką rozmaitość. Glinokrzemiany tego autora, otrzymywane przezeń w wielkim nadmiarze węglanu alkalicznego przypuszczam już musiały być nieco rozłożone: im wyższa była temperatura doświadczenia, tem produkt był uboższy w krzemionkę. Przypuszczenie to opieram jeszcze na tem, że produkty Gorgeu, jak mówi autor, oprócz srebra (syntezowane były w tyglu srebrnym) zawierały jeszcze H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub>, ciągnęły one H<sub>2</sub>O i CO<sub>2</sub> nie tylko z roztworów, ale nawet z atmosfery.

Początkowo próbowałem powtórzyć doświadczenia Gorgeu, ale nie otrzymałem rezultatów zadawalających i produkty były bardzo źle krystaliczne, niejednorodne, i nosiły wyraźne ślady rozkładu, przyczem były tak łatwo rozkładne, że ulegały nawet działaniu zimnej wody. Droga zatem, wskazana przez Gorgeu zupełnie nie nadaje się do otrzymania glinokrzemianu alkalicznego RAl<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> w takiej formie, aby nadawał się on do dalszych studyów chemicznych,

Próby bezpośredniej syntezy również do skutku nie doprowadziły.

Dopiero kiedy zastosowałem stapianie kaolinu z solą rozkładną w temperaturze jej topliwości i wydzielającą wolny tlenek alkaliczny, udało mi się otrzymać krzemian K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> w formie stałej i w kryształach dobrych. Mianowicie zastosowałem topienie kaolinu z K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> w piecu Perrota lub w pełnym płomieniu jaknajsilniejszego palnika Teclu wieczorem i w nocy; kiedy ciśnienie gazu jest najsilniejsze, osłaniając tygiel osłoną glinianą. W razie użycia pieca Perrota tygiel platynowy, zawierający mieszaniny



nakrywałem pokrywką porcelanową, owijałem papierem azbestowym i stawiałem w tygiel gliniany, który potem napełniałem piaskiem kwarcowym do samej krawędzi.



W temperaturze nieco niższej, niż dają przyrządy wskazane od topienia kaolinu z  $K_2CrO_4$ , zamiast  $K_2Al_2SiO_6$  otrzymuje się  $K_2Al_2Si_2O_8$ .

Kaolin i chromian potasowy brałem w stosunkach

od  $4H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O : 50K_2CrO_4$  do  $4H_2Al_2Si_2O_8 \cdot H_2O : 30K_2CrO_4$ ,

t. j. na wagę mniej więcej od 3 g kaolinu na 30 g  $K_2CrO_4$  do 5 g kaolinu na 30 g  $K_2CrO_4$ . Czas topienia od 10 do 12 godzin, zależnie od tego kiedy był początek doświadczenia. Dziesięciogodzinne doświadczenia przypadały całe na okres wysokiego ciśnienia gazu miejskiego. Dłuższe przechodziły przez minimum

W doświadczeniach tych otrzymują się masy z tygla trudno wychodzące; wewnętrzna powierzchnia tygla i pokrywki powleka się zbitą skorupą kryształków  $Cr_2O_3$ .

Stopy w mowie będące, potraktowane wodą, dają roztwór bardzo alkaliczny, wcale albo prawie wcale nie burzący się z kwasami, dużo spieczonych brył  $Cr_2O_3$ , szare masy kłaczkowate i niewielką ilość szaro-zielonego proszku. Mieszaninę taką nasamprzód płókałem przez dekantację aż do odbarwienia wody, t. j. do zupełnego usunięcia nierozłożonego  $K_2CrO_4$ , potem zlewałem na sączek i suszyłem w powietrzu w temperaturze zwykłej. Wysuszone przesiewałem przez sito 0,15 mm; grubsze odrzucałem, drobiazg zaś szlamowałem w średnim lejku aparatu Nöbla. Po takim traktowaniu z każdego doświadczenia otrzymywałem około grama proszku, składającego się tylko z kryształków  $K_2Al_2SiO_6$  i  $Cr_2O_3$ . Próbowałem oczyścić  $K_2Al_2SiO_6$  jodkiem metylenu lub bromoformem, lecz napróżno; kryształki  $K_2Al_2SiO_6$  są poobrastane i przerastane drobnymi kryształkami  $Cr_2O_3$  w stopniu jaknajrozmaitszym: a więc rozcieńczając stopniowo ciężką ciecz, otrzymywałem drobnutkie frakcje coraz słabiej zabarwione na kolor zielony, lecz otrzymać kryształków zupełnie wolnych od inkluzji tlenku chromowego nie mogłem, ponieważ stanowią one zbyt drobną część całej masy, a olbrzymia ich ilość jest obrosła i przerosła kryształkami  $Cr_2O_3$ .

Proszki te zawierają od 78,45% do 78,13%  $K_2Al_2SiO_6$  i od 21,55% do 21,87%  $Cr_2O_3$ .

Glinokrzemian przedstawia piękne bezbarwne i przezroczyste kryształy, ośmiościany regularne około 0,12 mm w kierunku osi poczwórnej. Nie wykazują one ani zaokrągleń, ani zmętnień, obserwowane przez mikroskop robią wrażenie ciała niezaprzeczenie świeżego, nierozłożonego. Ośmiościany w mowie będące w balsamie są słabo widoczne, dobrze w wodzie, glicerynie lub alkoholu amyłowym. Optycznie są zupełnie izotropowe. Dwojaki tworzą spinełowe, lecz rzadko. Osobniki bywają przeważnie skupione w agregaty, rzadziej znacznie zdarzają się osobniki pojedyncze wolne. Gdziekolwiek zdarzają się kryształy zupełnie wolne od inkluzji, lecz przeważnie są one przepełnione inkluzjami romboedrycznych płytek  $Cr_2O_3$  lub niemi pooblepiane. Kryształy  $K_2Al_2SiO_6$  łatwo się rozkładają w kwasach rozcieńczonych, dając ciecz bezbarwną i przezroczystą oraz piękny jedwabiscie lśniący osad inkluzji  $Cr_2O_3$ . Skład ich procentowy podaje analiza następująca:



	1	2	3	4
SiO <sub>2</sub> . . .	24,26	4016	1,06	23,51
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . .	38,46	3963	1,00	39,78
K <sub>2</sub> O . . .	35,10	3722 } 3972	1,05	36,71
CaO . . .	1,97			
MgO . . .	śląd			100
	<hr/>			
	99,79			

1) roztwór; 2) ilorazy cząsteczkowe; 3) stosunki cząsteczkowe; 3) obliczone według stosunku K<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>.

Wapno i magnezya pochodzą z zanieczyszczeń chromianu potasowego, jaki posiadała pracownia tutejsza.

Glinokrzemian K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> w sposób powyższy otrzymany tem różni się od produktu Gorgeu, że jest zupełnie świeży, nie przyciąga ani wody, ani dwutlenku węgla. Próby niektóre przed trzema jeszcze laty przygotowane, na wolnym powietrzu zostające, po wypaleniu na wadze nie tracą.

Niewątpliwie nieobecność wrostków Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub jakichkolwiek innych byłaby bardzo pożądana, ale jak dotąd nie mam sposobu na otrzymanie kryształów K<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> wolnych od wrostków a zarazem posiadających cechy wyżej wymienione. Jednakże Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> krystaliczny jest zupełnie w kwasach nierozkładny i wnosząc z doświadczeń Thugutta nad korundem nie łatwo ulegać będzie działaniu roztworów, a więc sądzę, że ciało, w formie powyższej otrzymane, nadawać się będzie do doświadczeń na drodze wodnej.

Soli kwasu H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>6</sub> z innymi zasadami dotąd otrzymać nie zdołałem.

Warszawa—Uniwersytet. Pracownia mineralogiczna.

