

6)	1 g	CaSO ₄ +2H ₂ O	z 20 cm ³	kw. szczawiowego	dał rezultat	98,8%
7)	1 "	"	" 25 "	" "	" "	99,4%
8)	1 "	"	" 25 "	" "	" "	99,4%
9)	1 "	"	" 25 "	" "	" "	99,4%
10)	1 "	"	" 50 "	" "	" "	99,4%

Można zatem dla celów technicznych oznaczać gips bezpośrednio przez traktowanie go kwasem szczawiowym, bez potrzeby roztwarzania go za pomocą Na₂CO₃. Warunkiem jest tutaj dobre sproszkowanie gipsu.

Tak jak poprzednio dowiodłem, że wobec nadmiaru 3 cząsteczek H₂SO₄, kwas szczawiowy nie rozkłada gipsu, tak znowu ostatnie rezultaty dowodzą, że odwrotnie 3 cząsteczki (COOH)₂+2H₂O rozkładają jedną cząsteczkę CaSO₄+2H₂O.

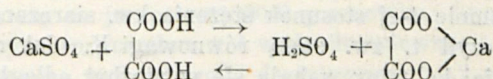
O działaniu kwasu szczawiowego na gips.

podał dr. Jan Zawidzki.

Pierwsza część komunikatu p. Kleina „O działaniu kw. szczawiowego na gips,” zamieszczona w Nr 11 „Chemika Polskiego,” nasuwa mi następujące uwagi:

Zjawisko obserwowane przez p. Kleina przedstawia jeden z codziennie napotykaných przypadków równowagi chemicznej i było już przed laty dwudziestu szczegółowo badane przez prof. Ostwalda¹⁾.

W razie działania roztworów kw. szczawiowego na gips, albo roztworów kw. siarczanego na szczawian wapnia, mamy do czynienia z następującą równowagą chemiczną:



Ze względu, że w tym układzie występują dwie fazy stałe, mianowicie gips oraz szczawian wapnia, przeto, według prawa działania mas, na równowagę wpływają tylko względne ilości kw. szczawiowego oraz siarczanego, a to w taki sposób, że stosunek ich koncentracji winien być stałym w danej temperaturze:

$$\frac{\text{koncentracja H}_2\text{SO}_4}{\text{koncentracja H}_2\text{C}_2\text{O}_4} = \text{stala} = K$$

W rzeczywistości równowaga powyższa jest nieco bardziej zawiła, bowiem w roztworze występują prócz obu kwasów: siarczanego i szczawiowego, jeszcze sole CaSO₄ i $\begin{array}{c} \text{COO} \\ | \\ \text{COO} \end{array} \text{Ca}$ oraz jony: H', HSO₄', SO₄'', $\begin{array}{c} \text{COO}' \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ i Ca''. Że jednak zarówno siarczan jak szczawian wapnia są bardzo mało rozpuszczalne,

¹⁾ W. Ostwald, Chemische Affinitätsbestimmungen. Journ. f. prakt. Chemie 22, 251—23, 517 (1880, 1881),

a nadto kw. szczawiowy jest w bardzo małym stopniu zdysocjowany, podczas gdy kw. siarczaný prawie w całości rozpada się na jony, więc z pewnem przybliżeniem można przyjąć, że dana równowaga wyraża się istotnie równaniem:

$$\frac{C_{H_2SO_4}}{C_{H_2C_2O_4}} = K$$

Celem sprawdzenia tego równania przerachowałem dane p. Kleina i zestawilem wyniki rachunku w następującej tabelcy:

Nr doświad.	Stęż. H ₂ SO ₄	Stęż. COOH COOH	K
1	0,5236	0,2698	(1,94)
2	0,6473	0,1460	4,43
3	0,3205	0,4728	6,78
4	0,3284	0,8616	(3,81)
5	0,6536	0,1396	4,68
6	0,6711	0,1222	5,49
7	0,3450	0,0516	6,70
8	0,6806	0,1127	6,04
9	0,3466	0,0500	6,93
10	0,1380	0,0206	6,68
11	0,0663	0,0130	5,09