## Jonizacja w rozpuszczalnikach organicznych.

P. Walden badał zdolność jonizacyjną najrozmaitszych rozpuszczalników organicznych. Aby otrzymać wyniki dające się bezpośrednio porównywać użył on jako elektrolitu jodku czteroetyloamonowego N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>J. Mierząc przewodnictwo elektryczne  $Lv$  roztworów N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>J w różnych rozpuszczalnikach przy pewnych stężeniach  $v$  i znajdując rachunkowo lub graficznie przewodnictwo graniczne przy nieskończonym rozcieńczeniu  $L\infty$ , otrzymywał on stopień dysocjacji  $\frac{Lv}{L\infty}$ . Stopień dysocjacji porównywał on prócz tego ze stopniem asocjacji cząsteczek i ze stałą dielektryczną rozpuszczalników w tychże warunkach doświadczenia. Walden badał w ten sposób w granicach temperatury 0—25° jonizację w następujących rozpuszczalnikach:

Alkohole: metylowy, etylowy i glikol. Aldehydy: octowy, propionowy, izowalerowy, benzoowy, anyżowy, salicylowy i furfuroł. Kwasy: octowy i tiooctowy. Bezwodniki kwasowe: octowy, izomasłowy i cytrakonowy. Chlorki i bromki kwasowe: chlorek acetylu i bromek acetylu. Estry: metylowy i etylowy kwasu cyanooctowego, benzylowy kwasu octowego, dwumetylowy kwasu malonowego, kwasu

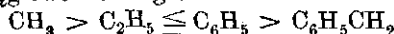


jabłkowe i estry kwasów nieorganicznych: etylowy kwasu azotowego, sym. i asym. dwuetylowy kwasu siarkawego, dwumetylowy i dwuetylowy kwasu siarkowego i trójmetylowy kwasu borowego. Amidy i aminy: formamid, fenylohydrazyna i chinolina. Nityle: aceto-, propio- i benzonitryl, cyanek benzylu, nityl kwasu glikolowego, mlecznego i bursztynowego. Rodanki: metylowy i etylowy. Olejki gorczycowe: metylowy, etylowy i fenyłowy. Siarczek metylowy i merkaptan. Nitrozwiazki: nitrometan, nitrobenzol, czteronitrometan. Nitrozodumetylina. Etyloaldoksym. Ketony: aceton, acetyloaceton. Epichlorohydryna.

Oznaczając jak wyżej stopień dysocjacji  $L = \frac{L_v}{L_\infty}$  różnych rozpuszczalników, w tych samych warunkach doświadczenia, otrzymamy miarę zdolności jonizacyjnej danych rozpuszczalników. Okazuje się, że zdolność jonizacyjną nadają rozpuszczalnikom grupy: karboksylowa, hydroksylowa, ketonowa i aldehydowa t. j. rodniki zawierające tlen; grupy cyanowa, rodanowa i sulforodanowa t. j. zawierające pierwiastki azot i siarkę; także grupy nitrowa  $\text{NO}_2$ — i sulfonowa  $\text{SO}_2=$ , jak również i tlen związany pierścieniowo; prócz tego grupa amidowa w amidach kwasowych znacznie powiększa ich zdolność jonizacyjną. Następstwo tych wpływów ilustrują następujące wielkości stopnia dysocjacji  $L$ :

$$L = \begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3\text{COOH} < \text{CH}_3\text{COCl} < \text{CH}_3\text{COCH}_3 < \text{CH}_3\text{NCS} < \\ 7\% < 72\% < 74\% < 77\% < \\ < \text{CH}_3\text{CHO} < \text{CH}_3\text{OH} < \text{CH}_3\text{SCN} < \text{CH}_3\text{CN} < \text{CH}_3\text{NO}_2 \\ < 84\% < 88\% < 89\% < 90\% < 92\% \end{array}$$

A zatem tendencje jonizacyjne nadają głównie wielwartościowe pierwiastki: tlen, azot i siarka. W szeregach homologicznych zdolność jonizacyjna zmniejsza się ze złożonością rodnika węglowodorowego:



Natomiast zwiększa się ona z wprowadzeniem nowych grup, wywołujących jonizację np. grupa cyanowa powiększa działanie grupy hydroksylowej lub innej grupy cyanowej; tak samo druga grupa hydroksylowa przy sąsiednim atomie węgla — wyjątek stanowi spotkanie dwu grup  $\text{=CO}$  i  $\text{—OH}$  (gr. karboksylowa) wywołujące zmniejszenie dysocjacji.

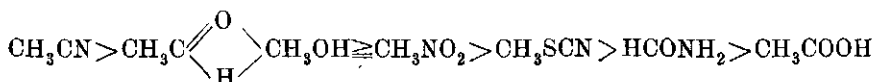
Z fizycznych własności rozpuszczalników, w związku z ich zdolnością jonizacyjną, rozpatrywano już niejednokrotnie ich stopień asocjacji i stałą dielektryczną. Co do pierwszego, to Dutoit i Friderich, a także Aston twierdzili, że graniczne przewodnictwo cząsteczkowe  $L_\infty$  jednego i tegoż samego elektrolitu w różnych rozpuszczalnikach znajduje się w prostym stosunku do ich zdolności asocjacyjnej. Z zestawienia współczynników asocjacji, znalezionych przez Ramsaya i Shieldsa, z wielkościami  $L_\infty$  wiadać, że powyższa prosta zależność nie istnieje wcale. Na zależność pomiędzy zdolnością jonizacyjną rozpuszczalnika, a jego stałą dielektryczną wskazali Thomson i jednocześnie Nernst; mianowicie, że dysocjacja rozpuszczonej soli jest tem większą, im większą jest stała dielektryczna rozpuszczalnika <sup>1)</sup>. Prawo to potwierdzają w zupełności bada-

<sup>1)</sup> Podług Nernsta, wyobrażając sobie jony pod postacią cząsteczek, naładowanych dodatnią lub ujemną elektrycznością, musimy dla uniknięcia sprzeczności z zasadami elektrostatyki uważać rozpuszczalnik za izolator, przeskadzający wzajemnemu wydłowywaniu jonów. Elektrostatyka uczy nas, że siła przyciągania dwu odmiennie naładowanych przewodników zależy od stałej dielektrycznej ośrodka: jest ona tem mniejsza, im stała dielektryczna ośrodka jest większa. W rozpuszczalniku o niewielkiej stałej dielektrycznej przeważa więc siła przyciągania, spowodująca powstawanie obojętnych cząsteczek soli; odwrotnie rzecz się ma w rozpuszczalnikach o wielkiej stałej dielektrycznej: tam przeważa siła rozkładowa, której istota dotąd nie jest znana. A więc zdolność jonizacyjna rozpuszczalnika jest tem większa, im większą jest jego stała dielektryczna. Nernst kładzie nacisk na to, że własność ta jest jednym tylko z czynników określających zdolność jonizacyjną: (Przyp. ref.)



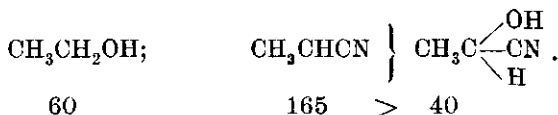
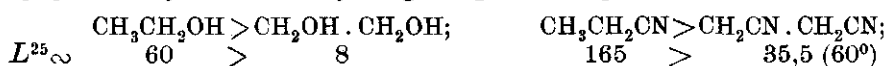
nia Waldena na 49-ciu przeszło rozpuszczalnikach. Natomiast, pomiędzy stałą dielektryczną rozpuszczalnika, a granicznym przewodnictwem nie znalazł on żadnej zależności. Prócz tego graniczne przewodnictwo cząsteczkowe dla roztworów  $N(C_2H_5)_4J$  w różnych rozpuszczalnikach przyjmuje najrozmaitsze znaczenia, (tak samo — jak w jednym i tym samym rozpuszczalniku np. wodzie dla najrozmaitszych soli znaczenia  $L^\infty$  są rozmaite. Zbadane rozpuszczalniki wykazują wielkości  $L^{25\infty}$  pomiędzy 8 (do 112 dla wody), a 225, stałe dielektryczne pomiędzy 10 a 82, a współczynniki asycyacji pomiędzy 1,0 a 3,8, a więc graniczną przewodnictwo odzwierciadla najwyraźniej odrębność rozpuszczalników.

Okazuje się, że istnieje zależność pomiędzy składem chemicznym rozpuszczalników a wielkością granicznego przewodnictwa cząsteczkowego, w razie wspólnego elektrolitu. W szeregach homologicznych przewodnictwo to zmniejsza się w miarę przejścia do homologonów wyższych. W rozpuszczalnikach jednakowego typu chemicznego (alkohole, aldehydy, nityle i t. d.) elektrolit posiada większą szybkość wędrówki jonów w związkach szeregu tłuszczowego, niż aromatycznego. Rodzaj grup, nadających zdolność jonizacyjną, wywiera również wpływ na przewodnictwo graniczne. Największe przewodnictwo wykazują związki z grupą aldehydową, ketonową lub cjanową, najmniejsze zaś z grupą amidową lub karboksylową, np.:



$$L^{25\infty} \quad 200 > 180 (0^0) > 124 \geq 120 > 96 > 25 > > 6$$

Nagromadzenie zaś tych grup powoduje zmniejszenie się szybkości wędrówki jonów, np. przechodząc z alkoholu etylowego do glikolu i t. p.:



Walden znalazł też zależność granicznego przewodnictwa ze współczynnikiem termicznym przewodnictwa elektrycznego od  $0^0$  do  $25^0$ , mianowicie: iloczyn z przewodnictwem granicznego przez współczynnik termiczny przewodnictwa równa się wielkości stałej, średnio 1,30.

(P. Walden. Ztschr. phys. Chem. 54, 129).

L. S.

## O elektrolitycznym otrzymywaniu metali.

Otrzymywanie metali z ich związków na drodze elektrolitycznej zyskuje z rokiem każdym coraz szersze zastosowanie i doskonalą się tak, że obecnie metalurgia zaczęła już wydobywać żelazo zapomocą prądu elektrycznego. W elektrometalurgii następuje jednak jedna poważna i zasadnicza trudność: tlenowe związki metali są zazwyczaj tak trudnotopliwe, że w większości przypadków jest rzeczą niemożliwą stopienie masy i poddanie działaniu prądu elektrycznego. Dlatego też technika ucieka się głównie do elektrolizy haloidków metali. Ten jednak sposób posiada bardzo złą stronę, polegającą na tem, że w elektrolizie wywiązuje się wolny chlor lub fluor, zależnie



od tego, czy operacji tej poddajemy chlorek, czy fluorek metalu. Oba te chlorowce są nadzwyczaj szkodliwe, zwłaszcza w wyższej temperaturze, to też starano się wypracować taką metodę wydobywania metali z ich związków chlorowcowych, aby uniknąć operowania z wolnymi chlorowcami.

Po pewnym czasie wynaleziono sposób, odpowiadający postawionemu celowi, i zastrzeżono go w specjalnym patencie. Sposób ten polega na tem, że do chlorku lub fluorku metalu dodaje się pewną ilość takiego metalu lub metaloidu, którego odpowiednie związki chlorowcowe są lotne i powstają przez proste złączenie się pierwiastków; a następnie wystawia się mieszaninę wytwórczą na działanie temperatury wysokiej pieca elektrycznego. Wówczas trudnolotne lub zupełnie nielotne chlorki, wzgl. fluorki metali ulegają pod wpływem obecnego metalu lub metaloidu i prądu elektrycznego takiej przemianie, że z jednej strony tworzy się lotny chlorek, wzgl. fluorek dodanego do mieszaniny pierwiastka, a z drugiej powstaje odpowiednie połączenie metalu z tym samym pierwiastkiem. Jeżeli np., stopimy w piecu elektrycznym chlorek wapniowy z krzemem, to otrzymamy chlorek krzemu i krzemek wapnia. Stąd wypływa, że do wykonania tej reakcyi należy koniecznie dodać taką ilość krzemu, aby pierwiastka tego starczyło i do związania chloru i do połączenia się z metalem. Ten sam warunek stosuje się i we wszystkich innych przypadkach. Co się zaś tycze natury pierwiastków, przetapianych razem z haloidkami metali, to jak to już zaznaczyliśmy, muszą one posiadać zdolność bezpośredniego wiązania się z chlorem w danej temperaturze; możliwym zaś jest to tylko wówczas, gdy proces tego łączenia się przebiega egzotermicznie. Temu warunkowi odpowiadają nie wszystkie pierwiastki; nie wszystkie też nadają się do powyższego sposobu wydobywania metali. Krzem, bor, glin, żelazo, fosfor, chrom, cyna i wiele innych czynią zadość wymienionemu warunkowi, lecz węgiel np. nie nadaje się zupełnie. Nie można np. przez topienie chlorku wapniowego z węglem otrzymać lotnego czterochlorku węgla i węglika wapnia, gdyż czterochlorek węgla jest ciałem endotermicznym, a pierwiastki, składające go nie łączą się bezpośrednio w żadnych warunkach. (Lehrbuch d. anorg. Chemie. Roscoe i Classen. III wyd. Tom. I, str. 714).

Lecz nawet i w tym przypadku, gdyby czterochlorek węgla powstawał w wyższej temperaturze bezpośrednio z pierwiastków, to jako związek endotermiczny wymagałby znacznej ilości ciepła, które dostarczaćby musiał prąd elektryczny, a to znowu odbijałoby się ujemnie na kosztach produkcji. Z tego więc względu zastosowanie samego węgla do fakrykacyi węglika wapnia z chlorku wapnia nie może być urzeczywistnione. Można by wprawdzie poddać elektrolizie chlorek wapniowy, z wapnia wytwarzać węglik, a chlor wypuszczać w stanie wolnym. Takie jednak prowadzenie fabrykacyi pominiawszy już względy higieniczne, jest nadzwyczaj nieekonomiczne, podczas gdy metoda, polegająca na topieniu chlorków lub fluorków z metalami albo metaloidami, wiążącymi chlorowce, daje bardzo cenny produkt uboczny w postaci mniej lub więcej lotnych haloidków różnych pierwiastków. Za nową metodą przemawia jeszcze ta okoliczność, że chlorki, względnie fluorki, ulatniające się ze stopionej masy i odprowadzane do specjalnych odbieralników, posiadają w temperaturze 20<sup>o</sup> postać stałą lub ciekłą; zajmują więc znacznie mniej miejsca, niż gazowy chlor lub fluor, które tworzą się przy elektrolizie odpowiednich haloidków i pociągają za sobą wszelkie trudności, połączone z manipulacjami nad ciałami gazowymi.

Metoda, której treść podaliśmy w powyższym opisie, przybiera w technice następujące zarysy. Weźmy jako przykład otrzymywanie związku wapnia z żelazem CaFe. W celu wytworzenia tego związku miesza się prawie równe części wagowe chlorku wapniowego i sproszkowanego żelaza i wystawia mieszaninę na działanie prądu elektrycznego w piecu elektrycznym, posiadającym rurę, odprowadzającą produkty lotne, i przyrząd do wypywania nowych porcyi mieszaniny. W temperaturze



białego żaru chlorek wapniowy rozpada się na wapień i chlor. Oba te ciała wiążą się z żelazem: pierwsze na związek  $\text{CaFe}$ , a drugie na chlorek żelazawy  $\text{FeCl}_2$ , ułatwiający się do odbieralników. Związek  $\text{CaFe}$ , jako ciało dość ciężkie, zbiera się w miarę swego powstawania na dnie pieca. Jeżeli piec posiada trochę większe wymiary, to można fabrykację  $\text{CaFe}$  prowadzić nieprzerwanie, zasilając ciągle piec nową ilością mieszaniny chlorku wapniowego i żelaza i wypuszczając z niego powstający związek  $\text{CaFe}$  nazewnątrz.

Ponieważ ciepło wiązania się żelaza z chlorem wynosi 82080 kaloryi, a ciepło wiązania się wapnia z tym pierwiastkiem 170230 kaloryi, więc prąd elektryczny musi dostarczyć tylko taką ilość ciepła, która potrzebna jest do pokrycia różnicy tych dwu wielkości, do stopienia mieszaniny i do wyrównania strat przez promieniowanie, przewodnictwo i t. p. Stosując zamiast żelaza bor, krzem, aluminium potrzebujemy jeszcze mniej ciepła, gdyż pierwiastki te posiadają większe powinowactwo chemiczne do chloru, niż żelazo.