Liczby pierwszej kolumny tej tabelcy odpowiadają porządkowym numerom doświadczeń p. Kleina, w kolumnie drugiej podano stężenie kwasu siarczanego w roztworze, wyrażone w cząsteczkach gramowych na litr, w kolumnie 3-ej stężenie kw. szczawiowego w cząsteczkach gramowych na litr, wreszcie w kolumnie 4-ej stosunek stężenia kw. siarczanego do stężenia kw. szczawiowego, czyli t. zw. stałą równowagi K. Jak należało przypuszczać, liczby tej ostatniej kolumny wahają się w niezbyt odległych granicach, a przeciętna ich wynosi w przybliżeniu K=5,87. Lepszej zgodności liczb tych nie można było oczekiwać chociażby już z tego względu, że p. Klein przeprowadził swe doświadczenia nie w temperaturze stałej, lecz pokojowej, która ulega znacznym wahaniom. Jak zaś wielki wpływ wywiera temperatura w danym przypadku na stałą równowagi K, tego najlepszym dowodem doświadczenie Nr 1, w którym gips traktowano kw. siarczanym na gorąco. Zamiast K=5,87 otrzymano K=1,94, co znaczy, że wraz ze wzrostem temperatury równowaga przesuwa się na korzyść kw. szczawiowego ¹⁾.

Z faktów powyższych wyprowadzają się dla fabrykacyi kw. szczawiowego następujące wskazówki praktyczne:

1^o Wytrawianie szczawianu wapnia kw. siarczanym należałoby prowadzić systematycznie w podobny sposób, jak się odbywa dyfuzyjne wyciąganie

¹⁾ Toż samo wynika również ze wzmiankowanych już pomiarów Ostwalda. Journ. f. prakt. Chem. 23, 517 (1881).

cukru z buraków lub też ługowanie sody, t. j. świeży kw. siarczany powinien przychodzić na szczawian już w znacznej części wytrawiony i t. d.

2° Powyższe wytrawianie powinno się prowadzić w temperaturze możliwie wysokiej. W tym względzie możeby było korzystnem zastosowanie pary wylotowej (Auspuffdampf), która wprowadzana wprost do kadzi ogrzewałaby a zarazem i mieszała daną mieszaninę. Takie postępowanie jest możliwe w danym przypadku z tego względu, że według badań Ostwalda równowaga pomiędzy szczawianem wapnia a kw. siarczanym ustala się w bardzo krótkim przeciągu czasu, więc niema potrzeby, żeby proces ługowania trwał długo.

Wykrywanie antymonu na tkaninie.

przez dr. Wł. Kiełbasińskiego

Chcąc się przekonać, czy barwnik został utrwalony na tkaninie za pomocą zaprawy taninowo-antymonowej, próbkę tkaniny spalamy i popiół badamy na antymon. Próba na antymon zwykłym sposobem wykonana, t. j. przez umieszczenie na blaszce platynowej popiołu, dodanie doń kwasu solnego (1:3) i kawałka cynku metalicznego, często jednak zawodzi, zwłaszcza, gdy mamy do czynienia z bardzo małą ilością antymonu. Kilka razy otrzymałem osad antymonowy na cynku, zamiast na platynie. Natomiast łatwo dają się wykryć nawet ślady antymonu w tkaninie, jeżeli do popiołu z niej dodamy możliwie małą kroplę kwasu solnego i zredukujemy pyłkiem cynkowym zamiast cynku metalicznego. Czarna plamka antymonowa powstaje w tym razie na platynie natychmiast. Po przemyciu wodą plamka ta pod działaniem jednej lub kilku kropel stężonego kwasu azotowego powinna zniknąć prawie momentalnie. Przekonałem się, że jeszcze 0,000002 g emetyku daje zupełnie pewną reakcyę. 0,1 g emetyku rozpuściłem 1 l wody destylowanej; do 100 cm³ tego roztworu dodałem jeszcze 900 cm³ wody destylowanej. 0,2 cm³ roztworu ostatniego spuszczałem kroplami na tkaninę napojoną w taninie i wysuszoną. Spalałem na druciku platynowym, a otrzymany popiół badałem jak podano wyżej. Sześć razy powtarzałem tę próbę i zawsze otrzymywałem wyraźną plamkę na platynie. Kwas solny, pyłek cynkowy i tkanina, badane osobno, okazały się wolne zarówno od arsenu, jak i od antymonu.

Kronika chemiczna.

O rozpuszczalności gazów w cieczach organicznych.

Od czasu klasycznych prac Bunsena nad pochłanianiem gazów przez wodę (patrz Gasometrische Methoden 1857, oraz Liebigs Annalen 93, 1) zapomniał pewien zastój w tej dziedzinie badań fizyko-chemicznych. Wprawdzie