Nowa ta metoda metalurgiczna posiada niezaprzeczone zalety, gdy chodzi o wytwarzanie związków, względnie stopów metali z innymi pierwiastkami, np. z krzemem, borem, fosforem i t. p., lecz nie zawsze znajduje ona zastosowanie w swej pierwotnej postaci. Wyżej już wzmiankowaliśmy, że nie można otrzymać węgla wapnia z chlorku wapniowego i węgla przez stapianie tych dwu ciał w piecu elektrycznym. Jeżeli jednak do tej stopionej masy dodamy odpowiednią ilość żelaza, to chlor zwiąże się z nim na chlorek żelazawy, który się ulotni, a wapień in statu nascendi połączy się z węglem rozżarzonym na węgiel wapnia. Podobną modyfikację, polegającą na dodaniu do mieszaniny haloidków metali i takiego pierwiastka, który z chlorowcami wiąże się tylko endotermicznie, pierwiastka, wiążącego się z chlorowcami egzotermicznie, można wprowadzać i w wielu innych przypadkach.

Na pierwszy rzut oka wydawać się może, że chcąc uniknąć przy rozkładzie haloidków metali wywiązujących się chlorowców wolnych, musimy zrzec się otrzymywania metali w stanie wolnym, zadawalniając się jedynie wytwarzaniem ich związków z innymi pierwiastkami (bor, krzem, glin i t. p.). Tymczasem według metody powyższej można z haloidków metali wydobywać metale wolne, jeżeli tylko zamiast pierwiastków, wymienianych powyżej kilkakrotnie, dodawać będziemy do stopionej masy tlenowe związki metali i węgiel. Wówczas uwalniający się chlorowiec tworzyć będzie z tlenkami (lub węglanami) nowe ilości haloidków, które, ulegając elektrolizie, wydadzą znowu wolny metal i chlor; metal zbierać się będzie na katodzie, a uwolniony chlor będzie reagował ze świeżymi porcjami tlenków i t. d. Chcąc nadać tej operacji ciągłość, wykonywamy ją w aparacie, urządzonym w sposób następujący. Naczynie, przeznaczone do elektrolizy, jest rozdzielone na dwie części przegrodą, nie dochodzącą do dna. Każda część zawiera po jednej elektrodzie węglowej, przyczem od części, posiadającej katodę odchodzi rura boczna, przez którą wypływa powstający metal, a część, posiadająca anodę, jest złączona zapomocą rury z aparatem, do którego wysypuje się mieszaninę tlenków lub węglanów metali i węgla. Przypuśćmy, że w naczyniu elektrolitycznym poddajemy działaniu prądu stopiony chlorek wapniowy, a do aparatu, złączonego z przestrzenią anodową, nasypaliśmy mieszaninę węglanu wapnia (lub wapna) i węgla. Na katodzie osadza się wapień, a chlor, wydzielający się na anodzie, przedostaje się do węglanu wapnia (względnie tlenku) i węgla i tu odbywa się reakcja, polegająca na tem, że chlor łączy się z metalem na chlorek metalu, a tlen z węglem na tlenek węgla. Ponieważ mieszanina ta jest wystawiona na działanie wysokiej temperatury, więc powstający chlorek topi się i spływa do naczynia elektrolitycznego, gdzie ulega rozkładowi na metal i chlor, który znowu zamienia węgiel wapnia na chlorek i t. d. Chlor odbywa tu proces kołowy: wydzielając się skutkiem elektrolizy, wiąże się z metalem w górnej części aparatu tylko na to, aby wytworzyć





z nim związek, przydatny do elektrolizy i wrócić znowu do naczynia elektrolitycznego, skąd za chwilę wędruje po nową ilość metalu i t. d. bez końca. Powstający zaś w części górnej tlenek węgla zużywa się jako opał do ogrzewania naczynia elektrolitycznego. Metoda ta może znaleźć bardzo szerokie zastosowanie, gdyż daje możliwość łatwego elektrolitycznego wydobywania metali zarówno z bardzo licznych tlenków i węglanów (np. wapieniak, dolomit, magnezyt, spinele i t. p.), jak i z surowych produktów przemysłu chemicznego (np. tlenek wapnia, magnezu i wielu innych). W charakterze chlorków, niezbędnych do zapoczątkowania reakcji i zasilania jej nowymi ilościami chloru, który częściowo ulatnia się w tej lub innej postaci, mogą służyć najrozmaitsze chlorki zarówno naturalne (kryolit, karnalit), jak i sztuczne, które w wielu bardzo razach stanowią ubocznie produkty fabrykacji ( $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ). Oprócz bardzo licznych zalet nowa ta metoda metalurgiczna posiada jeszcze jedną odbijającą się nader korzystnie na jej stronie ekonomicznej. Ponieważ do aparatu wysypuje się produkty surowe, a więc zawierające wilgoć lub wodę krystalizacyjną, więc w wysokiej temperaturze w obecności węgla tworzy się gaz wodny, który można użytkować do opalania lub do ogrzewania samych naczyń elektrolitycznych. Wreszcie dodać należy, że anoda, nie mając żadnej styczności z tlenem, nie ulega zniszczeniu. *Fr. Zn.*

(Rudolf Mewes. Elektroch. Ztschr. 1906, zes. 1, str. 11).

## Sposoby fabrykacji cementów.

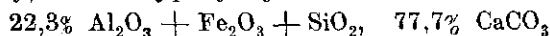
Sposób wyrabiania cementu według patentu Juliusza Grestly ma na celu otrzymanie zaprawy hydraulicznej o znakomitych własnościach pod względem zachowania stałej objętości w powietrzu i w wodzie i odporności na wpływy atmosferyczne.

Surowiem służącym do fabrykacji mogą być białe glinki, jak kaolin, glinka fajkowa, puzzolana i t. p. albo też odpadki z hut żelaznych t. j. żuzle, a z drugiej strony wapień naturalny lub wypalony.

Jeżeli materiały użyte do fabrykacji były czyste t. j. wolne od żelaza, to otrzymany cement będzie posiadać kolor biały i nadawać się będzie do wykonywania ornamentów i robót sztukaterskich.

Znany już rozmaite sposoby zdążające do wyrobu portland-cementu z tych materiałów surowych i tak Ransome otrzymał patent na wyrób cementu z gliny, kaolinu i kredy, Berkenfeld z ziemi okrzemkowej i kredy i w. i. Sposoby te nie uzyskały technicznego zastosowania, ponieważ temperatura wypalania tego surowca jest bardzo wysoka, a otrzymany produkt nigdy nie posiadał własności normalnego wiązania.

Już z r. 1899 mamy sposób wyrobu cementu otrzymanego z mieszaniny 75% kredy 25% kaolinu i wypalonego w temperaturze czerwonego żaru. Licząc na składniki wolne od wody, oblicza się powyższy stosunek na



Przez wypalenie otrzymuje się z tej mieszaniny znakomity cement ale pod tym warunkiem, że temperatura wypalania była posunięta aż do granicy spiekania się materiału, a w przeciwnym wypadku otrzymuje się tylko wapno hydrauliczne.

Brion i St. Léger opisuje również cement otrzymany przez wypalenie mieszaniny z 6 części suchej kredy, z 4 części plastycznej gliny i 1 — 2 części krzemienia. Temperaturę wypalania i ściśle określonego stosunku mieszaniny właściciele patentu nie podają. Chr. Ehemann otrzymał w r. 1900 patent na wyrób cementu białego z wapna wolnego od żelaza i takiejże gliny z dodatkiem szpatu polnego. Normalny stosunek dla mieszaniny podaje: 4 części kaolinu, 6 części plagioklastu i tyle dodaje się



wapienia, że surowy cement posiada skład następujący: 15,002%  $\text{SiO}_2$ , 6,866%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1,776%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 1,400%  $\text{H}_2\text{O}$ , 75,000%  $\text{CaCO}_3$ .

Z tej mieszaniny wypalony cement do temperatury spiekania, a więc do temperatury w której klinkier nabierał wyglądu pumeksu, posiadał skład chemiczny następujący: 22,868%  $\text{SiO}_2$ , 10,400%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2,707%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 64,025%  $\text{CaO}$ .

Jeżeli w tym składzie zastąpimy część tlenku glinowego tlenkiem żelazowym, zaś tlenek sodowy tlenkiem wapniowym, otrzymamy skład, przybliżony do składu cementu portlandzkiego.

Podczas studium nad budową cząsteczkową cementu portlandzkiego Zulkowski otrzymał przez wypalanie mieszaniny złożonej w stosunku 1 cząsteczki kaolinu na 6 cz. wapna, produkt biały, szybko wiążący i twardniejący na silną masę. Prócz wyżej opisanego sposobu, znamy sposoby otrzymywania cementu z mieszaniny złożonej w stosunku na jedną cząsteczkę kwasów ( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ), 2 cząsteczki  $\text{CaO}$ . Sposób ten zdaje się polegać na sporządzeniu mieszaniny, odpowiadającej składowi cementu rzymskiego, wyrabianego z surowca naturalnego.

Dla bliższego rozpatrzenia się weźmy analizę przeciętną francuskich cementów rzymskich:  $\text{SiO}_2 = 23\%$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = 13\%$ ,  $\text{CaO} + \text{MgO} = 59\%$ ,  $\text{SO}_3 = 3\%$

Z analizy tej wynika, że stosunek tlenków kwasowych do zasadowych przedstawia się jak następuje:

$$\frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3} = \frac{59}{39}$$

Przy próbach otrzymywania cementu na drodze syntetycznej na podstawie powyższego stosunku otrzymujemy zastąpienie tlenku żelazowego przez tlenek glinowy, a magnezyi przez tlenek wapniowy, i przyjąwszy, że  $\text{SO}_3$  łączy się z wapnem na gips, otrzymamy rezultat następujący.

Dla otrzymania połączeń dwuwapniowych kwasu krzemowego i tlenku glinowego wymagają:

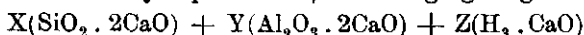
$$\begin{array}{rcl} 23 \text{ cz. } \text{SiO}_2 & \rightarrow & 43 \text{ cz. } \text{CaO} \\ 13 \text{ cz. } \text{Al}_2\text{O}_3 & \rightarrow & 14 \text{ cz. } \text{CaO} \\ 3 \text{ cz. } \text{SO}_3 & \rightarrow & 2 \text{ cz. } \text{CaO} \\ \hline 39 \text{ cz. kwasów} & & 59 \text{ cz. zasad,} \end{array}$$

więc otrzymujemy stosunek:

$$\frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3} = \frac{59}{39}$$

czyli, że rezultat zgadza się zupełnie z średnim składem cementu rzymskiego.

Jeśli przypuszczenie to jest prawdziwe, to według ogólnego wzoru:



można obliczać mieszaniny, które wypalane tak jak cement rzymski dadzą zaprawę hydrauliczną.

Celem otrzymania cementu białego można wyjść z materiałów wolnych od żelaza, t. j. z kaolinu i marmuru. Kaolin ma skład chemiczny  $2(\text{SiO}_2)\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , a ciężar cząsteczkowy 259. W ogólnym wzorze  $X = 2$ ,  $Y = 1$ , a  $Z = 0$ , a więc  $2(\text{SiO}_2 \cdot 2\text{CaO}) + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CaO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Na cząsteczkę kaolinu przypada 6 cząsteczek  $\text{CaO}$ , któremu to stosunkowi odpowiada 259 cz. cięż. = 30,2% kaolinu, a 600 cz. cięż. = 69,8%  $\text{CaCO}_3$ . I rzeczywiście, mieszanina, sporządzona według powyższego zestawienia w temp. 1190—1250° C. w odpowiednim piecu, dostarcza klinkier biały, który złyany wodą nie gaśi się, a sproszkowany i zarobiony z wodą bardzo dobrze wiąże. Ponieważ wypalanie masy następuje pewne trudności, szczególnie, gdy pójdziemy we wapnie za wysoko, próbowano te trudności usunąć przez dodatek gipsu



do masy surowej i przekonano się, że małe ilości gipsu wpływają korzystnie na proces wypalania, bez ujemnego wpływu na własności wypalonego cementu.

W r. 1903 E. Gogler <sup>1)</sup> otrzymał patent na wyrób cementu białego, który różni się od innych patentów tem, że używa jako topnika sody, którą wyługowuje się po wypaleniu cementu.

Doświadczenie uczy, że cemeny, bogate w tlenek glinowy, po dłuższem leżeniu w wodzie morskiej, ulegają zniszczeniu. Michaelis i Le Chatelier przekonali się, że zniszczenie powodują połączenia kwasu siarkowego, znajdujące się w wodzie i działające na aluminat wapniowy. Chcąc zapobiedz temu starano się tlenek glinowy zastąpić tlenkami innych metali, a mianowicie żelaza, manganu, kobaltu, niklu i chromu.

Próby udawały się ale szerszego zastosowania nie znalazły. Dopiero w r. 1904 firma Fryderyk Krupp otrzymała patent na wyrób cementu z rud żelaza i wapienia <sup>2)</sup>. Sposób ten można stosować w praktyce na wielką skalę i w sposób następujący. Mieszają się mialko sproszkowany wapień lub wapno palone z tlenowemi rudami żelaznemi. Przy użyciu czystego wapna i rudy wolnej od krzemionki dodaje się krzemionki.

Mieszaninę sporządza się w stosunku na 1 równoważnik tlenków, 2—3 równoważniki CaO. Mieszaninę wypala się conajmniej do temperatury spiekania się masy i miele się na delikatny pyłek. Więc fabrykacya tego cementu nie różni się niczem od fabrykacyi cementu portlandzkiego. Koszta fabrykacyi nie są większe, co do materiału jest ta korzyść, że można zużytkować wapień bogate w kwas krzemowy, których nie można użyć do fabrykacyi cementu portlandzkiego. Rudy żelazne i chromowe nie są drogie. Materiału opałowego nie zużywa się wiele, gdyż mieszanina stosunkowo łatwo się topi.

Masę surową tego cementu można mieszać w stosunku dowolnym z masą dla cementu portlandzkiego; również cement gotowy można mieszać w dowolnym stosunku z cementem portlandzkim i przez to otrzymać zależnie od stosunku, w jakim się miesza, różne kolory cementu dla wypraw i płyt cementowych. J. L.

## Dział patentowy.

### PATENTY ZAGRANICZNE.

#### Sposób otrzymywania azotu.

Sposób niniejszy polega na wiązaniu azotu atmosferycznego lub pochodzącego z innych gazów, zamieniających azot z możliwie małą ilością wodoru. Osiągamy ten cel w ten sposób, że przepuszczamy powietrze wraz z wodorem przez ciała pozowate tego rodzaju, które są w stanie zatrzymać cały nadmiar wodoru i pobudzić reakcję między obu gazami. Ciałem takim jest azbest paladowy ogrzany do temperatury odpowiadającej warunkom spalania. Ogrzewanie sztuczne nie jest potrzebne, gdyż reakcja rozpoczyna się już w temperaturze zwykłej o ile azbest paladowy jest czysty i suchy. Aparat ten wyłącza wszelkie niebezpieczeństwa wybuchu.

(P. norw. 14882, 17. IV. 05. A. Sindim-Larsen i S. Eyde.) B. M.

**Odtwarzanie tlenku wapnia ze szlamu powstającego przy wytwarzaniu sody żrącej.**

Zawierający wapno szlam, powstający przy wytwarzaniu sody żrącej ulega pra-

<sup>1)</sup> Patrz Chemik Polski № 28, str. 657, r. 1903.

<sup>2)</sup> Chem. Pol. roc



sowaniu przez płytę dziurkowaną w obracającym się i ogrzanym zbiorniku w postaci cienkiego strumienia. Uwalniamy w ten sposób szlam od dwutlenku węgla i innych składników lotnych. Wydziela się masa proszkowata, składająca się z wapna palonego z nieznaczną przymieszką tlenku sodu. Otrzymany w ten sposób tlenek wapnia użyty zostaje ponownie do operacji.

*B. M.*

(P. duński 8205. 4. V. 05. J. C. Maardt. Kopenhaga).

#### Otrzymanie farb krzemianowych.

Spróśb ten polega na osadzaniu z roztworów wodnych dowolnych mieszanin kilku soli metali z roztworem krzemianów ziem alkalicznych. Osady ulegają odwodnieniu i mieleniu. Otrzymuje się masy mające wygląd pumeksu i bardzo piękną barwę. Krzemiany kwaśne np. miedzi, żelaza i magnezu, nie poddawane prażeniu posiadają inne zabarwienia niż farby otrzymane z mieszanin krzemianów. Mięszanina  $\text{CuSiO}_3$  i  $\text{ZnSiO}_3$  ma barwę bladą niebieskawo-zieloną, gdy krzemian kwaśny zabarwiony jest lazurowo.

*B. M.*

(P. niem. 167934. 19. VI. 04. Barth. Frankfurt n. Menem).

#### Otrzymywanie mydeł naftowych.

Mydła, zawierające w sobie naftę lub inny olej mineralny otrzymać można przez rozpuszczanie żywicy lub podobnych materyi w nafcie i dodanie stopionego tłuszczu zwierzęcego i gorącego roztworu sody żrącej i zagotowanie całej tej mieszaniny. W celu nadania mydłu wyglądu białości gotujemy je z wielką ilością wody. Mydło takie można mieszać z olejem palmowym, kokosowym i innymi.

(P. ang. 3. XI. 04. M. Keuss. Tunis. Afryka.)

Mydło takie może posiadać wielkie znaczenie dezynfekcyjne wobec ogłoszonych niedawno badań lekarzy angielskich w Indyach o skuteczności nafty jako środka przeciw dżumie.

*B. M.*

#### Sposób otrzymywania fosforu czerwonego w stanie rozpylenia.

Sposób otrzymywania fosforu czerwonego w stanie rozpylenia polega na ogrzewaniu roztworu żółtego fosforu po dodaniu jodu. Jako rozpuszczalniki używane są benzol, toluol, ksylol, naftalina i podobne im węglowodory.

Gdy równe części fosforu żółtego i naftaliny po dodaniu 0,25 do 0,5% jodu ogrzewać będziemy przez kilka godzin w temperaturze  $220^\circ$ , otrzymamy po wymyciu naftaliny i niezmienionych części fosforu żółtego, nadzwyczaj delikatny proszek jasnoróżowy, odporny na działanie powietrza, nierozpuszczalny w wodzie i nie trujący. Ogrzewanie do  $60^\circ \text{C}$ . nie spowoduje zapalenia się. Fosfor ten jest mniej odporny na działanie środków utleniających, podobnie jak i opisany w Ber. 1903, str. 979, otrzymywany z roztworów trójbromku fosforu. Po zwilżeniu zgęszczonym kwasem azotowym zapala się on niezwłocznie i pali się bez eksplozyi. Rozcieńczony kwas azotowy utlenia go szybko, lecz nie zapala.

*B. M.*

(Pat. niem. 171 364, 5/VI-04. Dr. F. Todtenhaupt, Dessau).

#### Otrzymywanie kwasu azotowego z saletry i kwasu siarkowego.

Sposób polega na jednoczesnym, lecz oddzielnym wprowadzaniu saletry i kwasu siarkowego możliwie bez dostępu powietrza stopniowo do gorącej retorty w ten sposób, że utrzymuje się w niej stale temperatura powyżej  $140^\circ$ . Do kwasu siarkowego służą zwykle rury doprowadzające z zamknięciem syfonowym, do saletry zaś urządzenie mechaniczne w pokrywie retorty, łatwo dające się regulować w oznaczonych granicach. Dostęp powietrza musi być możliwie usuwany, bo rozcieńczenie powietrzem utrudnia kondensację i powiększa ilość gazów dymowych. Niewielkie ilości



saletry i kwasu siarkowego dostają się jednocześnie do retorty, rozkładają się momentalnie, wydzielanie się kwasu azotowego jest przeto zupełnie równomierne. Unika się przy tym sposobie nierównomiernej destylacji z przestankami pomiędzy którymi wartość retorty silnie się pieni i niekiedy przelewa. Oszczędza się przez to retortę i jej armaturę; a całe urządzenie zostaje wskutek równomiernego działania najlepiej spożytkowane. L. S.

(P. niem. 170532 Fabr. chem. Griesheim Elektron).

**Otrzymywanie acetonu lub jego homologonów z odpowiednich wapniowych soli kwasów tłuszczowych.**

Z rozkładającego się octanu wapnia powstaje obok acetonu, węglan wapnia; w 500° węglan wapnia rozkłada się na dwutlenek węgla i tlenek wapnia, który działa szkodliwie na powstający aceton. Jeżeli np. para acetonu styka się w ciągu tylko 1 sekundy z tlenkiem wapnia, to kondensuje się ona w ilości 10 do 20%. Należy zatem unikać tworzenia się tlenku wapnia. Osiąga się to podług patentu w ten sposób, że używana sól wapniowa zostaje w zupełności zobojętniona i rozkład jej prowadzi się w strumieniu suchego dwutlenku węgla, lub gazów, zawierających znaczną jego ilość. Unika się wtedy powstawania tlenku wapnia nawet w miejscowym przegrzewaniu soli wapniowej. L. S.

(Pat. niem. 170533. Dr. J. Becker).

## Przegląd literatury chemicznej.

### O związku siarki z wodą.

Przez działanie dwutlenku siarki na wodny roztwór siarkowodoru strąca się, jak wiadomo, drobny osad, który uważano powszechnie za allotropową odmianę siarki bezpostaciowej. Odmiana ta wyróżnia się swą nierozpuszczalnością w siarczku węgla, a także tem, że osad ten opada na dno naczynia nadzwyczajnie powoli. W najnowszych swych badaniach Spring dowiódł, że nie jest to bynajmniej allotropowa odmiana siarki, lecz związek siarki z wodą o wzorze  $S_8 \cdot H_2O$ . Związek ten posiada zdolność tworzenia roztworów koloidalnych.

(Rec. d. travaux chim. t. XXV, str. 253).

Fr. Zn.

### Lecznicze działanie promieniotwórczych wód mineralnych.

Działania fizyologiczne i lecznicze niektórych wód mineralnych, zwłaszcza ubogich w składniki mineralne, nie dały się dotąd niczem wytłumaczyć. Postawiono w tym celu wiele hipotez. Najracjonalniejszą wydawała się hipoteza, przyjmująca obecność pewnych składników niewykrytych przez dawniejszych chemików. Potwierdza się ona znalezieniem w nich ciał promieniotwórczych. Ciałom promieniotwórczym przypisują najrozmaitsze działania, jakie wykazują niektóre wody mineralne. Jako działania takie Bernard wskazuje: wzmożoną przemianę materii, działanie przeciwbakteryjne, wpływ na czynność oddychania i dobroczynne działanie przy chorobach skórnych i reumatyzmie. Powolne działanie tych wód mineralnych należy również przypisać ich promieniotwórczości. Za najlepiej wyjaśnioną uważa Bernard zależność pomiędzy promieniotwórczością i działaniem przeciwgorączkowym i uspokajającym pewnych wód mineralnych, bo wody te jak np.: Gastein, Plombières, Bains, Nérís należą do najsilniej promieniotwórczych,

(F. Bernard. Bull. gén. de Thérapeut. 1905, 151, 582).

L. S.



## Wiadomości bieżące.

**Kursy gorzelnicze.** Kursy gorzelnicze, zorganizowane przez Muzeum przem. i roln. w Warszawie, rozpoczęte 1 czerwca, dobiegły końca przy udziale 80-u uczestników. Pierwsza to w tej dziedzinie inicjatywa w Królestwie, której powodzenie wskazuje na wielką potrzebę szkoły gorzelniczej w kraju. Kursy są teoretyczno-praktyczne: wykłady teoretyczne uzupełniane są przez ćwiczenia laboratoryjne (w pracowniach Stacji doświadczalnej zgromadzenia piwowarów oraz szkoły technicznej Wawelberga i Rotwanda) i pokazy w gorzelnii w Jabłonie, o pół godziny od miasta odległej. Wykłady spoczywają w ręku prelegentów-specjalistów: do wykładu technologii gorzelniczej, zasadniczego przedmiotu kursów, zjednano prof. Tadeusza Chrzęszcza z Dublan; inżynier fabryki Bormana i Szwedego (specjalnie trudniący się wyrobem maszyn i przyrządów gorzelniczych), p. Drewnowski, wykłada budowę aparatów gorzelniczych. urzędnik akcyzy, inż. Kączkowski—odnośne ustawodawstwo i zastosowanie techniczne spirytusu; kierownik stacji doświadczalnej piwowarów, p. Boczkowski, mikrobiologię; nauczyciel szkoły Wawelberga i Rotwanda, p. Brykner, wykłada chemię; p. Heilpern—fizykę.

**Nowe lampki żarowe.** W mieście naszym zawiązało się towarzystwo akcyjne z kapitałem 300000 rb. Towarzystwo rzeczono nabyło za granicą patent na nowy wynalazek wyrobu lampek żarowych do oświetlenia elektrycznego. Dotychczas w lampkach łukowych używany jest węgiel reortowy, do żarowych zaś stosują nici tantalowe, osmowe, bambusowe, z papieru bristolowego i t. p. Nici nowego wynalazku, do lamp żarowych, mają tę własność, że w użyciu są znacznie trwalsze od nici świetlnych, dotychczas używanych, dają światło jaśniejsze i trzykrotnie silniejsze. Wobec tego oświetlenie elektryczne w mieście naszym ma być o połowę tańsze niż dotychczas.

Fabryka lamp żarowych będzie otwarta wkrótce w Warszawie. Lampki żarowe do oświetlenia na ulicach mają być większe, równające się sile 40 świec, dzisiejsze są o sile 16 świec.

Do tego przedsiębiorstwa przystąpili obywatele miejscowi, między innymi hr. Raczyński, hr. Łubiński, Kuks i Liedtke, Wenda, Ruśkiewicz i wielu innych.

**Przegląd górniczy i hutniczy.** Wyszedł № 1 „Przeglądu górniczego i hutniczego”. Jako wydawca podpisana jest rada zjazdu

przemysłowców górniczych Królestwa Polskiego, redaktorem jest p. Mieczysław Grabiński. Komitet redakcyjny stanowią pp. K. Adamiński, F. Gadomski, St. Gadomski, Br. Jasiński, K. Kosiński, W. Kaznowski, H. Kondratowicz, St. Kontkiewicz, M. Łempicki, K. Srokowski, St. Stankiewicz, J. Strashburger, K. Talko, W. Woźszyński.

№ 1 zawiera bardzo dużo materiałów statystycznych, dotyczących przemysłu węgłowego i cynkowego Królestwa Polskiego w ciągu r. 1905 i rosyjskiego handlu zewnętrznego wytworami przemysłu górniczego i hutniczego w r. 1905. Za tym obszernie i źródłowo traktowanym działem idzie przegląd literatury górniczo-hutniczej, kronika bieżąca i informacyjne.

**Księga przemysłu Królestwa Polskiego**, wydanie III, r. 1906. Niezmiernie pożyteczne to wydawnictwo, prowadzone przez inż. Leona Jeziorańskiego, dające starannie zebrane dopełniane ciągle informacje o stanie naszego przemysłu jest nieodzownym źródłem informacyjnym każdego przedsiębiorstwa.

**Dr. W. J. Karpiński.** Wyniki prac i doświadczeń w r. 1905 ze Stacji rolniczo-cukrowniczej w Jezówce. Warszawa, 1906. Wkrótce podamy obszerniejsze sprawozdanie o tem wydawnictwie.

**Polskie tow. Przyrodników im. Kopernika we Lwowie.** Ostatni zeszyt Kosmosu III—V rocznika XXXI podaje sprawozdanie z działalności pomienionego towarzystwa, przyjęte na walnym dorocznym zgromadzeniu, odbytem dn. 19/II-06 we Lwowie. Zarząd odbył w ciągu roku 15 posiedzeń administracyjnych, poświęconych sprawom Towarzystwa, wydawnictwu Kosmosu i celom naukowym. Posiedzeń naukowych odbyło się 18 o bardzo urozmaiconej treści referatów, świadczących o znacznym rozbudzeniu się życia naukowego. Frekwencja na posiedzeniach była znaczna, bo wyniosła średnio po 50 osób na zebraniu, czyli 36,6% członków we Lwowie zamieszkałych, w porównaniu z r. 1904 o 3,5% więcej. Z początkiem roku sprawozdawczego towarzystwo liczyło 285 członków. W ciągu 1905 r. przybyło 18 nowych, ubyło 9, tak że obecnie liczy 294 członków, w czem 4 honorowych. Z liczby tej przypada na oddział krakowski 65, czyli 22%.

W r. 1905 zmarli 2 członkowie, prof. dr. Wiktor Wehr, który pomimo licznych zajęć żywo interesował się rozwojem nauk przyrodniczych i sprawami towarzystwa, oraz dr. Mieczysław Szymański, młody



lecz rokując wielkie nadzieje zoolog. Oddział krakowski odbył posiedzeń naukowych 6. Sekcja filozoficzna tego oddziału odbyła 4 posiedzenia. Sprawozdanie kasowe wykazuje pozostałość kasową na 1906 rok 3966 kor. 29 kor., a więc świadczy o dobrym stanie finansowym towarzystwa. Na rok 1906 wybrano 5 nowych członków zarządu wobec ukończenia się kadencji 4 członków i rezygnacji prof. Benedykta Dybowski, który przechodzi w stan spoczynku jako prof. zoologii i opuszcza Lwów. Skład Wydziału Towarzystwa na r. 1906 jest następujący: M. Smoluchowski — prezes, H. Kadyi, M. Łomnicki, P. J. Mazurek, J. Niedźwiedzki, J. Nusbaum, M. Raciborski, Br. Radziszewski, E. Rosner, T. Wiśniowski, St. Tolłoczko, I. Zakrzewski, R. Zuber.

50-letni jubileusz przemysłu barwników anilinowych. 26/II w Londynie w Mansion House w obecności Lord Mayora, postanowiono postawić żyjącemu jeszcze d-owi W. H. Perkinowi pomnik w postaci biustu w gmachu londyńskiego tow. chemicznego i utworzyć fundusz stypendyalny jego imienia.

Bogactwa węglowe w chińskiej prowincji Schantung. Dyrektor tow. górniczego Schantungskiego, dr. Brucher, podał w odczytanie, wygłoszonym w towarzystwie kolonialnym niemieckim o 6 największych zagłębiach węglowych w prowincji Schantung. Są to następujące zagłębia: Weihsien, Poschau, Tawenkon, Ihshien, Itschoufu i Kiautschou.

Zagłębie Weihsien obejmuje część południową okręgu Weihsien, ma on długości 8 km i szerokości 7 km. Z pośród tych trzech pokładów węgla najgrubszy jest średni, mający od 4—5 m. Jest to węgiel gazowy, zawierający 30—35% składników lotnych. Nie koksuje się on.

Okręg Poschau ma mniej więcej postać trójkąta o 80 km długości ścian. Jest tu sześć pokładów o grubości 0,5 m—2 m. Węgiel jest tłusty, o 25% części gazowych i daje koks. Pokłady Ihshien leżą na północ od głównego miasta okręgowego tegoż nazwiska. Obszar 2 km × 6 km, 3 pokłady; średni ma 4—8 m grubości — świetny węgiel koksujący się. Pokłady Townenkon, na południe od Taionfu, mają nieznaną grubość i zawierają węgiel o długim płomieniu. Itschoufu 4 pokłady o średniej wartości węgla płomiennym. Kiautalon leży na południu od Kiautschou 2 pokłady, grubości metrowej.

Kopalnie onyxu w Meksyku Północnym. Odkryto bogate kopalnie onyxu na wzgórzach Hananda Junuleo na obu brzegach rzeki Aquanaval. Położenie kopalni jest nadzwyczaj pomyślne dla transportu. Grubość żył waha się od kilku centymetrów do 40 m. Niektóre z nich mają długości 300 m.

W sprawie sądowej, wytoczonej Koppelowi w Nenstadt w Niemczech o fałszerstwo wina zapadł wyrok, skazujący pozwanego na 3 tygodnie więzienia, 4000 mk. kary pieniężnej i zniszczenie opieczowanego wina. Przeszło 150 tys. l tego napoju wylano do rynsztoka. Koppel przyrządzał gorsze gatunki wina z silnie ocukrzonych wody z dodatkiem dostarczanego przez chemika d-ra Möslingera „środka fermentacyjnego“, który się składał z siarczanu amonu i żelatyny; rzeczą tę ekspert ze strony rządowej, Kulisch, uważa za niedopuszczalną, a ekspert ze strony oskarżonego, prof. Fresenius, za niezabronioną.

Benzyzna i czterochlorek węgla. Badania prof. Lehmana i jego uczniów w Würzburgu nad stopniem trujących własności benzyny i czterochloru węgla stwierdziły, że benzyzna jest znacznie gorszą trucizną od  $\text{CCl}_4$ . 25—45 mg  $\text{CCl}_4$  na litr działają na organizm zwierzęcy słabiej niż 15—20 mg benzyny. Sposób działania jest zbliżony. 30—80 mg benzyny działają tak jak 70—180 mg  $\text{CCl}_4$ .  $\text{CCl}_4$  jest mniej narkotyczny od benzyny.  $\text{CCl}_4$  jest bezpieczny od ognia, a więc ma wszelkie dane do zastąpienia benzyny.

Przywóz cukru do Egiptu w r. 1905 wynosił ogółem 34408522 kg, t. j. prawie dwa razy tyle, co w roku poprzednim. Pierwsze miejsce zajmowała Rosya, która dostarczyła 11973 017 kg. Następnie idą Austro-Węgry z 8859584 kg przywiezionego cukru, Anglia i Niemcy (od 10—20 t kg), Belgia i Francya (razem 500 t. kg). Prócz cukru buraczanego Egipt nabywa cukier trzciniowy, którego z Dalekiego Wschodu, głównie z Jawy i Chin, przywieziono 17416411 kg.

Wystawa rosyjska w Londynie. Grono prywatnych przedsiębiorców urzęda w Londynie stała wystawę przedmiotów rosyjskiej wytwórczości w dziedzinie przemysłu wielkiego i przemysłu artystycznego.

Kartel superfosfatowy w Szwecji. Trzy wielkie fabryki superfosfatów w Sztokholmie, Malmoc i Helsingborgu zawarły kartel i opanowały całkowicie rynek Szwecji.

Spirytus we Włoszech. Pierwsze sprawozdanie roczne Destillerie Italiane kartelu spirytusu, powstałego przez zlanie się wszystkich najważniejszych fabryk z kapitałem zakładowym 14 mil. lirów, podaje plan zbytu spirytusu włoskiego na rynku światowym. Wwóz spirytusu zagranicznego ma być ograniczony przez podniesienie cła z 14 lirów na 30. Prawo, wydane w czerwcu r. ub., daje premie wywozowe na spirytus winny. Położenie techniczne kartelu jest dobre, gdyż posiada on w swem rozporządzeniu 7 fabryk, mogących przerabiać zboże, masło lub wino, zależnie od zapotrzebowania. Towarzystwo to ma w swem ręku kontrolę całkowitą rynku



wewnętrzne. W Ferrarze zbudowano fabrykę eteru siarkowego, stosowanego do wyrobu jedwabiu sztucznego. Czysty dochód wynosił 1900 tys. lirów. Dywidendy wypłacono 11%.

Kartel spirytusowy w Niemczech ma zostać osłabiony, gdyż południowo-niemieckie górzalnie zdecydowały wystąpienie od 1908 i założenie kartelu własnego. Są właścicielami i wielkimi browarów.

Nowy garbnik indyjski. Korę Shorea i Terminalia tomentosa, wyrąbywanych w wielkich ilościach w Indyach angielskich, często używają jako garbnika. Próby te dały o tyle nienajlepsze rezultaty, że skóry barwiły się purpurowo. Indyjski zarząd leśny zwrócił się z tego powodu przed parą miesiącami do „Imperial Institutu“ w Londynie z prośbą o wynalezienie środka na usunięcie tego braku. Instytutowi powyższemu udało się otrzymać wyciągi z kory wspomnianej, odpowiadające wymaganiom garbarstwa. Wyciąg ten fabrykowany jest obecnie w Indyach. Jest nadzieja, że będzie on konsumowany w znacznych ilościach w Indyach i że może stać się artykułem eksportowym.

Lampka wolframowa ma być zdolna do konkurencji z lampką osmową. Główna trudność, jaką należało przezwyciężyć, polegała na otrzymywaniu drucików z metalu kruchej. Podniosło to znacznie koszty wyrobu. Każda lampka posiada pięć długich równoległych zwoitek druciku wolframowego. Trwałość jej wynosi 1000 godzin palenia się. Lampka wolframowa jest bardzo odporna na wahania napięć i wymaga 60—100 woltów. Przy 60 woltach otrzymywano 25 świec, przy 100—60 świec. Ponieważ wolfram, podobnie jak osm, miękną w czasie żarzenia, lampki

mogą być używane tylko w miejscach, które nie ulegają znacznym wstrząśnieniom i w położeniu wiszącym. Światło tych lampek jest rażąco białe. Świeca normalna wymaga tylko 1 wolta (lampka węgłowa 3,5 wolta)

Dochody fabryk. Tow. wyrobów wełnianych pod firmą „Holm i s-ka“ otrzymało w 1905 r. 58032 ruble dochodu. Dywidendy wypłacono 7%.

Moskiewska fabryka chemiczna pod fir. Meister, Lucius i Brüning dała w 1905 r. 27324 rb. straty. W r. 1904 było 50043 rb. dochodu, z czego dywidendy wypłacono 3% od kap. zakł. 1250 tys. rb.

Szliselburgska manufaktura dała w roku 1905 47525 rb. strat. W r. 1904 poniesiono strat 153551 rb. Ogólna ilość strat w ciągu ostatnich dwu lat wynosi więc 178 tys. rb. przy kapitale zakładowym 1200000 rubli.

Tow. częstochowskiej fabryki obić i papieru kolorowego w drugim roku operacyjnym 1905 osiągnęło zysku czystego 44487 rb., z czego po rozmaitych odpisaniach przeznaczono na dywidendę 12000 rb., t. j. 2% od kap. zakł. 600 tys. rb.

Warsz. tow. akc. „Motor“ zamknęło piąty rok operacyjny 1905 czystym zyskiem w sumie 20833 rb., wobec zysku 18266 rb., osiągniętego w r. 1904.

Tow. akc. „Chr. Hempel wdowa i syn“ w Grodzisku osiągnęło w r. 1905/6 rubli 85308 czystego zysku. Z sumy tej po różnych odpisaniach akcyonariusze otrzymają 35000 rb., czyli 3,5% od kapitału zakładowego 1 mil. rb. Dywidenda za r. 1903/4 wyniosła 2,5%.

Tow. akc. lubelskiej fabryki cementu „Firlej“ poniosło w r. 1905 stratę w sumie 8467 rb.

---

TREŚĆ: Słów kilka o glinokrzemianie margarytowym, p. Zygmunta Weyberga. — Jonizacja w rozpuszczalnikach organicznych, p. L. S. — O elektrolitycznym otrzymywaniu metali, p. Fr. Zn. — Sposoby fabrykacji cementów, p. J. L. — Dział patentowy. — Przegląd literatury chemicznej. — Wiadomości bieżące.

---

Wydawca B. Miklaszewski.

Redaktor Br. Znatowicz.

---

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3:

